

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**CaCO₃ ÇÖKELMESİNİN ÇATLAKLI ORTAMDA AKIŞ DAVRANIŞINA
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**



DOKTORA TEZİ

Eda Ay DİLSİZ

Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Programı

AĞUSTOS 2023

**CaCO₃ ÇÖKELMESİNİN ÇATLAKLI ORTAMDA AKIŞ DAVRANIŞINA
ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**



DOKTORA TEZİ

**Eda Ay DİLSİZ
(505122501)**

Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Metin Mihçakan

AĞUSTOS 2023

ISTANBUL TECHNICAL UNIVERSITY★ GRADUATE SCHOOL

**INVESTIGATION OF CaCO_3 PRECIPITATION'S IMPACT ON FLOW
BEHAVIOR IN FRACTURED MODELS**



Ph.D. DISSERTATION

**Eda Ay DİLSİZ
(505122501)**

Department of Petroleum and Natural Gas Engineering

Petroleum and Natural Gas Engineering Programme

Thesis Advisor: Assist Prof. Dr. İbrahim Metin Mıhçakan

AUGUST 2023

İTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 505122501 numaralı Doktora Öğrencisi EDA AY DİLSİZ, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “CaCO₃ ÇÖKELMESİNİN ÇATLAKLI ORTAMDA AKIŞ DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Dr. Öğr. Üyesi İ. Metin MIHÇAKAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Abdurrahman SATMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Niyazi AKSOY
Dokuz Eylül Üniversitesi

Prof. Dr. Halim MUTLU
Ankara Üniversitesi

Doç. Dr. Hasan Özgür YILDIZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi :26 Mayıs 2023
Savunma Tarihi : 01 Ağustos 2023





Yiğit Sarp'a,



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının her aşamasında ilgi ve yardımını esirgemeyen, deneyimleri ve görüşleri ile tezi yönlendiren, bu zorlu süreçte gösterdiği sabırdan dolayı danışmanım Dr. Öğr. Üyesi İbrahim Metin MIHÇAKAN’a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmanın başlangıç itici gücü olan “MDK-2017-41017” sayılı araştırma projesine maddî katkısından dolayı İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinasyon Birimi’ne ve Minitab, AutoCad, ve SolidWorks yazılımlarının tez çalışması kapsamında kullanımına izin verdiği için İstanbul Teknik Üniversitesi’ne öncelikle teşekkür ederim. Bu çalışmaya finansal desteği yanında, gerek duyduğumuz teknik destek ve olanaklarından yararlanmamızı sağlayan TORA Petrol Ürünleri Mühendisliği Elektrik ve Elektronik Sanayi ve Ticaret A.Ş.’ne gönülden teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasını her yönü ile sürekli denetleyen, yapıcı eleştirileri ve önerileri ile araştırmanın gelişmesine önemli katkılarda bulunan saygın “Tez İzleme Komitesi” üyeleri Prof. Dr. Abdurrahman SATMAN’a ve Prof. Dr. Niyazi AKSOY’a özellikle teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince verdikleri her türlü destek için İTÜ Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü’nün tüm elemanlarına ve özellikle her türlü destekleri için Petrol ve Doğal Gaz Yüksek Mühendisi Muhammed Kemal ÖZEL’e ve Petrol ve Doğal Gaz Yüksek Mühendisi Mehmet Şerif ARSLAN’a şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca kesintisiz destekleri ve sevgilerine ek olarak sabırları ile beni motive eden ve başarılarımda anahtar rol oynayan annem Esin Önal AY, babam Sefa AY ve kardeşim Erdi AY’a şükranlarımı sunarım.

Son olarak, tez çalışmam süresince gerek maddî gerekse manevî desteklerini asla esirgemeyen, araştırmayı sürdürmek için adadığım dikkate değer zamanı sabırla ve anlayışla karşılayan sevgili eşim Çetin DİLSİZ’e ve canım oğlum Yiğit Sarp DİLSİZ’e sonsuz teşekkür ederim.

Ağustos 2023

Eda Ay DİLSİZ
(Petrol ve Doğal Gaz Mühendisi, Y. Müh)



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	ix
İÇİNDEKİLER	xi
KISALTMALAR	xiii
SEMBOLLER	xv
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xvii
ŞEKİL LİSTESİ	xix
ÖZET	xxiii
SUMMARY.....	xxv
1. GİRİŞ	1
1.1 Konuya Endüstriyel Bakış	1
1.2 Tezin Amacı	5
2. KALSİYUM KARBONAT ÇÖKELİMİ	9
2.1 Petrol ve Gaz Sahalarında CaCO_3 Oluşumu	10
2.2 CaCO_3 Çökelimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar.....	12
2.3 Kalsiyum Karbonat	18
2.4 Çökelme Prosesinin Temeli	19
2.5 Çökelim Oluşumunun Kimyasal Arka Planı	21
2.5.1 Çekirdeklenme	21
2.5.2 Kristal büyüme	23
2.6 Çökelimi Etkileyen Faktörler.....	23
2.6.1 Sıcaklığın etkisi.....	24
2.6.2 Doymuşluğun etkisi	25
2.6.3 pH'ın etkisi.....	27
2.6.4 Hidrodinamik koşulların etkisi.....	29
2.6.5 Yüzey pürüzlülüğünün etkisi	30
3. KALSİYUM KARBONAT ÇÖKELİMİ TAHMİNİ VE STATİK ÇÖKTÜRME KAVANÖZ DENEYLERİ	31
3.1 Literatürde CaCO_3 Su İçinde Çözünme ve Çökelim Davranışı	31
3.1.1 Langelier doymuşluk göstergesi	32
3.1.2 Oddo-Tomson doymuşluk göstergesi	33
3.2 Kalsiyum Karbonat Statik Çöktürme Kavanoz Deneyleri	34
3.2.1 Kullanılan aygıtlar	35
3.3 Uygulanan Yöntemler	37
3.3.1 CaCO_3 -A ile hazırlanan çözeltilerin statik çöktürme sonuçları.....	39
3.3.2 CaCO_3 -B ile hazırlanan çözeltilerin statik çöktürme sonuçları	46
4. YAPAY ÇATLAKLI KAROT TAPALARI HAZIRLAMA	49
4.1 Hazırlanan Yapay Çatlaklı Karot Tapa Örnekleri	49
4.1.1 Poliamid	49
4.1.2 Kumtaşı.....	50
4.1.3 3B (Boyutlu) baskı modeli.....	53

4.1.3.1 Yerbilimlerinde 3B modelleri	55
5. 3B KAROT TAPASI İLE YAPAY ÇATLAKLARDA CaCO₃ ÇÖZELTİSİ	
AKIŞ VE ÇÖKTÜRME DENEYLERİ	59
5.1 Deney Donanımının Kurulması	59
5.2 Çökelim Üzerine Etkili Parametrelerin Özellikleri	62
5.2.1 Çatlak pürüzlülüğü	63
5.2.2 Çatlak aralığı.....	64
5.2.3 Reynolds sayısı	66
5.2.4 Çatlak geçirgenliği	68
5.3 Akış ve Çöktürme Deneyleri	71
5.3.1 50°C sıcaklıkta akış ve çöktürme deneyleri	72
5.3.1.1 Pürüzlülüğün etkisi (50 °C) , $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c= 5 \times 10^{-4}$ m	72
5.3.1.2 Pürüzlülüğün etkisi (50 °C) , $\epsilon=3.2 \times 10^{-4}$ m, $c= 5 \times 10^{-4}$ m	77
5.3.1.3 Aralığın etkisi (50 °C) , $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c= 1.2 \times 10^{-3}$ m	80
5.3.1.4 Çatlak uzunluğunun etkisi (50 °C).....	83
5.3.1.5 Yönlü akışın etkisi (50 °C)	89
5.3.2 80°C sıcaklıkta akış ve çöktürme deneyleri	93
5.3.2.1 Pürüzlülüğün etkisi (80 °C) , $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c= 5 \times 10^{-4}$ m	93
5.3.2.2 Aralığın etkisi (80 °C) , $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c= 1.2 \times 10^{-3}$ m	96
5.3.2.3 Çatlak uzunluğunun etkisi (80 °C)	98
5.3.2.4 Yönlü akışın etkisi (80 °C)	100
6. TOUGHREACT KULLANILARAK SONUÇLARIN DOĞRULANMASI	105
7. İSTATİKSEL ANALİZ VE DENEY TASARIMI	109
7.1 2 ^k Faktöriyel Tasarımlar	109
7.1.1 Yatay düzlemdeki (0°) akış koşullarında ANOVA analizi	109
7.2 Regresyon Analizi ile Sürtünme Katsayısı Korelasyonu Geliştirme.....	113
7.2.1 Basit ve çoklu doğrusal regresyon analizi	115
7.3 Çatlak İçi Akışta Geliştirilen Sürtünme Katsayısı Korelasyonları	117
8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	123
KAYNAKLAR	129
EKLER	147
EK A: Henry sabiti korelasyonu	149
EK B: Karışımdaki sıvı ve buhar fazlarının oranı	151
EK C: Toughreact simülatörü	153
EK D: Deneysel tasarım	157
ÖZGEÇMİŞ.....	159

KISALTMALAR

ANOVA	: Varyans Analizi (Analysis Of Variance)
ANSYS	: Sistemlerin Analizi yazılımı (Analysis Systems software)
CaCO₃	: Kalsiyum Karbonat
CFD	: Hesaplamalı Akışkanlar Dinamiği (Computational Fluid Dynamics)
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
FDM	: Kaynaşmış Tortullaşma Modellemesi (Fused Deposition Modelling)
l	: Litre
LSI	: Langelier Doymuşluk Göstergesi (Langelier Saturation Index)
Re	: Reynolds Sayısı
s	: Saniye
SHMP	: Sodyum Hekzametafosfat
SR	: Doygunluk Oranı (Saturation Ratio)
TDS	: Toplam Çözünmüş Katı (Total Dissolved Solids)
3B	: Üç Boyutlu
rpm	: Devir/dakika



SEMBOLLER

A	: Anyon, mg/l
ad	: Forchheimer denklemi “a” katsayısı, boyutsuz
[An]	: Tuz anyonu, molar
b	: Çatlak aralığı, metre
B	: Katyon, mg/l
bd	: Forchheimer denklemi “b” katsayısı, boyutsuz
c	: Çatlak açıklığı, metre
C	: Forchheimer denklemi birinci katsayısı
d	: Boru çapı, metre
D	: Forchheimer denklemi ikinci katsayısı
D_h	: Hidrolik çap, metre
e_h	: Hidrolik yarıçap, metre
f	: Sürtünme faktörü, boyutsuz
<i>f</i>_{CO₂}	: Buhar fazında karbondioksit kesimi, boyutsuz
h	: Yükseklik, metre
IS	: İyonik gerilim, mol/l
I_s	: Oddo-Tomson doymuşluk göstergesi, boyutsuz
k	: Değişen çatlak geçirgenliği, Darcy
[Ka]	: Tuz katyonu, molar
K_ç	: Çözünürlük sabiti, boyutsuz
k_i	: İlk (başlangıç) çatlak geçirgenliği, Darcy
L	: Çatlak uzunluğu, metre
m ve n	: İyon yükleri, boyutsuz
p	: Basınç, kPa
pH_{çözelti}	: Çözeltinin pH değeri, boyutsuz
pH_{denge}	: Denge pH değeri, boyutsuz
Q	: Akış debisi, m ³ /s
r	: Cam bilye yarıçapı, metre
T	: Sıcaklık, derece Celcius (°C)

V	: Çözelti hacmi, m ³
V_ç	: Çatlak hacmi, m ³
w	: Çatlak genişliği, metre
X₁	: ANOVA çatlak uzunluğu göstergesi, cm
X₂	: ANOVA çatlak pürüzlülüğü göstergesi, cm
X₃	: ANOVA test sıcaklığı göstergesi, derece Celcius (°C)
X₄	: ANOVA akış debisi göstergesi, cm ³ /s
X₅	: ANOVA zaman göstergesi, saniye
Y₁	: Ölçülen çökelim miktarı, mg
Y₂	: Hesaplanan çökelim miktarı, mg
ε	: Pürüzlülük, metre
ε/D_h	: Göreli pürüzlülük, boyutsuz
Δp	: Değişen basınç farkı, kPa
Δp_i	: İlk (başlangıç) basınç farkı (saf su ile ölçülen), kPa
Θ	: Çatlağın yataya göre eğim açısı, derece (°)
μ	: Akışkan dinamik viskozitesi, cp
v	: Akışkan hızı, m/s
ρ	: Akışkan yoğunluğu, kg/m ³

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Petrol sahalarında en çok rastlanan mineral çökelimleri.	10
Çizelge 2.2 : Deniz suyu ve formasyon suyu bileşimleri (p=1.013 bar, T=20 °C)....	16
Çizelge 2.3 : Literatürde bulunan bazı çalışmalar.....	17
Çizelge 3.1 : Kullanılan kalsiyum karbonat (CaCO ₃)-A mineralinin saflık verileri..	35
Çizelge 3.2 : Kullanılan kalsiyum karbonat (CaCO ₃)-B mineralinin saflık verileri..	35
Çizelge 3.3 : Atmosferle temas halinde, farklı sıcaklıklarda ve CO ₂ içermeyen çözeltiler içinde CaCO ₃ minarelinin çözülebilirliği.	37
Çizelge 3.4 : Atmosferle temas halinde, farklı sıcaklıklarda ve CO ₂ içermeyen tek bir çözelti içinde CaCO ₃ minarelinin çözülebilirliği.....	38
Çizelge 3.5 : Farklı molaritedeki çözeltilerde kullanılan CaCO ₃ minerali miktarı....	38
Çizelge 3.6 : Hazırlanan 0.001M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 20 °C sıcaklık- ta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmazlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.	39
Çizelge 3.7 : Hazırlanan 0.001M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 20 °C sıcak- lıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.....	40
Çizelge 3.8 : Hazırlanan CaCO ₃ -A çözeltisinin 0.001M ve 20 °C sıcaklıkta bekle- tilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.	40
Çizelge 3.9 : Hazırlanan 0.003M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 20 °C sıcak- lıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmazlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.	41
Çizelge 3.10 : Hazırlanan 0.003M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 20 °C sıcak- lıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.	41
Çizelge 3.11 : Hazırlanan CaCO ₃ -A çözeltisinin 0.003M ve 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.	41
Çizelge 3.12 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmazlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.	42
Çizelge 3.13 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 20 °C sıcak- lıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.	42
Çizelge 3.14 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 20 °C sıcak- lıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.	43
Çizelge 3.15 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO ₃ -A çözeltisinin 50 °C sıcaklık- ta bekletilmesi sonucunda elde edilen yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.	44

Çizelge 3.16 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.	44
Çizelge 3.17 : Hazırlanan CaCO_3 -A çözeltisinin 0.01M ve 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.	45
Çizelge 3.18 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 80 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.	45
Çizelge 3.19 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 80 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.	45
Çizelge 3.20 : Hazırlanan CaCO_3 -A çözeltisinin 0.01M ve 80 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.	46
Çizelge 3.21 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -B çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmazlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.	46
Çizelge 3.22 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -B çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.	46
Çizelge 3.23 : Hazırlanan CaCO_3 -B çözeltisinin 0.01M ve 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.	47
Çizelge 3.24 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -B çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.	48
Çizelge 3.25 : Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -B çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.	48
Çizelge 3.26 : Hazırlanan CaCO_3 -B çözeltisinin 0.01M ve 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.	48
Çizelge 5.1 : Cam bilyelerin dizilimi ile elde edilen pürüzlülük değerleri.	64
Çizelge 5.2 : Hesaplanan çatlak aralıkları.	65
Çizelge 5.3 : Hidrolik çap değerleri.	66
Çizelge 5.4 : Enjeksiyon debi değerleri ile hesaplanan Reynolds sayısı.	67
Çizelge 5.5 : Enjeksiyon testine ait tanımlanmış parametreler ve değerleri.	71
Çizelge 5.6 : Yapay çatlağa ve aşırı doymuş CaCO_3 çözeltisine ait tanımlanmış parametreler ve değerleri.	71
Çizelge 6.1 : Kayaç ve çatlağa ait tanımlanmış parametreler ve değerleri.	106
Çizelge 6.2 : Çözeltinin kompozisyon (bileşim) özellikleri.	106
Çizelge 7.1 : Seçilen süreç parametreleri ve seviyeleri.	110
Çizelge 7.2 : Deneysel model tasarımı 2^5 düzeni.	110
Çizelge 7.3 : Tüm etkiler ve etkileşimlerle ANOVA analizi (F oranı) sonuçları.	111
Çizelge 7.4 : Tüm etkiler ve etkileşimlerle ANOVA analizi (P değeri) sonuçları.	111
Çizelge 7.5 : Parametrelerin optimum seviyeleri.	113
Çizelge 7.6 : Ölçülen ile hesaplanan çökeltim miktarlarının karşılaştırılması.	114
Çizelge 7.7 : Saf su ile yapılan deneylerden hesaplanan sürtünme katsayıları.	117
Çizelge 7.8 : Analiz sonucu elde edilen istatistik verileri (saf su).	119
Çizelge 7.9 : Sürtünme katsayıları.	119
Çizelge B.1 : Suyu ait özellikler.	151

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1 : İncelenen problemin genel taslağı.	7
Şekil 2.1 : Rezervuar basıncı (30 MPa) ve sıcaklığı (70°C) koşullarında deniz ve formasyon suyu karışımlarından BaSO ₄ , SrSO ₄ ve CaCO ₃ mineralleri çökeltme miktarlarının karşılaştırılması (Haaberg ve diğ., 1992).	16
Şekil 2.2 : Farklı sıcaklıklarda reaksiyona giren CaCO ₃ 'ün SEM sonuçları: (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C.....	19
Şekil 2.3 : Çökelim süreci (Duggirala, 2007).	21
Şekil 2.4 : Polimorfların kristelleşmesini etkileyen faktörler.	23
Şekil 2.5 : CaCO ₃ çözünürlüğünün sıcaklık ile ilişkisi.	25
Şekil 2.6 : Aşırı doymuşluğun CaCO ₃ kristalinin büyümesine etkisi.	27
Şekil 2.7 : Çözeltinin pH değerinin bir işlevi olarak ortamdaki karbonat iyonları ve karbonik asit derişimi davranışı.	28
Şekil 2.8 : pH ve kalsiyum karbonat çözünürlüğü arasındaki ilişki.	28
Şekil 4.1 : Poliamid malzemeden kesilmiş karot tapa örnekleri.	50
Şekil 4.2 : Poliamid çubukların sanayide kesilmiş karot tapa örnekleri.....	50
Şekil 4.3 : Kumtaşı kayaçlarından kesilmiş karot tapa örnekleri.	51
Şekil 4.4 : CaCO ₃ enjeksiyonu deneyi sonrasında karot tapa yüzeyinde oluşan boşluklar.	52
Şekil 4.5 : 0.65 mm çapında bilyelerin EMS Ex-themp ile yapıştırılması sonucunda oluşan karot tapa örneğinin tüm yüzey ve mikroskobik görüntüleri.....	52
Şekil 4.6 : EMS Ex-themp ile yapıştırıcı kullanılan karot tapa örneğinin akış sonrası görüntüsü.	53
Şekil 4.7 : 3B nesnenin üretim süreci.....	54
Şekil 4.8 : Kuyu içi akışkan analizi ekipmanının filtresi.....	56
Şekil 4.9 : Literatürden (yazından) seçilmiş 3B basılmış malzemeler: (A) Zemin yapılarının mekanik davranışlarını çalışmak için çakıllar (Matsumura ve diğ., 2015). (B) Karotlar. (C) Toprak-mikrokozmos (botanik) üretim davranışı için oluşturulmuş karmaşık makro-gözenekli ortam örnekleri (Otten ve diğ., 2012). (D) Kayaç mekanik davranışlarını belirlemede kullanılan örnekler (Jiang ve Zhao, 2015).	57
Şekil 4.10 : Petrol ve gaz endüstrisinin 3B için yıllara göre yatırım tahmini.	57
Şekil 4.11 : 3B yazıcı ile bastırılmış yapay çatlaklı karot tapa örnekleri.	58
Şekil 5.1 : Enjeksiyon ve akış ve düzeneğinin çizilmiş şematik görünümü.	61
Şekil 5.2 : Karot hücresine yerleştirilmiş yapay çatlaklı karot tapa örneği.	62
Şekil 5.3 : Yarım cam bilye kürelerin dizilimi ve alınan yükseklikleri (ölçeksiz). .	63
Şekil 5.4 : Çatlak aralığının abartılmış ve ölçeksiz şematik gösterimi.	64
Şekil 5.5 : Kanal şeklinde olan çatlağın şematik gösterimi.	65
Şekil 5.6 : CaCO ₃ çökelim miktarının zamanla değişimi T=50 °C, e _h =1.16x10 ⁻³ m, ε=2.3x10 ⁻⁴ m, c=5x10 ⁻⁴ m, L=0.14 m.	72

Şekil 5.7 : Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	73
Şekil 5.8 : Basınç farkının zamanla değişimi $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	74
Şekil 5.9 : Çökelimden kaynaklı oluşan basınç farkının CaCO_3 çökelim miktarı ile değişimi $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	75
Şekil 5.10 : Belirlenen zamanda enjekte edilen çözelti hacminin çatlak hacmine oranının basınç farkı ile arasındaki ilişki $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	75
Şekil 5.11 : Zamanla değişen geçirgenliğin ilk geçirgenliğe oranı $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	76
Şekil 5.12 : CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	77
Şekil 5.13 : Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	78
Şekil 5.14 : Basınç farkının zamanla değişimi $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	79
Şekil 5.15 : Belirlenen zamanda enjekte edilen çözelti hacminin çatlak hacmine oranının basınç farkı ile arasındaki ilişki, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	79
Şekil 5.16 : Zamanla değişen geçirgenliğin ilk geçirgenliğe oranı $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	80
Şekil 5.17 : CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	81
Şekil 5.18 : Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	81
Şekil 5.19 : Basınç farkı davranışının karşılaştırılması, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14$	82
Şekil 5.20 : Belirlenen zamanda enjekte edilen çözelti hacminin çatlak hacmine oranının basınç farkı ile arasındaki ilişki, $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	82
Şekil 5.21 : Zamanla değişen geçirgenliğin ilk geçirgenliğe oranı $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$	83
Şekil 5.22 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$	84
Şekil 5.23 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$	85
Şekil 5.24 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$ $e_h=1.9 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=5.4 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$	85
Şekil 5.25 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$	86
Şekil 5.26 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$	86
Şekil 5.27 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.9 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=5.4 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$	87
Şekil 5.28 : Farklı uzunluklarda geçirgenlik oranlarının karşılaştırılması $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$	87

Şekil 5.29 : Farklı uzunluklarda geçirgenlik oranlarının karşılaştırılması, T=50 °C, $e_h=1.44 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=3.2 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.	88
Şekil 5.30 : Farklı uzunluklarda geçirgenlik oranlarının karşılaştırılması, T=50 °C, $e_h=1.9 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=5.4 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.	88
Şekil 5.31 : Çatlak yere paralel (yatay, $\Theta = 0^\circ$) konumda.	89
Şekil 5.32 : Yukarı doğru yapılan enjeksiyon yönü pozitif (+ Θ) olan akış yönü.	89
Şekil 5.33 : Aşağı doğru yapılan enjeksiyon yönü negatif (- Θ) olan akış yönü.	89
Şekil 5.34 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta meydana gelen 50 °C sıcaklıkta CaCO_3 çökelim miktarı davranışı.	90
Şekil 5.35 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta meydana gelen 50 °C sıcaklıkta CaCO_3 çökelim miktarı davranışı.	91
Şekil 5.36 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.	91
Şekil 5.37 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.	92
Şekil 5.38 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.	92
Şekil 5.39 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.	93
Şekil 5.40 : CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi, T=80 °C, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m, L=0.14.	94
Şekil 5.41 : Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri T=80 °C, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m, L=0.14 m.	94
Şekil 5.42 : Basınç farkı davranışının karşılaştırılması T=80 °C, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m, L=0.14 m.	95
Şekil 5.43 : Geçirgenlik davranışının karşılaştırılması T=80 °C, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m, L=0.14 m.	96
Şekil 5.44 : CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi T=80 °C, $e_h=1.8 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=1.2 \times 10^{-3}$ m, L=0.14.	96
Şekil 5.45 : Basınç farkı davranışının karşılaştırılması T=80 °C, $e_h=1.8 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=1.2 \times 10^{-3}$ m, L=0.14 m.	97
Şekil 5.46 : Geçirgenlik davranışının karşılaştırılması T=80 °C, $e_h=1.8 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=1.2 \times 10^{-3}$ m, L=0.14 m.	98
Şekil 5.47 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi, T=80 °C, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.	98
Şekil 5.48 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi, T=80 °C, $e_h=1.19 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=5.4 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.	99
Şekil 5.49 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması, T=80 °C, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.	100
Şekil 5.50 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması, T=80 °C, $e_h=1.9 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=5.4 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.	100

Şekil 5.51 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta meydana gelen 80 °C sıcaklıkta CaCO ₃ çökelim miktarı davranışı.	101
Şekil 5.52 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta meydana gelen 80 °C sıcaklıkta CaCO ₃ çökelim miktarı davranışı.	101
Şekil 5.53 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 80 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.	102
Şekil 5.54 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 80 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.	102
Şekil 5.55 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 80 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.	103
Şekil 5.56 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 80 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.	103
Şekil 5.57 : Enjeksiyon sonrası çökelim dağılımı.	104
Şekil 6.1 : Sayısal modellemede kullanılan akış modeli.	105
Şekil 6.2 : Petrasim ve deneysel yöntem ile elde edilen basınç farkı verilerinin Karşılaştırılması, T=50 °C, $e_h=4.9 \times 10^{-4}$ m, $\epsilon=0$ m, $c=0.5 \times 10^{-3}$ m, L=0.14 m.	107
Şekil 6.3 : Petrasim ve deneysel yöntem ile elde edilen geçirgenlik verilerinin karşılaştırılması T=50 °C, $e_h=4.9 \times 10^{-4}$ m, $\epsilon=0$ m, $c=0.5 \times 10^{-3}$ m, L=0.14 m.	107
Şekil 7.1 : Süreç parametrelerinin çöktürme üzerine etkileri.	112
Şekil 7.2 : Deneyde ölçülen ve modelde hesaplanan çökelim miktarları farkının normal olasılık grafiği.	112
Şekil 7.3 : Göreli pürüzlülüğün 0.111 olduğu durumda korelasyonların karşılaştırılması.	120
Şekil 7.4 : Önerilen modele göre çatlak içi akışın karakteri.	121
Şekil D.1 : Bir sistem ya da süreç modeli (Montgomery, 2001).	158

CaCO₃ ÇÖKELMESİNİN ÇATLAKLI ORTAMDA AKIŞ DAVRANIŞINA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

ÖZET

Petrol, gaz ve jeotermal akışkan üretilen veya enjekte edilen yeraltı formasyonları içinde jeolojik geçmişten kalan ve/veya girişini halen sürdüren doğal sular bulunur. Bu sular içerdikleri iyonlar, çözünmüş gazlar, askıda katı maddeler, bakteriler, hidro-karbonlar, radyoaktif maddeler ve hattâ zehirli maddeler gibi unsurlar yönünden oldukça zengin olabilirler. Böylesine çeşitli içerik ile zengin rezervuar suları yalnızca rezervuar kayacının gözenekler ve/veya çatlaklardan oluşan akış yollarında değil, rezervuardan üretim yapan kuyularda da çeşitli işlemsel (operasyonel) sorunlara yol açabilmekte, yüzeye üretildiklerinde ise yüzey tesislerine, insan sağlığına ve çevreye zararlı olabilmektedirler. Dolayısı ile, bu tür rezervuar sularının farklı sıcaklık ve basınç koşullarında sergiledikleri fiziksel, kimyasal ve termodinamik davranışlarının anlaşılması, bunların olumsuz etkilerini en düşük düzeye indirmek ve (eğer olası ise) bu etkilerden kurtulmak için, yapılması gerekenler geçmişten beri bu konuda çalışan insanların ilgisini çekmiştir.

Üretim sırasında elde edilen veya üretimi artırmak için rezervuara enjekte edilen sulardan oluşan mineral çökmesi, formasyon (kayaç) gözenekleri ve çatlakları, kuyu içi ve yüzey donanımları, yüzey toplama hatları gibi bu sulara temas eden her ortamda oluşabilmektedir. Mineral çökmesinin rezervuar kayacının gözenek ve/veya çatlak ağı içinde oluşması durumunda, bu birikimlere bağlı olarak kayacın gözenekliliği ve geçirgenliğinde azalma olabilmekte, sonuçta ise gözenekli ortamdan olan akış debisi ve basınç davranışları olumsuz etkilenebilmektedir. Dolayısı ile rezervuardan yapılan üretim olumsuz yönde değişmektedir. Bu yüzden, formasyon (kayaç) gözenekleri ve çatlakları içinde mineral çökmesinin süreci ve akış davranışına etkisinin anlaşılması için, olayın mekanizmasını incelemek ve araştırmak bir gerekliliktir.

Termodinamik modeller kullanılarak kalsiyum karbonat (CaCO₃) çökeliminin eğilimi, yani belirli koşullarda çökmenin olup olmayacağı veya oluşabilecek maksimum çökme miktarı belirlenebilmektedir. Bunun yanında, bazı araştırmacılar tarafından “kinetik model” olarak anılan deneysel modellerin çökme miktarını belirlemede daha iyi sonuçlar verebildiğini bazı çalışmalar göstermektedir. Ne var ki, literatürde özellikle çatlak içi akışta CaCO₃ çökeline ilişkin yeteri kadar deneysel modele dayalı çalışma bulunmamaktadır. Dolayısı ile, bu çalışmada çatlaklı ortamda mineral çöklim miktarını çatlak içi malzemenin yapısına bağlı etkileşimlerden arınmış bir şekilde kestirebilmek için, hem termodinamik modeller hem de deneysel modellerden yararlanılmıştır. Öncelikle, kavanoz testleri ile statik koşullarda elde edilen CaCO₃ çöklim miktarları, termodinamik modellerde elde edilen sonuçlarla karşılaştırılarak çözeltinin aşırı doymuşluğu belirlenmektedir. Sonra, bu özellikteki çözeltiler farklı pürüzlülüğe, farklı açıklığa ve farklı uzunluğa sahip yapay çatlaklar içinde farklı sıcaklık ve farklı debilerde akıtılarak, çatlak içi CaCO₃ mineral birikim miktarları elde edilmektedir. Her deneyde, çökelmiş CaCO₃ mineral miktarı çatlak çıkışında alınan

çözeltilerin derişim analizi ile belirlenmektedir ve sonuçlar var olan deneysel (kinetik) ve/veya termodinamik korelasyon sonuçları ile karşılaştırılmaktadır. Çatlak içinde süregelen CaCO_3 çökmesi ile birlikte çatlak geçirgenliği, akış rejimi, Reynolds sayısı ve sürtünme faktörü gibi değişkenlerdeki değişimler değerlendirilmektedir. Bunlara ek olarak, daha önce bu konularda yapılmış çalışmalarda dikkate alınmamış olduğu görülen yataya göre “farklı akış doğrultusu” koşulları da yukarıda belirtilen deney sürecine dahil edilerek, aynı deney ve analiz yöntemi ile çatlak içinde oluşan CaCO_3 mineral birikim miktarları saptanmaktadır.

Bu çalışmada, çatlak içinde akan akışkanın çatlak duvarları ile kimyasal ve/veya iyon alış verişi gibi etkileşimlere girmediği farklı akış koşullarında çatlak içinde CaCO_3 çökelişini karşılaştırabilmek üzere, deneylerin tekrarlanabilmesi için 3B (üç boyutlu) dijital baskı yöntemi ile oluşturulmuş yapay çatlak modelleri kullanılmaktadır. 3B baskı yöntemi, çeşitli malzeme ve geometrik ölçeklendirme seçenekleriyle, kayaç veya benzeri herhangi bir çatlaklı yapıya yaklaşım sağlamakta, dolayısıyla yeni modelleme fırsatları sunabilmektedir.

INVESTIGATION OF CaCO_3 PRECIPITATION'S IMPACT ON FLOW BEHAVIOR IN FRACTURED MODELS

SUMMARY

A large amount of water is produced in oil and gas fields. These waters can be rich in ions, dissolved gases, suspended solids, bacteria, hydrocarbons, radioactive, and even toxic substances. Known as "connate water" or "residential water" in their respective locations, these waters are produced as by-products during oil and natural gas extraction. Produced waters generated alongside petroleum and gas are generally considered waste streams due to their chemical and biological content.

A significant amount of hot water production is also carried out from the subsurface geothermal reservoirs. While some of the produced hot water is directly utilized as hot water, the remaining substantial portion becomes "wastewater" after its heat is extracted, losing its high temperatures in central geothermal heating systems. Injecting the wastewater back into the reservoir contributes to preserving the environment and reservoir pressure. The methods used to utilize or dispose of these waters depend on their physical, chemical, and biological characteristics, as well as the associated costs. Standard methods for wastewater disposal include underground injection into suitable wells and transportation outside the field. Produced water is used in water injection for oil displacement and pressure maintenance in oil fields. However, different precipitations can be formed when the injected water and formation water combine, which can cause severe problems in the reservoirs.

In the world, more than 60% of oil and more than 40% of gas reservoirs are fractured carbonate rocks, and the mineral precipitation observed in these formations is mainly calcium carbonate (CaCO_3) due to temperature and incompatibility between the injected and formation water. Few techniques for CaCO_3 scaling removal are available due to their relative hardness and low solubility. In most cases, the scaled-up wells are caused by carbonate formation. In the well tests, it is seen that the flow from the matrix to the fracture is relatively low, and the flow in the fracture dominates the whole flow. Therefore, it is essential to properly understand the kinetics of CaCO_3 scale formation and its detrimental effect on fracture. Mineral deposition can occur wherever water comes into contacts, such as in the water obtained during production or injected into the reservoir to enhance production, formation of pores and fractures, wellbore and surface equipment, and collection lines. When mineral deposition occurs in the formation and fractures, a decrease in reservoir porosity and permeability is expected, adversely affecting flow rate and pressure behavior. Pressure changes and flow rate variations also negatively impact production. Therefore, it is anticipated that the process of mineral deposition in fractures and formations and its impact on flow behavior should be addressed.

Mineral deposition in the oil, gas, and geothermal industry can lead to increased energy losses, equipment damage at the surface and downhole, increased pumping, cleaning, and maintenance costs, and even the loss of production or injection wells due to

blockages. These consequences can significantly increase costs. Studies on mineral deposition primarily focus on deposits in the vicinity of wells, downhole environments, and pipelines. The majority of these studies concentrate on preventive methods for deposit formation. However, more information must be given regarding the extent of mineral accumulation within formations and fractures.

Using thermodynamic models, the tendency of CaCO_3 precipitation can be determined, i.e., whether precipitation will occur under specific conditions or the maximum amount of precipitation that can occur. It is known from studies that experimental models can give better results in determining precipitation behavior. However, more empirical studies on the effects of flow on mineral precipitation in fractured media need to be done. Therefore, the experimental and thermodynamic models are used in this study to predict the amount of mineral precipitation. The thermodynamic models used in this thesis study are the Langelier saturation index and the Oddo-Tomson saturation index.

This work investigates precipitation behavior in different temperature conditions, laminar or turbulent flow conditions, and fracture properties like high roughness, length, and aperture. The amounts of precipitation in fracture under other conditions not determined in the literature are given, and the results are compared with existing kinetic and thermodynamic correlation results. The precipitation conditions of CaCO_3 within a solution depend on the changes in thermodynamic, hydrodynamic, and kinetic properties. Factors such as pH, temperature, pressure, flow rate, degree of supersaturation, and the presence of other salts or interfering ions in the solution can influence the formation of precipitates. After flow experiments, the amount of CaCO_3 precipitation and pressure differences were measured. When the temperature is 80°C , the flow rate is $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, and the roughness is high; precipitation is 47.5% higher than when the temperature is 50°C .

In addition to precipitation amounts, this article presents decreasing crack permeability due to precipitation. Precipitation of minerals can drastically influence the reservoir's permeability and ability to transmit mass and energy. With the pressure differences measured in the experiments, permeability decreases due to precipitation were calculated using Poiseuille's law (cubic law) for laminar flow and Forchheimer's equation for turbulent flow. The permeability reduction due to precipitation formation at a temperature of 50°C varies within a range of up to 32%, and at 80°C , it decreases by up to 59% at maximum. This study's findings can help better understand that the permeability reduction of fracture is more significant in turbulent flow conditions compared to laminar flow. In addition, temperature and high roughness are very effective parameters in precipitation and permeability change. At high temperatures and high roughness, more minerals precipitate, and permeability values decrease considerably. In the later injection periods, the decrease in permeability caused by the precipitation can make the fracture impermeable and increase the pressure losses during the injection.

Another parameter that affects flow behavior and precipitation amount is determined by the direction of supersaturated solution flow and the slope angle. In an upward flow, the potential increases, leading to higher precipitation amounts in that direction. This is because, during injection, a portion of the energy is expended for potential change, resulting in a higher pressure difference. The increased pressure difference leads to a higher amount of precipitation.

Within the scope of this study, Chapter 2 provides a compilation of published information from the literature on calcium carbonate precipitation. Factors influencing precipitation and methods related to its kinetics are briefly introduced.

The results of static jar tests, which provide information on the amount of calcium carbonate precipitation, are presented in Chapter 3 to determine the characteristics of the water intended for use before injection experiments. Additionally, the required waiting times and test temperatures for preparing supersaturated CaCO_3 solution are evaluated in this chapter.

In Chapter 4, the material used to produce artificial fracture core plugs is determined to facilitate flow with different surface roughness and fracture apertures. In this section, shape deformation problems, such as the displacement of glass beads due to the effect of flow and bending of the plug due to sealing pressure, are solved using three-dimensional (3D) models. The 3D printing method, with various material and geometric scaling options, enables digital approximation to a rock sample and offers new opportunities in earth science research. Repeating the same fracture characteristics for different flow conditions in fracture flow tests is essential. By using 3D fracture models, the same fracture properties were obtained under other flow conditions.

After determining the characteristics of synthetic water prepared at different saturations, in Chapter 5, flow and pressure behavior are examined by injecting these waters into cracks with varying areas of surface and apertures at various temperatures and flow rates. The deposition amounts are determined during this investigation.

In Chapter 6, a numerical simulation program called Petrasim, which utilizes the codes of the TOUGH, is used to compare results obtained from flow and deposition experiments in fractured media and for modeling the experiments. Petrasim can model multiphase flow, allowing for the analysis of flow and deposition behavior in fractured systems.

In statistical experimental design, a mathematical model is obtained using statistical techniques to analyze the data obtained from experiments and identify the factors that affect the output and can be controlled. In Chapter 7, the factorial design, an experimental design method, is applied to the deposition amounts obtained at different levels (experimental conditions) and the parameters influencing the results in injection experiments. A correlation is proposed based on the analysis of variance (ANOVA) to determine the amount of deposition within the fractures. This chapter defines the flow regime and friction coefficient in solution flow within cracks created at specific roughness and apertures.

Finally, Chapter 8 presents the results and recommendations obtained from this thesis study.

1. GİRİŞ

Yeraltı kayaç katmanlarının gözenekli, çatlaklı, kırıklı, yapraklı ve benzeri boşluklu oluşumları, jeolojik geçmişten beri doğal olarak değişik niteliklerde su, gaz ve petrol gibi akışkanların tek başlarına veya değişik oranlardaki kombinasyonlarına doygun halde bulunurlar. Bulundukları konumlarda “yerinde su” olarak anılan bu rezervuar suları, petrol ve doğal gaz üretimi sırasında (istenmese de) üçüncü faz olarak yüzeye gelebilmektedir. Petrol ve doğal gaz rezervuarlarından yapılan su üretimi petrol üretiminin 7-10 katı kadar olabilmektedir (Guerra ve diğ, 2011). Dünya genelinde bir yıl içerisinde petrol ve doğal gaz ile birlikte üretilen suyun 16.5 milyar metreküp (88 milyar varil) üzerinde olduğu öne sürülmüştür (Rezakazemi ve diğ, 2017). Petrol ve/veya gaz ile birlikte üretilen yerinde sular, genellikle istenmeyen ve hatta zararlı kimyasal ve biyolojik içerikleri nedeniyle atık olarak kabul edilirler.

Jeotermal rezervuarlardan da doğal olarak çok yüksek miktarlarda su üretilmektedir. Üretilen sıcak suyun bir kısmı sıcak su olarak doğrudan kullanıldıktan sonra, geri kalan önemli bir kısmı ise merkezi jeotermal ısıtma sistemlerinde ısısı alındıktan ve yüksek sıcaklıklarını kaybettikten sonra “atık su” olarak nitelenir (Satman, 2005). Bu nedenle, atık suyun rezervuara geri basılması çevrenin ve rezervuar basıncının korunmasını sağlar. Atık üretim sularının fiziksel, kimyasal ve biyolojik yapılarının karmaşıklığı ve boyutu, bu suların kullanım veya uzaklaştırma yöntemlerinin (çoğu kez aşırı yüksek çıkan) maliyetlerini belirler. Atık suyun uzaklaştırılması için yaygın kullanılan bu pahalı yöntemler, uygun kuyulardan yeraltına geri basma (enjeksiyon) ve saha dışına taşınması olarak dikkate alınmaktadır (Guerra ve diğ, 2011).

1.1 Konuya Endüstriyel Bakış

Üretilen suyun yeraltı formasyonlarına tekrar basılması yöntemi özellikle sahanın işletmesinde üretim ve tekrar-basma (reenjeksiyon) işlemlerinin teknik ve ekonomik uygulanabilirliği (fizibilitesi) olmalıdır. Rezervuara tekrar-basma sırasında enjeksiyon kuyularının konumu (derinlik, kuyular arası uzaklık) rezervuarda sıcaklığın ve basıncın değişmesine neden olur. Suyun basıldığı bölgedeki hidrolik koşullar, basılan

suyun veya orjinal rezervuarda bulunan suyun kimyasal yapısı ve birbiri ile olan etkileşimleri kullanılan bu yöntemde önemli etkenlerdir. Atık suyu tekrar-basma tasarımının düzgün olmaması halinde yüzey donanımlarında, enjeksiyon kuyularında ve formasyonda bulunan çatlak ve gözeneklerde oluşabilecek mineral çökmesi önemli formasyon hasarları veya operasyonel problemleri yaratabilir (Khatib, 1994; Krueger, 1986; Moghadasi, ve diğ, 2003).

Tekrar-basmanın tasarımı ve uygulanması üretim kuyularının konumu rezervuardaki çatlak, kırık ve faylara bağlıdır. Örneğin, jeotermal rezervuarlar genellikle sıkı kayalardan oluşmaktadır ve akış yoğun bir şekilde çatlaklarda meydana gelmektedir. Bir petrol, gaz veya jeotermal rezervuarı keşfedildiği anda içerdiği sular, rezervuarın kayacı ve diğer akışkanları ile fiziksel, kimyasal ve termodinamik denge içindedirler. Üretim başlatılarak rezervuarın doğal enerji dengesi bozulduğunda, yeni basınç ve/veya sıcaklık koşullarında, farklı iyonlar içeren rezervuar suyunun termodinamik ve kinetik özelliklerinde değişimler başlar. Üretilen sular soğuma ve basınç azalması nedeniyle (buharlaşıma, gaz ayrışması) kimyasal değişime uğrar. Basılan suların yeniden ısıtarak üretim kuyularına ulaşması istenir. Rezervuardan üretilen ve daha sonra da üretimi arttırmak için veya çevresel nedenlerden dolayı yeraltı formasyonlarına enjekte edilen sular içerdikleri iyonlar, çözünmüş gazlar, askıda katı maddeler, bakteriler, hidrokarbonlar, radyoaktif maddeler ve hattâ zehirli maddeler gibi unsurlar yönünden oldukça zengin olabilirler (Uğur, 1996). Üretilen sular iyonlar, çözünmüş gazlar, hidrokarbonlar, bakteriler, radyoaktif ve zehirli maddeler, vs yönünden oldukça zengin olmakla birlikte, kuyularda yapılan asitleme, aşınmayı önleme, temizleme ve üretimi artırma işlemleri sırasında kullanılan kimyasal maddelerin suya karışması ile daha da zenginleşmektedirler. Dolayısı ile, bu tür rezervuar sularının farklı sıcaklık ve basınç koşullarında sergiledikleri fiziksel, kimyasal ve termodinamik davranışlarının anlaşılması, bunların olumsuz etkilerini en düşük düzeye indirilmesi gerekmektedir. Yeraltına basılan bu sular, üretim ve enjeksiyon sırasındaki değişken koşullar doğrultusunda, bazı teknik sorunlara yol açabilmektedirler (Khatib ve Verbeek, 2002). Örneğin enjeksiyon amacıyla dış kaynaktan basılan suyun rezervuar kayacı ile etkileşime girmesi sonucu oluşan çözünmeler ve/veya formasyon suyu ile iyon içeriği bakımından uyumsuz olmasından ötürü basılan su mineral oluşturabilecek iyonlar yönünden aşırı doymuş duruma gelebilmektedir. Tekrar-basma işlemi sırasında oluşan akış izotermal olmayan akıştır

ve bundan dolayı çözünmüş bazı iyonlar termodinamik dengenin yitimi ile birlikte kristaller oluşturmak üzere çözücünden (sudan) ayrılabilirler. Rezervuar kayacının gözenekleri ve/veya çatlakları içinden başlamak üzere, üretim kuyusu içinde dahi “mineral çökeline” yol açabilirler. Akışın gerçekleştiği ortamda mineral çökmesi oluşması durumunda, rezervuarın gözenekliliği ve geçirgenliğinde azalır ve bunun sonucunda akış debisi düşer, basınç kayıpları artar. Özellikle çökelmeler geçirgenliği azaltıcı ve enjeksiyon basınçlarını artırma yönde etki eder. Bir süre sonra enjeksiyon kuyuları kullanılmaz hale gelir. Bu durum kuyularda formasyon hasarına (+ skin) neden olur ve kuyu testleri ile belirlenebilir. Formasyon hasarı kuyularda üretim/enjeksiyon miktarının azalmasına ve pompaların maliyetinin artmasına neden olur. Basınç değişimleri ve akış debisi değişimleri de üretimi olumsuz yönde değiştirmektedir. Bu yüzden, mineral çökmesinin ekonomisi de önemlidir.

Mineral çökmesi enerji kayıplarının artmasına, yüzeyde ve/veya kuyu içinde bulunan aletlerin kaybına, pompa, temizlik ve bakım maliyetlerinin artmasına ve hatta tıkanma nedeniyle üretim veya enjeksiyon kuyusunun kaybına yol açabilmesinden dolayı petrol, gaz ve jeotermal endüstri için maliyeti artırıcı ciddi ekonomik sonuçları bulunmaktadır. Petrol ve gaz endüstrisi için çökelimler üretimin azalmasına neden olabilmektedir. Örneğin BP şirketi 1999-2003 tarihleri arasında kuyularında çökelimden kaynaklı üretimin %18 düştüğünü tahmin etmektedir (Vazquez ve diğ., 2007). Mineral çökmesinin olumsuz sonuçları hızlı bir şekilde ortaya çıkabilmektedir. Kuzey Denizinde Miller sahasında bir kuyunun üretimi 24 saatte 30000 varil/gün’den sıfıra düşmüştür (Wigg ve Fletcher, 1995). Korozyon ve mineral birikiminden kaynaklı sorunlarının kontrolü ve önlenmesi kimyasal ve/veya mekanik yöntemleri içeren ampirik yaklaşımlar ile son 50 yılda gelişmiştir (Andritsos ve diğ., 2002). Genellikle yüksek sıcaklıktaki jeotermal sahalarda, flaş ve çoklu flaşlı sistemlerde çökelmeyi önlemek için inhibitörler kullanılmaktadır. Bazı koşullarda inhibitörlere rağmen çökme devam etmektedir. Bazı durumlarda da inhibitörler çökelmektedir (aşırı dozaj, debi azalması vb.). Termodinamik dönüşümler nedeniyle çok noktada gözlenen basınç ve sıcaklık düşümleri nedeniyle mineral çökelmeleri hızla gelişmekte olup, kuyuların üretim debilerini kısa zamanda düşürmekte, yüzey ekipmanlarının tıkanmalarına neden olmaktadır. Çökeliyi uzaklaştırmak için kimyasal ve/veya mekanik yöntemler bulunmaktadır. Jeotermal üretim sahalarda inhibitör kullanılmaya başlanmadan önceki dönemlerde kuyularda mekanik temizlik

yapılmakta ve üretim düştüğünde sistem durdurularak, kuyularda mekanik temizlik ve asitleme işlemleri yapıldığı bilinmektedir (Kindap ve diğ, 2010).

Mineral çökmesi ile ilgili literatürde bulunan çalışmalar genellikle kuyu civarı, kuyu içi ve boru hatlarında oluşan çökelmeler ile ilgilidirler. Bu çalışmaların çoğunluğu birikinti oluşumunu önleme yöntemleri üzerinde yoğunlaşmaktadır. Formasyon ve çatlak içinde oluşan mineral birikmesi ve ne kadar biriktiği ile ilgili bilgi yeteri kadar bulunmamaktadır. Gözenekli ortamda mineral birikiminin, ortamın akış verimliliği üzerindeki etkisini inceleyen çalışmaların sınırlı sayıda oldukları ve çoğunlukla sülfatlı mineral birikimlerinin karot geçirgenliğine etkisini inceledikleri görülmektedir. Özellikle Kuzey Denizi altındaki rezervuarlara, rezervuar basıncını artırmak amacıyla sülfat içeren deniz suyunun enjekte edilmesi ve bunun sonucu oluşan (Ba, Sr) SO_4 birikintilerinin üretim ve enjeksiyon sorunlarına neden olması, sülfatlı birikintilerin akış davranışı üzerindeki etkisini inceleyen çalışmaları hızlandırmıştır (Todd ve Yuan, 1992; Allaga ve diğ, 1992; Bedrikovestky ve diğ, 2005). Ayrıca, sülfatlı mineralleri laboratuvarda çöktürme işleminin, ortamın pH düzeyine ve CO_2 gazı içeriğine duyarlı çökme gösteren kalsiyum karbonata göre daha kolay olması, sülfatlı mineral birikintileriyle çalışmayı özendirilmektedir.

Türkiye’de petrol, doğal gaz ve jeotermal sahalarında karşılaşılan sülfat ve silika birikintileri kalsiyum karbonat birikintileri yanında ihmal edilecek kadar azdır. Bu konuyla ilgili olarak, a) Türkiye’deki bazı petrol sahaları ile Kızıldere jeotermal sahasından alınan üretim ve enjeksiyon suyu örnekleri (Uğur, 1996), b) Aratol CO_2 sahasından üretim suyu örnekleri (Satman, 2000; Satman, 1999) ve c) Balçova jeotermal sahasındaki üretim kuyularından ve civarındaki jeotermal kaynaklardan alınan su örnekleri, İTÜ-Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümün’de analiz edilmiş ve mineral çökeliyi yönünden değerlendirilmişlerdir (Satman ve diğ, 2002). İncelenen su örneklerinde birincil olarak çökecek mineral türünün kalsiyum karbonat ($CaCO_3$) olduğu anlaşılmıştır. Ayrıca, Adıyaman yöresi petrol sahalarından üretilen rezervuar sularının hiçbir işleminden geçirilmeden yeraltına basılması durumunda kalsiyum karbonat birikimine neden olduğu açıklanmıştır (Yurttutan, 1996).

Türkiye içinde, Denizli’de yer alan Kızıldere jeotermal sahasında üretime geçtiği zamandan bu yana $CaCO_3$ çökme probleminin yaşandığı üretim donanımlarında oluşan $CaCO_3$ birikintilerinin periyodik olarak temizlenmesi gerektiği, dikkat edilmemesi durumunda kuyuların kapatma seviyesine geleceği yapılan çalışmalarda

belirtilmektedir (Durak ve diğ, 1996). Fakat çatlaklarda birikmenin olup olmadığı veya akış davranışının rezervuardaki birikimlerden dolayı nasıl etkilendiği hakkında yeterli bilgi bulunmamaktadır. Üretim kayıplarının, çatlakta mineral çökeliminin birikmesi ile birlikte artması söz konusu olabilir ve kuyu kaybı veya üretimi arttırmak için maliyet artışı ile sonuçlanabilir. Eğer CaCO_3 birikme miktarı modellenilebilirse, mineral çökmesine bağlı, üretim tekrar dizayn edilebilir.

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada, çatlak içinde akış sırasında oluşan kalsiyum karbonat çökmesinin akış davranışına olan etkilerinin incelenmesi amaçlanmaktadır. Çünkü, su enjeksiyonu sırasında farklı sıcaklık ve akış koşullarında çökme oluşabilmekte ve oluşan çökelmenin dezavantajlarının bilinmesi önemlidir (Yang ve diğ, 2020; Zhong ve diğ, 2020). Termodinamik ve deneysel (kinetik, ampirik) modeller CaCO_3 çökeliminin eğilimini, yani belirli koşullarda çökme olup olmayacağını veya oluşabilecek maksimum çökme miktarını belirlemektedir. Deneysel modellerin çökme miktarını belirlemede daha iyi sonuçlar verebildiği yapılan çalışmalardan bilinmektedir. Fakat çatlaklı ortamda akışın mineral çökelimine olan etkileri ile ilgili yeteri kadar deneysel çalışma bulunmamaktadır. Dolayısıyla, çatlaklı ortamda mineral çökelim miktarını güvenilir bir şekilde kestirebilmek için, bu çalışmada hem termodinamik model hem de deneysel model kullanılmıştır. Farklı sıcaklık ve akış doğrultusu koşullarında, farklı pürüzlülükteki yapay çatlaklar içinde oluşacak CaCO_3 mineral birikinti miktarlarını, çatlak çıkışında alınan çözeltilerin derişim analizi ile belirlemek ve sonuçları var olan deneysel ve/veya termodinamik korelasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Bu iki modelin birlikte kullanılması sayesinde mineral çökelim (birikim) miktarının basınç davranışı, bilinen debi, sıcaklık, doymuşluk, pH ve pürüzlülük gibi koşullarda güvenilir bir düzeyde elde edilmesi amaçlanmaktadır. Ek olarak belirli pürüzlülüklerde ve açıklıklarda oluşturulan çatlaklarda çözelti akışında akış rejimini, Reynolds sayısını ve sürtünme katsayısını belirlenmekte, bunların çatlak pürüzlülüğü ve açıklığı ile ilişkilerini ortaya koyulmaktadır.

Bu çalışma çerçevesinde, Bölüm 2’de kalsiyum karbonat çökeli ile ilgili literatürde yayınlanan bilgiler derlenerek, çökeli etkileyen faktörler ve kinetiği ile ilgili yöntemler kısaca tanıtılmaktadır.

Enjeksiyon deneylerinden önce kullanılması planlanan suyun özelliklerinin belirlenebilmesi için kalsiyum karbonat çökelim miktarlarını veren statik çöktürme kavanoz deneylerinin sonuçları Bölüm 3’de verilmektedir. Ayrıca aşırı doymuş CaCO_3 çözeltisi hazırlamak için gerekli bekleme süreleri ve test sıcaklıkları bu bölümde değerlendirilmektedir.

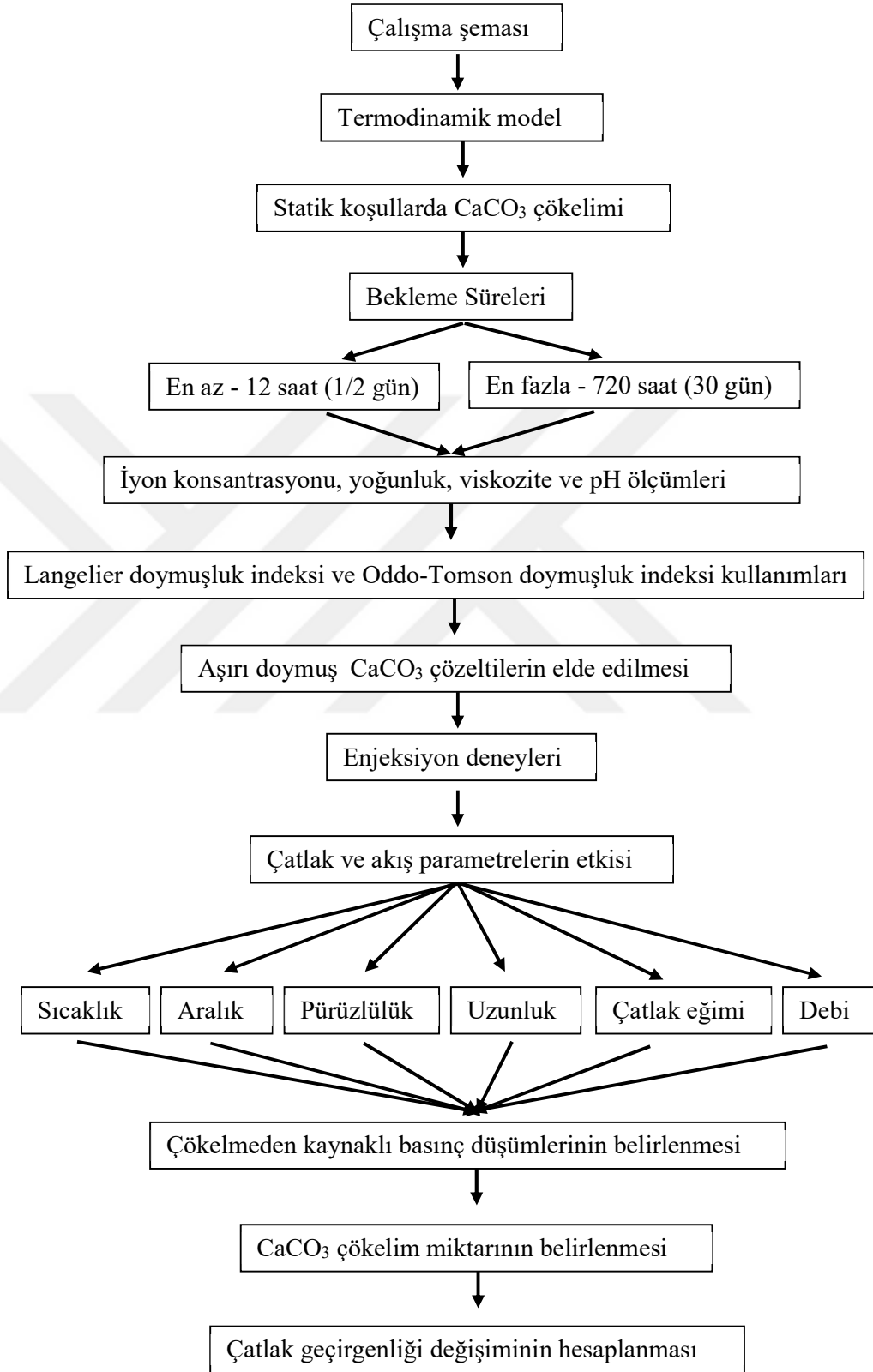
Bölüm 4’de ise, farklı yüzey pürüzlülüğü, çatlak aralığı gibi özelliklere sahip, yapay çatlaklı karot tapalarında akışı gerçekleştirebilmek için, tapaların yapımında kullanılan malzeme belirlenmektedir. Bu kısımda, deneyler sırasında debinin etkisiyle cam bilyelerin yer değiştirmeleri ve sızdırmazlık basıncından kaynaklı tapanın eğilmesi gibi şekil değiştirme problemleri üç boyutlu (3B) modeller kullanılarak çözülmektedir.

Hazırlanan farklı doymuşluklardaki sentetik suyun özelliklerinin belirlenmesinden sonra bu sular ile, yüzey alanı ve açıklığı farklı oluşturulmuş çatlaklar içine farklı sıcaklıklarda ve debilerde basılarak, akış ve basınç davranışı Bölüm 5’de incelenmekte, çökeltme miktarları belirlenmektedir.

Çatlaklı ortamda akış ve çöktürme deneylerinden elde edilen sonuçların karşılaştırılması ve deneylerin modellenmesi için TOUGH ailesinin kodlarını kullanan ve çok fazlı akış modelleyebilme yeteneğine sahip sayısal simülasyon programı Petrasim Bölüm 6’da kullanılmaktadır.

İstatistiksel deneysel tasarımda, deneyler sonucunda elde edilen veriler ile sonuç çıktısına etki edebilen ve kontrol edilebilir değişkenler arasında istatistik tekniklerin de kullanımıyla belirli bir matematik model elde edilmektedir. Enjeksiyon deneyleri sonucunda, farklı seviyelerde (deney koşullarında) elde edilen çökelim miktarlarına ve sonucu etkileyen parametrelere, deneysel tasarım yöntemi olan faktöriyel dizayn Bölüm 7’de uygulanmaktadır. Yapılan Varyans Analizi (ANOVA (ANalysis Of Variance)) sonucunda çatlak içinde çökelim miktarını veren bir korelasyon önerilmektedir.

Son olarak Bölüm 8’de bu tez çalışmasından elde edilen sonuçlar ve öneriler bulunmaktadır. Bu tez kapsamında incelenen problemin genel taslağı Şekil 1.1’de verilmektedir.



Şekil 1.1: İncelenen problemin genel taslağı



2. KALSİYUM KARBONAT ÇÖKELİMİ

Genellikle doğal çatlaklı olan karbonat rezervuar kayaçları, tüm petrol, doğal gaz ve jeotermal sahalarda karşılaşılan rezervuarlar arasında büyük bir orana sahiptirler. Dünyada, petrol rezervuarlarının % 60'tan fazlası, gaz rezervuarlarının % 40'tan fazlası çatlaklı karbonat kayaçlardan oluştuğu tahmin edilmektedir. Örneğin Orta Doğu'da, petrol rezervlerinin yaklaşık %70'i ve gaz rezervlerinin % 90'ı karbonatlı kayaçlardan oluşan sahalar hakimdir (Aljuboori ve diğ, 2019).

Türkiye'nin güneydoğusunda en önemlileri Mesozoic (Kretase karbonatları) olan petrol rezervuarları bulunmaktadır. Bu formasyonlardan çok sayıda kuyu ile üretim yapılmaktadır. Güneydoğu bölgesinde bulunan sahalarda kayaç yapısı Kretase ve Miyosen bindirmelerinden etkilendiğinden, karbonatlarda doğal çatlaklar gelişmiştir. Birincil gözeneklilik düşüktür, ancak doğal çatlaklı yapı, birime nispeten yüksek bir geçirgenlik verir. İkinci rezervuar yapısı ise, geç Kretase yaşlı karbonatlardan oluşmaktadır. Kuzey kesimlerde sık, yukarı doğru bir yapıdır, ancak Güneydoğu Anadolu'nun güney kesimlerde derinleşen yukarı doğru bir karakter gösterir (Marlow ve diğ, 2014)

Türkiye'de sıcak su üretimi yapılan jeotermal rezervuarlarında ise neredeyse tümünün doğal çatlaklı, karbonatlı kayaçlar içinde bulunduğu yaygın bilinen bir gerçektir. Çatlakların kayaç matriksine göre çok yüksek geçirgenliğe sahip olmaları nedeniyle akış “çatlaklı ortamda akış” olarak tanımlanır. Kuyu testlerinde “matriksten çatlağa” akışın oldukça düşük oranda olduğu ve tüm akışa “çatlaktaki akışın” hakim olduğu görülmektedir. Rezervuar akışkanlarının çatlaklar içinden üretim kuyusuna çatlaksız ortama göre daha kolay gelmelerini sağlar. Çatlaklardan geçen su, mineral çökelmelerine neden olduğu durumlarda çatlaklarda tıkanmaya ve çatlak geçirgenliğinin düşmesine yol açarak, çatlak egemen akış sistemlerinde üretim debisi ve basınç davranışlarını olumsuz yönde etkiler. Formasyon suyunun termodinamik ve kinetik özelliklerinin değişmesi ile birlikte petrol sahalarda Çizelge 2.1' de verildiği gibi farklı minerallerin çökelişi meydana gelmektedir.

Çizelge 2.1 : Petrol sahalarında en çok rastlanan mineral çökelimleri (Moghadasi ve diğ, 2003a).

Mineral Adı	Kimyasal Formülü	Birincil Değişkenler
Kalsiyum Karbonat (kalsit)	CaCO_3	Sıcaklık, CO_2 Kısmi Basıncı, Toplam Çözünmüş Tuzlar
Kalsiyum sülfat: Dihidrat (Alçı, en yaygın), Bazanit, anhidrit	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ CaSO_4	Sıcaklık, Toplam Çözünmüş Tuzlar, Basınç
Baryum Sülfat	BaSO_4	Sıcaklık, Basınç
Stronsiyum Sülfat	SrSO_4	Toplam Çözünmüş Tuzlar
Demir Bileşikleri: Demir Karbonat Demir Sülfür Demir II Hidroksit Demir III Hidroksit	FeCO_3 FeS $\text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$	Korozyon, Çözünmüş Gazlar, pH

Yapılan araştırmaların sonuçları, aslı karbonatlı kayaç olan petrol, gaz ve jeotermal rezervuarlarında gözlemlenen mineral çökmesine bağlı birikintilerin çoğunlukla sıcaklık nedeniyle CaCO_3 mineralinden oluştuğunu göstermektedir.

2.1 Petrol ve Gaz Sahalarında CaCO_3 Oluşumu

Petrol, doğal gaz ve jeotermal rezervuarlarında, yüzey ekipmanlarında ve kuyularda büyük miktarlarda CaCO_3 birikintileri rapor edilmiştir (Merdhah ve Yassin, 2007). Bu mineralin petrol sahalarında oluşumu iki temel faktörden dolayı meydana gelmektedir. Bu faktörlerden birincisi üretilen suların tekrar formasyona enjekte edilmesi sonucu üretim ve enjeksiyon sistemi ile gözenekli-çatlaklı rezervuardaki basınç ve sıcaklık değişimleri, ikinci faktör ise uyumsuz suların birbirine karışmasından kaynaklanmaktadır. Çökelim bazen üretim yapılan matrisi veya çatlağı ve perforasyon deliklerini tıkiyabilecek boyutlarda olmakta kuyuya akışı engelleyebilmektedir (Nassivera ve Essel, 1979; Read ve Ringen, 1982; Todd ve Yuan, 1992).

Petrol sahalarında karşılaşılan kalsiyum karbonat birikintileri ile ilgili literatürde yayınlanan çalışmalardan bazı örnekler bu kısımda verilmektedir. Basra körfezinin güneyinde Siri offshore sahası bulunmaktadır. Bu petrol sahasında İran ve Birleşik Arap Emirlikleri arasında bulunan Wasia formasyonundan üretim yapılmaktadır.

Üretimi arttırmak ve basıncı sağlamak için 1984 yılında 9100 varil/gün su enjeksiyonuna başlanmıştır. Fakat 1990 yılında enjeksiyon hızlı bir şekilde 2200 varil/gün 'e düşmüş ve daha sonrasında su enjeksiyonu durmuştur. Aynı bölgede Siri C sahasında da etkin düzeyde CaCO_3 birikinti oluşumu rapor edilmiştir (Moghadasi ve diğ, 2002). İran'da Bangestan formasyonu bulunan Aghajari sahasında ve Asmari formasyonun bulunduğu Gachsaran sahasında da CaCO_3 birikintilerinden kaynaklı problemler yaşanmıştır (Moghadasi ve diğ, 2003b; Asghari ve Kharrat, 1995).

Rusya'nın Kuzey Sibirya sahasında iki farklı petrol şirketi tarafından üretim yapılmaktadır. 2003 yılında sahanın doğusunda 1880 üretim ve 840 enjeksiyon kuyusu, batısında ise 6000 üretim ve 2300 enjeksiyon kuyusu ile operasyonlar yapılmaktadır. Sahada üretime başlanıldığı günden itibaren inorganik birikinti oluşumu ve bu oluşumdan dolayı Kuzey Sibirya'da yaygın olarak kullanılan elektrikli dalgıç pompaların bozulduğu raporlanmıştır. Rezervuarda karbonatlı yapının olması sebebi ile üretilen su kalsit, bikarbonat, ve karbonat iyonları ile aşırı doymuş durumdadır ve CaCO_3 çökelişi problemi sahada yaşanmaktadır. Fakat 2001-2003 yılları arasında CaCO_3 birikinti problemi büyük ölçüde artmış ve 1000'e yakın kuyu tehlikeye girmiştir (Voloshin ve diğ, 2003). Suudi Arabistan, Cezayir, Mısır ve Endonezya'nın güneyindeki Sumatra petrol sahalarında da kalsiyum ve sitronsiyum sülfat çökelişinden kaynaklı sorunlar yüzeyde ve yeraltı ekipmanlarında gözlenmiştir (Hattab, 1982).

Kuvveyt'in kuzeyinde bulunan petrol sahalarında ikincil üretimi arttırmak için Subiya bölgesinde bulunan deniz suyu kaynağı test edilmiştir. Rezervuar basıncının korunması için enjekte edilmesi planlanan deniz suyunun birikinti oluşturma olasılığını simülasyon programı ile tahmin edebilmek için yapılan çalışmaya göre, deniz suyu enjeksiyonunun ardından sistemin sıcaklık ve basıncından ötürü kalsiyum karbonat çökelişi rezervuar koşullarında meydana gelebilmekte ve problem oluşturabilmektedir (Salman ve diğ, 1999).

Doğu Hitchcock (Galveston, Teksas) doğal gaz sahası 1958'den bu yana üretim yapmaktadır. Rezervuar basıncı 5750 psi (39.6 MPa) olan bu sahada birincil üretimin sonlarına doğru basınç düşümünün olmasının yanı sıra su üretiminin de artması ile çözünmüş karbondioksit gazının açığa çıkması sonucu kuyularda ve formasyonda kalsit çökelişi rapor edilmiştir. Üretim sırasında problem oluşturan birikintiyi

temizlemek için %15 HCl ve asit korozyon inhibitörü eklenerek hazırlanan akışkan kullanılmıştır. Hazırlanan karışımının maliyeti 3.8 \$/m³ 'dür (Rogers ve diğ, 1990).

2.2 CaCO₃ Çökelimi ile İlgili Yapılan Çalışmalar

Mineral çökmesi ile ilgili termodinamik çalışmalar konvektif taşıma sırasında mineral çözünmesi ve çökmesi için jeokimyasal akış modelleri geliştirilmiştir (Moghadasi ve Jamialahmadi, 2004). Bu modeller, termodinamik denge ve ihmal edilebilir dağılım (dispersion) varsayımlarına dayanmaktadır. Aynı zamanda akış sırasında katı göçünün olmadığını varsaymaktadır. Deneysel çalışmalarda ise akış sırasında çökelen minerallerin hareketi de gözlenmektedir. Gözenek tıkanmaları ile birlikte geçirgenlik azalımı deneysel çalışmalarla karakterize edilebilmektedir (Todd ve Yuan, 1992).

Sınırlı sayıda çalışmada kuyu, kuyu içi, gözenekli ortam ve boru hatları çevresinde meydana gelen çökeltim deneysel model ile ele alınmıştır (Larson ve diğ, 1942). Yapılan deneysel çalışmalar genellikle karot, kum paketi veya cam bilye paketindeki gözenekli ortamda akış sırasında oluşan mineral çökeltimi ele almaktadır. Örneğin, cam bilyeden oluşan gözenekli yapı ve alüminyum oksit karotlarda, baryum, kalsiyum ve stronsiyum sülfat çökeltileri üreten Kuzey Denizi, Orta Doğu ve El-Margon petrol sahasından uyumsuz sular test edilmiştir. (Landolt-Bornstien, 1985, Cusack ve diğ, 1987). Bu çalışmanın sonucunda, 15 ile 20 µm kristallerin köprüleme mekanizmalarıyla cam bilye paketinin ve alümina alüminyum oksit karotların içindeki gözenekleri tıkadığını bildirilmiştir.

Diğer bir çalışmada ise, çimentolu cam bilyeli paketten oluşan gözenekli ortamdaki enjeksiyon testleri sonucunda ortalama 33 µm olan aralıkların, 2 ile 10 µm kalsiyum karbonat kristalleri ile tıkanmış ve geçirgenliğin %95.5 oranında azaldığı gözlenmiştir (Cowan ve Weintritt, 1976). Satman ve Toygar (2001), Bentheim ve Berea kumtaşı karotlarına farklı sıcaklıklarda CaCO₃ çözeltisinin enjeksiyonu sonucunda karotlarda kalsit çökeltimi ve tıkanmaya bağlı geçirgenlik değişimlerini belirlemişlerdir. Ek olarak deneysel sonuçlar ile analitik modelden elde edilen sonuçlar doğrulanmıştır.

Çatlaklar, rezervuarların akış ve taşıma özelliklerini belirlemede kritik role sahiptir (Ebigbo ve diğ, 2016). Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde, basınç, sıcaklık, CO₂'nin kısmi basıncı, akış hızı, çatlak pürüzlülüğü, aralığı ve birlikte çökelen iyonlar

gibi kalsit çökelmesini kontrol eden hem kimyasal hem de fiziksel parametrelerin tanımlanması, kavramsal modellerin oluşturulmasında önemli kısıtlamalardır (Mucci ve Morse, 1983; Andritsos ve diğ., 1997).

Çatlak içi çökeltme kinetiği, sadece çökeltim oluşması için gereken zaman ve çözelti hacmi tarafından değil aynı zamanda çatlak içi akış modeli tarafından kontrol edilmektedir (Morse ve Machenzie, 1993). Bununla birlikte, çatlaklardaki özellikle çökeltme kinetiği açısından CaCO_3 çökeltimini açıklamak için çok az girişimde bulunulmuştur (Morse ve Mackenzie, 1990; Morse ve Machenzie, 1993). Çatlak aralığı ve iletkenliği arasındaki ilişki, çözünme/çökeltim reaksiyonlarında paralel plaka ile modellenmiştir (Nimblett ve Ruppel, 2003).

Kuvarsın sıcaklık-çözünürlük ilişkisi hesaba katılarak, kuvars içerisindeki damar şeklinde olan aralıkları doldurmak için yukarı yönlü akış ile gerekli çözelti hacmi sıcaklığa bağlı hesaplanmıştır (Fyfe ve diğ., 1978; Fournier ve Potter 1982).

Başka bir çalışmada da sıvı akışını ve kütle transferini hesaplayan matematiksel değişkenleri türetmek için çatlaklar paralel plaka sistemleri olarak idealize edilmektedir (Dindoruk ve Firoozabadi 1994, Bauget ve Fourar 2008). Sarkar ve diğ., (2004), paralel plaka şeklindeki çatlak duvarlarını rijit ve geçirimsiz kabul ederek eşdeğer hidrolik iletkenliğini hesaplamışlardır. Noh 2003, geçirgen ortamda bulunan çatlakta hidrodinamik ve sıvı-mineral reaksiyonlarını simüle etmek için matematiksel bir model geliştirmiştir. Bu modelde pürüzsüz veya düşük pürüzlü paralel plakalar kullanılmıştır.

Jones ve Detwiler (2016) çökeltme olayını, iki saydam borosilikat camın bakışan yüzeylerini pürüzsüz veya az pürüzlü ve değişken aralıklı biçimde oluşturdukları 15×15 cm boyutlu çatlaklarda incelemişlerdir. Mineral heterojenliği oluşturmak için bu çatlakların yüzeyini yer yer CaCO_3 bölgeleriyle tohumlamışlardır. Reaktif akış deneyi sırasında, durağan akış sağlayan düşük debili (şırınga) pompaları ile çatlığa $0.5 \text{ cm}^3/\text{dk}$ debide kalsiyum klorür-sodyum bikarbonat ($\text{CaCl}_2\text{--NaHCO}_3$) çözeltisi enjekte etmişlerdir. Bu çalışmanın sonucunda çatlak boyunca farklı aralıkların olması durumunda çökeltim oranını lokal çatlak aralığının kontrol ettiği belirlenmiştir. Ayrıca bu çalışmadan elde edilen sonuçlar göstermiştir ki, aralıkların karakteristik uzunlukları çatlaktan çok daha küçük olması durumunda reaktif taşıma modeli için 1-B modeli kullanılmaktadır.

Çatlaklar, pürüzlü yüzeylere ve değişken aralıklara sahip olma eğilimindedir (Durham ve Bonner 1994; Dejam ve diğ., 2018b). Ancak önceki çalışmalarda pürüzsüz veya az pürüzlü çatlak yüzeyleri kullanılmıştır. Pürüzlü yüzeyde, pürüzsüz olan kısımlar akışkanın kayma dağılımını etkilemektedir. Dejam ve diğ. (2018a), matematiksel bir modelle çan, üçgen, dikdörtgen ve yamuk şeklindeki farklı geometrilerdeki pürüzlü yüzeyde kayma dağılımı katsayısını belirlemişlerdir. Çalışma, pürüzlülüğü oluşturan geometrilerin üç farklı görelî pürüzlülük için, boyutsuz ortalama kayma dağılımı üzerindeki etkilerini vermektedir. Bu çalışmaya göre, görelî pürüzlülük ($0 < (\epsilon / D_h) < 0.15$) aralığında ise ortalama kayma dağılımı, pürüzlülük çan şeklinde olduğunda maksimum katsayıyı verir. Bu nedenle, bu tez çalışmasında çan şeklindeki geometriye en yakın pürüzlülüğü sağlayan yarım küre cam bilyeler kullanılmıştır. Akış deneylerinde yüksek pürüzlülüğün çökeltme miktarına ve geçirgenlik değişimine etkileri belirlenmiştir. Enjeksiyon sırasında matris ile çatlak yüzeyi arasında taşınım olabileceği ve kapiler sürekliliğe yol açabileceği genel olarak kabul edilmektedir (Dejam ve Hassanzadeh, 2011). Dolayısıyla, böyle bir taşınımın etkisini gidermek için buradaki tez çalışmasında matris ile çatlak arasında sıvı akışı ve geçişi engellenmiştir.

Casanova ve Higuaita (2011) karbonat çökeliğini sağlamak için yüksek basınçlı jet homojenleştirici ile çözeltileri karıştırma yöntemi kullanmışlar, boruların birinden sodyum karbonat, diğerinden ise kalsiyum klorür çözeltisi göndermişlerdir. pH kontrolü için sodyum karbonat çözeltisine sodyum kazeinat (veya kazein) ve asetik asit çözeltisi ilave etmişlerdir. Donanım istenen sıcaklığa ulaşana kadar termostatik bir banyoya daldırılmış, reaktanların akış sırasındaki reaksiyonundan elde edilen ürün cam bir şişeye toplanmıştır. Bu yöntemde kalsiyum karbonat nanopartiküllerinin (1 ile 100 nanometre (nm) arası boyutlu taneciklerinin) aglomeratlarının (yığılımlarının) karıştırılması ve parçalanması tekniği uygulanmıştır.

Yeboah ve diğ., (1993b) geliştirdikleri modelde sadece CaCO_3 değil aynı zamanda sülfat minerallerinin çökeltme eğilimlerini de tahmin edebildiklerini göstermişlerdir. Çalışmada kullanılan OSPMod modelinde kinetik, termodinamik ve hidrodinamik faktörlerin birlikte kullanıldığı belirtilse de detaylı bilgi mevcut değildir. Bu model ile kuyu dibinden yüzeye kadar birikinti profili tahmin edilmektedir.

Eseosa ve Atubokiki (2011) petrol rezervuarı tuzlu üretim suyundan kalsiyum karbonatın birikim eğilimini tahmin edebildiklerini göstermişlerdir. Bu yazılım programı doymamış veya aşırı doymuş kalsiyum karbonatlı sulu çözeltinin doymuşluk

endeksi ve pH değerini temel alan Stiff-Davis tahmin modeline dayanmaktadır. Program kalsiyum karbonatın çökelim eğilimini bir dereceye kadar tahmin edebilmiş, araştırma ortamı koşulları altında kalsiyum karbonat birikimini önleyici bir önlem geliştirmeye yardımcı olabilmektedir.

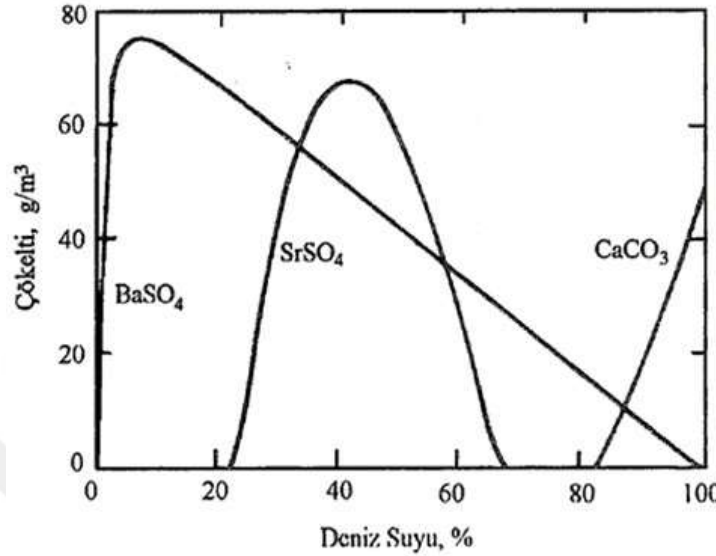
Zhang ve Rod (2001) kalsiyum karbonat çökelim tahmini için dinamik tüp donanımı kullanarak deneysel ve termodinamik model geliştirmişler, akış karakteristikleri ve deneysel veriler ile çökelim hızını zamanın fonksiyonu olarak belirlemişlerdir. Bu modelin bir sınırlaması, birikim yüzeyi olarak uzun bir kılcal tüpün yerleştirilmiş olması ve birikim katmanının homojenliğinin etkisinin dikkate alınmamasıdır.

Kalsiyum karbonatın çökelim reaksiyonunun başlaması için gerekli olan indüksiyon süresini belirlemek için yapılmış çalışmalar da bulunmaktadır. Stamatakis ve diğ, (2005) kuyu civarında gözenekli ortamdaki akış koşullarında radyoaktif izleme tekniği kullanarak 25° - 100°C sıcaklık aralığında kalsiyum karbonat çökeliminin indüksiyon süresini belirlemişlerdir. Klasik ekirdeklenme teorisine göre, çekirdeklenme yeni bir yapının veya termodinamik fazın kendiliğinden oluşumundaki ilk adım olarak kabul edilir ve çekirdeklenme süresi yeni fazın ne kadar sürede oluşacağını belirler.

Wang ve diğ. (2013) tarafından iki reaktan için reaktör kullanılarak, kalsiyum klorür ve sodyum karbonat tuzları ile reaktörün merkezinde kalsiyum karbonat kristalleri oluşturulmuştur. Reaktör, gözenek boyutu 1 mm ve genişliği 2 cm olan polimerik membranlar ile üç bölmeden oluşmaktadır. Su banyosuna yerleştirilen reaktör istenilen sıcaklığa ulaştığı zaman, bölmeler kaldırılarak sıvı fazdaki difüzyona izin verilmektedir. Bu teknik sayesinde kalsit, vaterit ve aragonit kristallerinin çökelimi meydana gelmektedir (Declet ve diğ., 2016).

Haaberg ve diğ. (1992) su, petrol ve gaz akışkanlarının bulunduğu ortamda BaSO₄, SrSO₄ ve CaCO₃ minerallerinin çökelimini ve miktarını tahmin edebilen bir model geliştirmişlerdir. Bu modelde formasyon (rezervuar) suyu ile deniz suyu karıştırılarak deniz suyu derişiminin iki katına kadar ve sulu çözeltilerde 20°C ile 150°C sıcaklık ve 40 MPa'ya kadar basınçlarda çökelim tahmini yapılmaktadır. Rezervuar koşullarında akışkanın basınç ve sıcaklık dağılımı ECLIPSE programı ile hesaplanmaktadır. Modelden elde edilen BaSO₄, SrSO₄ ve CaCO₃ minerallerinin deniz suyu oranlarına karşı çökelme miktarları 30 MPa (300 bar) basınç ve 70 °C sıcaklık için Şekil 2.1'de

verilmektedir. Çalışmada kullanılan deniz ve formasyon suyu bileşimleri Çizelge 2.2’de verilmektedir.



Şekil 2.1: Rezervuar basıncı (30 MPa) ve sıcaklığı (70 °C) koşullarında deniz ve formasyon suyu karışımlarından BaSO₄, SrSO₄ ve CaCO₃ mineralleri çökeltme miktarlarının karşılaştırılması (Haaberg ve diğ, 1992).

Çizelge 2.2: Deniz suyu ve formasyon suyu bileşimleri (p=1.013 bar, T=20°C) (Haaberg ve diğ, 1992).

İyon	Deniz Suyu mg/l	Formasyon Suyu, mg/l
Na	12.465	14859
K	-	-
Mg	1130	335
Ca	450	1275
Sr	9	335
Ba	-	50
Cl	20950	2600
SO ₄	3077	-
HCO ₃	170	415
pH	8.13	6.20

Hasson ve Cornel (2007) sürekli karıştırma tankında sodyum heksametafosfat (SHMP) varlığında sürekli karıştırma tankında CaCO₃ çökelmesinin kinetiğini incelemiştir. Bu çalışmaya göre, kalsiyum karbonat çökelişi üzerine SHMP emilim oranının, karıştırma tankında SHMP kalma süresinin karekökü ile ters orantılı olduğu sonucuna varılmıştır.

CaCO_3 çökmesinin tahminine yarayan modeller zamanla jeotermal sahalar için de geliştirilmiştir. Satman ve Alkan (1990) çalışmalarında termodinamik dengeyi göz önüne alarak kuyu içinde herhangi bir noktadaki çökelim tahmininde kullanılabilen bir model ortaya koymuşlardır. Bu modelde kullanılan parametreler basınç, sıcaklık, başlangıçtaki çözünmüş karbondioksit derişimi ve suyun tuzluluğu olup, dengedeki suyun kalsiyum iyonu derişimi sistem iki faza geçmeden önce hesaplanmaktadır. Sistem iki faza geçtikten sonra termodinamik dengenin bozulması sonucu oluşan kalsiyum iyonu derişimi tekrar hesaplanmakta ve iki değer karşılaştırılmaktadır.

Akışkan reolojisinin çatlaklı ve gözenekli ortamdaki akış davranışına olan değıştirici etkileri teorik ve deneysel çalışmalar ile kapsamlı bir şekilde çözümlenmiş, Newton türü olmayan akışkanlar için de modeller geliştirmiştir. Dolayısıyla, bu tez çalışmasında kullanılan sentetik CaCO_3 çözeltisinin reolojik özellikleri Fann (model 35) reometre ile yapılan ölçümler ile belirlenmiş, çözeltinin Newton türü akışkan davranışı gösterdiği anlaşılmıştır.

Çizelge 2.3.Literatürde bulunan bazı çalışmalar.

Akış Ortamı	Çözelti	Debi (cm^3/dk)	Yazarlar
Borosilikat cam yüzey (çatlak)	$\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$	0.5	Jones ve Detwiler (2016)
Kanal (çatlak)	$\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{CaCl}_2$	1.8 – 4.2	Lee ve diğ.(1995)
Reaktör hücresi	$\text{CaCl}_2 - \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl} - \text{NaCO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaOH}$	0.8-1.6-3.2-4.8-5.6	Liang ve diğ. (2021)
Tüp boru	Aşırı doymuş CaCO_3	2 – 19	Zhang ve Farquhar (2001)
Tüp boru	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{CO}_3$	25 -100	Moghadas (2003a)
Tüp boru	Karbonatlı ve sülfatlı %50-50	10 – 12	Dyer ve Graham (2002)
Gözenekli paket (kum)	$\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3$ % 50-50	30	Noiriel ve diğ. (2012)
Karot	Formasyon Suyu	2	Read (1982)
Gözenekli paket (kum ve cam)	-	12.5 - 200	Moghadasia ve diğ. (2004)

Akış davranışını ve çökelim miktarını etkileyen diğeri bir parametre ise çatlak içi akış hızıdır. Çizelge 2.3'te kısaca özetlendiği gibi, literatürdeki çalışmalarda çökelleme reaksiyonları genellikle düşük akış hızlarında incelenmektedir. Bu tez çalışmasında,

enjeksiyon deneyleri sonucu çatlaklarda çökelme miktarı ve geçirgenlik değişimi hesaplanırken, önceki çalışmalardan farklı olarak, laminar ve türbülanslı akış koşulları karşılaştırılmıştır.

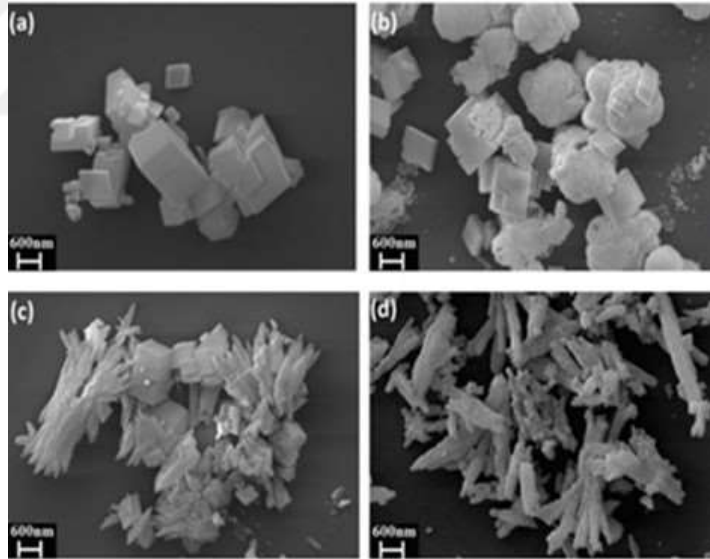
2.3 Kalsiyum Karbonat

Kalsiyum karbonat kristal büyümesi birçok endüstriyel işlemde büyük önem taşır. Bu mineralin polimorflara sahip olması ve aşırı doymuş çözeltilerde birden fazla kristal fazı oluşturabilmesinden dolayı önemi artmaktadır. Bir molekülün birden daha fazla farklı kristal yapısının bir arada olması polimorfizmdir. Polimorfların kristal birikimi, molar hacmi, kırılma indeksi, yoğunluğu, iletkenlik gibi fiziksel özellikleri ve sertlik, gerilme kuvveti gibi mekanik özellikleri birbirinden farklıdır (Okumuş, 2012). Uzaysal diziliş farklılıklarından dolayı nükleer magnetik rezonans ve Raman ölçümleri gibi farklı spektroskopik özellikleri de aynı değildir. Kalsiyum karbonat kalsit, aragonit ve vaterit olmak üzere farklı karakteristik özelliklere sahip üç susuz polimorfa sahiptir (Doğan, 2018). Bu üç formdan birisi ortamdaki sıcaklık, safsızlık ve basınç gibi parametrelere bağlı olarak oluşur. Kalsiyum karbonat kristalleri genellikle polimorf karışımı ya da bir polimorfun yoğun olduğu karışım şeklinde görülmektedir.

Oda koşullarında (20-30°C) ve atmosferik basınçta oluşan ve termodinamik açıdan en kararlı kristal yapısı kalsittir. Kalsit eşkenar paralel yüzlü kristal yapı sistemine göre şekillenebilir. Koordinasyon sayısı 6 olan kalsit kristalinin eksen uzunlukları ve ara yüzey açıları birbirine eşittir. Renksiz veya beyaz kalsit daha yaygın olmasına rağmen bakır, demir ve kobalt gibi diğer elementler ile karışmasından dolayı farklı renklerde de kalsit minerali gözlemlenebilir. Jeotermal sahalarda genelde beyaz renkte çöker.

Aragonit ortorombik kristal sistemi yapısında oluşan daha az duraylı bir kalsiyum karbonat minerali formudur. Diğer bir kristal form olan vaterit ise yarıduraylıdır ve kalsit ve aragonite göre daha az görülmektedir. Vaterit ve aragonit termodinamik olarak kararsızdır ve kolaylıkla kalsit haline dönüşebilirler (Xie ve diğ, 2005; Ouhenia ve diğ, 2008; Wang ve diğ, 2009; Hariharan ve diğ, 2014). Sıcak ve nemli ortam form dönüşümünde oldukça etkilidir. Aragonit 300-400°C sıcaklıkta, vaterit ise 457°C sıcaklıkta kalsite dönüşmeye başlar; ancak, polimorfların su ile temas etmesi ile birlikte dönüşüm oda sıcaklığında dahi gerçekleşebilir. Vaterit, 80 saat içinde çözücü aracılı bir işlemle kolayca ve geri döndürülemez bir şekilde termodinamik olarak stabil kalsit formlarına dönüşebilir (Chong ve diğ, 2015).

Kalsit ve aragonit gibi mineral formların başlangıçta oluşturdıkları bileşimi hem termodinamik hem de kinetik reaksiyonlar tarafından belirlenir. Literatürde CaCO_3 kristalizasyonuna, katkı maddesinin (Zhu ve diğ, 2009; Wie ve diğ, 2003), aşırı doygunluğun (Kawano ve diğ, 2002), pH'ın (Han ve diğ, 2006) ve sıcaklığın (Gopi ve diğ, 2013) etkisinin incelendiği çalışmalar bulunmaktadır. Deneysel olarak polimorfların oluşumuna sıcaklığın etkisini incelemek için yapılan bir çalışmada 0.5 M CaCl_2 ve 0.5 M Na_2CO_3 mineralleri kullanılmakta ve çözelti istenilen sıcaklığa (20, 40, 60 ve 80 °C) ulaşınca kadar, 500 rpm'de bir saat karıştırılarak, ayrı ayrı ısıtılmaktadır. Daha sonra oluşan çökelti süzülerek, vakumlu fırında 40 °C' de 24 saat kurutulmaktadır. Farklı sıcaklıklarda üretilen CaCO_3 'ün elektron mikrografları Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Bu dört örneğin morfolojik yapıları sırasıyla 20, 40, 60 ve 80 °C sıcaklıkta (a) kalsit, (b) kalsit ve vaterit, (c) kalsit ve aragonit ve (d) aragonittir (Chong ve diğ., 2015). Sonuçlar incelendiği zaman, CaCO_3 'ün kristal yapısının proses sentezi sırasında sıcaklıktan etkilendiğini göstermektedir.



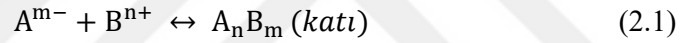
Şekil 2.2 : Farklı sıcaklıklarda reaksiyona giren CaCO_3 'ün SEM sonuçları: (a) 20 °C, (b) 40 °C, (c) 60 °C, (d) 80 °C (Chong ve diğ., 2015).

2.4 Çökelme Prosesinin Temeli

Formasyon sularının kimyasal karakteristik özelliği, sahadan sahaya büyük ölçüde değişebilir. Rezervuar suyunun iyonik bileşimine bağlı olarak çökelen minerallerden kalsiyum karbonat [CaCO_3], magnezyum karbonat [$\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$], baryum sülfat [BaSO_4], stronsiyum sülfat [SrSO_4], kalsiyum orto-silikat [CaSO_4], silikat [SiO_2] ve

çeşitli demir bileşikleri en yaygın olanlardır (Jones, 1988). Rezervuarda çökelmenin oluşabilmesi için “kimyasal uyumsuz suların karışımı” ve “oto-çökme” olarak tanımlanan iki temel senaryo vardır (Farooqui ve diğ, 2016). Örneğin sülfat (SO_4^{2-}) iyonu ile zengin deniz suyunun baryum (Ba^{2+}) iyonu ile zengin formasyon suyu ile karışması sonucu BaSO_4 minerali çökeler. Diğer taraftan oto-çökme senaryosunda tek bir tuzlu suyun mineral çökmesi ve birikimi sıcaklık, basınç, pH, akış debisi, CO_2 , H_2S gibi bazı gazların çözeltiden ayrılması, doymuşluk düzeyi, temas edilen yüzey alanı özelliklerinin değişmesi gibi nedenlerden dolayı gerçekleşebilmektedir.

Çökeltilerin oluşumu, kristallerin oluşmasının başlangıç süreci olan mikrondan daha küçük formda bulunan çekirdeklerin atomlarının birbirini çekmesi ile başlamaktadır (Atkinson ve diğ, 1991; Cowan ve Weintritt, 1976). Heterojen çekirdekleşme adı verilen bu işlem, süspansiyon halde mineral parçacıkların olduğu akışkanları içeren yeraltı formasyonlarında yaygın olarak görülür (Moghadasi ve diğ, 2004). Kristalleşmenin olması için gerekli reaksiyon denklem 2.1’de verilmektedir.



Burada A anyonu (mg/l), ve B katyonu (mg/l), m ve n ise iyon yüklerini temsil etmektedir. Kristalleşme reaksiyonun gerçekleşebilmesi için akışkanın aşırı doymuş olması en önemli parametrelerden biridir. Aşırı doymuşluğun sayısal olarak ifadesi olan doymuşluk oranı (SR) denklem 2.2’de verilmektedir.

$$\text{SR} = \left[\frac{(\text{A}^{m-})^n (\text{B}^{n+})^m}{K_c} \right]^{\frac{1}{n+m}} = \left[\frac{\text{Çözünürlük Denge Bağlantısı}}{K_c} \right]^{\frac{1}{n+m}} \quad (2.2)$$

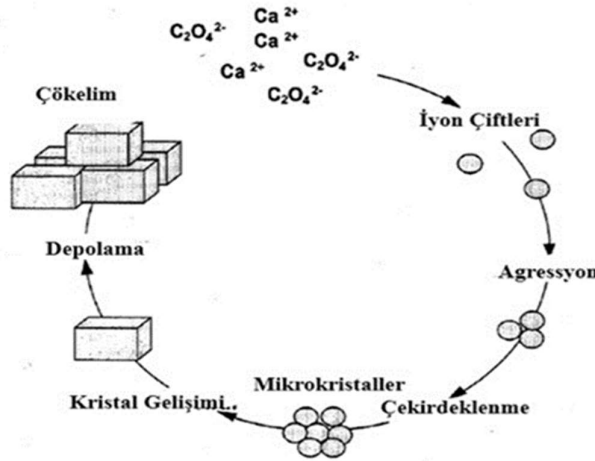
K_c çözünürlük çarpımını ifade eder (Larson ve diğ, 1942). Çökelmenin oluşabilmesi için aşırı doymuşluk oranı akış koşullarında >1 olmalıdır. Fakat mineral çökmesinin oluşabilmesi için aşırı doymuşluk koşuluna ek olarak rezervuara basılan suyun akışı sırasında sıcaklık, pH, diğer çözünen malzemeler, pürüzlülük ve debi gibi çeşitli faktörler de etkindir.

Petrol, doğal gaz ve jeotermal sahalarda çatlaklı ve karbonatlı rezervuarlar büyük bir orana sahiptirler. Çatlağın matrikse göre yüksek geçirgenliğe sahip olmasından dolayı gaz veya su çatlak içinde bulunan petrolü kısa sürede üretim kuyusuna öteler ve çatlak içinde bulunan akışkan üretilir. Çatlaktan geçen su, mineral çökelmelerine, çatlakta tıkanmalara ve geçirgenliğin düşmesine neden olmaktadır. Oluşan çökelmeler

(birikintiler) ile birlikte rezervuarın gözenekliliği ve geçirgenliği azalmakta ve akış debisi, basınç davranışları olumsuz yönde etkilenmektedir.

2.5 Çökelim Oluşumunun Kimyasal Arka Planı

Çözelti içerisinde iyon çiftleri oluşturmak için katyonik (Ca^{2+}) ve anyonik (CO_3^{2-}) türler etkileşime girmektedir. Kristalleşme için iyonik çiftler, çekirdeklenme halinde büyüyen mikro agregalar oluştururlar. Bu agregalar bir araya geldiği zaman daha büyük mikro kristallere dönüşür ardından çözeltiden daha fazla çökelmeyi oluşturacak iyonunun adsorpsiyonu ile büyümeye devam eden yapışkan makro kristallere dönüşür ve böylece yüzey üzerinde birikinti halinde film meydana gelmektedir (Duggirala, 2007). Çökelim mekanizması, Şekil 2.3'de gösterildiği gibi bir dizi adımda meydana gelmekte ve çözeltide bulunan iyonların kristalleşmesi sonucu oluşmaktadır.



Şekil 2.3: Çökelim süreci (Duggirala, 2007).

Sıcaklık, basınç, çözünen tuzun kimyasal potansiyeli gibi sistemin entropisini belirleyen etkenlerin değerlerinin değişmesi kristalizasyon kinetiğinin değişmesine neden olabilir.

2.5.1 Çekirdeklenme

Endüstriyel kristalleştirme, termodinamik olarak yarı kararlı bir çözeltiden bir partikül kristal fazın oluşumunu içerir (Mullin, 2001). Çözelti içerisinde sıvı veya buhar askıda bulunan partiküllerin, çekirdeklenme gözlenmesi beklenen yüzey ile temas etmesi sonucu çekirdeklenme oluşmaktadır. Bu süreç, kendiliğinden meydana gelebilen veya

çözelti içerisindeki çalkalanma, mekanik etki, basınç, sıcaklık ve sürtünme gibi dış faktörlerin etkisi ile gelişmektedir (Charpentier ve diğ, 2014).

Çözeltideki kimyasal bileşenlerin reaktivitesi kimyasal potansiyel ile ölçülür. Kimyasal potansiyel, sistemdeki reaktanların mol veya molekül sayısı değiştiği zaman, sabit sıcaklık ve basınçta Gibbs serbest enerjisinin nasıl değiştiğine bağlıdır. Sistem, kimyasal potansiyelini düşürerek serbest Gibbs enerjisini en aza indirme eğilimindedir (Nergaard ve Grimholt, 2010). Çözeltinin daha düşük bir enerji durumuna ulaşmasını sağlamak için kristalleşme gerçekleşmektedir. Aşırı doyumluk olduğu zaman kristal çekirdeklenmelerin başlaması ile çekirdeklenme oluşur.

Birincil ve ikincil çekirdeklenme olmak üzere iki tür çekirdeklenme bulunmaktadır. Çözünen maddenin aşırı doyumluk oluşturmaları ile kimyasal potansiyelin yüksek olmasından dolayı kararlı çekirdeğin oluşması birincil çekirdeklenmedir. Birincil çekirdeklenme, kendiliğinden meydana gelebilir veya solüsyondaki yabancı partiküllerin varlığıyla gerçekleşebilir. Bu tür çekirdeklenme yabancı parçacık varlığına bağlı olarak homojen ve heterojen olmaktadır. Homojen çekirdeklenme, ortamın aşırı ısınması veya aşırı soğutulması ile herhangi bir yabancı maddenin yokluğunda çekirdeklerin oluşmasıdır (Kügler ve diğ, 2016). Sistemin saflığının tasarlanmasının zor olması nedeniyle sürecin kinetiğini incelemek zorlaşabilmekte ve çekirdeklenme süreci hızlanabilmektedir (Söhnel ve Mullin, 1978; Kashchiev, 2000).

Heterojen çekirdeklenme yüzeyde bulunan pürüzlü noktalar gibi önceden var olan yüzey deformasyonlarında görülmektedir (Crabtree ve diğ, 1999). Heterojen çekirdeklenme, homojen çekirdeklenmeye göre daha hızlı ve daha sık meydana gelir. Yabancı bir madde üzerinde veya yüzeyde şapka şeklinde çekirdeğin oluşması ile küresel bir yapıda oluşur (Ruckenstein ve diğ, 2015).

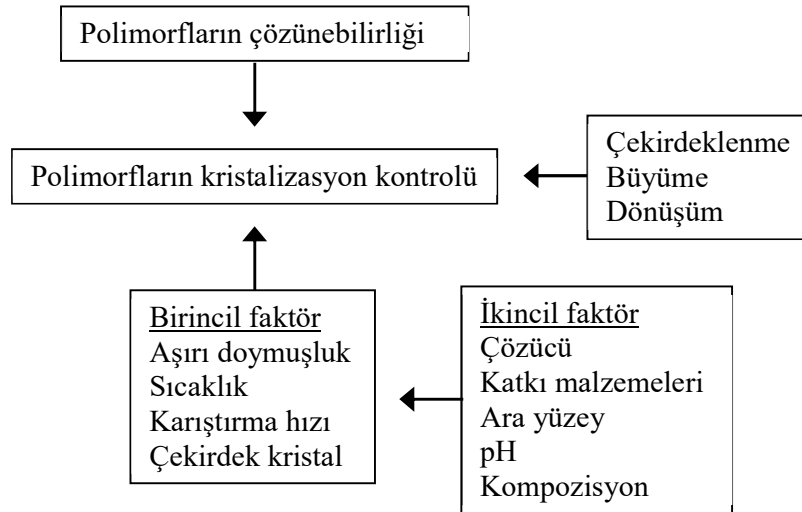
İkincil çekirdeklenme ise daha önceden oluşmuş ve büyümüş kristallerin neden olduğu yeni çekirdeklerin oluşumu olarak tanımlanmaktadır. Kalsiyum karbonat oluşumu yıllar içerisinde incelenmiştir (Plummer ve Busenberg, 1982). Çekirdeklenme sürecinin heterojen veya homojen ve kristal büyüme mekanizmalarını içeren çok adımlı süreçten kaynaklandığı kabul edilmektedir (Morse ve diğ, 2007). Deneysel çalışmalar sonucu henüz çekirdeklenme için geliştirilmiş bir model bulunmadığından dolayı bir çok veriyi tanımlamak için ampirik model kullanılmaktadır.

2.5.2 Kristal büyüme

Kristal atom, molekül veya iyonların üç boyut boyunca tekrarlayan bir model olarak sıralı düzenlenmiş katı malzemedir (Mullin, 2001). Kristal büyümesi, kristalleşme sürecinin önemli bir aşamasıdır, bir kristalin karakteristik düzenlemesine yeni atomların, iyonların veya polimerlerin eklenmesinden oluşur. Kritik boyuttan daha büyük olan parçacıklar ile kararlı bir çekirdek oluştuğunda, kristal boyutuna doğru büyümeye başlarlar. Kristal büyümesi, kristalin yüzey alanı ve serbest enerjisi ile bağlantılıdır ve büyümeyi tanımlamak için çok sayıda teori öne sürülmüştür. Fakat yapılan çalışmalarda yüzey enerjisi teorisi, adsorpsiyon tabakası teorisi ve difüzyon teorisi olmak üzere üç temel mekanizma ele alınmaktadır (Mullin, 2001).

2.6 Çökelimi Etkileyen Faktörler

Çözelti içerisinde CaCO_3 'ün çökelim koşullarının oluşması termodinamik, hidrodinamik ve kinetik özelliklerin değişimine bağlıdır. pH, sıcaklık, basınç, akış hızı, aşırı doymuşluk derecesi ve çözeltideki diğer tuzların veya girişim iyonlarının varlığı birikim oluşumunu etkilemektedir (Antony ve diğ., 2011). Polimorfların kristalleşmesinde etkin olan faktörler Şekil 2.4'de verilmektedir.



Şekil 2.4: Polimorfların kristelleşmesini etkileyen faktörler (Kitamura, 2002).

2.6.1 Sıcaklığın etkisi

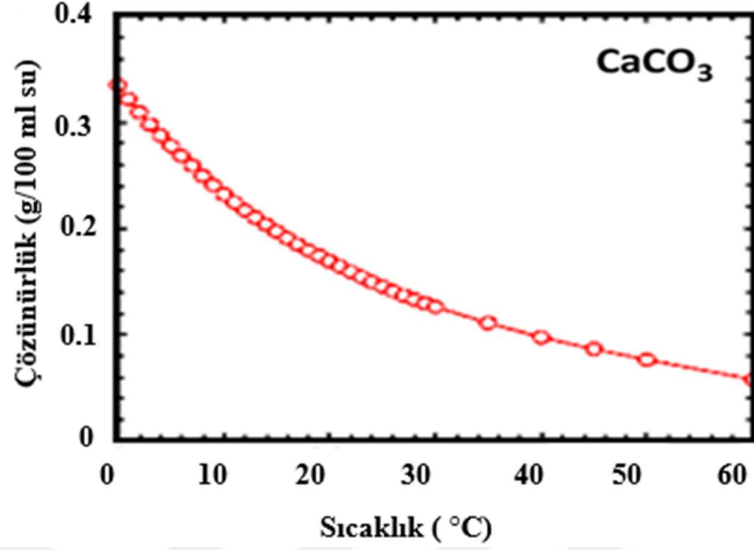
Sıcaklık değişimi çökelim reaksiyonlarını iki temel yoldan etkilemektedir. Bunlar:

1) Kimyasal reaksiyon hızının belirlenmesi ve aktivasyon enerjisinin hesaplanmasıdır. İlk olarak, çökelimi oluşturan reaksiyonun hızı sıcaklık değişimine bağlıdır. 1884 yılında Hollandalı kimyacı Jacobus Henricus van't Hoff 'un çalışmalarına dayanılarak 1889'da Svante Arrhenius tarafından reaksiyon hızını ve sıcaklık ilişkisi belirleyen denklem geliştirilmiştir. Bu denklem kristal boşlukların popülasyonunu ve diğer birçok ısı olarak indüklenen proses/reaksiyonları modellemek için kullanılabilleren en iyi deneysel ilişki olarak kabul edilmektedir (Morse ve diğ, 2007).

2) Mineral çözünürlüğü ve çözünmüş türlerin denge dağılımlarıdır (iyon aktivite ürünü). İkinci olarak, sıcaklık inorganik tuzların çözündüğü sulu çözeltilerde önemli rol oynar ve bu çözeltilerde meydana gelen sıcaklık değişimi çökelme derecesini ve aşırı doygunluğu etkileyen kristalleşme parametrelerinden biridir (Kan ve Tomson, 2012; Antony ve diğ, 2011). Troup ve arkadaşlarına göre, tuzların çözünürlüğü, sıcaklık ve basıncın bir fonksiyonudur, bu da, sıcaklıktaki değişikliğin bir sonucu olarak artan sıcaklıkla çözülebilirliğin arttığı anlamına gelir. Bununla birlikte, sülfat minerallerinin aksine CaCO_3 'ın suda çözünürlüğü sıcaklık arttıkça azalmaktadır (Tomson ve diğ, 1978).

Dyer ve Graham (2002), tarafından yapılan bir çalışmada, petrol sahalarında baryum sülfat ve kalsiyum karbonat birikinti oluşumu sırasında basınç ve sıcaklığın etkisi incelenmektedir. Çalışma, sıcaklık arttıkça, karbonat çökelim eğiliminin arttığını fakat sülfat çökelim eğiliminin azaldığını göstermektedir. Ayrıca sıcaklığın çökelim eğilimi üzerindeki etkisinin basınçtan daha fazla olduğu sonucuna vardılar (Dyer ve Graham, 2002).

Kalsiyum karbonatın çözünürlüğünün sıcaklık ile olan ilişkisi Şekil 2.5'de verilmektedir. Çökelim kinetiği artan sıcaklıklarla artar ve 60 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda ise daha hızlı artmaktadır (Macadam ve Parsons, 2004).



Şekil 2.5: CaCO_3 çözünürlüğünün sıcaklık ile ilişkisi (Macadam ve Parsons, 2004).

2.6.2 Doymuşluğun etkisi

Çözeltiler, sıcaklık, basınç, pH veya çözeltideki iyon derişimindeki değışikliklerin bir sonucu olarak aşırı doymuş hale gelebilirler. Çökelim oluşumunda, çözülmüş anyonun (CO_3^{2-}) ve katyonun (Ca^{2+}) derişiminin suyun normal doyma sınırını geçtiğinde oluşan aşırı doymuşluk itici bir güçtür. Çünkü sistem termodinamik açıdan kararsız hale gelir ve çökelme meydana gelebilir. Birikim eğilimi doymuluk oranı veya doymuluk indeksi ile belirlenir ve çözünen iyonları etkileyen faktör çözünürlük çarpımıdır (Tong ve diğ., 2016). Belirli bir sıcaklıkta katı bir tuzun, çözelti içinde iyonlarını vermek üzere oluşturduğu çözünme tepkimesinin denge sabitine çözünürlük çarpımı denir. Çözünürlük çarpımı denklem 2.3’de verilmektedir.

$$K_{\text{ç}} = [\text{A}^+][\text{B}^-] \quad (2.3)$$

Çözelti içerisinde $[\text{A}^+]$ ve $[\text{B}^-]$ sırasıyla katyon ve anyonun molar derişimini temsil etmektedir. Çözünürlük çarpımı sabiti, bir ortamda bulunan iyonların mol cinsinden miktarının bir ölçüsüdür (Nergaard ve Grimholt, 2010). $K_{\text{ç}}$ değeri, tuzun bir çözücü içinde çözülme eğilimini verir ve çözücüye göre değışmektedir. Bu değerin artması tuzun yüksek oranda çözünebilir olduğunu göstermektedir. Kalsiyum karbonatın sulu çözeltilerde çözünürlüğünü belirlemek için birçok deneysel çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda CaCO_3 ’ın polimorflarına ait denge sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığı belirlenmiştir (Ellis, 1959; Ellis, 1963). Plummer ve Busenberg (1982),

tarafından düşük sıcaklıklarda (<100 °C) yapılan deneylerin verileri sonucunda elde edilen çözünürlük çarpımları denklem 2.4, 2.5 ve 2.6'da verilmektedir.

$$\text{Kalsit:} \quad \log K_{\text{ç}} = -171.9065 - 0.077993 T + 2839.319 / T + 71.595 \log T \quad (2.4)$$

$$\text{Aragonit:} \quad \log K_{\text{ç}} = -171.9773 - 0.077993 T + 2903.293 / T + 71.595 \log T \quad (2.5)$$

$$\text{Vaterit:} \quad \log K_{\text{ç}} = -172.1295 - 0.077993 T + 3074.688 / T + 71.595 \log T \quad (2.6)$$

Amorsson ve diğ, (1982) tarafından geliştirilen denklemde kalsitin çözünürlük sabiti 240 °C sıcaklık değerine kadar kullanılabilir. Bu eşitlik denklem 2.7'de verilmektedir.

$$\text{Kalsit:} \quad \log K_{\text{ç}} = 10.22 - 0.0349 T - 2476 / T \quad (2.7)$$

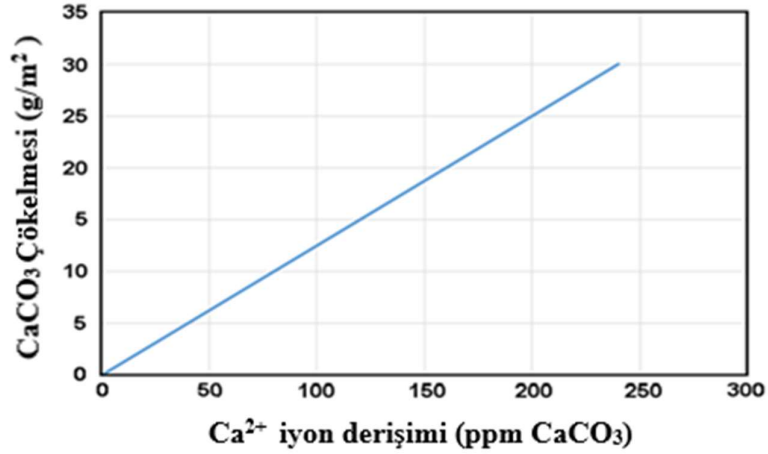
Termodinamikte kalsiyum karbonatın çökeltim oluşumunu veren doygunluk oranı denklem 2.8'de verilmektedir. Çökeltim oluşumunu belirleyen üç olasılık bulunmaktadır (Chen ve diğ., 2007).

$$SR = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] / K_{\text{ç,CaCO}_3} \quad (2.8)$$

- $SR < 1$, çözelti doygunluğun altındadır, çökeltme olmaz.
- $SR = 1$, çözelti dengededir, çökeltme oluşumu ve çözünme hızı aynı.
- $SR > 1$, çözelti aşırı doymuş durumdadır, ve çökeltim eğilimi yüksek.

Aşırı doymuşluk, kristal boyutunu, çökelti miktarını, partikül morfolojisini ve polimorfizmi etkilemektedir. Yapılan araştırmada $CaCO_3$ 'ün kristal boyutunun derişim ile azaldığını gözlemlenmiştir. Kristal boyutunda meydana gelen bu değişikliğin sebebi aşırı doymuşluktan kaynaklanan çekirdeklenme oranının fazla olmasına bağlıdır (Kitamura, 2002).

Hasson ve diğ, (1997), $CaCO_3$ birikintisinin büyüme hızının kalsiyum iyonunun derişiminin artışı ile doğrusal olarak arttığını yaptıkları deneysel çalışmada göstermişlerdir. Çözelti içerisinde 200 ppm'den daha fazla kalsiyum iyonu derişimi ($CaCO_3$ olarak) olduğunda, aşırı doymuşluk arttıkça çökeltme hızının arttığı sonucuna varılmıştır (Uğur, 1996; Hasson ve diğ, 1997). Kalsiyum iyon derişimi ve $CaCO_3$ çökeltmesi arasındaki ilişki Şekil 2.6'da verilmektedir.

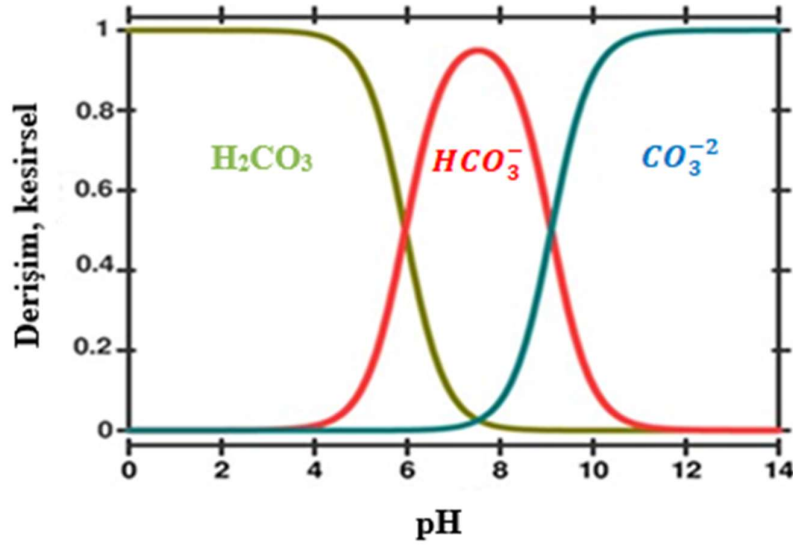


Şekil 2.6: Aşırı doymuşluğun CaCO₃ kristalinin büyümesine etkisi (Hasson ve diğ, 1997).

2.6.3 pH'ın etkisi

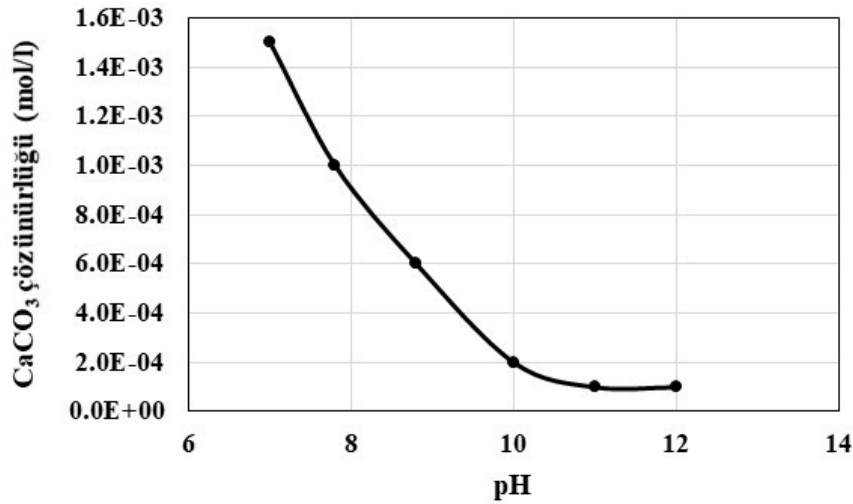
Kalsiyum karbonatın su içinde çökme koşullarını belirlemeye yarayan diğ bir parametre ise, çözeltinin pH değeridir. pH, karbonat mineralinin suda çözünmesi sonucunda ortaya çıkan (HCO₃)⁻, (CO₃)²⁻ gibi iyonların çözelti içindeki derişimlerini göstermektedir. Bir çözeltinin pH'ı arttıkça, bikarbonatın karbonata dönüşümü de artar, dolayısıyla kalsiyum karbonat oluşumu eğilimi de artar. Bu karbonat iyonlarının ve karbonik asidin (H₂CO₃) sulu çözelti içindeki derişim davranışı pH değerinin bir işlevi olarak Şekil 2.7'de grafiksel olarak verilmektedir.

Şekil 2.7'de görüldüğü gibi, pH değeri 4'ten az olduğunda bu karbonat iyonları tamamen karbonik asite dönüşmektedirler; buna karşılık pH değeri 4'ten büyük olduğunda ise çözeltide bikarbonat iyon derişimi artmaya başlamakta ve pH değeri yaklaşık 7.5 olduğunda zirveye ulaşmaktadır. Çözeltinin pH değeri 7.5 ile 11 arasında ise bikarbonat iyon derişimi giderek azalmakta ve yerini karbonat iyonuna bırakmaktadır. Çözeltinin pH değeri 11'de büyük olduğunda ise ortama tümü ile karbonat iyonları egemen olmaktadır. Çözeltinin pH artışı ile çözücü içinde bikarbonat (H₂CO₃) derişimi azalır, karbonik asit (HCO₃)⁻ derişimi pH = 8'e kadar artar ve sonra azalır, karbonat (CO₃)²⁻ derişimi pH = 7'den sonra artar. Bu grafikten de anlaşılacağı üzere, çözeltinin pH değeri arttıkça, eğer ortamda yeterince karbonat iyonu ve buna eşdeğer miktarda kalsiyum iyonu (Ca⁺²) var ise, kalsiyum karbonat çökme eğilimi artmaktadır (Uğur, 1996).



Şekil 2.7: Çözeltinin pH değerinin bir işlevi olarak ortamdaki karbonat iyonları ve karbonik asit derişimi davranışı (Uğur, 1996).

Diğer bir deyişle, çözeltinin pH değeri arttıkça sudaki kalsiyum karbonat çözünürlüğü Şekil 2.8'de görüldüğü gibi azalmaktadır.



Şekil 2.8: pH ve kalsiyum karbonat çözünürlüğü arasındaki ilişki (Hasson ve diğ, 1997).

Andritsos ve Karabelas (2003), ısı eşanjörü içerisinde bulunan plakada, pH'ın kalsiyum karbonat birikinti oluşumu üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Çalışmada, pH'ın artması kalsiyum karbonat birikiminin hızlıca 2 mgcm^{-2} 'den 12 mgcm^{-2} 'ye yükselmesine neden olmuştur.

Kraft yöntemi ile kimyasal hamur üretiminin olduğu sistemlerde buharlaştırıcılardaki ısı transfer yüzeylerinin ısıtıcılarında ve ekstraksiyon kısımlarında CaCO_3 birikimi görülebilmektedir. Bu sistemde kraft işlemi sırasında koşullardaki sıcaklık, pH ve kimyasal bileşim gibi değişiklikler olduğu zaman çökelme meydana gelebilir. Prasad bu özelliklerden pH'ın CaCO_3 çözünürlüğü üzerine etkisini, hem karbonat hem de bikarbonat zayıf asit olduğu için, çözeltide karbonat seviyesini kontrol ederek incelemiştir (Duggirala, 2007).

2.6.4 Hidrodinamik koşulların etkisi

Hidrodinamik faktörler çökeltilerin birikintilere dönüşmesinde etkilidirler. Akış hızı, Reynolds sayısı, kayma gerilimi vb. özelliklerin akış sistemindeki birikinti oluşumunu etkilediği çalışmalarda gösterilmektedir (Johnston ve diğ, 2013; Hasson ve Cornel, 2007).

Korozyon kinetiğini ve birikinti oluşumunu incelemek için döner silindir elektrot veya döner disk elektrot kullanılan en iyi yöntemler arasındadır (Liu ve diğ, 1994). Neville ve diğ, (1998), tarafından yapılan çalışmada, SS-316L kullanılan döner disk elektrot üzerinde CaCO_3 birikiminin başlaması, büyümesi ve inhibisyonundaki yüzey-çözelti etkileşimlerinin elektro kimyasal yönleri farklı dönüş hızlarında incelenmektedir. Bu çalışmada, elektro-aktif yüzey alanına azalması ile oluşan elektrokimyasal tepkinin sonucunda örnekler üzerinde birikimin azaldığını gösterilmiştir.

Döner silindir elektrodlar ile yapılan diğer bir çalışmada ise dönme hızının (akışkan hızı) atmosferik basınçta ve 60 °C sıcaklıkta kalsiyum karbonat ve kalsiyum sülfat çökelişi üzerine etkisi incelenmektedir. Çalışmanın sonucunda çözelti hidrodinamiğinin birikinti sürecinde önemli bir rolü olduğu belirtilmiştir. CaCO_3 ve CaSO_4 birikintilerinin SEM incelemesi sonucunda, iğneler, prizmatik çubuklar, eşkenar dörtgen, altıgen, dendritler ve yarım ay levhalarından oluşan çeşitli kristal şekillerin olduğu ve ikincil kristallerin birincil kristaller üzerinde rastgele ve epitaksiyel büyüdüğü gözlenmiştir. Ek olarak, CaSO_4 oluşumu durumunda çökelim, 316 paslanmaz çelik malzeme üzerinde alüminyumdan daha az oluşmaktadır. (Quddus ve Al-Hadhrami, 2007).

Zhang ve Rod (2001), kalsiyum karbonat çökelim oranının artan akış hızı ile keskin bir şekilde arttığını ancak 0.7 m/s' nin üzerinde olduğunda birikim hızının, yüksek hızlardaki kayma kuvvetlerinden dolayı, düşebildiğini gözlemlediler.

CaCO₃ çökelim mekanizması ısı transfer yüzeyinde türbülanslı akış koşullarında, Reynolds sayısının 13000-42000, ve yüzey sıcaklıklarının 67-85 °C olduğu durumda yapılan deneylerin sonuçları incelendiğinde akışkan hızındaki artışla birlikte karbonat çökelme hızı artmaktadır (Hasson ve diğ, 1968).

Chen ve diğ, (2007). çalışmalarında karbonat polimorflarının hidrodinamik şartlarda kristalleşmenin başladığı durumlarda kararsız davrandıklarını ve aragonit kristalinin çoğunlukla oluştuğunu göstermişlerdir.

2.6.5 Yüzey pürüzlülüğünün etkisi

İnorganik tuzlarının çökelim oranına etki eden parametrelerden birisi de temas yüzeyinin yapısıdır (Chen ve diğ, 2004; Nancollas ve diğ, 2004). Çekirdeklenme sırasında aktif yüzey alanlarının sayısı ve aşınma, soğurma iyonik yükler gibi metaryal yüzeyinin özellikleri birikim miktarını etkilemektedir. Bununla birlikte, bu yüzeylerin düşük bir pürüzlülük alanına sahip olması durumunda, temas noktası alanı azaldığından, birikim olasılığı muhtemelen azalabilir (Cheong ve diğ, 2008).

Keysar ve diğ, (1994), yumuşak çelikler kullanarak yüzey pürüzlülüğünün birikinti oluşumuna olan etkisini incelemişler ve metal yüzey üzerindeki birikinti miktarını yüzey pürüzlülüğünün adhezyon kuvvetlerinden dolayı güçlü bir şekilde etkilediği sonucuna varmışlardır. Ayrıca, pürüzlü bir yüzeye bağlı kireç tabakasını kırmak için gereken gerilmenin, pürüzsüz olana göre birkaç kat daha fazla olduğunu gözlemlemişlerdir.

Gunn (1980), ısıtılmış paslanmaz çelik malzeme kullanarak yüzey pürüzlülüğünün kalsiyum sülfat çekirdeklenmesi ve büyümesi üzerindeki etkisini inceledi. Çalışmada, çeliğin yüzey pürüzlülüğünün artmasının kalsiyum sülfat çekirdeklenme oranını artırdığı sonucuna varılmıştır.

Epstein (1983), tarafından yapılan çalışmada, pürüzlü yüzeydeki girinti ve çıkıntılardan, girintiler kayma gerilmesine karşı ortam sağlar, çıkıntılar da çekirdeklenme yerleri olarak işlev yapmaktadır. Gelişmiş çekirdeklenme çıkıntılarda girintilere göre daha kolay gelişmektedir.

3. KALSİYUM KARBONAT ÇÖKELİMİ TAHMİNİ VE STATİK ÇÖKTÜRME KAVANÖZ DENEYLERİ

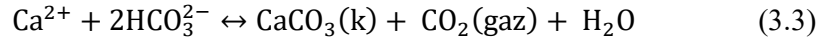
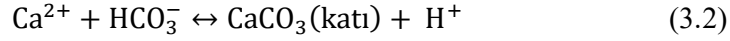
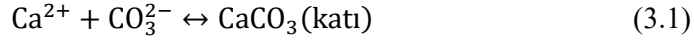
Optimum petrol ve gaz üretimini sağlamak için çökelimin oluşum koşullarının belirlenmesi gerekmektedir. Literatürde verilen şartlarda çökelme eğilimini belirleyen korelasyonlara ek olarak birikinti olması durumunda çökelen miktarı hesaplayan modeller bulunmaktadır (Haarberg ve diğ, 1992; Satman ve Alkan, 1990; Yeboah ve diğ, 1993a). Termodinamik modeller karbonat çökelim eğilimini, deneysel modeller ise çökelme oranını (miktarını) belirlemektedir. Bu bölümde hem termodinamik hem de deneysel modeller ile ilgili çalışmalar sunulmaktadır.

3.1 Literatürde CaCO_3 Su İçinde Çözünme ve Çökelim Davranışı

Bu araştırma çalışmasında çatlaklı ortama basılacak (enjekte edilecek) olan sentetik CaCO_3 çözeltileri aşırı doymuşluk, pH düzeyi, başlangıçtaki kalsiyum karbonat miktarı ve kalsiyum-karbonat-bikarbonat iyon derişimleri gibi özellikler bakımından belirli niceliklere sahip olmaları gerekmektedir. Hazırlanan enjeksiyon çözeltilerinin bu özelliklere sahip olup olmadıklarını belirlemede, bu çözeltiler üzerinde yapılan özellik ölçümlerinin, literatürde kalsiyum karbonatın aynı özellikleri için yayımlanmış sonuçlarla uyumlu olmalarının kıstas olarak alınmasına karar verilmiştir.

Çözeltide bulunan kalsiyum ve karbonat iyonlarının varlığını tespit etmek için bulundukları ortam koşullarında etki eden faktörlerin ve hangi tepkimelerin meydana gelebileceğinin bilinmesi gerekir. Sulu çözeltilerin iyon derişimi akışkanın temas ettiği kayaçlara ve etkilendiği jeolojik olaylara göre üretildiği, enjekte edildiği ve diğer amaçlar için kullanıldığı durumlarda değişir (Bradley, 1989; Appelo ve Pastma, 1993; Ostroff, 1979). Karbonat iyonları farklı formlarda çözeltide bulunabildiği için oluşan tepkimeler farklı olabilmektedir (Morse ve Mackenzie, 1990; Cowan ve Weinttritti 1976). Örneğin, doymuş veya aşırı doymuş kalsiyum karbonat çözeltilerini hazırlamak için (kalsiyum karbonat $[\text{CaCO}_3]$, sodyum bikarbonat $[\text{NaHCO}_3]$, kalsiyum klorür $[\text{CaCl}_2]$ ve benzeri) tuzların belirli sıcaklıklarda gerek duyulan

miktarları kullanılmaktadır. Çözeltilerde kalsiyum karbonat çökmesini ifade eden kimyasal tepkimeler denklem 3.1, denklem 3.2 ve denklem 3.3 ile verilmektedir.



Denklem 3.1 için kalsiyum karbonatın çözünürlük sabiti denklem 3.4'da

$$K_{\text{ç}} = A_{\text{Ca}^{2+}} B_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (3.4)$$

Burada:

$K_{\text{ç}}$ =Çözünürlük sabiti

Denklem 3.3 için ise denklem 3.5'de,

$$K_{\text{ç}} = \frac{A_{\text{Ca}^{2+}} B_{\text{HCO}_3^-}}{f_{\text{CO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (3.5)$$

f_{CO_2} karbondioksitin oranını, a ise bileşenin derişimini simgelemektedir. Çözelti içerisinde sadece kalsiyum karbonat çökmesi olduğu kabul edildiğinde toplam kalsiyum iyonu denklem 3.6'de,

$$\sum \text{Ca} = m_{\text{CaCO}_3} + m_{\text{Ca}^{2+}} \quad (3.6)$$

olduğu gibi elde edilir.

Yukarıda verilen karbonat tepkimeler göz önüne alınarak, literatürde yer alan ve termodinamik modeller kullanılarak yapılmış bazı temel çalışmalarda, CaCO_3 çökeli eğilimi, diğer bir deyişle belirli koşullarda çözeltinin doymunluğa ulaşma durumu, çökeliğin gerçekleşip gerçekleşmeyeceği veya oluşabilecek maksimum çökeli miktarı belirlenmektedir. Bu tez çalışmasında kullanılan termodinamik modeller, Langelier doymuşluk göstergesi ve Oddo-Tomson doymuşluk göstergesidir.

3.1.1 Langelier doymuşluk göstergesi

CaCO_3 'ın çökeli tahminine yarayan eşitliği ilk geliştirenlerden biri Langelier'dir (Langelier, 1936). Kalsiyum karbonatın su içinde çökeli koşullarını belirlemeye yarayan ve tamamen denge koşulları gözetilerek Langelier tarafından geliştirilen eşitlik, genelde tatlı sularda oluşabilecek mineral birikimini belirlemek ve özelde

buhar kazanları ve soğutma suyu sistemleri içinde CaCO_3 çökmesini tahmin edebilmek üzere en yaygın kullanılmaktadır. Langelier eşitliği, denklem 3.7’da verilmektedir.

$$\text{LSI} = \text{pH}_{\text{çözeltili}} - \text{pH}_{\text{denge}} @ \text{durağan } p \text{ ve } T \quad (3.7)$$

bu eşitlikte “LSI” doymuşluk göstergesi, “ $\text{pH}_{\text{çözeltili}}$ ” verilen basınç ve sıcaklık (p ve T) koşullarında çözeltinin pH değeri, “ pH_{denge} ” verilen p ve T koşullarında denge pH değeri olup, denklem 3.8 bağıntısından hesaplanmaktadır.

$$\text{pH}_{\text{denge}} = 9.3 + (\log \text{TDS} - 1)/10 - 13.12 \log(^{\circ}\text{C} + 273) + 34.55 - \log(\text{Ca}^{2+}) - 0.4 + \log(\text{Alkanite}) \quad (3.8)$$

Doymuşluk göstergesi (LSI) pozitif olursa çözelti dibinde doyurma fazlası CaCO_3 birikimini, negatif olursa CaCO_3 mineralinde oluşan aşınma ile çözeltiliye giriş olduğunu göstermektedir. Denge pH’ı karbonik asitin denge sabiti ve mg/l cinsinden toplam çözünmüş katı (TDS) miktarına göre hesaplanmaktadır.

3.1.2 Oddo-Tomson doymuşluk göstergesi

Oddo-Tomson (1982; 1994), Rogers ve diğ. (1990) karbonat çökelişi için doymuşluk göstergesini en geniş anlamı ile denklem 3.9’da verilen ilişkide olduğu gibi tanımladılar.

$$I_s = \log \frac{[Ka][An]}{K_c(T,p,IS)} \quad (3.9)$$

Burada:

$[Ka]$ =Tuzun katyonu, molar

$[An]$ =Tuzun anyonu, molar

Oddo-Tomson tarafından CaCO_3 çökme koşullarını belirlemek üzere geliştirilen ve bu çalışmada kullanılan doymuşluk göstergesi korelasyonu denklem 3.10’da verilmektedir (Oddo ve Tomson, 1994).

Sistemde pH biliniyorsa denklem 3.10,

$$I_s = \log[\text{Ca}^{2+}(\text{HCO}_3^-)] + \text{pH} - 2.76 + 9.88 \times 10^{-3}T + 0.61 \times 10^{-6}T^2 - 3.03 \times 10^{-5}p - 2.3481\sqrt{IS} + 0.77 IS \quad (3.10)$$

Burada, T sıcaklık, $^{\circ}\text{F}$ ve p basınç, psi’dir. Denklem 3.10’da verilen eşitliğe göre,

I_s : doymuşluk göstergesi, 0 ise çözelti dengededir.

$I_s < 0$ ise çözelti CaCO_3 'a doymamış durumdadır, çökme olmaz.

$I_s > 0$ ise çözelti CaCO_3 'a aşırı doymuş durumdadır, çökme olur.

Oddo-Tomson (1994), doymuşluk göstergesinin hesaplandığı korelasyonlar en fazla 17405 psi (119920 kPa) basınç ve 482°F (250°C) sıcaklık ve iyonik gerilmenin 4 olduğu ortamlarda geçerli olmaktadır. Çözünürlük denge sabiti korelasyonlarını karboksilik asitlerin alkanite üzerine etkilerini inceleyerek geliştirmişlerdir. Doymuşluk göstergesi farkının 0.4' ten büyük olduğu durumlarda çökmenin oluşabileceğini fakat türbülanslı akış olması halinde küçük değerlerde dahi çökmenin olabileceği belirtilmektedirler.

Langelier ve Oddo-Tomson tarafından geliştirilen, çökme eğilimi belirleyen, temel korelasyonlar, bu tez çalışmasında hazırlanan sentetik CaCO_3 çözeltilerinin özelliklerini belirlemede kıstas olarak alınmaktadır.

3.2 Kalsiyum Karbonat Statik Çöktürme Kavanoz Deneyleri

Statik çöktürme deneyleri, çatlak ortamına enjekte edilecek su bazlı sentetik CaCO_3 çözeltilerinin gerek duyulan bazı fiziksel ve kimyasal özelliklerinin belirlenmesi ve deneysel modellemeye alt yapı sağlamak için önemli bir temel oluşturur. Çatlak içine enjekte edilen çözeltinin çatlak içinde çökme oluşturabilmesi için, çözeltinin çözünene aşırı doymuş olması gerekmektedir. Bu nedendir ki, öncelikle doymuş ve aşırı doymuş kalsiyum karbonat çözeltilerini hazırlamak üzere kullanılan (kalsiyum karbonat tuzunun belirli sıcaklıklarda gerek duyulan nicelikleri (miktarları) ve bunlara bağlı olarak değişen bekleme süreleri çalışmanın bu kısmında saptanmıştır.

Bu çalışmada çatlaklı ortama basılacak (enjekte edilecek) sentetik CaCO_3 çözeltilerinin, çatlak içindeki akışları sırasında kalsiyum karbonat (CaCO_3) çökmesini sağlayabilmeleri için nasıl bir içeriğe sahip olmaları gerektiği hakkında fikir edinilmesi gerekmektedir. Çözünmüş CaCO_3 ve kalsiyum iyonunun çökme üzerine etkisini görebilmek için farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler sabit sıcaklıklarda bekletilmişlerdir. Aşırı doymuş kalsiyum karbonat çözeltisi hazırlama yöntemlerini belirlemek için, CaCO_3 mineralleri kullanılarak 20 °C sıcaklıkta hazırlanan çözeltiler farklı sürelerde dinlendirmeye bırakılmış ve daha sonra aşırı

doymuş bu çözeltiler, yüksek (50 °C ve 80 °C) sıcaklıklarda ve statik koşullar altında yine dinlenmeye bırakıldı ve böylelikle sıcaklığın etkisiyle kalsiyum karbonat çökmesi gözlemlenmiştir.

Kullanılan bu yöntem ile hazırlanan tüm çözeltiler üzerinde elektrik iletkenliği, pH, sıcaklık , akma, yoğunluk, ve çözelti ortamındaki CaCO_3 miktarı ile birlikte, kalsiyum (Ca^{2+}), olası magnezyum (Mg^{2+}), sodyum (Na^+), bikarbonat (HCO_3^-), karbonat (CO_3^{2-}), klor (Cl^-) ve hidroksil (OH^-) iyonlarının “mg/l” olarak derişimleri ölçülmüştür.

Çözeltiler içerikleri bilinen ve bilimsel çalışmalara uygun iki farklı (CaCO_3)-A ve (CaCO_3)-B mineralleri kullanılmıştır. Bu iki mineralin üretici firmalarının bildirdikleri aralık (saflık) verileri Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2’de sırasıyla sunulmaktadır.

Çizelge 3.1: Kullanılan kalsiyum karbonat (CaCO_3)-A mineralinin saflık verileri.

Moleküler kütle, g/gmol	100.09
Cl	< % 0.035
Pb	< % 0.003
As	< % 0.0005
Fe	< % 0.02
SO_4	< % 0.8
Çözünebilir alkaliler	< % 0.23

Çizelge 3.2: Kullanılan kalsiyum karbonat (CaCO_3)-B mineralinin saflık verileri.

Moleküler kütle, g/gmol	100.09
MgO	< % 0.20
FeO_2	< % 0.01
Al_2O_3	< % 0.02
SiO_2	< % 0.01
HCl’de çözünmeyen	< % 0.01

3.2.1 Kullanılan aygıtlar

Statik koşullarda yapılan deneyler sırasında kullanılan aygıtlar bu bölümde verilmektedir.

Hassas terazi

Ağırlık ölçümleri için kullanılan terazi Precisa marka XB 220A model olup, en yüksek 220 grama kadar ve virgülden sonra dört haneye kadar duyarlılıkta ölçüm yapabilmektedir. Terazinin kalibrasyonu kendi içindeki otomatik kalibrasyon ayarı ile yapılmış ve sonra özel kalibrasyon ağırlıkları kullanılarak sınanmıştır.

Manyetik karıştırıcı

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan Chiltern Hotplate marka manyetik karıştırıcı on (10) farklı devirde dönerek ve aynı anda ısıtarak karıştırma yapabilmektedir. Aygıtın en yüksek 1500 rpm olup, ısıtma enerjisi regülatörü en yüksek 400 °C sıcaklığa kadar ısıtma yapabilmektedir.

İletkenlik ölçer

Çözeltilerin elektrik iletkenliklerinin ölçümü için kullanılan aygıt Hach marka 44600 model olup, iletkenliği en yüksek 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'ye kadar, toplam çözünmüş katı miktarını en çok 20 g/l'ye kadar ve sıcaklığı da 0 °C ile 100 °C arasında ölçebilmektedir. Aygıt elektrik iletkenliği ölçümünü elektrik akımının çözeltideki klorür, nitrat, sülfat, fosfat gibi anyonlar ve kalsiyum sodyum gibi katyonlarla iletilmesi ile gerçekleştirmektedir.

Dijital titratör

Çözeltilerin titrasyonunda kullanılan titratör Hach marka 16900 model sayısal (dijital) bir aygıt olup, titrimetrik yöntemle ve çözeltinin çözünene bağlı olarak farklı derişimlerde kartuşların kullanılması ile en düşük 0.02 g duyarlılıkta iyon derişimi ölçümü yapmaktadır. Kullanılan kartuşa ait sabit değer ile titratörden okunan değer çarpılarak istenen çözünenin derişimi belirlenir. Bu çalışmada alkanite, kalsiyum, karbondioksit ve klorür iyonu derişimleri bu aygıt ile ölçülmüştür.

Membran filtre

Çözeltilerin doymuşluk düzeyini belirlemeden önce, doymuş çözelti içinde askıda ve dip birikimi halinde kalan artık (fazlalık) kimyasalları süzüp doymuş çözeltiden ayırmak için, Sartorius marka 47/50-mm çaplı, 121 °C sıcaklığa kadar dayanıklı membran filtre kullanılmıştır. Süzme işleminde, filtre içine yerleştirilen selüloz asetatı yapılmış, gözenek çapı 0.45 μm ve filtrasyon alanı 12.5 cm^2 olan membran

filtre kağıdı kullanılmış, çözeltinin membran filtreden geçmesi için filtre çıkış ucuna vakum uygulanmıştır.

pH Metre

Çözeltilerin pH değerlerini belirlemek için Hach marka EC20/ISE model pH ölçer kullanılmıştır. Ölçülen pH değerleri üç günde bir pH değeri 10, 7 ve 4 olan tampon (buffer) çözeltiler ile kontrol edilmiş ve aygıtın kalibrasyonu sürekli kılınmıştır.

Fırın

Çözeltilerde statik çöktürmenin gerçekleşebilmesi için, çözeltilerin istenen sıcaklıklarda durağan bir şekilde dinlendirilmesi gereken ortamı sağlamaktadır.

3.3 Uygulanan Yöntemler

Bu çalışmada, CaCO_3 çökelimini sağlayabilen reaksiyonların oluşabilmesi için çeşitli CaCO_3 çözeltileri hazırlanmıştır. Çözeltinin kalsiyum karbonata doymuşluğunun belirlenebilmesi için dikkate alınan parametrelerden biri de kalsiyum karbonatın çözünme miktarıdır. Farklı sıcaklıklarda atmosfere ile temas halinde ve havada bulunan dışında çözeltiler içinde karbondioksit (CO_2) bulunmayan bir ortamda CaCO_3 mineralinin farklı araştırmacılar tarafından elde edilmiş deneysel çözünme miktarları Çizelge 3.3' te sunulmaktadır.

Çizelge 3.3: Atmosferle temas halinde, farklı sıcaklıklarda ve CO_2 içermeyen çözeltiler içinde CaCO_3 minarelinin çözülebilirliği (Visscher ve Vandedeelen, 2012).

Sıcaklık, °C	Gram CaCO_3 /l
17	0.0145
25	0.0132
23.8	0.0210
25	0.052
25	0.053
95-100	0.0207
100	0.0375
182	0.025
207	0.014
244	0.011
316	0.08
370	0.39

Atmosfer ile temas halinde ve havada bulunan dışında karbondioksit (CO_2) içermeyen tek bir çözelti içinde CaCO_3 mineralinin farklı sıcaklıklarda elde edilmiş deneysel çözünme miktarları Çizelge 3.4'te sunulmaktadır.

Çizelge 3.4: Atmosferle temas halinde, farklı sıcaklıklarda ve CO_2 içermeyen tek bir çözelti içinde CaCO_3 minarelinin çözülebilirliği (Linke ve Seidell, 1958).

Sıcaklık, °C	0	10	20	25	30	40	50
Gram CaCO_3 /l	0.081	0.070	0.055	0.054	0.052	0.044	0.038

CaCO_3 minerali ile hazırlanan çözeltilerin molariteleri, CaCO_3 mineralinin çözünebileceği miktarlar dikkate alınmak üzere artan üç düzeyde rastgele seçilmiş ve Çizelge 3.5'da görüldüğü gibi, bu molariteleri sağlayacak CaCO_3 minerali miktarları belirlenmiştir.

Çizelge 3.5: Farklı molaritedeki çözeltilerde kullanılan CaCO_3 minerali miktarı.

Çözeltinin Molaritesi (M)	Çözücüye Katılan CaCO_3 Mineral Miktarı (gram)
0.001	0.1
0.003	0.3
0.01	1.0

Çizelge 3.5'da görülen farklı CaCO_3 minerali miktarı ile 12, 24, 36, 48, 96, 168, 720 saat bekleme süresi için ayrı çözeltiler hazırlanmıştır. Diğer bir deyişle, her bir CaCO_3 minerali miktarı ile yedi dinlenme süresi için 21 ayrı çözelti hazırlanmıştır. Buna göre, CaCO_3 -A minerali kullanıldığında toplam 63 ayrı çözelti ve CaCO_3 -B minerali kullanıldığında ayrıca toplam 63 ayrı çözelti hazırlanması söz konusudur. Hazırlanan her bir çözelti, laboratuvar ortam koşullarında içine konulduğu şişenin ağzı kapalı olarak bir (1) saat süre ile manyetik karıştırıcıda sabit hızda karıştırılmış, karıştırma işlemi sonrasında, her bir çözelti 20 °C sıcaklıkta ve karanlık bir ortamda yukarıda anılan ve kendisi için belirlenen süre boyunca dinlenmeye bırakılmıştır.

Kapalı sistem esasına göre saklanan ve dinlenme süresi dolan her bir çözelti, tabanda çöken ve askıda kalan çözünmemiş kesimlerle birlikte tümüyle 0.45 μm membran filtre kağıdı takılmış filtre düzeneğinden süzölmüştür. Suda çözünmemiş ve filtre kağıdı üzerinde kalan CaCO_3 miktarını belirlemek için filtreler 85 °C sıcaklığa ısıtılmış fırında petriler içinde 24 saat süre ile kurutulmuştur. Kurutulan ve darası önceden alınmış filtre kağıtları içinde nem tutucu bulunan kapalı bir desikatör içinde oda sıcaklığına gelene kadar bekletilip ardından hassas terazide tartılmıştır. Böylece,

kalsiyum karbonatın 20 °C sıcaklıkta dinlenme süresi boyunca su içindeki çözünme miktarı saptanmıştır. Süzme işleminden geçen çözeltiden alınan örnekler üzerinde yapılan titrimetrik testler ile kalsiyum karbonatın 20 °C sıcaklıkta dinlenme süresi boyunca su içindeki çözünme miktarı ayrıca saptanmıştır. Bu noktada belirtilmesi gerekir ki, titrimetrik testler filtre edilmiş çözeltiden alınan örnekler üzerinde derhal ve bekletilmeden yapılmış, özellikle pH ve alkanite ölçümleri için bu uygulama yönergesine kesinlikle sadık kalınmıştır. Her bir çözeltinin filtre edilmiş örneği üzerinde yapılan pH ölçümü ile, kalsiyum iyonunun termodinamik dengeye erişme süresi belirlenebilmiştir. Statik koşullarda çözünmüş CaCO_3 ve kalsiyum iyonunun çökeltme üzerine etkisini görebilmek için farklı derişimlerde hazırlanan çözeltiler sabit sıcaklıklarda statik çöktürme ait bazı deney sonuçları verilmiştir.

3.3.1 CaCO_3 -A ile hazırlanan çözeltilerin statik çöktürme sonuçları

Sentetik çözeltilere 20 °C sıcaklıkta katılan farklı miktarda CaCO_3 mineralinin etkisini görmek için çözelti molaritesi ilk olarak 0.001M düzeyinde alınmıştır. Yukarıda açıklanan 20 °C sıcaklıkta aşırı doyurma deneyinden geçirilmiş ve CaCO_3 -A mineralinin kullanıldığı 0.001M derişimli çözeltilerin analiz sonuçları Çizelge 3.6, Çizelge 3.7 ve Çizelge 3.8 'da sunulmaktadır.

Çizelge 3.6: Hazırlanan 0.001M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmazlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Hava Basıncı (mmHg)	Örnek Sıcaklığı (°C)	Akmazlık (cp)	Yoğunluk (g/l)	pH
12	763	20.5	1.16	0.9960	8.13
24	765	21.0	1.16	0.9960	8.23
36	764	20.5	1.17	0.9962	8.85
48	765	20.0	1.18	0.9962	9.18
96	764	21.0	1.19	0.9961	9.17
168*	764	20.5	1.19	0.9960	9.17
720**	763	21.0	1.19	0.9965	9.21

* 168 saat = 1 hafta

** 720 saat = 1 ay

Çizelge 3.6 verilen sonuçlar incelenirse, pH değerlerinin 48 saat (2 gün) dinlendirilme sonrasında arttığı ve daha sonraki zaman dilimlerinde yaklaşık olarak değişmediği görülür.

Çizelge 3.7: Hazırlanan 0.001M derişimli CaCO_3 -A çözeltilisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Ca^{2+} , (mg/l)	CO_3^{3-} (mg/l)	HCO_3^{3-} (mg/l)	OH^- (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	CaCO_3 (mg/l)
12	17.2	14.0	26.0	0	2.44	43.0
24	17.5	14.1	25.0	0	2.46	43.7
36	20.0	14.2	26.8	0	2.40	50.0
48	23.6	18.1	29.2	0	2.38	59.0
96	23.7	18.1	29.0	0	2.40	58.5
168	23.8	18.0	29.3	0	2.39	59.5
720	23.7	18.5	29.4	0	2.40	59.2

Çizelge 3.7’de kalsiyum karbonatın burada elde edilen 20 °C sıcaklıktaki çözünme miktarlarının literatürde (Çizelge 3.4’ te) verilenler ile karşılaştırıldığında, çözeltilerin 48 saat bekleme süresi ardından aşırı doymuş duruma geçtiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda çökeltme durumunu veren eşitlikler ile hesaplama sonuçları Çizelge 3.8’de verilmektedir.

Çizelge 3.8: Hazırlanan CaCO_3 -A çözeltilisinin 0.001M ve 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Langelier Doymuşluk Göstergesi	Oddo-Tomson Göstergesi
12	-0.85	3.01
24	-0.74	2.99
36	-0.06	3.04
48	0.30	3.08
96	0.31	3.10
168	0.32	3.10
720	0.35	3.10

Langelier ve Oddo-Tomson tarafından geliştirilen bağıntıların kullanılması ile elde edilen sonuçlar incelenirse, Langelier doymuşluk indeksine göre 48 saat sonunda çözelti aşırı doymuştur. Oddo-Tomson eşitliğine göre ise aşırı doymuş çözelti şartları statik durumda çözeltinin bekletilmesinin erken zamanlarında sağlanmakta, ancak 48 saatlik dinlenme sonrasında CaCO_3 çözeltilinde çözünürlük sabit değerlere ulaşmaktadır. Sentetik çözeltilere 20 °C sıcaklıkta katılan farklı miktarda CaCO_3 mineralinin etkisini görmek için çözelti molaritesi 0.003M düzeyine çıkartılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.9, Çizelge 3.10 ve Çizelge 3.11’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.9: Hazırlanan 0.003M derişimli CaCO_3 -A çözeltilisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmazlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Hava Basıncı (mmHg)	Örnek Sıcaklığı (°C)	Akmazlık (cp)	Yoğunluk (g/l)	pH
12	764	21.0	1.17	0.9960	8.23
24	765	20.2	1.16	0.9960	8.24
36	764	20.5	1.18	0.9962	8.95
48	766	20.0	1.18	0.9960	9.64
96	763	21.0	1.19	0.9964	9.64
168	764	20.5	1.19	0.9964	9.65
720	764	21.0	1.19	0.9965	9.65

Çizelge 3.10:. Hazırlanan 0.003M derişimli CaCO_3 -A çözeltilisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Ca^{2+} , (mg/l)	CO_3^{3-} , (mg/l)	HCO_3^{3-} , (mg/l)	OH^- , (mg/l)	Mg^{2+} , (mg/l)	CaCO_3 , (mg/l)
12	18.1	15.0	27.0	0	2.44	45.2
24	18.0	15.1	27.2	0	2.46	45.0
36	19.0	15.9	27.4	0	2.40	47.5
48	25.2	19.0	28.2	0	2.38	63.0
96	25.2	19.5	29.0	0	2.40	63.1
168	25.3	19.6	29.3	0	2.39	63.2
720	25.3	19.7	29.4	0	2.40	63.1

Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10’de görülen analiz sonuçları değerlendirilirse, çözeltinin 48 saatten sonra dengeye ulaşıldığı görülür. Kalsiyum karbonatın burada elde edilen 20 °C sıcaklıktaki çözünme miktarlarının literatürde (Çizelge 3.4’te) verilenler ile karşılaştırıldığında, çözeltilerin 48 saat bekleme süresi ardından aşırı doymuş duruma geçtiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda çökelme durumunu veren eşitlikler ile hesaplama sonuçları Çizelge 3.11’de verilmiştir.

Çizelge 3.11: Hazırlanan CaCO_3 -A çözeltilisinin 0.003M ve 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Langelier Doymuşluk Göstergesi	Oddo-Tomson Göstergesi
12	-0.73	3.03
24	-0.73	3.03
36	0.004	3.04
48	0.80	3.10
96	0.81	3.11
168	0.83	3.12
720	0.83	3.12

Langelier ve Oddo-Tomson tarafından geliştirilen bağıntıların kullanılması ile elde edilen sonuçlar incelenirse, Langelier doymuşluk indeksine göre 24 saat sonunda çözelti aşırı doymuştur. Oddo-Tomson eşitliğine göre ise aşırı doymuş çözelti şartları derhal sağlanmakta, ancak 48 saatlik dinlenme sonrasında CaCO_3 çözeltisinde çözünürlük sabit değerlere ulaşmaktadır.

Sentetik çözeltilere 20 °C sıcaklıkta katılan farklı miktarda CaCO_3 mineralinin etkisini görmek için çözelti molaritesi 0.01M düzeyine çıkartılmıştır. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.12, Çizelge 3.13 ve Çizelge 3.14'te sunulmaktadır. Çizelge 3.12 ve Çizelge 3.13 'te görülen analiz sonuçları değerlendirilirse, çözeltinin 48 saatten sonra dengeye ulaşıldığı görülür. Kalsiyum karbonatın burada elde edilen 20 °C sıcaklıktaki çözünme miktarlarının literatürde (Çizelge 3.14'te) verilenler ile karşılaştırıldığında, çözeltilerin 48 saat bekleme süresi ardından aşırı doymuş duruma geçtiği sonucuna varılmıştır. Aynı zamanda çökelme durumunu veren eşitlikler ile hesaplama sonuçları Çizelge 3.14'te verilmiştir.

Çizelge 3.12: Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmazlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Hava Basıncı (mmHg)	Örnek Sıcaklığı (°C)	Akmazlık (cp)	Yoğunluk (g/l)	pH
12	764	21.0	1.17	0.9962	8.43
24	765	20.0	1.16	0.9965	8.54
36	764	20.5	1.18	0.9962	9.75
48	766	20.0	1.18	0.9962	10.16
96	763	21.0	1.19	0.9965	10.17
168	764	20.5	1.19	0.9964	10.17
720	764	21.0	1.19	0.9965	10.17

Çizelge 3.13: Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Ca^{2+} , (mg/l)	CO_3^{3-} , (mg/l)	HCO_3^{3-} , (mg/l)	OH^- , (mg/l)	Mg^{2+} , (mg/l)	CaCO_3 , (mg/l)
12	18.9	15.5	27.1	0	2.44	47.2
24	18.9	15.6	27.2	0	2.46	47.4
36	19.0	15.9	27.4	0	2.40	47.5
48	27.6	22.0	30.1	0	2.38	69.2
96	27.6	22.1	30.0	0	2.40	69.1
168	27.7	22.2	30.4	0	2.39	69.4
720	27.8	22.1	30.0	0	2.40	69.5

0.01M kalsiyum karbonat çözeltisinin analiz sonuçları değerlendirildiği zaman düşük çözelti derişimleri ile aynı davranışı sergilediği gözlemlenmektedir. Kalsiyum karbonat çözünürlüğü 48 saatten sonra dengeye ulaşmaktadır. 0.01M kalsiyum karbonat çözelti içerisinde 20 °C sıcaklıkta kalsiyum karbonat çözünme miktarı ile literatürde verilen kalsiyum karbonatın çözünme miktarları karşılaştırıldığında hazırlanan çözeltilerin 48 saat dinlendirildikten sonra aşırı doymuş duruma geçtiği gözlenmektedir. Aynı zamanda çökelme durumunu veren eşitlikler ile hesaplama sonuçları Çizelge 3.14’de verilmektedir.

Çizelge 3.14:. Hazırlanan CaCO_3 -A çözeltisinin 0.01M ve 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Langelier Doymuşluk Göstergesi	Oddo-Tomson Göstergesi
12	-0.51	3.04
24	-0.40	3.04
36	0.79	3.04
48	1.37	3.10
96	1.36	3.15
168	1.37	3.15
720	1.37	3.14

Langelier ve Oddo-Tomson korelasyonları kullanılarak elde edilen veriler incelendiği zaman, Langelier doymuşluk indeksine göre 24 saat sonunda çözelti aşırı doymuştur. Oddo-Tomson eşitliğine göre ise aşırı doymuş çözelti şartları derhal sağlanmakta, ancak 48 saatlik dinlenme sonrasında CaCO_3 çözeltisinde çözünürlük sabit değerlere ulaşmaktadır.

Yaygın olarak bilinir ki, kalsiyum karbonat çözeltisi artan sıcaklıkla birlikte artan çökelme eğilimindedir. Buna göre, aşırı doymuş CaCO_3 çözeltilerinde statik koşullarda ne kadar dip birikimi oluşacağını belirlemek için, farklı sıcaklıklarda ve dinlenme sürelerinde deneyler yapılmıştır. Membran filtreden süzülen çözeltiler 50 °C ve 80 °C gibi iki yüksek sıcaklıkta ısıtılmış fırında, paslanmaz çelikten hücrelerin içinde ve hava almayacak şekilde ağzı kapalı olarak dinlendirilmişlerdir. Yukarıda belirtildiği gibi, 20 °C sıcaklıkta 0.01M CaCO_3 çözeltisinin 48 saat sonunda aşırı doymuş hale geldiği saptanmıştır. Dolayısı ile, statik çöktürme deneyleri için 0.01M

CaCO₃ çözeltileri 48 saat bekletildikten ve süzülme işleminden geçirildikten sonra yüksek sıcaklık deneylerinde kullanılmışlardır.

Öncelikle başlangıçta aşırı doymuş durumda olan çözeltilerin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen veriler Çizelge 3.15, Çizelge 3.16 ve Çizelge 3.17’de verilmektedir.

Çizelge 3.15: Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO₃-A çözeltilisinin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Hava Basıncı (mmHg)	Örnek Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/l)	pH
48	766	20	0.9956	8.25
96	765	21	0.9955	8.25
168	764	20	0.9952	8.25
720	765	21	0.9951	8.25

Çizelge 3.16: Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO₃-A çözeltilisinin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Ca ²⁺ , (mg/l)	CO ³⁻ (mg/l)	HCO ³⁻ (mg/l)	OH ⁻ (mg/l)	Mg ²⁺ (mg/l)	CaCO ₃ (mg/l)
48	12.4	0	19.1	0	2.38	31.0
96	12.7	0	19.2	0	2.40	31.8
168	13.0	0	19.3	0	2.39	32.5
720	12.8	0	19.2	0	2.40	32.2

0.01M kalsiyum karbonat çözeltilisinin 50 °C sıcaklık için analiz sonuçları incelenirse, CaCO₃-A çözeltilisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi ile elde edilen pH değerlerine göre azaldığı ve çözelti içeriğinde bulunan CaCO₃ miktarının da azaldığı görülmektedir. Bu sonuçlar statik durumda kalsiyum karbonatın çökelmesine işaret etmektedir. Başlangıçta aşırı doymuş çözeltilerin 50 °C sıcaklıktaki bekleme süresi arttıkça çökelim miktarı değişmemekte ve 48 saatlik dinlenme sonunda çökelim dengeye gelmektedir. Çözelti ortamında bulunan iyonlardan CO₃⁻ iyonu sıfırlanmakta, bikarbonat ve kalsiyum iyonları ortam içinde varlığını sürdürmektedir. Çökelleme durumunu veren eşitlikler ile hesaplama sonuçları Çizelge 3.17’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.17: Hazırlanan CaCO_3 -A çözeltisinin 0.01M ve 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Langelier Doymuşluk Göstergesi	Oddo-Tomson Göstergesi
48	-0.86	2.86
96	-0.86	2.86
168	-0.85	2.87
720	-0.86	2.87

Çizelge 3.17’de görülen Langelier doymuşluk indeksine göre, çözelti 20 °C sıcaklıkta aşırı doymuş duruma 50 °C sıcaklığa göre daha erken zamanda geçmektedir ki bu da statik durumda çökelmenin olduğuna işaret eder. Başlangıçta aşırı doymuş durumda olan çözeltilerin doğrudan 20 °C sıcaklıktan 80 °C sıcaklığa ısıtılması ve bu sıcaklıkta dinlendirilerek çökelme miktarındaki değişimleri belirlemek için yapılan deneylerde elde edilen sonuçlar Çizelge 3.18, Çizelge 3.19 ve Çizelge 3.20’de sunulmaktadır.

Çizelge 3.18: Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 80 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Hava Basıncı (mmHg)	Örnek Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/l)	pH
48	765	21	0.9948	7.68
96	764	20	0.9949	7.69
168	765	20	0.9949	7.69
720	765	21	0.9948	7.69

Çizelge 3.19: Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO_3 -A çözeltisinin 80 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Ca^{2+} , (mg/l)	CO_3^{3-} , (mg/l)	HCO_3^{3-} , (mg/l)	OH^- , (mg/l)	Mg^{2+} , (mg/l)	CaCO_3 , (mg/l)
48	9.5	0	17.8	0	2.38	23.9
96	9.9	0	17.2	0	2.40	24.8
168	9.6	0	17.3	0	2.39	24.1
720	9.6	0	17.1	0	2.40	24.0

0.01M kalsiyum karbonat çözeltisinin 80 °C sıcaklık için analiz sonuçları incelenirse, pH değerinin 50°C sıcaklıktaki değerine göre azalma gösterdiği görülür. Çözelti ortamında bulunan CaCO_3 miktarında da azalma görülmektedir. Bu sonuçlar statik durumda kalsiyum karbonat mineralinin çökelmesine işaret etmektedir. Çökelme durumunu veren eşitlikler ile hesaplama sonuçları ise Çizelge 3.20’de verilmektedir.

Çizelge 3.20:. Hazırlanan $\text{CaCO}_3\text{-A}$ çözeltisinin 0.01M ve 80 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Langelier Doymuşluk Göstergesi	Oddo-Tomson Göstergesi
48	-1.54	2.81
96	-1.52	2.86
168	-1.54	2.82
720	-1.55	2.82

Langelier doymuşluk indeksine göre, aşırı doymuş durumdaki çözeltinin 80°C sıcaklıkta dinlenmesi sonucunda, 50 °C sıcaklığına göre daha düşük değerlerde doymamış bir çözeltiye dönüşmektedir.

3.3.2 $\text{CaCO}_3\text{-B}$ ile hazırlanan çözeltilerin statik çöktürme sonuçları

İkinci tür kalsiyum karbonat minerali olan $\text{CaCO}_3\text{-B}$ kullanılarak 20 °C sıcaklıkta hazırlanan 0.01M derişimli çözeltilere ait sonuçlar aşağıdaki Çizelge 3.21, Çizelge 3.22 ve Çizelge 3.23'te sunulmaktadır.

Çizelge 3.21: Hazırlanan 0.01M derişimli $\text{CaCO}_3\text{-B}$ çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen akmaçlık, yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Hava Basıncı (mmHg)	Örnek Sıcaklığı (°C)	Akmaçlık (cp)	Yoğunluk (g/l)	pH
12	765	21	1.14	0.993	8.23
24	766	20	1.13	0.993	8.25
36	766	20	1.13	0.992	8.65
48	764	21	1.14	0.994	8.66
96	763	23	1.15	0.994	8.78
168	763	22	1.15	0.995	9.36
720	761	23	1.14	0.995	9.36

Çizelge 3.22:. Hazırlanan 0.01M derişimli $\text{CaCO}_3\text{-B}$ çözeltisinin 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Ca^{2+} , (mg/l)	CO_3^{3-} , (mg/l)	HCO_3^{3-} , (mg/l)	OH^- , (mg/l)	Mg^{2+} , (mg/l)	CaCO_3 , (mg/l)
12	15.2	7.2	10.9	0	2.4	38.0
24	15.3	7.9	11.5	0	2.4	38.3
36	15.2	7.8	11.9	0	2.4	38.0
48	15.7	7.9	11.8	0	2.3	39.2
96	15.8	7.9	11.8	0	2.4	39.5
168	17.6	10.5	15.6	0	2.3	44.0
720	17.8	10.5	15.4	0	2.4	44.5

0.01M ikinci mineral ile hazırlanan kalsiyum karbonat çözeltisinin analiz sonuçları değerlendirildiği zaman $\text{CaCO}_3\text{-A}$ olarak kodlanan minerale göre 20 °C’de daha düşük miktarda çözünebilmektedir. Buna ek olarak çözünme süresi diğer CaCO_3 mineralinde 48 saat iken bu mineralde bir hafta sonunda sabitlenmektedir. Elde edilen pH değerleri karşılaştırıldığında, $\text{CaCO}_3\text{-B}$ minerali ile daha düşük değerler elde edildiği görülmektedir. Çökelme durumunu veren eşitlikler ile hesaplama sonuçları Çizelge 3.23’de verilmektedir.

Çizelge 3.23:. Hazırlanan $\text{CaCO}_3\text{-B}$ çözeltisinin 0.01M ve 20 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Langelier Doymuşluk Göstergesi	Oddo-Tomson Göstergesi
12	-0.79	3.04
24	-0.78	2.71
36	-0.38	2.71
48	-0.36	2.71
96	-0.35	2.71
168	0.40	2.86
720	0.40	2.86

Langelier ve Oddo-Tomson korelasyonları kullanılarak elde edilen veriler incelendiği zaman, Langelier doymuşluk indeksine göre 1 hafta (168 saat) sonunda çözeltinin aşırı doymuş olduğu anlaşılmaktadır. Oddo Tomson eşitliğine göre ise, ortamdaki bikarbonat ve kalsiyum iyonları bu koşullarda aşırı doymuş çözelti şartlarını sağlamakta, fakat $\text{CaCO}_3\text{-A}$ mineraline göre daha düşük değerler vermektedir.

Aynı niteliklere sahip eşdeğer çözeltilerin 50 °C sıcaklıkta dinlendirilmesi sonucunda elde edilen veriler Çizelge 3.24, Çizelge 3.25 ve Çizelge 3.26’de sunulmaktadır. 0.01M $\text{CaCO}_3\text{-B}$ minerali ile hazırlanmış çözeltiye ait analiz sonuçları irdelendiğinde, pH değerinin sıcaklığın artması ile birlikte azaldığı; bu çözeltinin $\text{CaCO}_3\text{-A}$ minerali ile hazırlanmış çözelti gibi davrandığı ancak çökelme miktarının daha az olduğu görülmektedir. İki ayrı CaCO_3 minerali ile hazırlanmış çözeltilere ait sonuçlar karşılaştırıldığında, kalsiyum karbonat statik çöktürme deneylerinde $\text{CaCO}_3\text{-A}$ mineralinin kullanılmasının daha güvenilir ve kararlı sonuçlar vereceği vargısına ulaşılmıştır.

Çizelge 3.24: Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO₃-B çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen yoğunluk ve pH ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Hava Basıncı (mmHg)	Örnek Sıcaklığı (°C)	Yoğunluk (g/l)	pH
168	765	20	0.9940	7.76
720	765	21	0.9941	7.76

Çizelge 3.25:. Hazırlanan 0.01M derişimli CaCO₃-B çözeltisinin 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen iyon derişimi ölçüm değerleri.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Ca ²⁺ , (mg/l)	CO ³⁻ , (mg/l)	HCO ³⁻ , (mg/l)	OH ⁻ , (mg/l)	Mg ²⁺ , (mg/l)	CaCO ₃ , (mg/l)
168	7.2	0	10.1	0	2.39	18.0
720	7.2	0	9.9	0	2.40	17.9

Çizelge 3.26:. Hazırlanan CaCO₃-B çözeltisinin 0.01M ve 50 °C sıcaklıkta bekletilmesi sonucunda elde edilen doymuşluk göstergesi sonuçları.

Çözelti Bekleme Süresi, (saat)	Langelier Doymuşluk Göstergesi	Oddo-Tomson Göstergesi
168	-0.85	2.87
720	-0.86	2.87

4. YAPAY ÇATLAKLI KAROT TAPALARI HAZIRLAMA

Çalışmada gerçekleştirilen ilk deneylerde enjeksiyon deneylerine veri sağlamak için, daha önce farklı doymuşluklarda hazırlanmış sentetik suların özellikleri belirlenmiş ve bu çözeltilerle farklı sıcaklıklarda statik çöktürme deneyleri yapılmıştır. Bu kısımda ise, farklı çatlak aralıklarına, farklı sıcaklıklarda ve debilerde özellikleri belirlenmiş bu CaCO_3 çözeltileri basılarak akış ve basınç davranışı incelenmiş ve çökeltme miktarları belirlenmiştir. Farklı aralıklara sahip çatlaklar içerisinde akış gerçekleştirebilmek için öncelikle yapay çatlaklı karot tapalarını oluşturan malzemeler belirlenmiş ve bu malzemelerin akış koşullarına bağlı olan davranışları incelenmiştir.

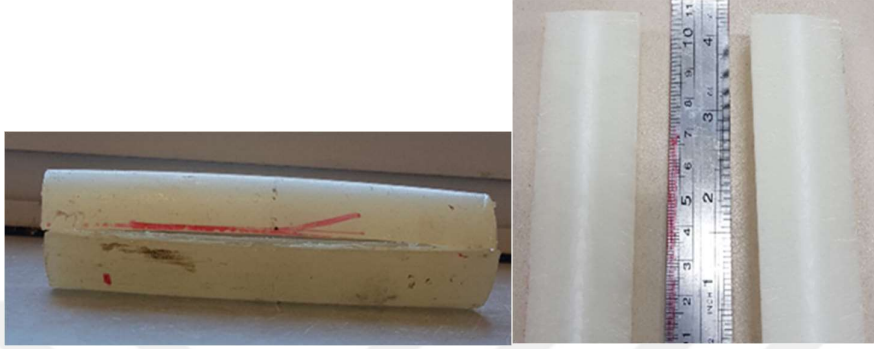
4.1 Hazırlanan Yapay Çatlaklı Karot Tapa Örnekleri

Akış ve enjeksiyon deneylerini yapılabilmesi için yapay çatlaklı karot tapaları hazırlanması gerekmektedir. Karot tapalarını uzunlamasına dilerek yapay çatlaklar oluşturulması planlanmıştır. Düzgün kesilmiş ve pürüzlü yüzeyi olmayan tabakalar elde edilmesi gerekmektedir. Bu yüzden farklı malzemelerden oluşan karot tapaları bu süreçte denenmiştir. Enjeksiyon deneylerine uygun olan yapay karot tapalarını belirlemek için kullanılan malzemeler poliamid, kumtaşı kayaçları ve 3B (boyutlu) baskı modelidir.

4.1.1 Poliamid

Poliamid malzeme sert yapısı, yüksek mekanik dayanımı, esnekliği, sürtünme ve aşınma iletkenliği az olan bir sanayi plastiği türüdür. Poliamidler en önemli termoplastik sentetik maddeler arasındadır. Termoplastikler, kimyasal ayrılma veya diğer olumsuz değişikliklere uğramadan, sıklıkta tekrar ısıtılarak kullanılabilirler. Bu özellik, yüksek kaliteli ürünlerin enjeksiyon döküm yoluyla işlenmesinde poliamidin iyi bir malzeme olmasının nedenidir. Poliamidlerin kullanım alanları darbeli basınçlı yüklere maruz kalan parçalarda, makaralı sistemlerde, dişli gruplarında, paletli ve makaralı sistemlerde kullanılabilir. Aşınma dayanımı, elektriksel yalıtım özelliği yanı sıra alkalilere karşı dayanım pH 12 'ye kadar dayanabilmektedir.

Bu sebeplerden dolayı, poliamid çubuklar karot tapaları kesmek için tercih edilmiştir. Laboratuvarında bulunan taş kesme makinası ile uzunlamasına dilerek bu çubuklar kesilmiştir. Şekil 4.1’de kesilen örneklerden bir tanesi verilmiştir.



Şekil 4.1 : Poliamid malzemeden kesilmiş karot tapa örnekleri.

Fakat kesilen parçanın özellikle orta kısmında kesim sırasında eğilme söz konusudur. Bu parçalarda düzgün uzunlukta ve yüzeyleri pürüzsüz kesilememiştir. Poliamid malzemenin mevcut kesme aletleri için uzunlamasına kesimde yapısı testere bıçakları için sert olduğuna karar verilmiştir.



Şekil 4.2 : Poliamid çubukların sanayide kesilmiş karot tapa örnekleri.

4.1.2 Kumtaşı

Tortul kayaç türlerinden kumtaşından oluşan büyük kaya parçalarından elmas uçlu matkap kullanılarak karot tapa örnekleri alınmıştır. Karot tapalarının uzunlukları 7 cm ve çapları 3.81 cm’dir. Alınan karot tapaları uzunlamasına taş kesme makinası ile kesilmiştir. Fakat kesim sırasında disk şeklindeki testerenin karot tapasına temas eden mesafesi yaklaşık 4 cm olduğu için tapanın geri kalan uzunluğunda hafif sapmalar olmaktadır. Bu sebepten yarım silindirde küçük açılarda sapma meydana gelmektedir.

Kesim işleminden sonra kayacın geçirgen kısımlarında akış olmaması için epoksi ile bu kayaçlar kapatılmıştır. Şekil 4.3’de örnek karot tapaları fotoğrafı bulunmaktadır.



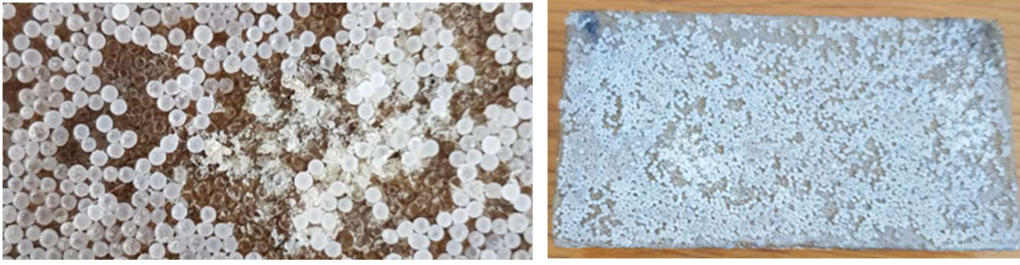
Şekil 4.3 : Kumtaşı kayaçlarından kesilmiş karot tapa örnekleri.

Çatlaklar bir çok jeolojik formasyonlarda mikro düzeyden geniş fay boyutuna kadar mevcuttur. Düşük geçirgenlikli çatlaklı kayaçlarda, örneğin granit, mermer, kireçtaşı, ince kumtaşları gibi, akış ağırlıklı olarak çatlak içerisinde gerçekleşir. Gerçek çatlakların yüzeyleri pürüzsüz ve paralel değildir. Yüzeyler pürüzlüdür ve farklı noktalardan iki yüzey birbiri ile temas halindedir. Akışkan ve çözeltiler çatlak içinde dolambaçlı (tortuous) yoldan giderler ve çatlak yüzey oluşturma uygulamalarında paralel haldeki pürüzlü yüzey kabul edilebilir. Doğrusal (laminer) akış pürüzlü yüzey ile ilgili teorik ve deneysel çalışmalar literatürde yayınlanmıştır (Iwai, 1976; Alfred, 2003; Brown, 1987; Zimmerman ve Bodvarsson, 1994; Morris, 1980; Witherspoon ve diğ, 1980).

Yüzeyi pürüzlü yarı karot tapa çiftleri ile farklı açıklıklarda çatlaklar oluşturmak için değişik boyutlarda optik cam bilyelerin veya seramik propantların kullanılmasına karar verilmiştir. Optik cam bilyelerin standart toleransı ± 0.02 mm’dir. İlk olarak kullanılacak cam bilyelerin ortalama çapları ölçülmüştür. Çapları bilinen cam bilyeler ve propantlar yarı tapa yüzeylerine yapıştırılmıştır. Cam bilyeleri veya propantları yapıştırma işleminde şeffaf epoksi reçinesi, granit mermer ve taş yapıştırıcıları ayrı ayrı denenmiştir. Yapıştırma işlemi için çalışmanın bu kısmında 0.65 ± 0.02 mm çapında cam bilyeler kullanılmıştır.

Öncelikle şeffaf epoksi reçinesi ince bir tabaka halinde sürülmüş ve cam bilyeler mikroskop altında yapıştırılmıştır. Fakat enjeksiyon deneyi sırasında bilyeler serbest

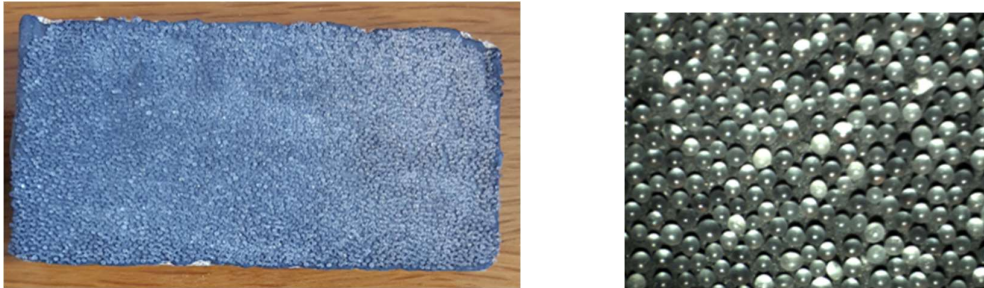
hale gelmiş ve yer değiştirmişlerdir. Şekil 4.4’de de görüldüğü üzere karot tapası üzerinde boşluklar enjeksiyon deneyi sonrasında bulunmaktadır.



Şekil 4.4 : CaCO_3 enjeksiyonu deneyi sonrasında karot tapa yüzeyinde oluşan boşluklar.

Şeffaf epoksi daha sonra yarı karot tapasına daha kalın tabaka halinde sürülmüş böylelikle kalsiyum karbonatlı suyun ötelenmesi sırasında bilyelerin serbest hale gelmesi engellenmiştir. Fakat tapa yüzeyinde epoksi oranı artıkça bilyeler mikroskop altında yerleştirilmesine rağmen yüzeyin her alanında tek sıra halinde dizilememiştir. Ayrıca sürtünme katsayısının ve Reynolds sayısının hesaplanabilmesi için çatlak aralığının ve pürüz uzunluğunun bilinmesi gerekmektedir. İki yarı karot tapasının yüzeyinde bilyelerin oluşturduğu ortalama pürüz uzunluğu ölçülmemiştir.

Epoksi haricinde kullanılan glue hızlı yapıştırıcı ile bilyeler mikroskop altında pürüzlülük için yüzeye yapıştırılarak dizildiğinde aynı epoksi reçinesinde olduğu gibi tek sıra yan yana dizilimde problem yaşanmıştır. Bu yapıştırıcı ile bilyeler dizildiğinde bilyeler tek sıra halinde Şekil 4.5’de mikroskopik görüntüde de görüldüğü gibi yapıştırılabilmektedir.



Şekil 4.5 : 0.65 mm çapında bilyelerin hızlı yapıştırıcı ile yapıştırılması sonucunda oluşan karot tapa örneğinin tüm yüzey ve mikroskopik görüntüleri.

Kalsiyum karbonatlı çözeltinin yapay çatlaklı pürüzlü karot tapalarında akışı sırasında hem kullanılan yapışkan yüzey hem de cam bilyeler yarı karot tapası yüzeyinde yer değiştirmişlerdir. Çatlak yüzeyinin bazı kısımlarında cam bilyeler belirli bölgelerde

birikmiş, bazı kısımlarında ise boşluklar oluşmuştur. Şekil 4.6’da ise bu çatlak yüzeyinde yapılan akış sonrası görüntüsü bulunmaktadır.



Şekil 4.6 : Hızlı yapıştırıcı ile yapıştırıcı kullanılan karot tapa örneğinin akış sonrası görüntüsü.

4.1.3 3B (Boyutlu) baskı modeli

Yapay çatlaklı karot tapaları oluşturmak için daha önceki bölümde açıklanan değişik malzemeler ile karot tapa örnekleri hazırlandı. Fakat hazırlanan karot tapa örneklerinin kesim ve/veya pürüzlü olmaları ile ilgili çeşitli sorunlar meydana geldiğinden dolayı karot tapalarının yeni bir yöntem olan 3B baskı modeli ile hazırlanmasına karar verildi.

3B baskı modelinde kullanılan “3B yazıcı” ifadesi, dijital tasarımının üç boyutlu fiziksel nesnelere dönüştüren 21. yüzyıl teknolojisi olarak anılmaktadır. Bu teknoloji, nesnelerin düşük maliyetler ile hızlı prototip oluşturma yetenekleri sayesinde yüksek doğruluk ve tekrarlanabilir bir şekilde test etmenin yolunu sağlar. Son yıllarda yapılan çalışmalarda 3B yazıcı teknolojisinin medikal, otomotiv, eğitim, savunma sanayisi, mimarlık, görsel sanatlar gibi bir çok imalat alanında verimli ve kullanılabilir bir teknoloji olduğu gözlemlendi.

İlk 3B yazıcı, SLA (stereolithography) teknolojisi kullanılarak Charles Hull tarafından geliştirilmiştir. 1995 yılında Z Corporation şirketi 3B yazıcı satışına başlamıştır. Bu teknoloji 2010 yılından sonra daha fazla duyulmaya başlanmıştır. 2014 yılında 100 üretim firması ile gerçekleştirilen bir araştırma sonuçlarına göre bu firmaların %11’inde 3B yazdırma teknolojisi ile üretilen parçalar ve ürünlerinin kullanıldığı görülmektedir (D’Aveni, 2015). Girişimci firmaların bu teknolojiye yatırım yapması, akademisyenlerin ilgi göstermesi, teknolojiye getirdiği kolaylıklar ve avantajlar gibi nedenler günümüzde kullanımını çok daha yaygın hale getirmiştir. 3B baskı modelleri tıp, inşaat, mimarlık, gıda gibi pek çok alanda kullanılmaktadır.

3B yazıcılarda 3B baskı modelini katmanlar ekleyerek ya da malzemeyi biriktirerek farklı teknolojiler kullanılabilir. Teknolojiler arasındaki farklılıklar genellikle katmanların nasıl oluşturulduğu ile ilgilidir. 3B nesne üretim süreci Şekil 4.7’de görülen aşamaları içermektedir. 3B bir nesnenin üretim sürecinde öncelikli işlem basamağı, nesnenin 3B bilgisayar destekli tasarım modelini oluşturmaktır. Bu aşamada tasarımcılar iki farklı yol izleyebilir. Birincisi, üretilmesi hedeflenen nesnenin, 3B modelleme yazılımları aracılığıyla dijital ortamlara aktararak 3B bilgisayar destekli tasarım modeline dönüştürülmesidir. İkinci yol ise, varolan bir nesnenin 3B tarayıcılar kullanılarak dijital ortamlarda kullanılabilir şekilde modellenmesidir. Her iki durumda da oluşturulan bu modellerin dosya uzantısı, bir 3B bilgisayar destekli tasarım formatı olan STL olarak dijital ortamlarda tutulmaktadır. 3B yazıcılar modellerden fiziksel nesneler üretebilmek için 3B modelleme yazılımlarına ihtiyaç duymaktadır. Bu yazılım çeşitleri arasında bilgisayar destekli profesyonel 3B tasarım yazılımlarından (AutoCAD, 3DS MAX), amatör tasarımcılar tarafından tercih edilen ve kolaylıkla kullanılabilen web tabanlı yazılımlara (SketchUp, Tinkercad, Autodesk123D) kadar geniş bir alternatif bulunmaktadır. Bu aşamadan sonra ilgili dilimleme yazılımları aracılığıyla dilimleme işlemi gerçekleştirilerek nesne katmanlarına ayrılmaktadır. Son aşamada ise, 3B yazıcılarda bulunan katmansal üretim süreci özelliği ile nihai nesne üretilmektedir (Demir ve diğ., 2016). 3B nesnenin üretilmesine kadar olan süreç Şekil 4.7’de verilmektedir.



Şekil 4.7 : 3B nesnenin üretim süreci.

Teknik olarak 3B yazıcılar, dijital ortamdaki bilgisayar destekli tasarım dosyalarından (Computer Aided Design) karmaşık nesneleri üretebilmektedir (Olla, 2015). Kullanılan 3B yazıcı teknolojileri aşağıda sıralanmaktadır.

Stereolithography(SL) Teknolojisi

Sınırlı üretim alanı ve malzeme seçeneğine sahiptir. Renk seçeneği yoktur.

Fused Deposition Modelling (FDM) Teknolojisi

Ev tipi yazıcılardan en çok kullanılan sistemdir. ABS, PET, PLA, Metal görünümlü 3B Filament, Naylon 3B Filament, Ahşap 3B Filament, Seramik 3B Filament, Karanlıkta Parlayan 3B Filament, UV Duyarlı ABS, Karbon Fiber PLA, Polikarbon ABS gibi malzemeler kullanılır.

Selective Laser Printing(SLS) Teknolojisi

Işığa duyarlı tozun, CO₂ lazer ile katman sinterlenmesi ile çalışır. Metal, Poliamid, Cam katkılı poliamid gibi malzemeler kullanılır.

3 Dimensional Printing(3DP) Teknolojisi

Doğruluğu, sertliği yüzey kalitesi düşük olan bu sistemde parçalar hızlıca ve ucuza üretilir.

Polyjet Teknolojisi

UV ışınları kullanılmaktadır. Aynı anda farklı malzeme kullanabilme özelliğine sahiptir. Dijital ABS, Tango, Vero clear, Fullcure 720, Endur gibi malzemeler kullanılır.

4.1.3.1 Yerbilimlerinde 3B modelleri

3B baskı yöntemi, çeşitli malzeme ve geometrik ölçeklendirme seçenekleriyle, bir kaya örneğine dijital olarak yakınsayabilmek ile beraber yer bilimleri araştırmalarında yeni fırsatlar sunabilmektedir. Gözenekli ortamda akış ve taşınmanın olduğu karot örneklerinde aynı fiziksel özellikleri tekrar etmek ve tomografik görüntülemeye de örnek sayısının az olması gibi bazı kısıtlamalar bulunmaktadır (Bultreys ve diğ., 2016). Bundan dolayı bu yöntem, akademik araştırmalarda ve şirketlerde kullanımı geniş bir alan bulmaya başlamıştır (Choi ve diğ, 2011; Hasiuk, 2014; Martinez ve diğ, 2015, Head ve Vanorio, 2016).

Huang ve diğ, (2014), % 4 gözenekli ve % 20 gözenekli çatlak kayaç modellerini ABS filamentini kullanarak elde etmişlerdir. Bu modellerin su ile doyurulmasından sonra ortamdaki ultrason frekanslarının yayılımını kontrol ederek çatlaklı olan ve olmayan örneklerin davranışlarını incelemişlerdir.

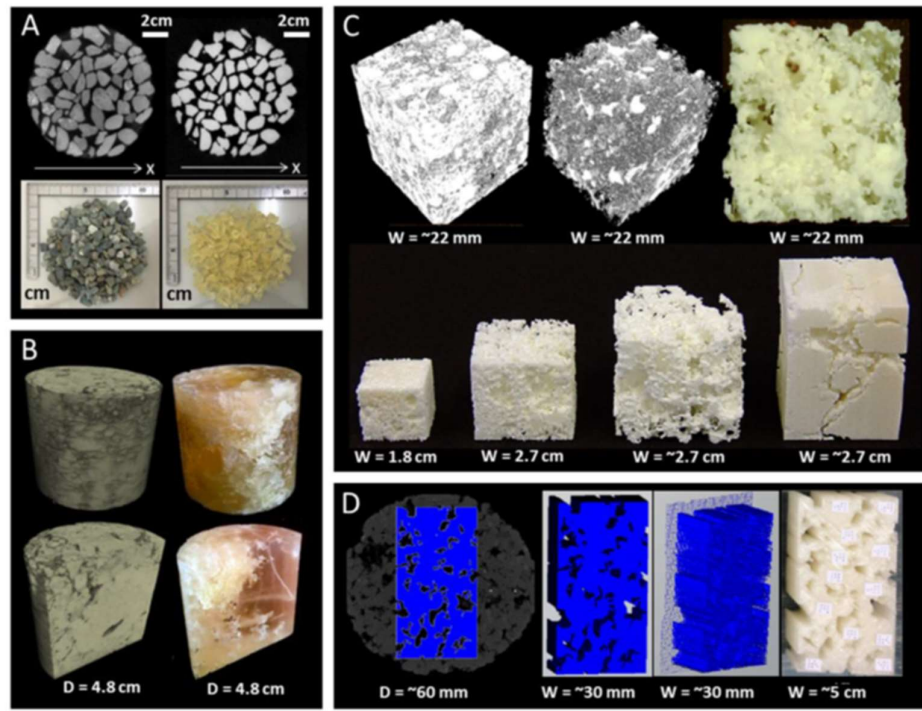
Literatürde bulunan bazı çalışmalar, dijital modellerden üretilen ve deneysel veriler ile sayısal modelleme arasında bağlantı kurmayı sağlayan örnekler, Şekil 4.9'da verilmektedir. Petrol sahasına hizmet veren şirketler arasında da metal bileşenlerden oluşan araç ve ekipmanları yapmak için metal üretim yapabilen 3B yazıcıları kullanılmaktadır. Örneğin kuyu içi günlük ölçüm araçlarında, kuyu içi akışkan analizi ekipmanının filtrelerinde, sondaj matkabı parçaları gibi bir çok ekipmanda üç boyutlu modeller kullanılabilmektedir. Kuyu içi akışkan analizinde kullanılan ekipmanda bulunan filtre Şekil 4.8'de gösterilmektedir.



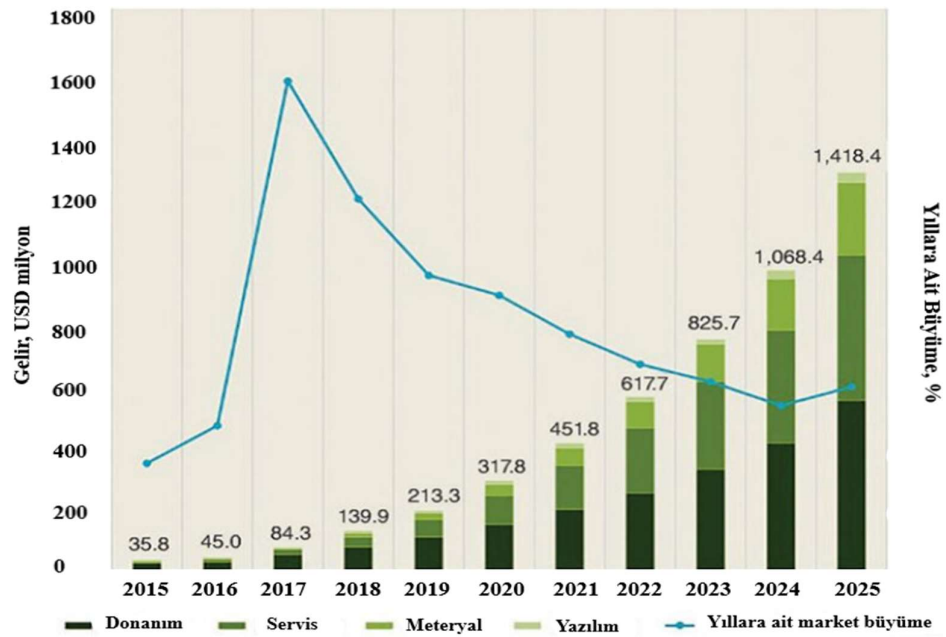
Şekil 4.8 : Kuyu içi akışkan analizi ekipmanının filtresi (Jacobs, 2016).

Literatürde bulunan bazı çalışmalar, dijital modellerden üretilen ve deneysel veriler ile sayısal modelleme arasında bağlantı kurmayı sağlayan örnekler, Şekil 4.9'da verilmektedir.

3B modellerin gelişimi ile birlikte bu teknolojiye yapılan yatırımlar artmaktadır. SmartTech Yayıncılığın yaptığı analizlere göre, 2025 yılında petrol ve gaz endüstrisinin 3B baskı hizmetlerine bir yılda 1.4 milyar ABD doları harcama yapması beklenmektedir (Jacobs, 2016). Bu analiz, 2015 yılından itibaren özellikle servis şirketleri karmaşık ve pahalı donanım maliyetlerini düşürmek için 3B baskı modeline yatırım yapacağı öngörülmektedir. Şekil 4.10'da yıllara göre 3B hizmeti için tahmini yatırım değerleri verilmektedir.

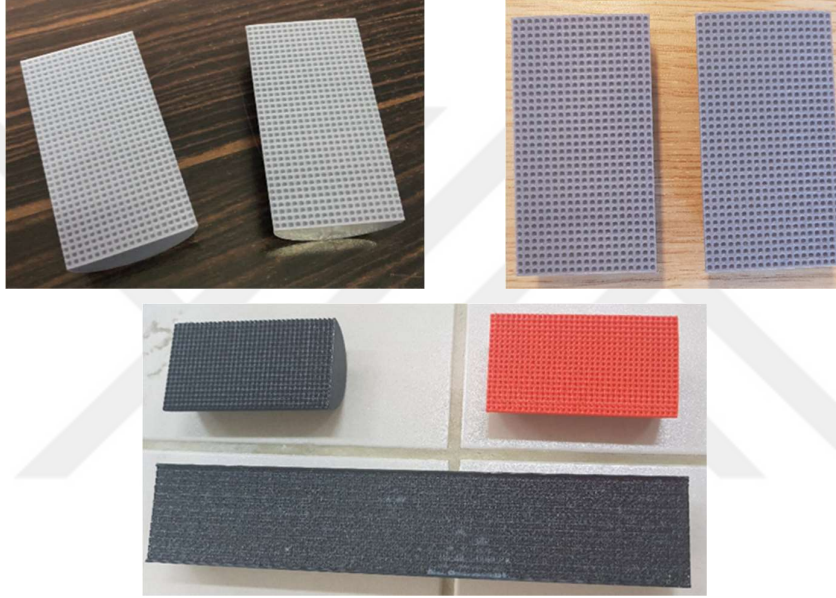


Şekil 4.9 : Yayınlanan çalışmalardan seçilmiş 3B basılmış çakıl ve kayaç örnekleri (A) Zemin yapılarının mekanik davranışını ölçmek için 3 boyutlu basılmış çakıl malzemesi (Matsumura ve diğ., 2015). (B) Karot örnekleri (C) Karmaşık-Makro-gözenekli ortamda toprak-mikrokozmos (botanik) üretim davranışı için basılan örnekler (Otten ve diğ., 2012). (D) Kayacın mekanik davranışlarını belirlemek için kullanılan örnekler (Jiang ve Zhao, 2015).



Şekil 4.10 : Petrol ve gaz endüstrisinin 3B için yıllara göre yatırım tahmini (Jacobs, 2016).

Bu tez çalışmasında yapay çatlaklı karot tapası üretiminde Fused Deposition Modelling (FDM) teknolojisi kullanıldı. 3B yazıcı ile 7 cm, 14 cm ve 20 cm olmak üzere üç farklı uzunlukta yarı karot çifti modelleri basıldı. Bu modellerde akışın olduğu yüzeyde pürüzlülüğü sağlayan cam bilyelerin düzgün tek sıra halinde dizilebilmesi için boyutu mutlak pürüzlülüğe bağlı yarım küre halinde çukurlar oluşturuldu. Şekil 4.11’de bu çalışmada kullanılmak üzere 3B yazıcı ile basılan karot tapa örnekleri bulunmaktadır.



Şekil 4.11: 3B yazıcı ile bastırılmış yapay çatlaklı karot tapa örnekleri.

5. 3B KAROT TAPASI İLE YAPAY ÇATLAKLARDA CaCO_3 ÇÖZELTİSİ AKIŞ VE ÇÖKTÜRME DENEYLERİ

Deney donanımında anılan unsurların (donatıların) hangi özellikler ve nitelikler dikkate alınarak seçildikleri ve tasarlanan akış düzeneği üzerindeki yerleşimleri tezin bu kısmında ayrıntılı olarak açıklanmaktadır. Ayrıca artan sıcaklıkla beraber oluşabilecek çökelmenin, akış davranışı üzerine etkisini belirlenebilmesi için çökeltme miktarları, basınç farkları, pH ve geçirgenlik değişimleri detaylı bir şekilde incelenmektedir.

5.1 Deney Donanımının Kurulması

Dinamik koşullarda gerçekleştirilen enjeksiyon deneyleri için kullanılan akış düzeneğinin başlıca unsurları enjeksiyon pompası, akış transfer hücreleri, karot hücresi ve bunlar arasındaki akış ve yönlendirme hatları, karot hücresi ısıtma düzeneği ve bunlar üzerinde gerekli yerlere yerleştirilmiş ölçüm aygıtlarıdır. Deney donanımı akış düzeneğinde 500 l hacminde akışkan rezervuarları bulunmaktadır. Bu rezervuarlarda bulunan aşırı doymuş CaCO_3 çözeltisi enjeksiyon sürelerine bağlı olarak vanalar ile kontrolleri sağlanarak sırasıyla açılmaktadır.

Çalışmada akış davranışının incelenmesi amaçlandığından, akış deneylerinde çatlak içinde oluşması beklenen mineral çökelmelerinden kaynaklı basınç farkı değişimlerinin ölçülmesi gerekmektedir. Bu amaçla, bir düşük basınç (0-100 psi) bir de yüksek basınç (0-4350 psi) aralıkları için iki piezoresistiv basınç transmitteri hem karot hücresi girişi öncesinde hem de karot çıkışı sonrasında akış hattı üzerine yerleştirilmiştir. Özellikle düşük debili deneylerin bazılarında akış fark basıncı değişiminin oldukça düşük olabileceği göz önüne alındığından, basınç transmitteri ve konvertörlerinin % 0.0002 $\approx$ 0.2 mbar (0.0002 bar = 20 Pa = 0.0029 psi = 2.039 mm H₂O) çözünürlükte olmaları tercih edilmiştir.

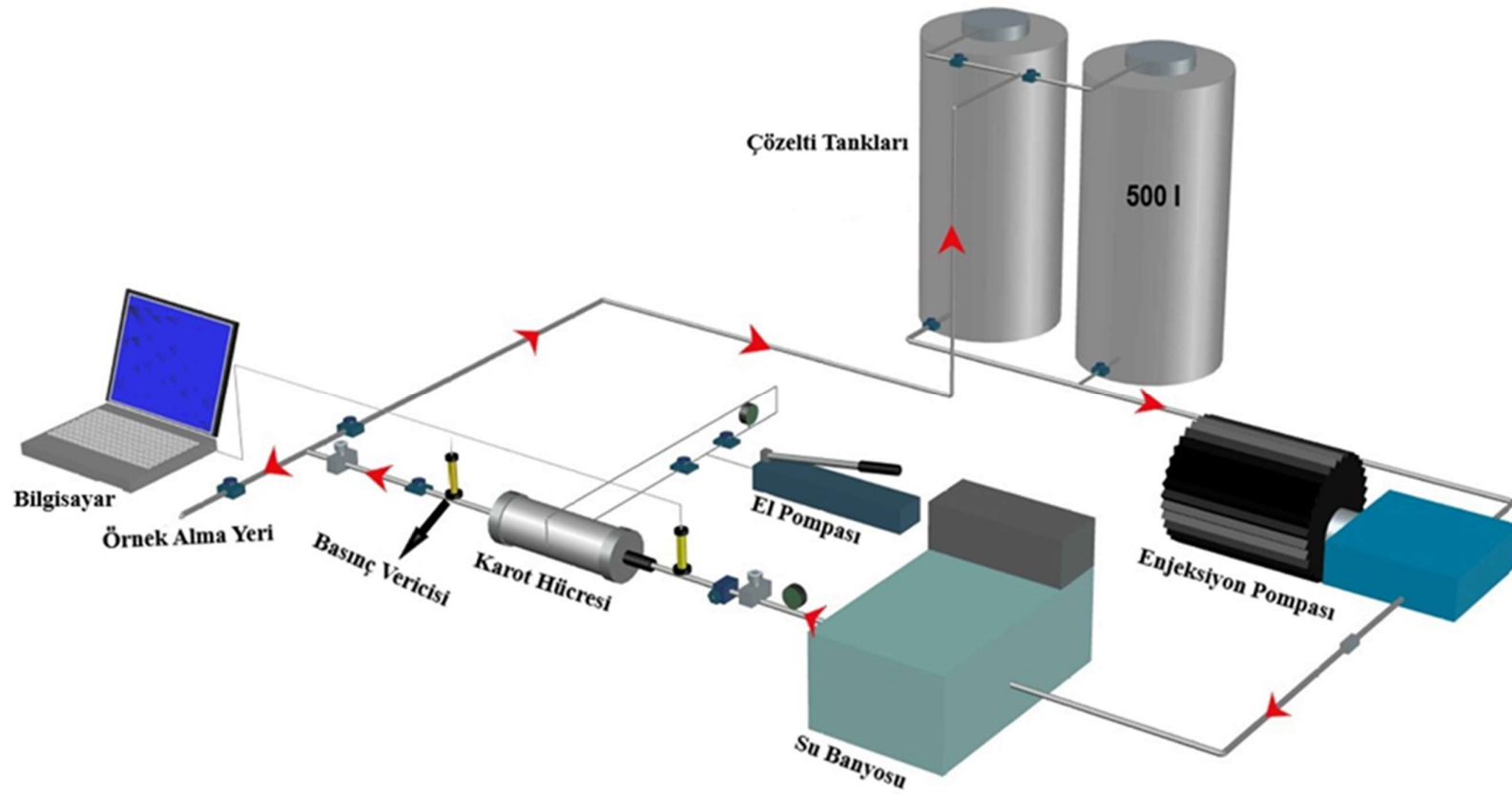
Deneylerde çatlaklı karot tapasının içine yerleştirileceği karot hücresi 316 SS, 10342 kPa çalışma basıncına sahip malzeme ile tasarlanarak imal ettirilmiştir. Karot

hücresi içine çapı 0.0381 m olmak üzere 0.07, 0.14 ve 0.2 m uzunluklarda karot tapaları yerleştirilebilmektedir.

Deneylerin belirli ve farklı sıcaklarda yapılması plânlandığından, karot hücresinin deney sırasında ısıtılması gerekmektedir. Bu nedenle, ısırmama bir yapım olan elektrikli karot hücresi ısıtma düzeneği deney setine eklenmiş ve işlevsel hale getirilmiştir.

Tasarlanan enjeksiyon ve akış ve düzeneğinde çözeltinin karot hücreğine enjekte edilebilmesi için kullanılan pompa Annovi Reverberi marka yüksek basınçlı su pompasıdır. Bu pompa en yüksek 13 l/dk debide enjeksiyon yapabilen ve 120 bar çalışma basıncına sahiptir. Yüksek basınçlı su pompasının farklı debi ayarlarında kullanılabilmesi için mevcut pompaya bypass basınç regülatörü eklenmiştir. Böylece pompa, en düşük 0.5 l/dk ve en yüksek 13 l/dk debide enjeksiyon yapabilmektedir.

Bunlara ek olarak çalışmada sıcaklık farkından kaynaklı çatlak içinde oluşması beklenen mineral çökelmelerinin incelenmesi amaçlandığından, çatlak içerisinde akış sırasında ayarlanan test sıcaklığına CaCO_3 çözeltisinin ulaşması gerekmektedir. Enjeksiyon sırasında ve çatlak içerisinde test sıcaklığına ulaşmasını sağlamak için karot hücresi öncesinde ön ısıtma yapılmasına karar verilmiştir. Bu yüzden mevcut deney donanımına spiral akış hatları, su banyosu ve geri basınç regülatörü eklenmiştir. Böylelikle deney donanımının kurulumu tamamlanmış ve dinamik koşullarda enjeksiyon deneylerine başlanmıştır. Yüksek basınçlı ve yüksek debili su pompasına uygun kurulan deney donanımı şematik görünümü Şekil 5.1’de verilmektedir.



Şekil 5.1 : Enjeksiyon ve akış ve düzeneğinin çizilmiş şematik görünümü.

5.2 Çökelim Üzerine Etkili Parametrelerin Özellikleri

Deney setleri oluşturulur iken kalsiyum karbonat çökelimi miktarını ve davranışı etkileyebilen çatlak uzunluğu, pürüzlülüğü, aralığı, sıcaklık artışı ve debi olmak üzere 5 parametre göz önüne alınmıştır. Akış ve çöktürme deneyleri farklı uzunluklarda ($\sim 0.07, 0.14, 0.2$ m) ve 0.0381 m çaplı karot tapalarının test edilebileceği karot hücresinde yapılmıştır. Kullanılan karot tutucuya yapay çatlaklı karotların yerleştirme işlemi sırasında sisteme ve karotun içerisine hava girmemesine dikkat edilmiştir. Sisteme hava girmesini engellemek için enjeksiyon pompası ile karot tutucunun bir kısmı akışkan ile doldurulduktan sonra karot yerleştirilmiştir. Çatlak içinde doğrusal akışın sağlanabilmesi içinde sızdırmazlık basıncı uygulanmıştır. Şekil 5.2’de görüldüğü üzere karot hücresine yerleştirilmiş yapay çatlaklı karot tapası bulunmaktadır.



Şekil 5.2: Karot hücresine yerleştirilmiş yapay çatlaklı karot tapa örneği.

Enjeksiyon deneylerinde çökelim davranışını ve miktarını değiştirebildiği öngörülen parametrelerden birisi olan pürüzlülüğün etkisini görebilmek için üç farklı çapta ($\sim 7 \times 10^{-4} \pm 0.020$ m, $1 \times 10^{-3} \pm 0.125$, ve $1.6 \times 10^{-3} \pm 0.150$ m) cam bilyeler kullanılmıştır. Ayrıca çatlak aralığı da çökelimi etkileyebilen diğer bir parametre olarak kabul edilmiştir.

CaCO_3 mineralinin çözünürlüğünün artan sıcaklıkla azaldığı bilinmektedir. Besleme tankında oda sıcaklığında bulunan aşırı doymuş kalsiyum karbonat çözeltisinin çatlak içerisine enjeksiyonu sırasında sıcaklığın çökelme davranışı üzerine etkisini görebilmek için çözelti ısıtılmaktadır. Isıtma işlemi iki aşamada gerçekleşmektedir. Birinci aşamada, akış hattına yerleştirilen su banyosu ile çözelti basınç altında ön ısıtma işleminden geçmektedir. İkinci aşamada ise karot tutucu üzerine yerleştirilen

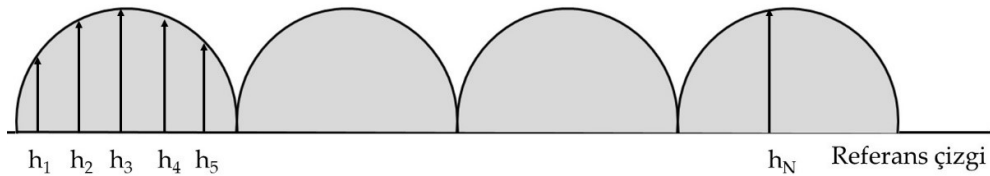
elektrikli ısıtıcı ceket ile karot tapası ısıtılmakta ve ayarlanan sıcaklığa çözeltinin ulaşması sağlanmaktadır.

Başlangıçta 20 °C sıcaklıkta aşırı doymuş durumda hazırlanan çözeltiler ayrı ayrı 50 °C ve 80 °C sıcaklığa ısıtılarak akış ve çöktürme deneyleri yapılmıştır. Yapay çatlak içerisinde CaCO_3 çökmesi gözlenebilmesi için enjeksiyonun yeterince uzun süre olması gerektiği tahmin edilmiştir. Çalışmanın bu kısmında yapay çatlak içerisine enjeksiyona 5040 dk (~3.5 gün) devam edilmiştir. Akış ve çöktürme deneylerinde basınç farkını kontrol edebilmek amacıyla enjeksiyon sistemine dahil edilen piezoresistiv basınç transmitterleri kullanılarak 30 dk aralıklar ile basınç ölçümleri alınmış ve alınan veriler grafikler halinde sunulmuştur.

5.2.1 Çatlak pürüzlülüğü

Yüzey pürüzlülüğü, genellikle pürüzlülük olarak kısaltılan, yüzey dokusunun bir bileşenidir. Gerçek bir yüzeyin ideal biçiminden normal vektörü yönündeki sapmalar ile ölçülmektedir. Bu sapmalar büyük ise, yüzey pürüzlüdür. Doğada çatlak yüzeyleri genellikle pürüzlü olarak ele alınmaktadır. Bu sebepten dolayı, tez çalışmasında optik cam bilyeler ile oluşturulan birbirine paralel pürüzlü yüzeylerde enjeksiyon deneyleri yapılmıştır. Farklı debilerde çapı $0.7 \times 10^{-3} \pm 0.020 \times 10^{-3}$ m, $1 \times 10^{-3} \pm 0.125 \times 10^{-3}$ m, ve $1.6 \times 10^{-3} \pm 0.150 \times 10^{-3}$ m olan optik cam bilyeler ile farklı pürüzlülük değerleri kullanılmıştır.

Yapay çatlağa ait pürüzlülük değerleri ortalama karakök pürüzlülük (root mean square roughness) yöntemi ile hesaplanmıştır. Ortalama karakök pürüzlülüğü (ϵ), pürüzlülük profili yüksekliklerin karelerinin toplamının karakök ortalamasıdır. Akışın gerçekleştiği yüzeyde pürüzlülüğü oluşturan yarım cam bilye kürelerinin dizilimi ve ortalama karakök pürüzlülük hesabında seçilen yükseklikler Şekil 5.3'te verilmektedir.



Şekil 5.3: Yarım cam bilye kürelerinin abartılmış ve ölçeksiz dizilimi ve alınan yükseklikler.

Ortalama karakök pürüzlülüğün hesabında, referans çizgisine göre belirlenen yükseklikleri (h_N) içeren, denklem 5.1 kullanılmaktadır (Majchrowski ve Morawski, 2015).

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{h_1^2 + h_2^2 + h_3^2 + \dots + h_N^2}{N}} \quad (5.1)$$

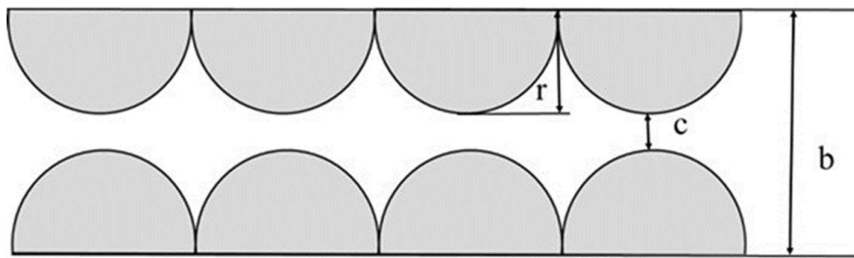
Üç farklı çaplı cam bilyelerin dizilmesi sonucu oluşturulan yüzeylerin pürüzlülükleri denklem 5.1 kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen pürüzlülük (ε) değerleri Çizelge 5.1’de verilmektedir.

Çizelge 5.1: Cam bilyelerin dizilimi ile elde edilen pürüzlülük değerleri.

Bilye Çapı, m	ε , m	h_1 , m	h_2 , m	h_3 , m	h_4 , m	h_5 , m
$0.7 \times 10^{-3} \pm 0.020$	2.3×10^{-4}	0.1×10^{-3}	0.2×10^{-3}	0.3×10^{-3}	0.35×10^{-3}	0.1×10^{-4}
$1. \times 10^{-3} \pm 0.125$	3.2×10^{-4}	0.1×10^{-3}	0.3×10^{-3}	0.4×10^{-3}	0.5×10^{-3}	0.1×10^{-4}
$1.6 \times 10^{-3} \pm 0.150$	5.4×10^{-4}	0.3×10^{-3}	0.5×10^{-3}	0.7×10^{-3}	0.8×10^{-3}	0.1×10^{-4}

5.2.2 Çatlak aralığı

Aralık, çatlak içerisinde akışı kontrol eden önemli karakteristik parametrelerden birisidir. Mekanik olarak aralık, çatlak duvarlarının fiziksel olarak ayrılması olarak tanımlanmaktadır (Fossen 2010). Akış ve çöktürme deneylerinde kullanılan çatlak aralığının şematik olarak gösterimi Şekil 5.4’de verilmektedir.



Şekil 5.4: Çatlak aralığının abartılmış ve ölçeysiz şematik gösterimi.

Şekil 5.4’de verilen ve “c” olarak gösterilen açıklık, çatlağın uzunluğu boyunca cam bilyelerin üzerine konulan silindir şekilli tel ile sağlanmıştır. Bilyeler üzerine çapları 0.5 mm, 0.8 mm ve 1.2 mm olan üç farklı silindir tel yerleştirilmiştir. Burada “r” bilye yarı çapını temsil etmektedir.

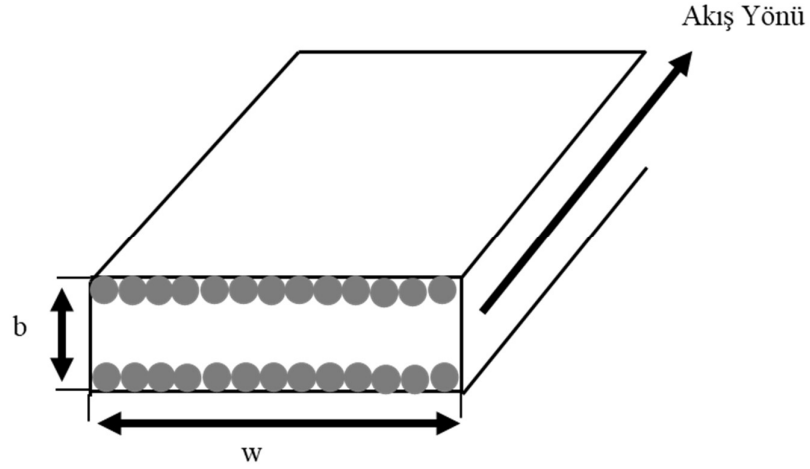
“b” ile gösterilen çatlak aralıkları denklem 5.2 ile hesaplanarak ve Çizelge 5.2’de verilmektedirler.

$$b = c + 2r \quad (5.2)$$

Çizelge 5.2: Hesaplanan çatlak aralıkları.

	$c=5 \times 10^{-4}$, m	$c=8 \times 10^{-4}$, m	$c=1.2 \times 10^{-3}$, m
Bilye çapı (2r), m	Çatlak aralığı (b), m		
0.7×10^{-3}	1.2×10^{-3}	1.5×10^{-3}	1.9×10^{-3}
$1. \times 10^{-3}$	1.5×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2.2×10^{-3}
1.6×10^{-3}	2.1×10^{-3}	2.4×10^{-3}	2.8×10^{-3}

Şekil 5.5’de görüldüğü üzere, akışın olduğu çatlak, dairesel kesitli olmayan kanal şeklindedir.



Şekil 5.5: Kanal şeklinde olan çatlakın şematik gösterimi.

Burada “w” çatlak genişliğini göstermektedir. Çizelge 5.2’de elde edilen çatlak aralıkları, eşdeğer aralık değerlerine çevrilmelidir. Dairesel kesitli olmayan boru ve kanallardaki akışın olduğu aralık, ıslanan çevreye bağlı hidrolik çaptan hesaplanmaktadır. D_h ile ifade edilen hidrolik çap denklem 5.3 ile gösterilmektedir.

$$D_h = \frac{4 \text{ Kesit Alanı}}{\text{Islanan Çevre}} \quad (5.3)$$

Denklem 5.3'te kesit alanı, boru veya kanalın akışa dik kesitini ve ıslanan çevre ise akışın ıslattığı (yaladığı) çevreyi göstermektedir. Şekil 5.5'e göre hidrolik çap denklemi düzenlendiğinde denklem 5.4 elde edilmektedir.

$$D_h = \frac{4 b w}{2 (b + w)} \quad (5.4)$$

Çatlak aralıklarını temsil eden hidrolik çaplar denklem 5.4 kullanılarak hesaplanmış ve Çizelge 5.3'de verilmektedir. Çizelge 5.3'de hidrolik çap değerleri, ters çözüm işleminde de çatlak genişliğinin tam olarak bulunabilmesi için ondalık kısmı üç haneye kadar verilmiştir.

Çizelge 5.3: Hidrolik çap değerleri.

	c=5 x 10 ⁻⁴ ,m	c=8 x 10 ⁻⁴ , m	c=1.2 x 10 ⁻³ , m
Bilye çapı (2r), m	Hidrolik çap (D _h), m		
0.7 x 10 ⁻³	2.327 x 10 ⁻³	2.886 x 10 ⁻³	3.619 x 10 ⁻³
1. x 10 ⁻³	2.886 x 10 ⁻³	3.437 x 10 ⁻³	4.159 x 10 ⁻³
1.6 x 10 ⁻³	3.980 x 10 ⁻³	4.515 x 10 ⁻³	5.216 x 10 ⁻³

5.2.3 Reynolds sayısı

Akışkanlar mekaniği ve ısı transferi problemlerinin analizini kolaylaştırabilmek ve serbest parametrelerin sayısını azaltabilmek adına bazı denklemler boyutsuzlaştırılmaktadır. Uygulanan bu yöntem ile akışkanların davranışı karakterize edilerek gerçek akış koşullarına ölçeklenmesi kolaylaşmaktadır (Kalkan, 2014).

Boyutsuz sayılar kullanılır iken fiziksel bir olayın laboratuvar ortamında modellenebilmesi için gerçek-model benzeşimi adı verilen anlamlı bir ilişki kurulması gerekmektedir. Deneysel akışkanlar mekaniğinin temelinde model ile gerçek cisim arasında kinematik ve dinamik benzeşim bulunmalıdır. Kinematik benzeşimde ise, geometrik benzeşimin mevcut olduğu gerçek ve model akım bölgelerinde karşılıklı olarak seçilebilen bütün nokta çiftlerindeki hızlar aralarında orantılı olmalıdır. Dinamik benzeşimde de gerçek ve model akım bölgelerinde seçilebilen bütün nokta çiftlerindeki kuvvetler aralarında orantılı olmalıdır.

Başka bir ifade ile iki geometrik olarak benzer akış modeli, akış değerleri farklı olan iki farklı sıvı içinde olsalar bile, eğer aynı ilgili katsayıya sahip iseler, bunlara dinamik

benzer denmektedir. Dinamik benzer modeli temel alan kavramlardan biri ise Reynolds sayısıdır (Re). Reynolds sayısı akışkanın karakterini belirleyen ve momentum denkleminde en önemli parametrelerden biri olan boyutsuz bir sayıdır. Bu kavram 1851 yılında George Stokes tarafından tanıtılmıştır (Stokes, 1851). 1883'te Osborne Reynolds, borularda akan akışkanların laminar akıştan türbülanslı akışa geçişinin koşullarının incelenmesine yönelik yaptığı çalışmalarda yoğun bir şekilde boyutsuz sayıları belirlemesinden dolayı 1908 'de Arnold Sommerfeld tarafından da Reynolds sayısı olarak isimlendirildi ve denklem 5.5'deki şekilde ifade edilmektedir (Reynolds, 1883; Sommerfeld, 1908).

$$Re = \frac{\text{Atalet kuvveti}}{\text{Viskoz kuvveti}} = \frac{\rho v d}{\mu} \quad (5.5)$$

Burada ρ akışkanın yoğunluğu, v akışkanın hızı, d boru çapı, μ akışkanın dinamik viskozitesiyi ifade etmektedir. Kanal şeklinde çatlak geometrisi için denklem 5.5 paralel levha için tekrar düzenlendiği zaman denklem 5.6 olarak elde edilmektedir (Konzuk ve diğ, 2004; Zhang ve diğ, 2013).

$$Re = \frac{\text{Atalet kuvveti}}{\text{Viskoz kuvveti}} = \frac{2 \rho v D_h}{\mu} \quad (5.6)$$

Yapay çatlak içi enjeksiyon deneyleri sırasında uygulanan sabit debi belirlenir iken petrol ve jeotermal sahalarında üretim veya enjeksiyon operasyonlarında karşılaşılan debi değerleri temel alınarak akış model tasarlanmıştır. Bu çalışmada dört debi değeri ve iki test sıcaklığı için denklem 5.6 kullanılarak hesaplanan Reynolds sayısı Çizelge 5.4'de verilmektedir.

Çizelge 5.4: Enjeksiyon debi değerleri ile hesaplanan Reynolds sayısı.

Sıcaklık, °C	Debi, m ³ /s	Reynolds Sayısı
50	8.33x10 ⁻⁶	780.372
50	1.66x10 ⁻⁵	1560.74
50	3.33x10 ⁻⁵	3121.49
50	4.43x10 ⁻⁵	3901.86
80	8.33x10 ⁻⁶	1116.04
80	1.66x10 ⁻⁵	2232.09
80	3.33x10 ⁻⁵	4464.19
80	4.43x10 ⁻⁵	5580.24

Reynolds sayısı, farklı sıvı akış durumlarında akış modellerini tahmin etmeye yardımcı olur. Düşük Reynolds sayılarında, akışlara laminar (tabaka benzeri) akış hakim olurken, yüksek Reynolds sayılarında akışlar türbülanslı olma eğilimindedir. Türbülans, akışkanın hızı ve yönündeki farklılıklardan kaynaklanır ve bazen kesişebilir ve hatta akışın genel yönünün tersine hareket (girdap akımları) edebilir (Bird ve diğ. 2006; Lissaman, 1983; Manneville ve Pomeau, 2009).

Louis (1969), Romm (1966) ve Lomize (1951) paralel pürüzlü yüzeylerin oluşturduğu çatlak içi akışlarda Reynolds sayısının 2300'den büyük olduğu durumda, türbülanslı akışın geçerli olduğunu göstermişlerdir (Kolditz, 2001). Bu tez çalışmasında, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarda, $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ve $1.66 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ olan debiler için hesaplanan Reynolds sayısı 2300'den küçük olduğu için laminar akış koşulları kabul edilmiştir. Akış debisinin arttığı diğer iki durumda, $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ve $4.43 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, Reynolds sayısı 2300'den büyük olmasından dolayı türbülanslı akış koşulları varsayılmıştır.

5.2.4 Çatlak geçirgenliği

Geçirgenlik, rezervuar kayaçları içerisinde akışkanın ne kadarının üretilebileceğine bir ölçü olması nedeniyle önemli bir kavramdır. Kayaçlarda bulunan çatlak yapılarında da akış davranışını belirleyen geçirgenlik tanımı bulunmaktadır. Genellikle, çatlak geçirgenliği Poiseuille yasası kullanılarak yaklaşık olarak hesaplanmaktadır. Bu denklemin kullanılabilmesi için paralel tabakalı çatlak yapısının, laminar ve tek fazlı akış koşullarının olması gerekmektedir. Doğal çatlak boyunca olan akış için Poiseuille yasası kullanılarak elde edilen hacimsel debi, denklem 5.7'de verilmektedir (Lamb, 1945; Konzuk ve diğ. 2004;).

$$Q = \frac{e_h^2}{12} \frac{e_h w \Delta p}{\mu L} \quad (5.7)$$

Burada “ e_h ”, hidrolik çapın (D_h) denklem 5.8'de gösterildiği gibi yarısına eşittir.

$$e_h = \frac{D_h}{2} \quad (5.8)$$

Denklem 5.7 çatlak geçirgenliğine göre yeniden düzenlendiğinde denklem 5.9'da olduğu gibi,

$$Q = k \frac{e_h w \Delta p}{\mu L} \quad (5.9)$$

elde edilmektedir. Laminer akışın olduğu koşullarda deneylerden elde edilen basınç farkları ile çatlağın geçirgenliği denklem 5.9 ile hesaplanmaktadır. Bu çalışmada, 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarda, $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ve $1.66 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ olan debilerde, laminer akış koşulları kabul edildiğinden dolayı geçirgenlik hesabında denklem 5.9 kullanılmıştır.

Kullanım kolaylığı ve basit olmasından dolayı genellikle çatlak içi akışta lineer Darcy yasası yani denklem 5.9'da verilen kübik yasa kabul edilmektedir. Bununla birlikte, bu yasada yalnızca çatlak içinde viskoz kuvvetlerin etkili olduğu idealleştirilmiş geometri ve kinematik koşullar altında akış davranışlarını tanımladığı için her zaman yeterli değildir (Kohn ve diğ, 1997, Chen ve diğ, 2015a).

Yeraltı jeolojik oluşumlarında lineer olmayan akış birçok durumda ortaya çıkabilmektedir. Akış hızının artması, çatlak içi pürüzlülük gibi etkenlerden atalet kuvvetinin etkisi artmasından dolayı lineer olmayan akış durumu meydana gelmektedir. Bu tür akış Forchheimer denklemi ile açıklanabilmektedir (Forchheimer 1901). Türbülanslı akışta debi ve basınç kayıpları arasındaki ilişki denklem 5.10 ile sergilenmektedir.

$$\Delta p = CQ + DQ^2 \quad (5.10)$$

Denklem 5.10 Forchheimer denklemi olarak bilinmektedir. Forchheimer tarafından boru ve kanal akışları için tanımlanmıştır. Burada, C ve D, viskoz ve atalet kuvvetlerinin dağılım mekanizmasından dolayı oluşan basınç kayıplarını tanımlayan Forchheimer katsayılarıdır. Bu katsayılar çatlak için sırasıyla denklem 5.11 ve denklem 5.12'de verilmektedir (Schrauf ve diğ, 1986, Moutsopoulos 2009; Javadi ve diğ, 2014).

$$C = \frac{12 \mu}{w e_h^3} \quad (5.11)$$

$$D = \frac{\beta \rho}{w^2 e_h^2} \quad (5.12)$$

Denklem 5.10, denklem 5.11 ve denklem 5.12 ile beraber, boyutsuz analiz uygulanarak tekrar yazıldığında elde edilen eşitlik denklem 5.13’de verilmektedir (Schrauf ve diğ., 1986).

$$\Delta p = a_D \frac{\mu}{e_h^3 w} Q + b_D \frac{\rho}{e_h^3 w^2} Q^2 \quad (5.13)$$

Burada a_D ve b_D boyutsuz katsayılarıdır. Lomize (1951) ve Louis (1969) yaptıkları çalışmada b_D katsayısının göreceli pürüzlülüğe bağlı olduğunu göstermişlerdir. Başka bir çalışmada da pürüzlü çatlaklarda yapılan hidromekanik testlerin sonucunda $a_D = 12$ ve b_D denklem 5.14’de tanımlanmaktadır (Chen ve diğ., 2015b; Zhou ve diğ., 2016).

$$b_D = a \left(\frac{\varepsilon}{D_h} \right)^b \quad (5.14)$$

Burada $D_h = 2 e_h$ hidrolik çap olarak verilmektedir. a ve b katsayıları ise sırasıyla 0.022 ve 0.666 olarak verilmiştir (Chen ve diğ., 2015b; Zhou ve diğ., 2016). Elde edilen boyutsuz katsayılar a_D ve b_D denklem 5.13 içerisine yerleştirildiğinde, denklem 5.15

$$\Delta p = \frac{\mu}{k w e_h} Q + \frac{0.022}{2^{0.666}} \frac{\rho \varepsilon^{0.666}}{w^2 e_h^{3.666}} Q^2 \quad (5.15)$$

elde edilmektedir. Lineer olmayan akış koşulunda, CaCO_3 çökeliiminin etkisiyle değişen çatlak geçirgenliğinin hesabında denklem 5.15 kullanılmaktadır. 50 °C ve 80 °C sıcaklıklarda, $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ve $4.43 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debiler için Reynolds sayısı 2300’den büyük olmasından dolayı türbülanslı akış koşullarında geçirgenlik hesabında denklem 5.16 kullanılmıştır. Çözelti içerisinde bulunan CO_2 ’in kısmi basıncı (p_{CO_2}) Ek A’da verilen denklemler ile hesaplanmıştır. Örneğin, enjeksiyon deneylerinde, 50 °C sıcaklıkta, $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debide, $2.1 \times 10^{-3} \text{ m}$ çatlak aralığında ve 84. saatte kalsit çökeliimi 73.1 mg/l CaCO_3 ve basınç farkı 13.78 kPa’dır. Ek A’daki denklemler ile 73.1 mg/l CaCO_3 kalsit için CO_2 gazının kısmi basıncı 4.23 kPa hesaplanmıştır. Sistemin çalışma basıncı CO_2 gazının kısmi basıncından daha yüksek olduğundan dolayı çatlağın geçirgenlik hesabında tek fazlı akış kabul edilmiştir.

Akış sırasında sistemin faz durumunu belirlemek için aynı zamanda 50 °C ve 80 °C sıcaklıklar için su buharı oluşumu ile ilgili Ek B’de verilen denklemlerle kuruluk

derecesi hesaplanmıştır. Kuruluk derecesi sıfır bulunmuştur. Aynı zamanda suyun buhar basıncı tablolarından sistemde su buharının olmadığı belirlenmiştir. Örneğin 50 °C sıcaklık için suyun buhar basıncı 12.35 kPa olarak okunmuş ve sistem basıncı 13.78 kPa olmasından dolayı akış sırasında su buharı bulunmadığı kabul edilmiştir.

5.3 Akış ve Çöktürme Deneyleri

Bölüm 3 ve Bölüm 4’te akış deneylerinde kullanılan sentetik aşırı doymuş CaCO_3 çözeltisinin özellikleri ve çatlğa ait parametrelerin özellikleri belirlenmiştir. Tezin bu kısmında ise akış ve çöktürme deneylerinin sonuçları verilmektedir.

5.3.1 50 °C sıcaklıkta akış ve çöktürme deneyleri

Akış ve çöktürme deneyleri bu kısımda 50 °C sıcaklıkta yapılmaktadır. Enjeksiyona ait parametreler ve değerleri Çizelge 5.5’de, çatlğa ait parametreler ve değerleri ise Çizelge 5.6’da verilmektedir.

Çizelge 5.5: Enjeksiyon testine ait tanımlanmış parametreler ve değerleri.

Başlangıç sıcaklığı, °C	20
Enjeksiyon sıcaklığı, °C	50
Debi_1, m ³ /s	8.33×10^{-6}
Debi_2, m ³ /s	1.66×10^{-5}
Debi_3, m ³ /s	3.33×10^{-5}
Debi_4, m ³ /s	4.16×10^{-5}

Çizelge 5.6: Yapay çatlğa ve aşırı doymuş CaCO_3 çözeltisine ait tanımlanmış parametreler ve değerleri.

Çatlak uzunluğu_1, m	0.07
Çatlak uzunluğu_2, m	0.14
Çatlak uzunluğu_3, m	0.2
Çatlak genişliği (w), m	0.0381
CaCO_3 -(Aşırı doymuş çözelti içerisinde), g/l	69.5×10^{-3}

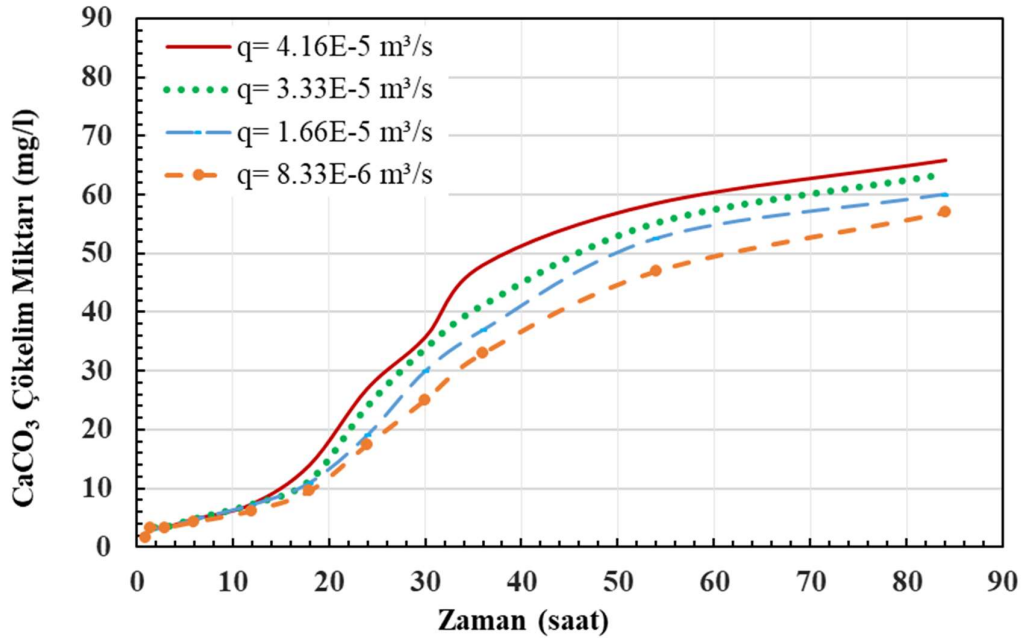
20 °C olan aşırı doymuş karbonat çözeltisi 50 °C sıcaklığa ısıtılarak 8.33×10^{-6} m³/s debi ile yapay çatlaklı karot tapasında akış ve çöktürme deneyi yapıldı. Enjeksiyon deneyi sırasında, çatlakta oluşan basınç farkı ve çökelim miktarı ile çözeltinin pH

değişimi ölçüldü. Bu debide yapılan testin ardından derişik asit ile karot tapası temizlendi ve böylelikle çatlağa ait özellikler değişmeden aynı ortamda, fakat farklı akış özelliklerinde çöktürme deneyleri yapılabilir. Bu karot tapası için temizleme işleminden sonra $1.66 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ve $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debi değerlerinde aynı yöntem ile deneyler gerçekleştirildi.

Optik cam bilyeler ile oluşturulan üç farklı pürüzlülük ve dokuz farklı aralıkta yapılan enjeksiyon deneylerinin sonuçları bu kısımda verilmektedir. Enjeksiyon sırasında belirli aralıklar ile çatlağın çıkışından çözelti örnekleri alındı ve toplama tankında biriktirildi. Birikme tankından alınan çözelti örneklerine su analizi testleri yapıldı. Bu enjeksiyonlar sonucunda elde edilen çözeltideki kalsiyum karbonat değişiminden yola çıkılarak çökeltme miktarları hesaplandı. Aynı zamanda, deneyler sırasında basınç değişimleri de kaydedildi. Bu veriler ile başlangıca göre çökeltimden kaynaklı geçirgenlik değişimleri hesaplandı. Bütün bu veriler şekiller halinde sunulmaktadır.

5.3.1.1 Pürüzlülüğün etkisi (50°C), $\epsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$

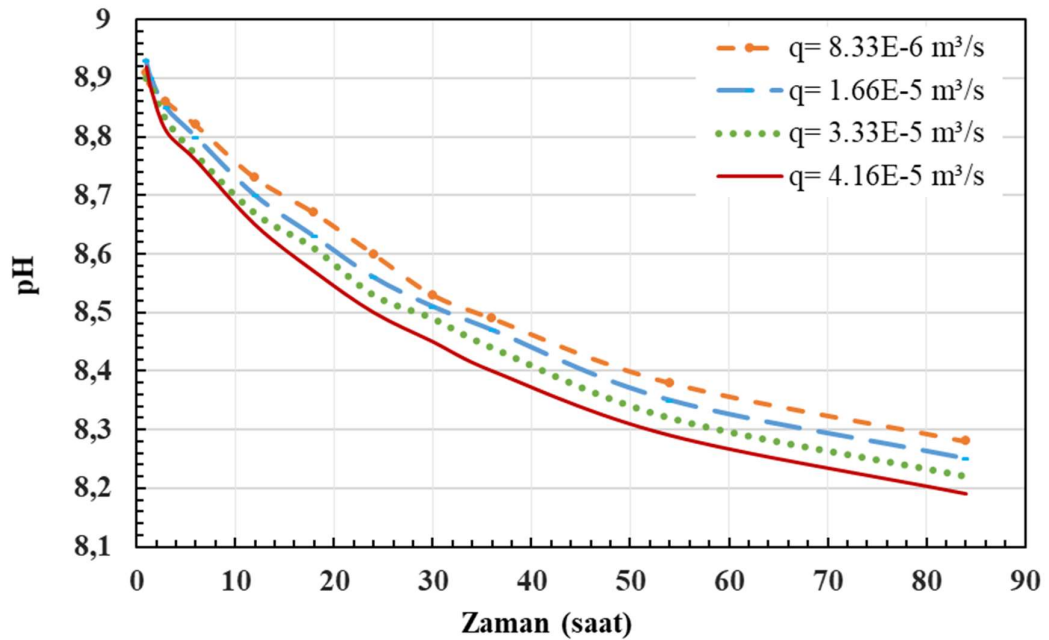
Öncelikle en düşük pürüzlülük değeri olan $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$ ve iki yüzey arasında bilyelerin üzerine yerleştirilen $5 \times 10^{-4} \text{ m}$ çaplı telin oluşturduğu çatlakta yapılan deneylerden elde edilen CaCO_3 çökeltim miktarları Şekil 5.6'da verilmektedir.



Şekil 5.6: CaCO_3 çökeltim miktarının zamanla değişimi

$T=50^\circ\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.

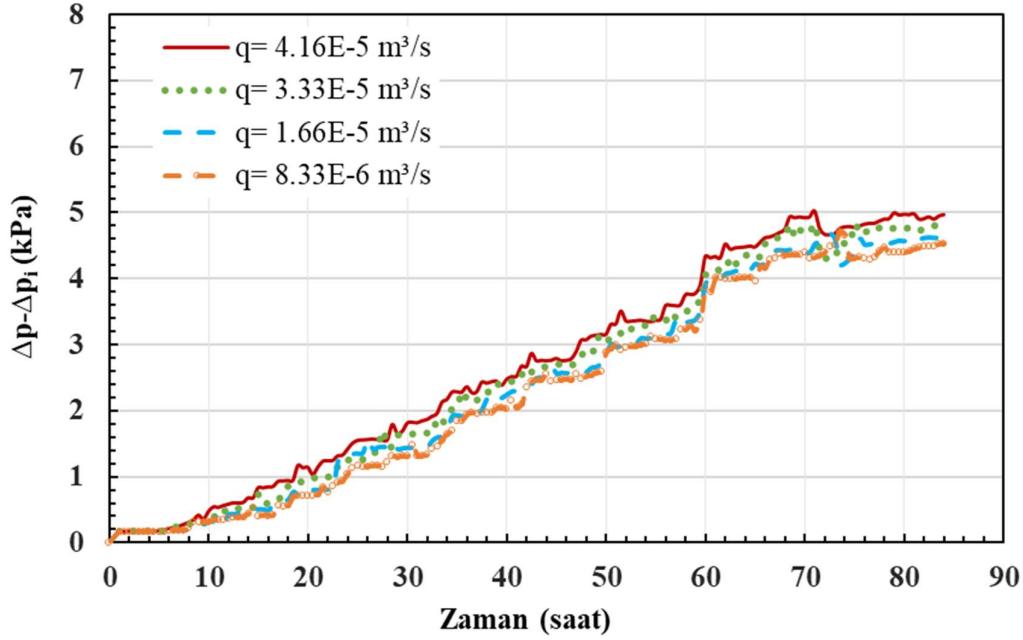
Yapılan su analizlerinin sonuçları kullanılarak elde edilen kalsiyum karbonat çökelim miktarları incelendiği zaman basınç farkı verilerine uygun olarak enjeksiyonun yaklaşık ilk 12 saatinde çökelim hızı ilerleyen zamanlara göre daha düşüktür ve dört debi değeri birbirine yakın sonuçlar vermektedir. 20. saatten itibaren çökelim hızı daha da artmaktadır. Bunun nedeni ise çatlak yüzeyinde oluşan kalsiyum karbonat çekirdekleri üzerine tutunmanın kolaylaşması ile beraber kristallerin oluşumu ve çökelim hızı artmaktadır. Bu yüzden ilerleyen enjeksiyon sürelerinde daha hızlı çökelim olmaktadır. 84 saat süren enjeksiyon sonucunda ise en yüksek debi için toplamda 65.8 mg/l CaCO_3 çatlak yüzeyinde çökelmiştir. Debi arttıkça çökelen CaCO_3 miktarı artmaktadır. Enjeksiyon deneyleri sonucunda karot tapaları etüvde 40 °C sıcaklıkta 12 saat süreyle kurutulmuştur. Kurutulan karot tapalarının incelenmesi sonucunda çatlağın yüzeyinde kalsiyum karbonat çökmesi olduğu gözlenmiştir. Deneyler sırasında birikme tanklarından alınan çözelti örneklerinin pH değerleri de ölçüldü. Ölçülen pH değerleri Şekil 5.7’de verilmektedir.



Şekil 5.7: Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri
 $T=50\text{ °C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.

Çatlak içerisinde akış sırasında başlangıçta aşırı doymuş olan CaCO_3 çözeltisinin Ca^{2+} ve CO_3^{2-} iyonları zamanla azalmaktadır. Bu yüzden azalan iyonlardan dolayı pH değerleri zamanla düşmektedir. Çözeltinin pH davranışı ile karbonat çökeliminin davranışı uyum içerisinde. İlk 10 saatin sonunda pH değişimi hızlanmakta ilerleyen

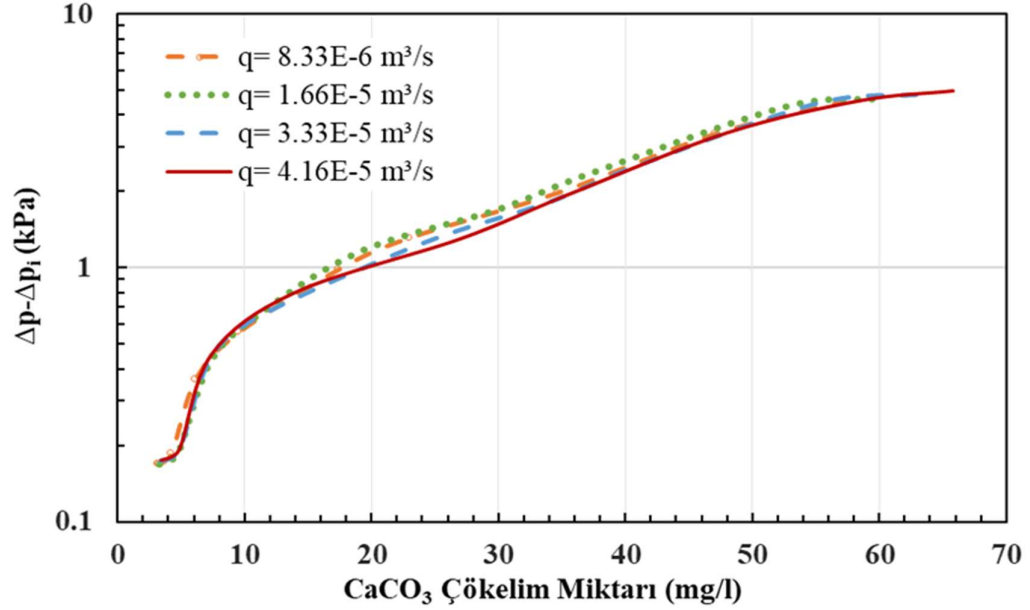
zamanda 50. saatten sonra ise pH değişim hızı azalmaya başlamaktadır. Yapılan akış deneyleri sonucunda elde edilen basınç farkı değerlerinin zamanla değişimi Şekil 5.8’de sunulmaktadır.



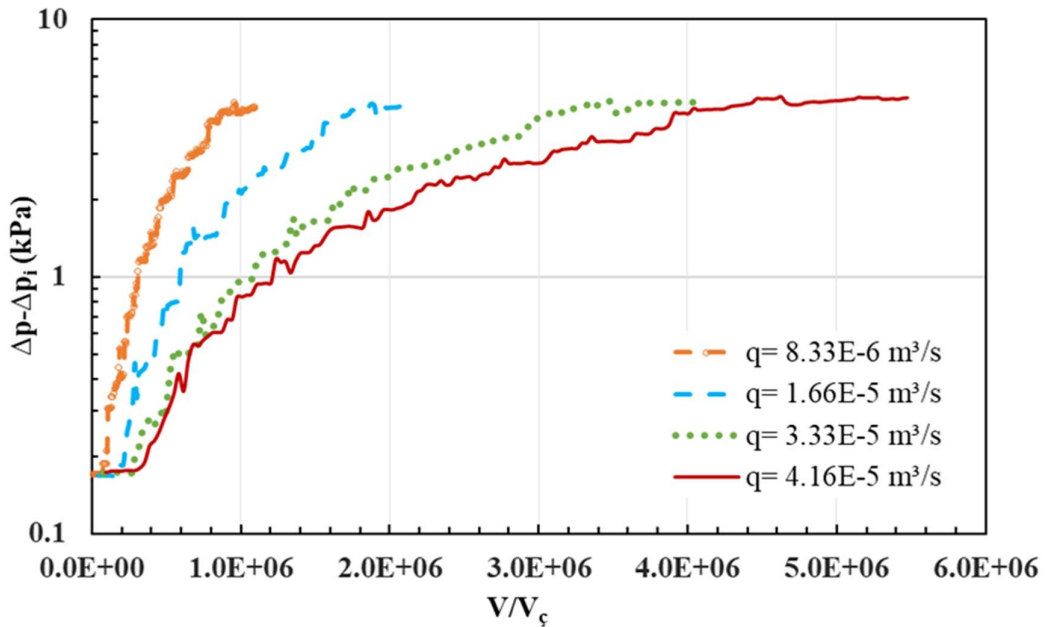
Şekil 5.8: Basınç farkının zamanla değişimi
 $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.

Deney setinde ele alınan debilerde enjeksiyonun başlamasından yaklaşık 10 saat sonra basınç farkı değişiminin artmaya başladığı gözlenmektedir. Test sırasında akışla beraber oluşan basınç farkının, bazı kısa zamanlarda bir süreliğine artmayıp denge halinde davranmasıyla beraber, genel olarak davranışı sürekli artmaktadır. Akışa ve çatlağa ait diğer parametrelerin aynı olduğu ve sadece debinin arttığı durumda basınç farkıda artmaktadır. Testin ilerleyen sürelerinde 70. saatten itibaren en düşük debide ki basınç farkı ile en yüksek debide ki basınç farkı arasında fark artmaktadır. Çatlak yüzeyinde kalsiyum karbonat çökelişi gerçekleştiği ve bu yüzden de çatlağın geçirgenliğinin azalmasından kaynaklı basınç farkının arttığı düşünülmektedir. Sonuçlar incelendiği zaman 60. saatten itibaren basınç farkındaki artış hızı yavaşlamaktadır. Çökeliş sonucu oluşan ilave basınç farkına karşılık çökeliş miktarları yarı logaritmik olarak Şekil 5.9’de verilmektedir. Yüzeyde kalsit çekirdeklerinin oluşması ile beraber mineral çökeliş miktarı artmaktadır. CaCO_3 çökeliş miktarı arttıkça basınç farkıda artmaktadır. Çatlağa ait uzunluk, aralık gibi parametreler aynı olduğundan dolayı çökelen miktarın basınç farkına etkisi dört debi

için birbirine yakın sonuçlar vermektedir. Enjeksiyon sırasında belirlenen zamana kadar çatlaktan geçen çözeltinin hacmi “V” ile temsil edilmektedir. Çatlak hacmi ise “ $V_{\text{ç}}$ ” ile gösterilmektedir. Akış sırasında çatlağın hacmi kadar çözeltinin kaç kez enjekte edildiği ise $V/V_{\text{ç}}$ ile hesaplanmaktadır. Çökelmeden kaynaklı basınç farkı ile $V/V_{\text{ç}}$ arasındaki ilişki Şekil 5.10’da verilmektedir.

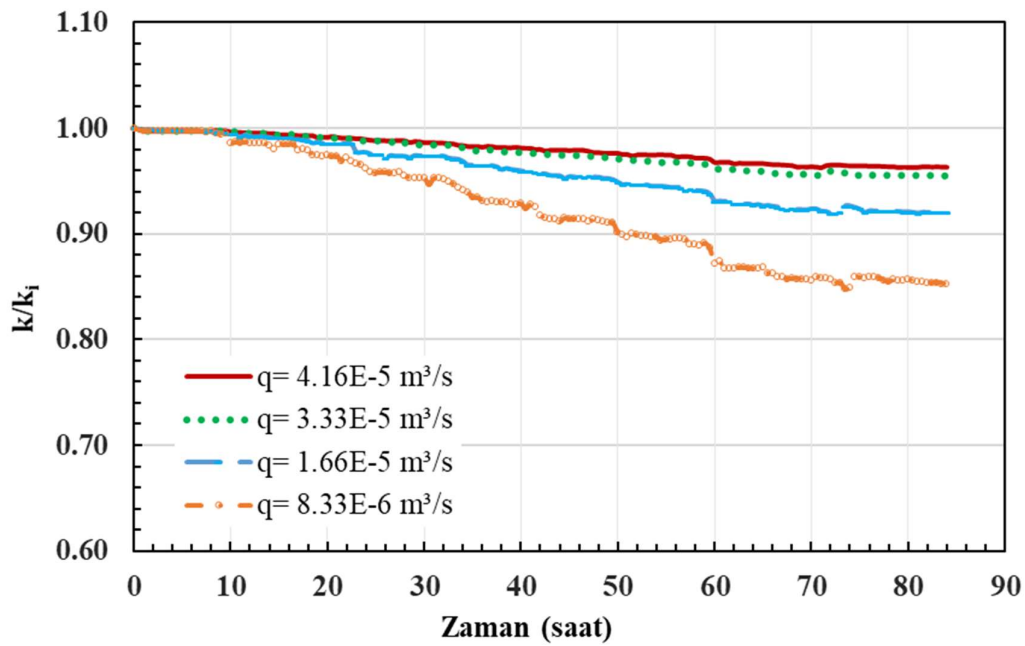


Şekil 5.9: Çökelimden kaynaklı oluşan basınç farkının CaCO_3 çökelim miktarı ile değişimi $T=50^\circ\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m, $L=0.14$ m.



Şekil 5.10: Belirlenen zamanda enjekte edilen çözelti hacminin çatlak hacmine oranının basınç farkı ile arasındaki ilişki $T=50^\circ\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m, $L=0.14$ m.

Enjeksiyon deneylerinin ilerleyen zamanlarında çökelim miktarı arttıkça çatlak geçirgenliği azalmakta ve basınç farkındaki değişim hızı artmaktadır. Çatlak geçirgenliğindeki değişimi belirleyebilmek için çatlağın ilk geçirgenlik (k_i) değerinin hesaplanması gerekmektedir. Bundan dolayı, enjeksiyon deneyleri öncelikle saf su ile yapılmış ve herhangi bir çökelim olmadan ölçülen basınç farkları ile çatlağa ait ilk geçirgenlik (k_i) değeri hesaplanmıştır. Daha sonra karbonatlı çözelti ile yapılan akış deneylerinde ölçülen basınç farkları ile zamanla değişen geçirgenlik (k) değerleri hesaplanmıştır. Çatlağın zamanla geçirgenlik değişimini veren k/k_i oranı Şekil 5.11’de verilmektedir.

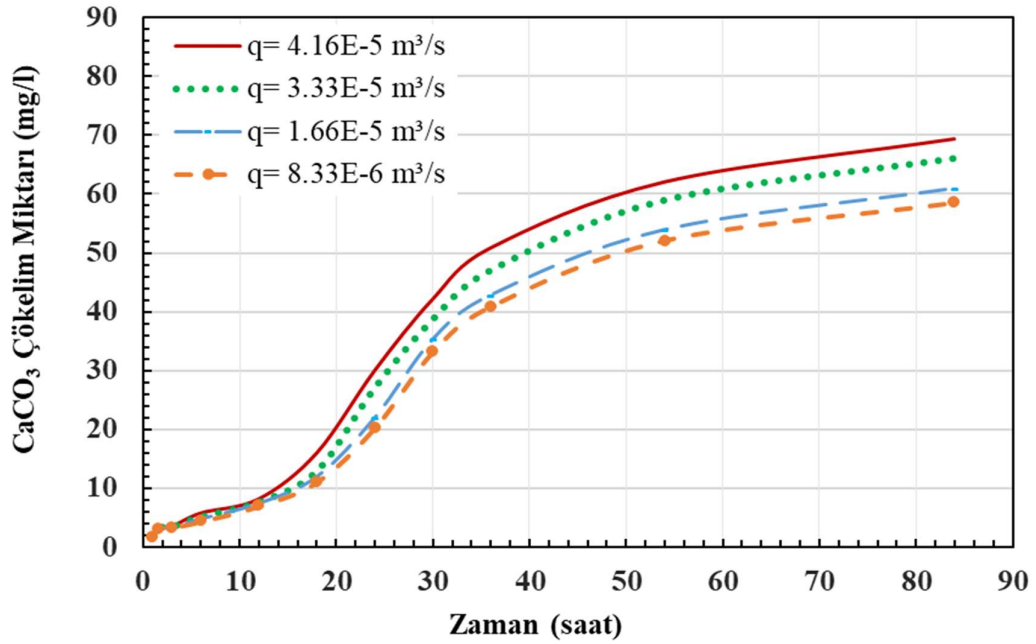


Şekil 5.11 : Zamanla değişen geçirgenliğin ilk geçirgenliğe oranı
 $T=50^\circ\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.

Hidrolik aralığın $1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$ ve pürüzlülüğün $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$ olduğu durumda ilk geçirgenlik (k_i) 573 Darcy olarak hesaplanmıştır. Geçirgenlik değeri hesaplanırken basınç, debi, viskozite ve uzunluk parametreleri kullanılmaktadır. Bu parametreler ölçülürken bazı ölçüm hataları yapılmaktadır. Basınç transmitteri ile ölçülen basıncın doğruluğu 20 Pa'dır. Sabit debide akış % 1 doğrulukla sağlanmaktadır. Çözeltinin viskozitesinin ölçülmesi sırasında ise % 0.11 hata yapılmaktadır. Geçirgenliğin hesaplanmasında meydana gelen belirsizlik bu parametrelerin ölçüm hataları kullanılarak bulunmuştur. Geçirgenliğe ait belirsizlik % 0.87 ile % 0.98 arasında değişmektedir.

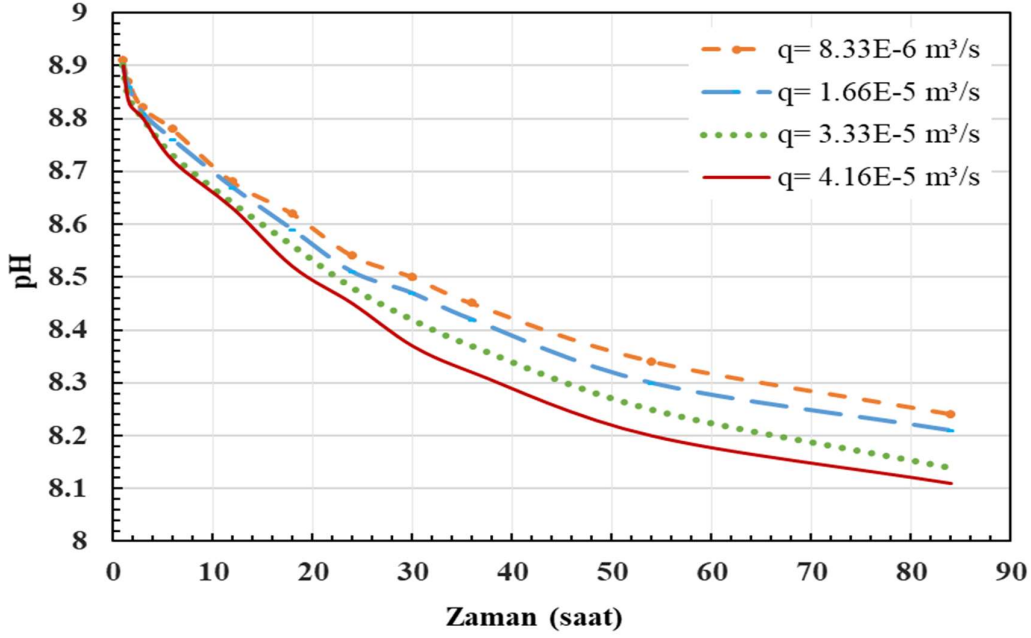
5.3.1.2 Pürüzlülüğün etkisi (50 °C), $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m

Pürüzlülüğün artmasının mineral çökmesine olan etkilerini görebilmek için 1×10^{-3} m çaplı daha büyük optik cam bilyeler kullanılmıştır. Çatlak yüzeyleri arasına 5×10^{-4} m çaplı tel yerleştirilmiş ve çatlak aralığı değiştirilmemiştir. İlk olarak çatlak yüzeyinde oluşan kalsiyum karbonat çökeltim miktarları Şekil 5.12’de sunulmuştur.



Şekil 5.12: CaCO_3 çökeltim miktarının zamanla değişimi
 $T=50$ °C, $c_h=1.44 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m, $L=0.14$ m.

Çökeltim miktarı pürüzlülüğün artması ile beraber artmaktadır. Pürüzlülüğün 3.2×10^{-4} m olduğu durumda çökeltim miktarları, 2.3×10^{-4} m pürüzlülüğe göre daha büyüktür. Enjeksiyonun 20. saatten itibaren karbonat çökeltiminin artış hızı daha da artmaktadır. 2.3×10^{-4} m pürüzlülükte 84 saatin sonunda saniyede 1.66×10^{-5} m³ akış koşulunda karbonat çökeltimi 65.8 mg iken, pürüzlülük 3.2×10^{-4} m olduğunda bu değer 69.3 mg olarak artmıştır. Pürüzlülük arttıkça türbülanslı akıştaki çökeltim miktarı ile laminar akıştaki çökeltim miktarı birbirinden uzaklaşmaktadır. Akış sonrası çözelti biriktirme tanklarından alınan örneklerle yapılan pH ölçümlerinin sonuçları Şekil 5.13’de verilmektedir.

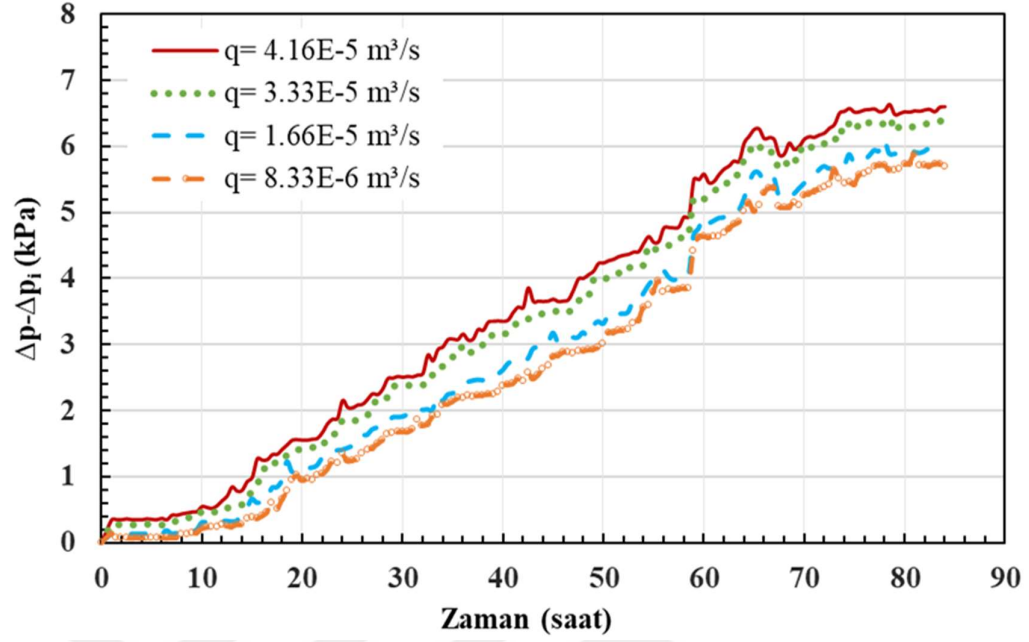


Şekil 5.13: Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri
 $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.

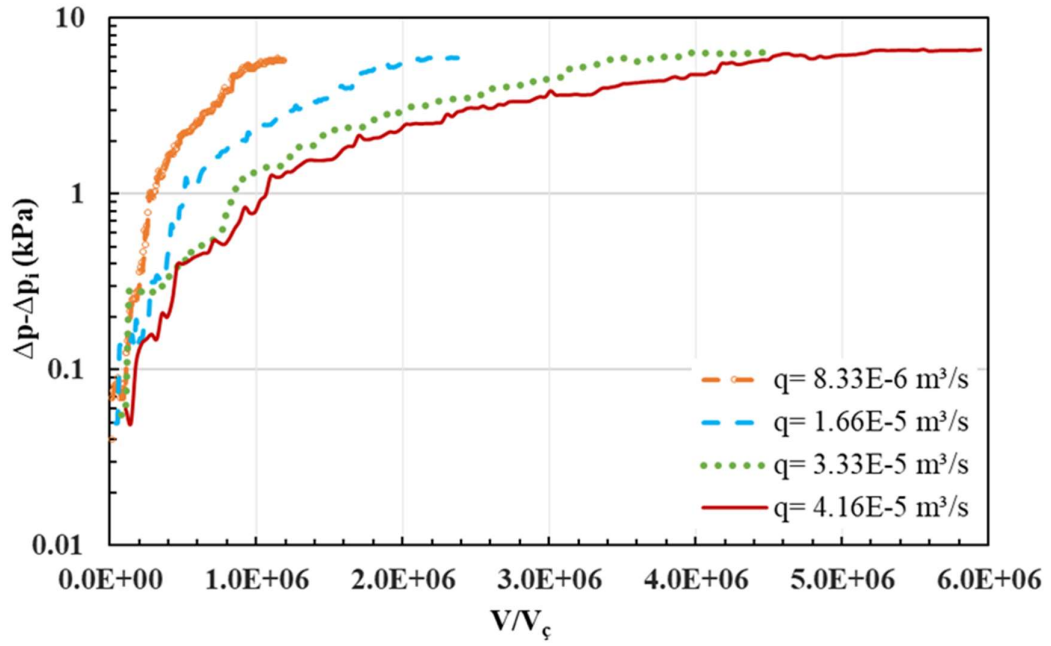
Yapay çatlak yüzeyinde CaCO_3 birikmesinden dolayı akış sonrası alınan çözelti örneklerinde kalsit minerali akış öncesine göre azalmıştır. Bu sebepten pH değerleri de azalmaktadır. $2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$ pürüzlü yüzeyde enjeksiyon sonrası pH, $4.16 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$ debide 8.19 iken, $3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$ pürüzlü yüzeyde ise 8.11 olarak ölçülmüştür. Pürüzlülüğün $9 \times 10^{-4}\text{ m}$ kadar arttığında çökelim miktarı artmış ve pH verileri azalmıştır fakat artış veya azalış davranışları benzerdir. Şekil 5.14'de basınç farkı verileri bulunmaktadır.

Şekil 5.14 incelendiği zaman, daha büyük optik cam bilyelerinin yüzeyinde kalsiyum karbonat kristallerinin daha çok artmasından dolayı basınç farkı da artmaktadır. Pürüzlülüğün artması ile debinin etkisi basınç farkı üzerine daha fazladır. Deneylerde uygulanan en yüksek debi olan $4.16 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$ için enjeksiyon sonunda elde edilen basınç farkı değişimi 6.5 kPa'dır. Toplam çatlak hacmi ve basınç kaybı ilişkisini veren grafik Şekil 5.15'de verilmektedir.

Şekil 5.15 incelendiği zaman düşük debide daha çabuk çökelim vardır. Bu yüzden daha yüksek basınç düşümü oluşmaktadır. Çatlak hacminin azalması ile beraber deney süresince V/V_0 oranı artmıştır. Bu sayede aşırı doymuş çözelti daha fazla kez yüzeye temas etmiştir. Bu yüzden çökelim miktarı artmıştır.

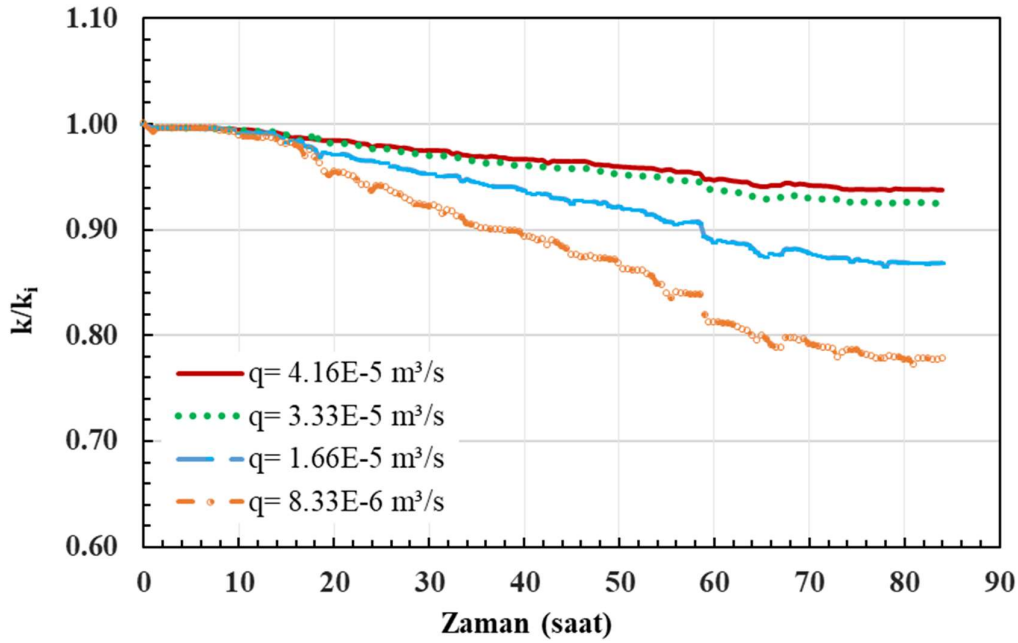


Şekil 5.14: Basınç farkının zamanla değişimi
 $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\epsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.



Şekil 5.15: Belirlenen zamanda enjekte edilen çözelti hacminin çatlak hacmine oranının basınç farkı ile arasındaki ilişki $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\epsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.

Basınç farkı verileri ile hesaplanan geçirgenlikler de Şekil 5.16'de verilmektedir.



Şekil 5.16 : Zamanla değişen geçirgenliğin ilk geçirgenliğe oranı

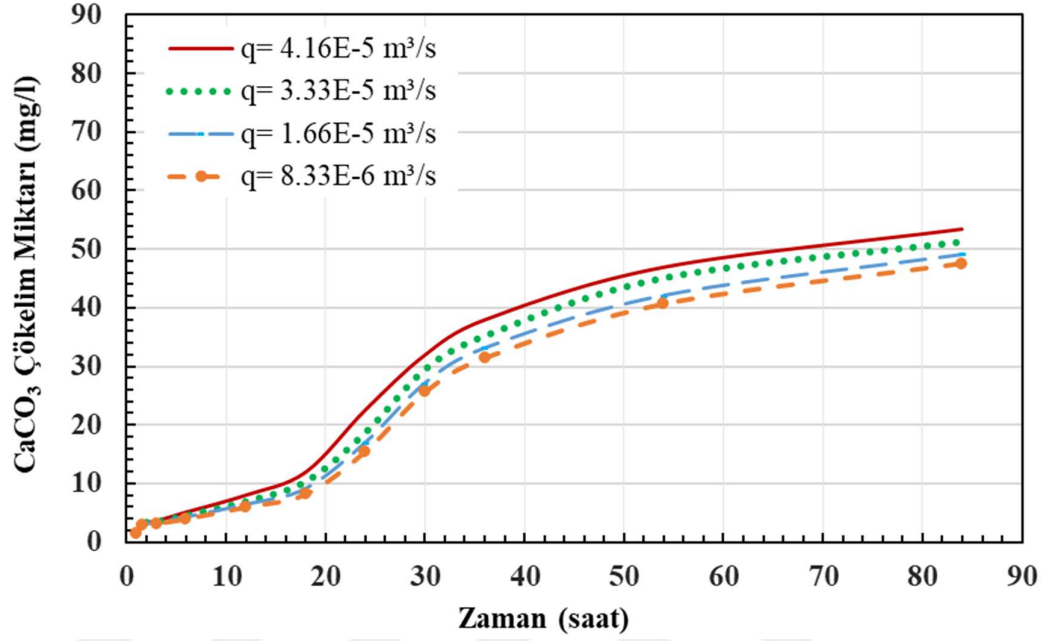
$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.

Geçirgenlik-zaman grafiğinde veriler incelendiği zaman ilk 15 saat içinde çatlağın geçirgenliğinde az miktarda değişim oluşur iken ilerleyen zamanlarda değişim hızı artmaktadır. Pürüzlülük arttıkça daha erken zamanlarda basınç kaybı artmaya başlamaktadır.

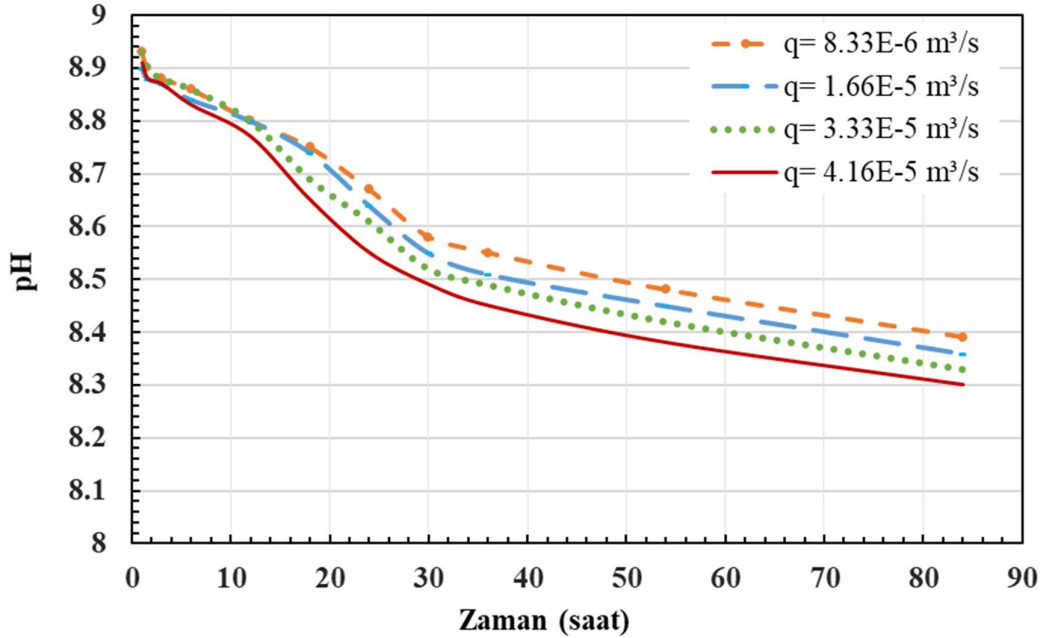
5.3.1.3 Aralığın etkisi ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$

Akış ve çöktürme deneylerinde akışın davranışını ve çökelim miktarını etkileyen çatlak aralığının etkisini daha iyi belirleyebilmek için iki yüzey arasında aralık arttırılmıştır. Daha önceki bölümde yüzeyler arasında $5 \times 10^{-4}\text{ m}$ çaplı tel kullanılmış bu kısımda ise çapı $1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$ olan tel kullanılarak aralık genişletilmiştir. İlk olarak yapay çatlaklı yüzeyde biriken CaCO_3 miktarı Şekil 5.17'da verilmektedir. Şekil 5.16 grafiği incelendiğinde, $2 \times 10^{-3}\text{ m}$ çaplı tel ile sağlanan aralık arttırıldığında akış sırasında çökelen CaCO_3 miktarı $4.16 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$ (uygulanan en yüksek) debide 53.5 mg' dir. İlk 15 saatte çökelim hızı daha küçük aralıklara göre daha yavaş oluşmuş daha sonra artmıştır. Pürüzlülüğün aynı $2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$ olduğu ama aralığı sağlayan tel çapının

5×10^{-4} m'den 1.2×10^{-3} m'ye çıkartıldığı durumda en yüksek debide çökelen kalsiyum karbonat miktarı yaklaşık 10 mg daha azdır. pH değişimi Şekil 5.18' de verilmektedir.

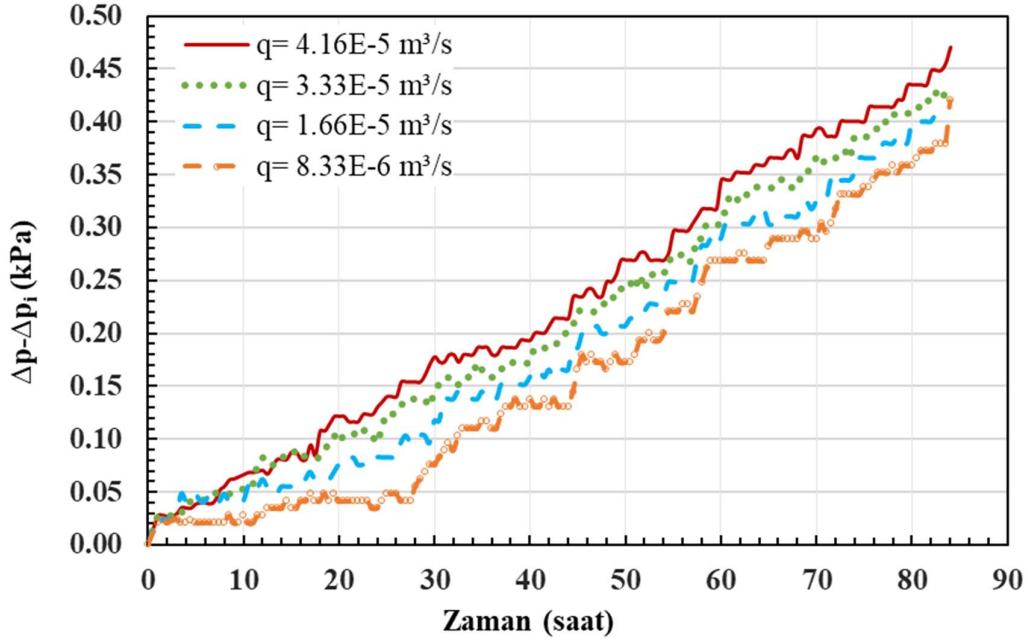


Şekil 5.17: CaCO₃ çökeltim miktarının zamanla değişimi
 $T=50$ °C, $e_h=1.8 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=1.2 \times 10^{-3}$ m, $L=0.14$ m.

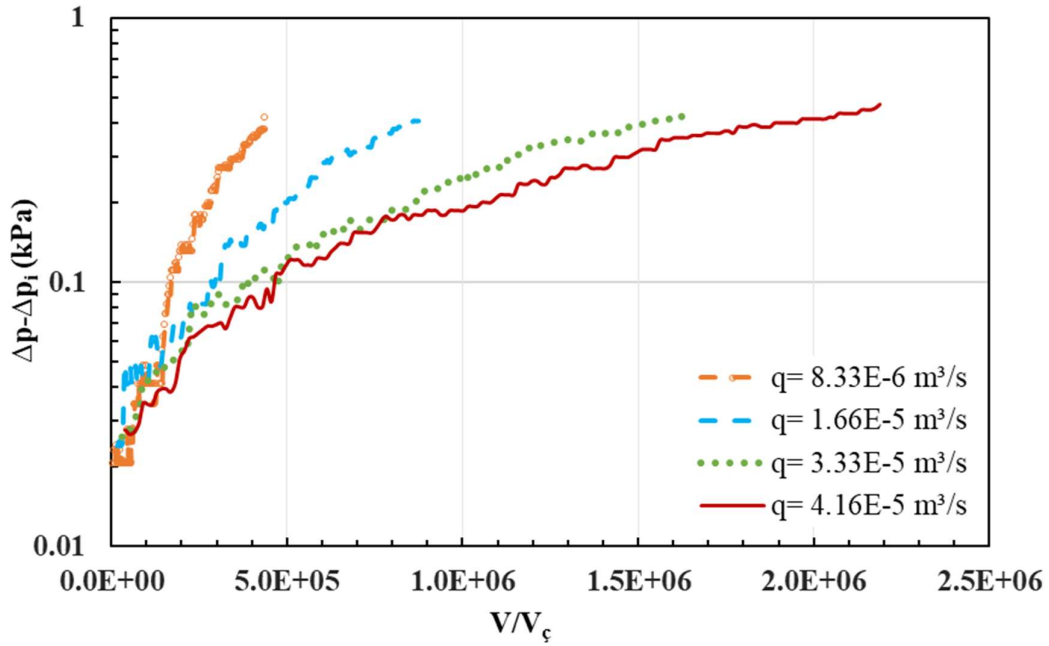


Şekil 5.18: Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri
 $T=50$ °C, $e_h=1.8 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=1.2 \times 10^{-3}$ m, $L=0.14$ m.

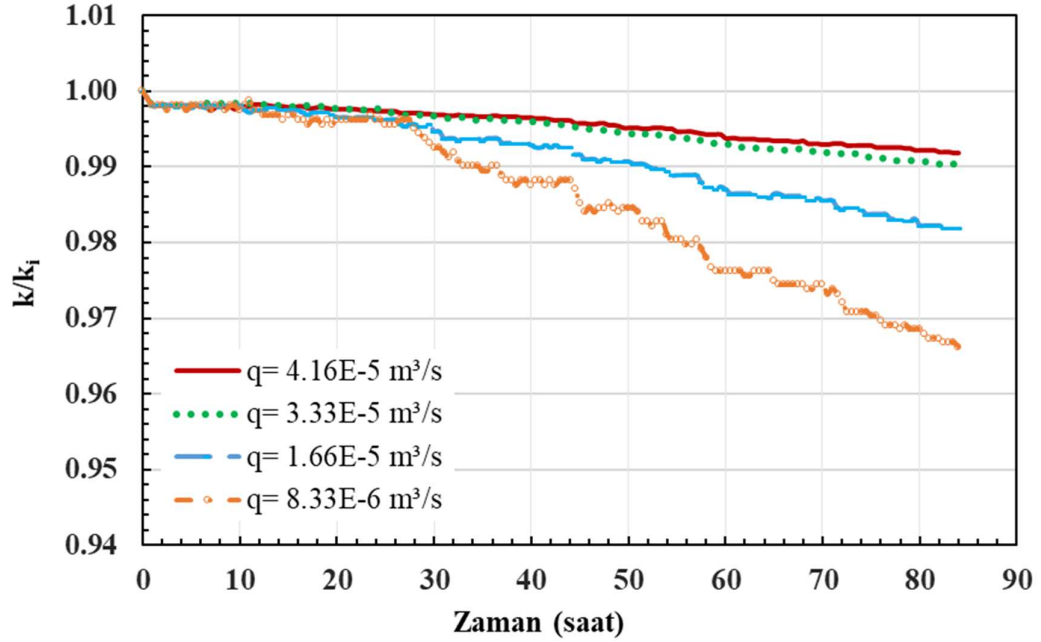
Basınç farkının zamanla değişimini veren grafik Şekil 19'da, $V/V_{\text{ç}}$ ile değişimini veren grafik ise Şekil 5.20'de verilmektedir. Bu aralık değeri için elde edilen çatlak geçirgenliğindeki değişimi de Şekil 5.21'de verilmektedir.



Şekil 5.19: Basınç farkı davranışının karşılaştırılması
 $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.



Şekil 5.20: Belirlenen zamanda enjekte edilen çözelti hacminin çatlak hacmine oranının basınç farkı ile arasındaki ilişki $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.



Şekil 5.21 : Zamanla değişen geçirgenliğin ilk geçirgenliğe oranı
 $T=50^\circ\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.

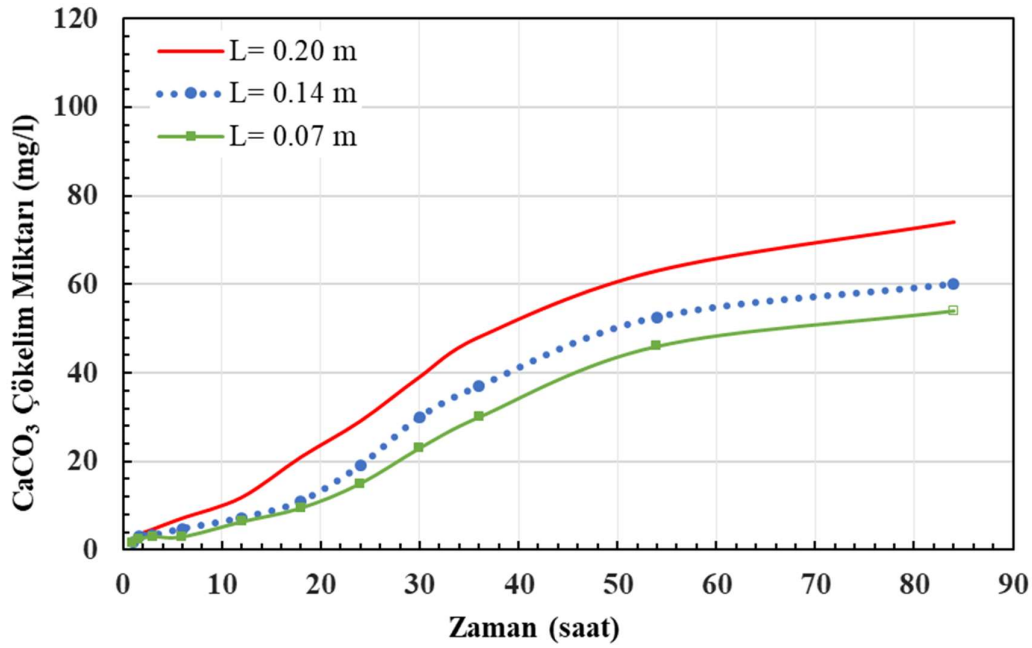
Enjeksiyon deneyinden elde edilen veriler incelendiğinde çatlak aralığı arttıkça çökelimden kaynaklı basınç farkı azalmaktadır. $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debide 84 saat sonunda 0.47 kPa basınç farkı meydana gelmektedir. Çatlak aralığının artmasından dolayı çatlak hacmi kadar geçen çözelti hacminin sayısı (V/V_c) azalmıştır. Bundan dolayı, çatlak aralığı arttıkça toplam basınç farkı azalmaktadır. Geçirgenliğin, artan çatlak aralığıyla beraber artmasından dolayı çökelim miktarı geçirgenliği daha az etkilemektedir. Geçirgenlik değerleri basınç farkı değişimi ile uyum içerisindedir. Hidrolik çatlak aralığı $1.8 \times 10^{-3} \text{ m}$ ve pürüzlülüğün $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$ olduğunda, çatlakın geçirgenliğindeki değişim hidrolik çatlak aralığının $1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$ ve pürüzlülüğün $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$ olduğu duruma göre başlangıçta daha yavaştır.

5.3.1.4 Çatlak uzunluğunun etkisi (50°C)

Jeolojik yapıların içerisinde farklı geometrilere, mekanik etkilere ve akış özelliklerine sahip farklı türlerde çatlaklar mevcuttur. Yer değiştirme süreksizliğinin doğasına bağlı olarak çatlaklar yaygın olarak karşılaşılan üç temel gruba ayrılabilir: 1) genişleyen çatlaklar, 2) kesme çatlakları ve 3) kapanma çatlakları (Bates ve Jackson, 1980). Doğada çatlakların farklı özellikleri olmasından dolayı incelenen diğer parametre ise çatlak uzunluğudur.

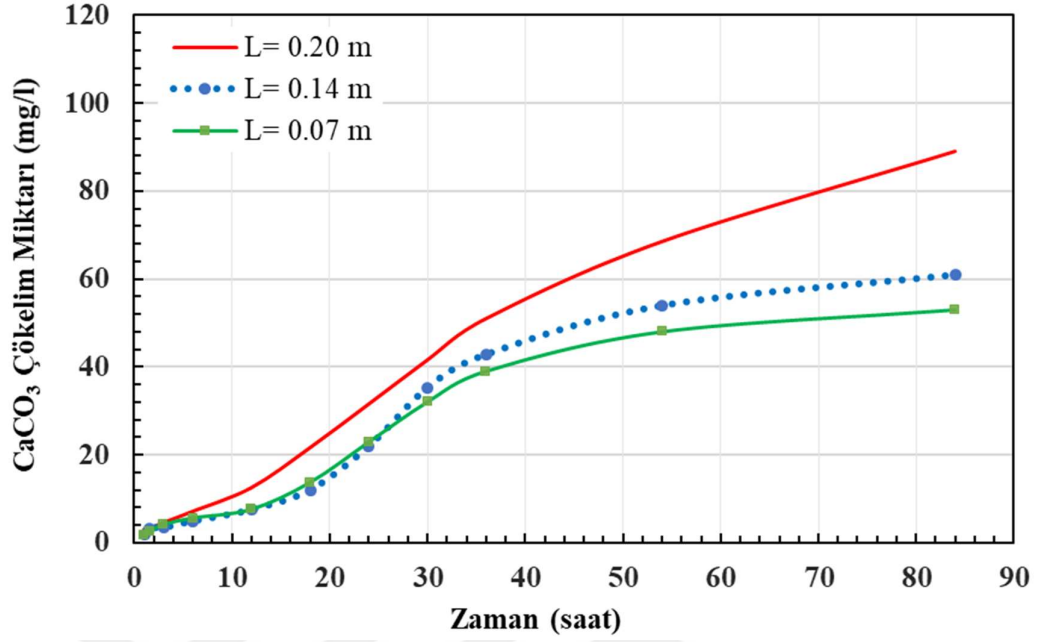
Bu çalışma kapsamında tasarlanan ve yaptırılan karot tutucu ile 0.2 m uzunluğa kadar farklı boyutta karot tapaları kullanılabilmektedir. Çatlağa ait diğer parametrelerde göz önüne alınarak üç farklı çatlak uzunluğunda (0.07 m, 0.14 m ve 0.20 m) ve debinin $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ olduğu durumda deneyler yapılmıştır.

Farklı uzunlukların karşılaştırıldığı ve çökelim miktarları sonuçlarını içeren grafikler, $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $3.2 \times 10^{-4} \text{ m}$ ve $5.4 \times 10^{-4} \text{ m}$ çatlak pürüzlülüklerinde ve $5 \times 10^{-4} \text{ m}$ tel ile sağlanan çatlak aralıklarında Şekil 5.22, Şekil 5.23 ve Şekil 5.24’de verilmektedir.

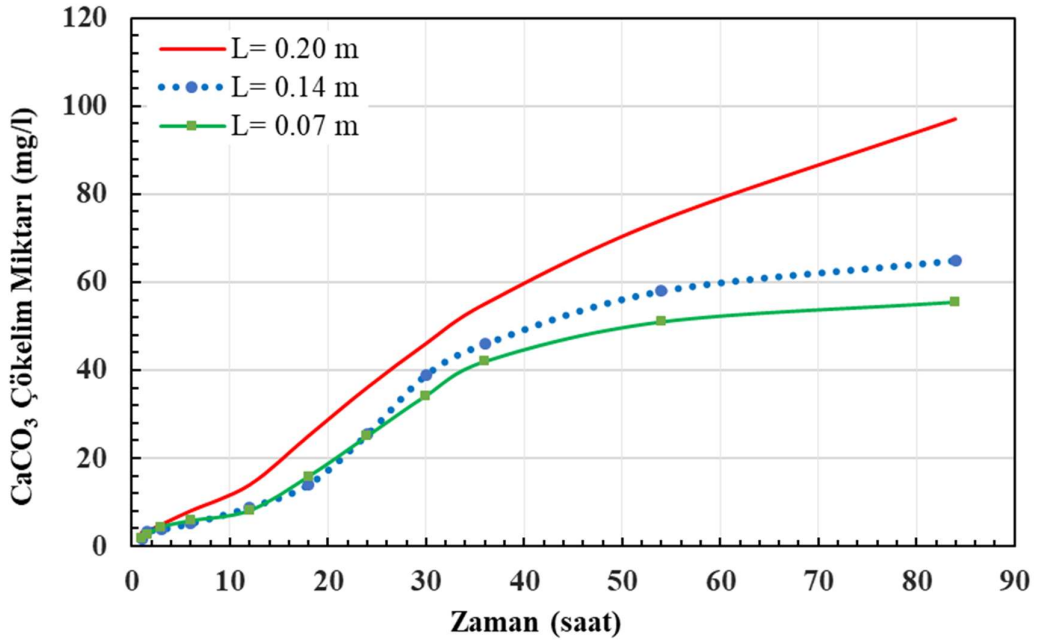


Şekil 5.22 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi
 $T=50^\circ\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$.

Şekil 5.22 incelendiğinde, üç farklı uzunluk değeri için elde edilen CaCO_3 çökelim miktarları birbirinden farklıdır. Çatlak uzunluğunun artması ile daha fazla karbonat çökelişi oluşmaktadır. Çünkü uzunlukla beraber çatlak hacmi artmaktadır ve çatlak daha fazla aşırı doymuş çözelti ile temas etmektedir. 0.07 m ile 0.14 m uzunluklarda elde edilen çökelim miktarları 0.20 m’ye göre birbirine daha yakındır. Şekil 5.22’de $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$ pürüzlü yüzeyde akış sonrasında, 0.2 m çatlak uzunluğunda 74 mg, 0.14 m uzunluk için 60.1 mg ve 0.07 m uzunluk için 54 mg çökelim gerçekleşmektedir. Başlangıçta daha yavaş bir çökelim oluşur iken zamanla çökelim hızı artmaktadır.



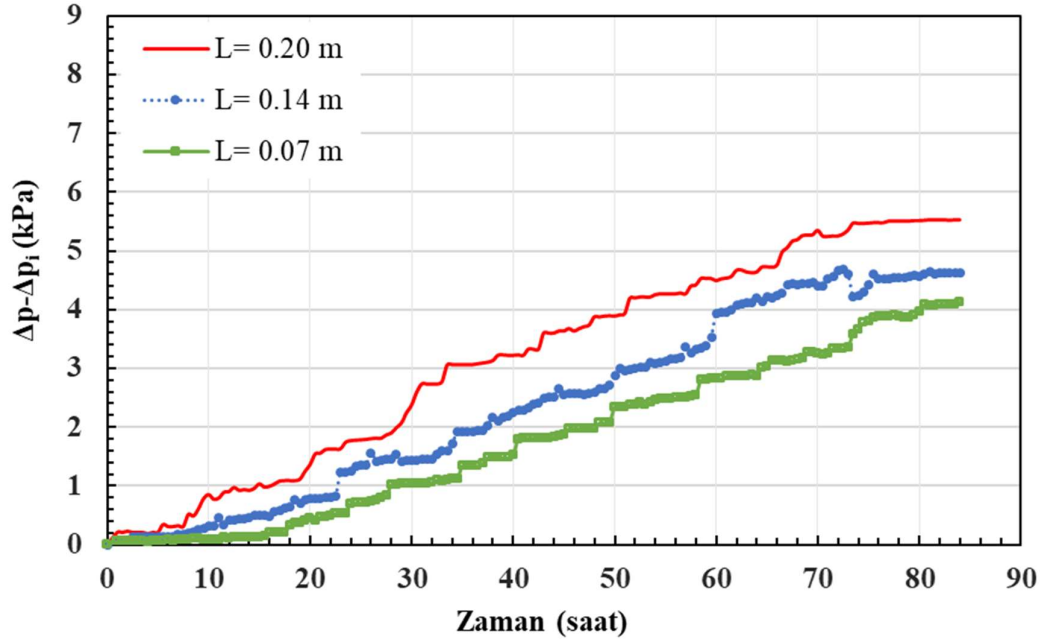
Şekil 5.23 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi
 $T=50\text{ }^\circ\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\epsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$.



Şekil 5.24 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi
 $T=50\text{ }^\circ\text{C}$, $e_h=1.9 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\epsilon=5.4 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$.

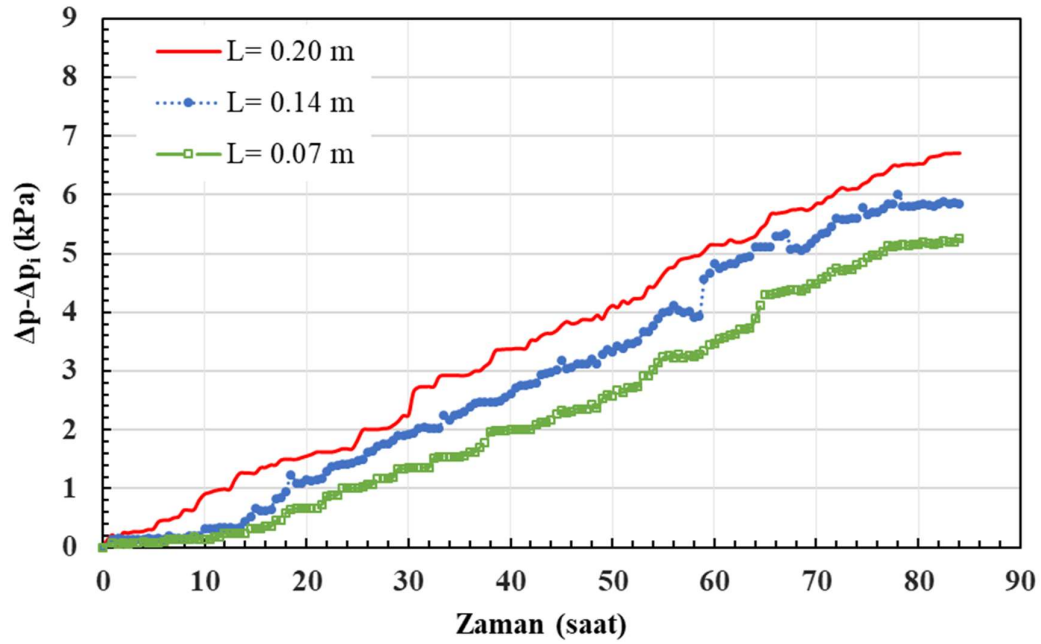
Aynı uzunluklar için pürüzlülük arttığında ise her üç uzunlukta da çökelim miktarı daha pürüzsüz yüzeye göre artmaktadır. Pürüzlülüğün artırıldığı ve $5.4 \times 10^{-4}\text{ m}$ pürüzlü yüzeyde yapılan akış sonrasında, 0.20 m uzunluğunda 99 mg, 0.14 m için 76

mg ve 0.07 m için 64 mg çökelim gerçekleşmektedir. Elde edilen bu çökelim miktarlarına karşı deneyler sırasında ölçülen basınç değişimi verileri Şekil 5.25, Şekil 5.26 ve Şekil 5.27’de sunulmaktadır.



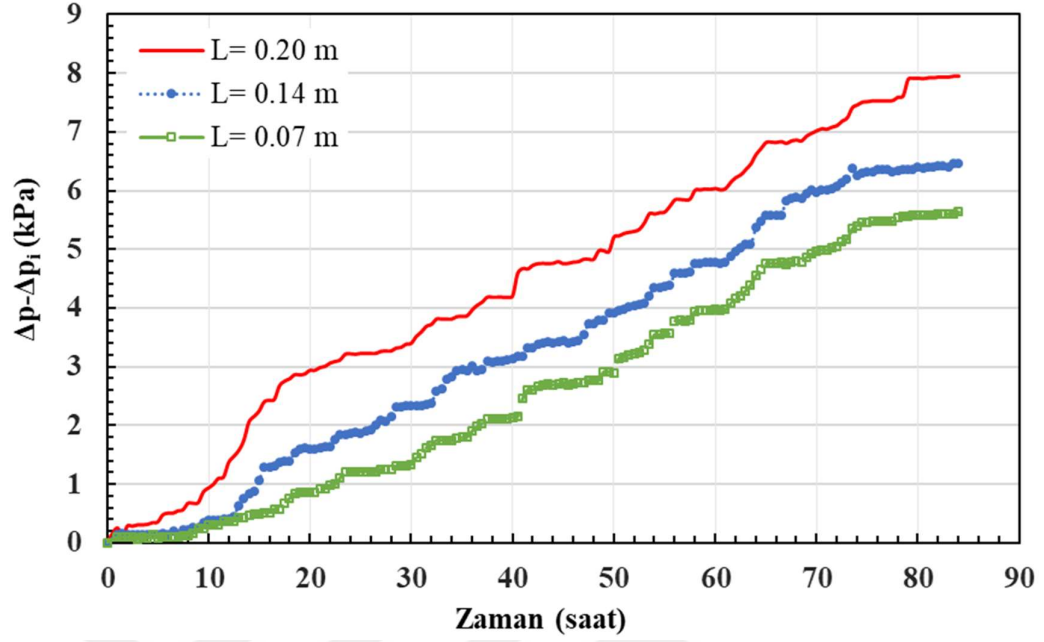
Şekil 5.25 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması

$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$.



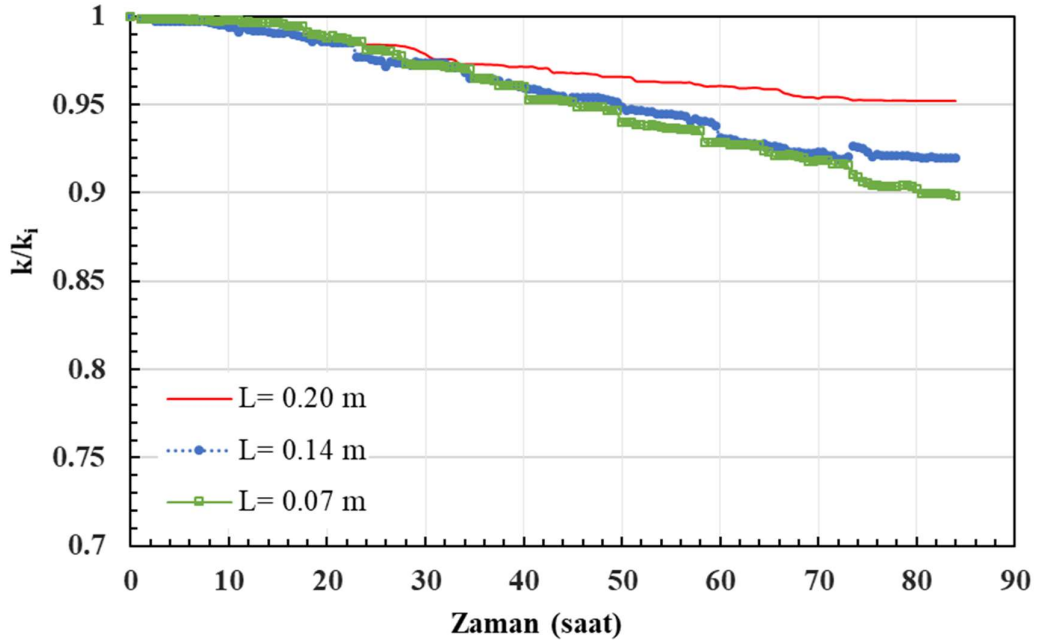
Şekil 5.26 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması

$T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.44 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$.

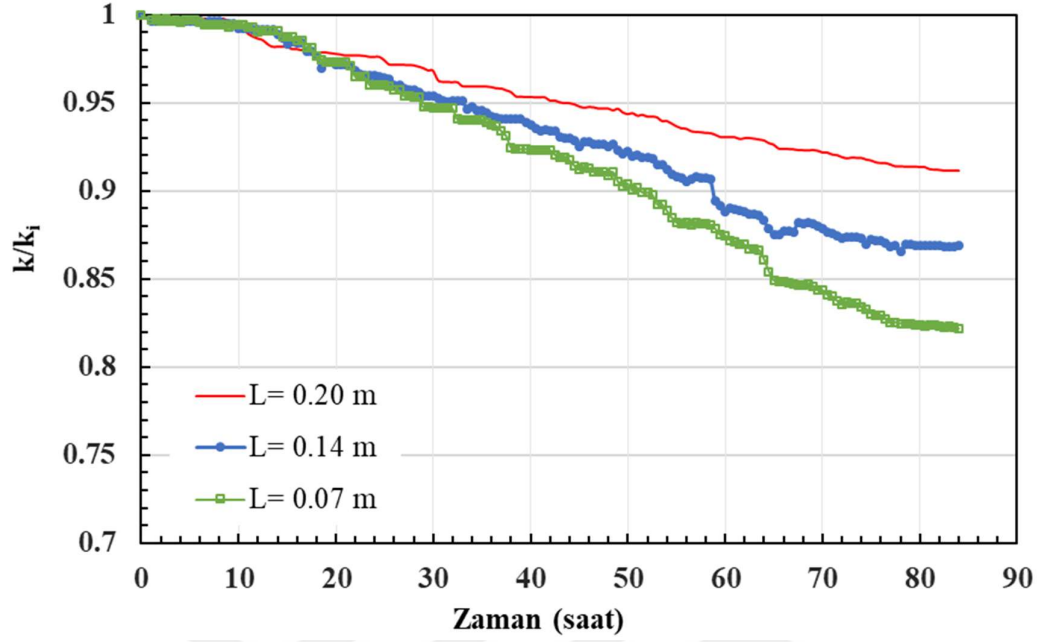


Şekil 5.27 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması
 $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.9 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon=5.4 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.

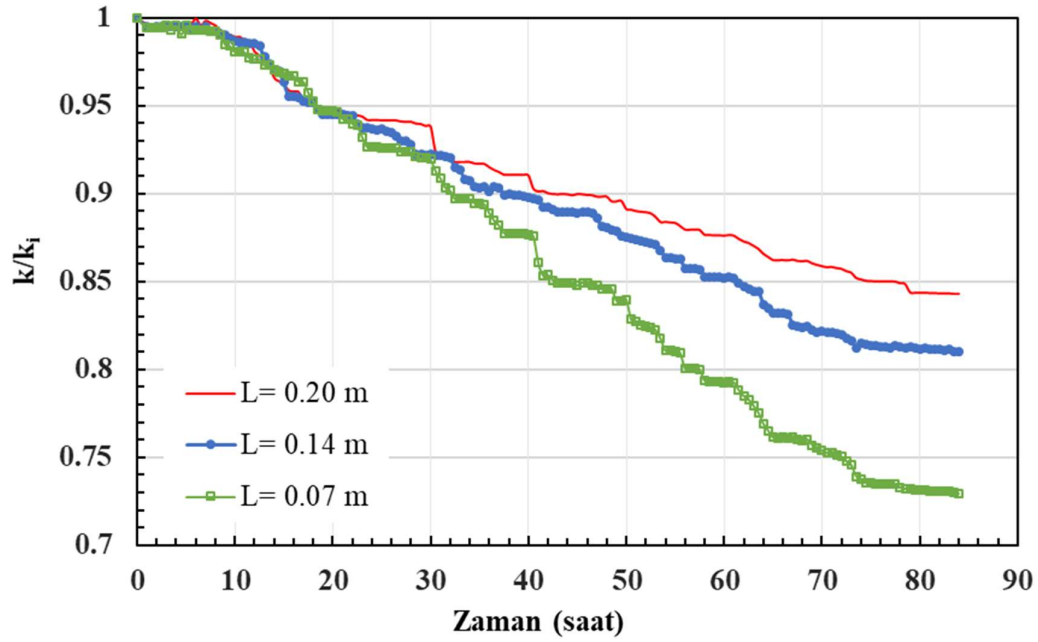
Pürüzlülük arttıkça çatlak uzunluğu, çökelim miktarı ve akış davranışı üzerinde daha etkili bir parametredir. Basınç farkı verileri kullanılarak hesaplanan geçirgenlik oranları Şekil 5.28, Şekil 5.29 ve Şekil 5.30’da gösterilmektedir.



Şekil 5.28: Farklı uzunluklarda geçirgenlik oranlarının karşılaştırılması
 $T=50\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.



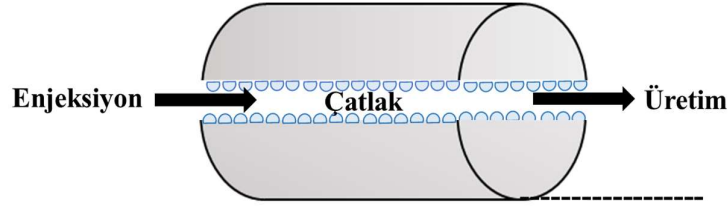
Şekil 5.29: Farklı uzunluklarda geçirgenlik oranlarının karşılaştırılması
 $T=50$ °C, $e_h=1.44 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon=3.2 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.



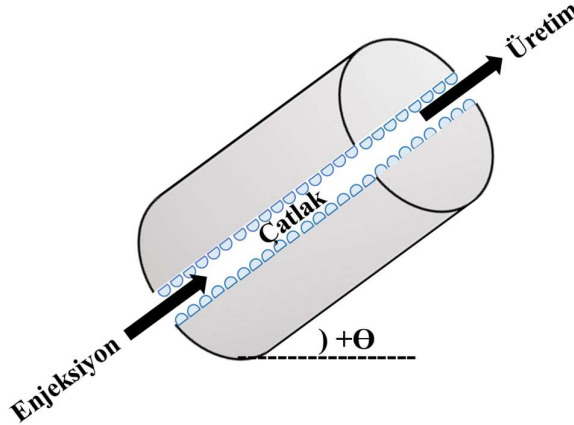
Şekil 5.30: Farklı uzunluklarda geçirgenlik oranlarının karşılaştırılması
 $T=50$ °C, $e_h=1.9 \times 10^{-3}$ m, $\varepsilon=5.4 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.

5.3.1.5 Yönlü akışın etkisi (50 °C)

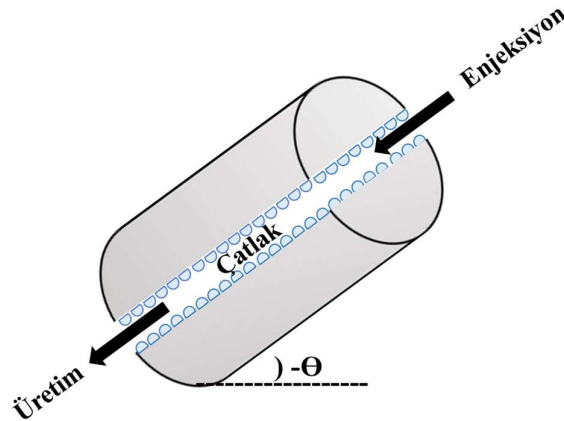
Akış davranışını ve çökelim miktarını etkileyen diğer bir parametre ise aşırı doymuş çözeltinin akış yönü ve eğim açısı olarak belirlenmiştir. Enjeksiyon deneyleri sırasında uygulanan akış yönü, Şekil 5.31, Şekil 5.32 ve Şekil 5.33’de görüldüğü üzere çatlak içi pozitif akış yönü yukarı doğru (artan potansiyel), negatif olan akış yönü ise aşağı doğru (azalan potansiyel) enjeksiyon yönüdür.



Şekil 5.31: Çatlak yere paralel (yatay, $\Theta = 0^\circ$) konumda.

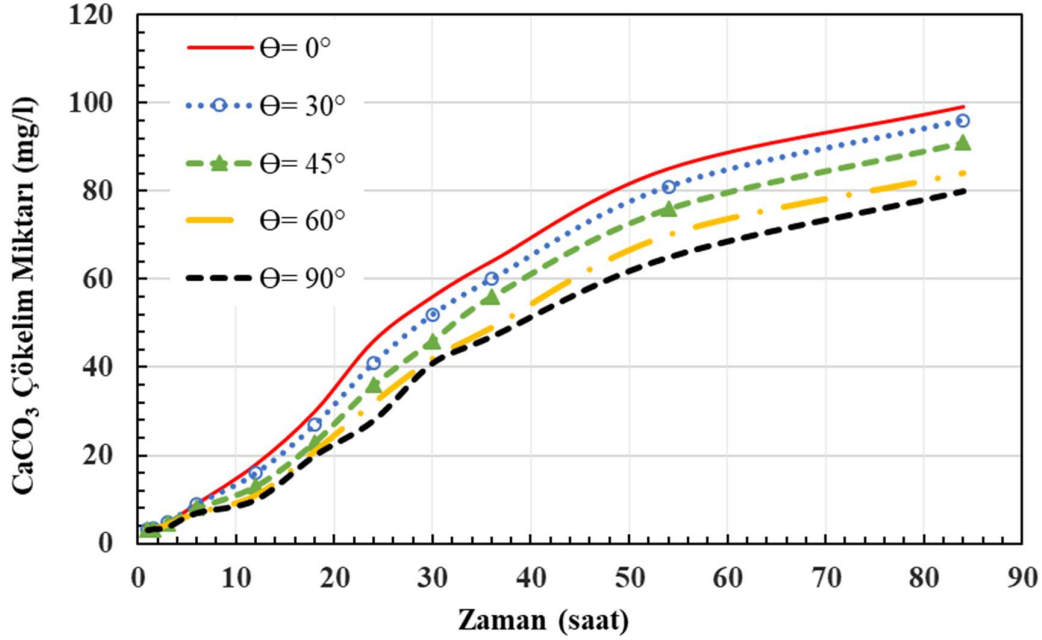


Şekil 5.32: Yukarı doğru yapılan enjeksiyon yönü pozitif ($+\Theta$) olan akış yönü.



Şekil 5.33: Aşağı doğru yapılan enjeksiyon yönü negatif ($-\Theta$) olan akış yönü.

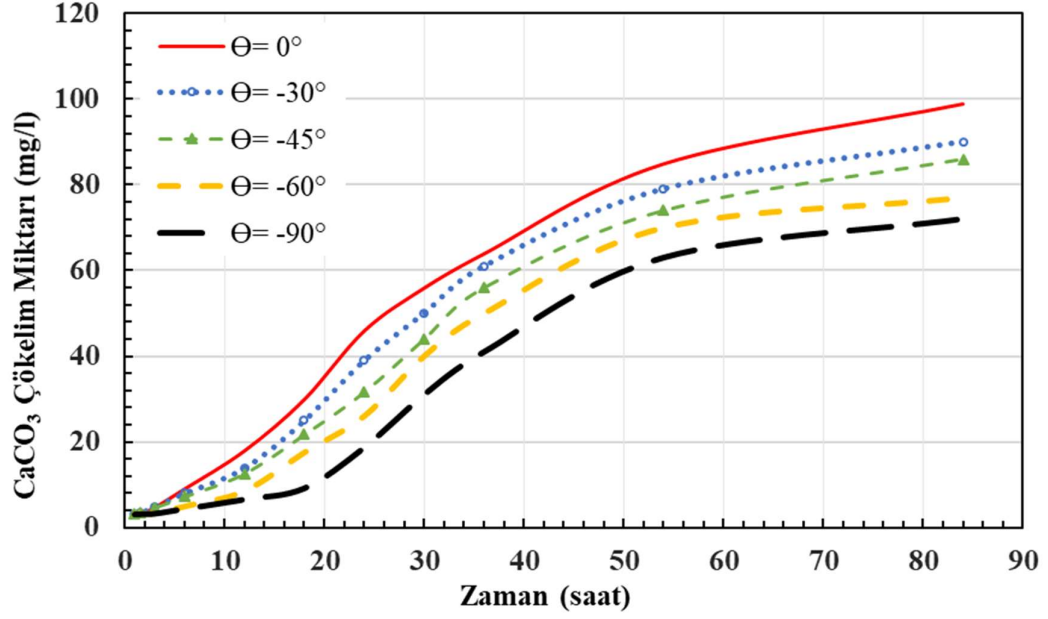
Bu kısma kadar yapılan enjeksiyon deneylerinde çatlak yere paralel (yatay, $\Theta=0^\circ$) konumdadır. Bu bölümde ise 30° , 45° , 60° ve 90° olmak üzere farklı eğim açılarında, 50°C sıcaklıkta ve $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debide akış deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde çatlığa ait parametreler ise pürüzlülük $5.4 \times 10^{-4} \text{ m}$, hidrolik çapın yarısı $1.19 \times 10^{-3} \text{ m}$, uzunluk 0.2 m ve açıklık $5 \times 10^{-4} \text{ m}$ 'dir. Şekil 5.34'de ise beş farklı eğim açısında yukarı doğru akış deneylerinden üretilen basınç farkları sunulmaktadır.



Şekil 5.34: 0° , 30° , 45° , 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta meydana gelen 50°C sıcaklıkta CaCO_3 çökeltim miktarının davranışı.

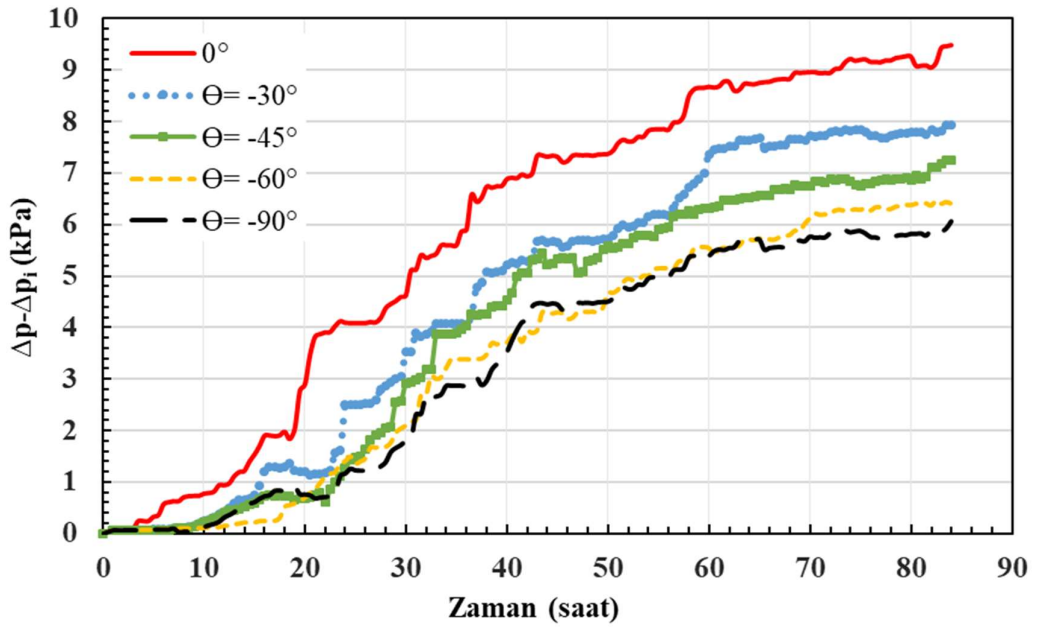
Yapay çatlığın eğim açısı değiştirildiği zaman, potansiyelin değişiminden dolayı çökeltim miktarlarında değişmektedir. Şekil 5.34'de akış deneyleri yukarı doğru akışta, 30° için 96 mg/l , 45° için 91 mg/l , 60° için 84 mg/l ve 90° için 80 mg/l 'dir. Yukarı doğru akışta potansiyel artmaktadır ve bu yönde çökeltim miktarları daha fazladır. Bunun nedeni, enjeksiyon sırasında enerjinin bir kısmı potansiyel değişim için harcanmaktadır ve basınç farkı daha yüksek olmaktadır. Meydana gelen fazla basınç farkından dolayı çökeltim miktarı da artmaktadır.

Şekil 5.35'de yatayda yapılan ($\Theta=0^\circ$) akış dahil beş farklı eğim açısında aşağı doğru enjeksiyon deneylerinin sonucunda elde edilen çökeltim miktarı sonuçları bulunmaktadır.

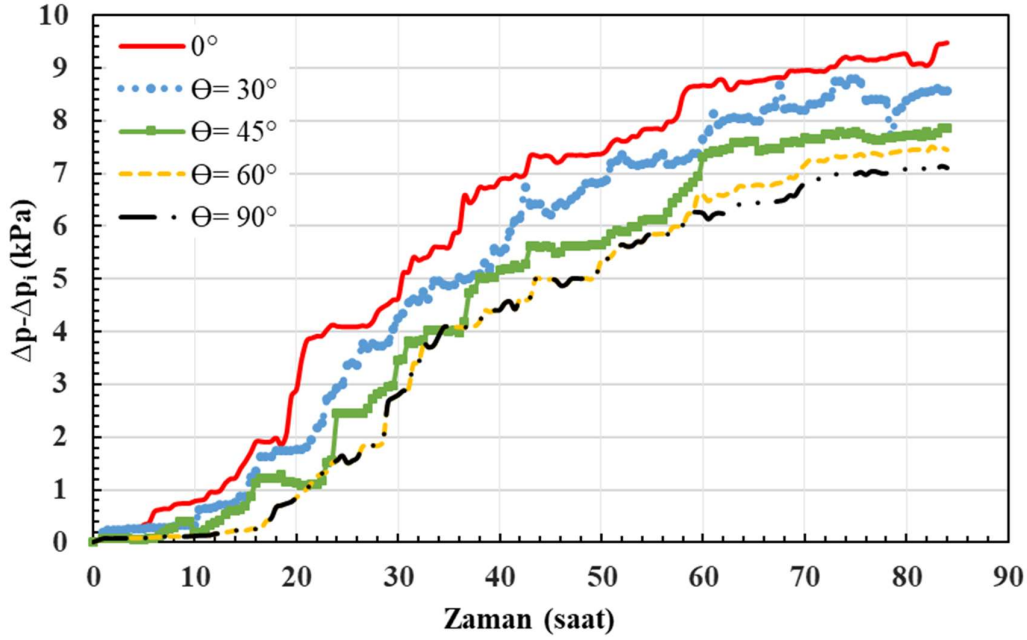


Şekil 5.35 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta meydana gelen 50 °C sıcaklıkta CaCO_3 çökelim miktarının davranışı.

Şekil 5.35 incelendiğinde enjeksiyon deneylerinden elde edilen CaCO_3 çökelim miktarları aşağı doğru akışta, 30° için 90 mg/l, 45° için 86 mg/l, 60° için 77 mg/l ve 90° için 72 mg/l'dir. Şekil 5.36'da aşağı doğru akış ve Şekil 5.37'de yukarı doğru akış için beş farklı eğim açısında yapılan akış deneylerinde üretilen basınç farkları sunulmaktadır.

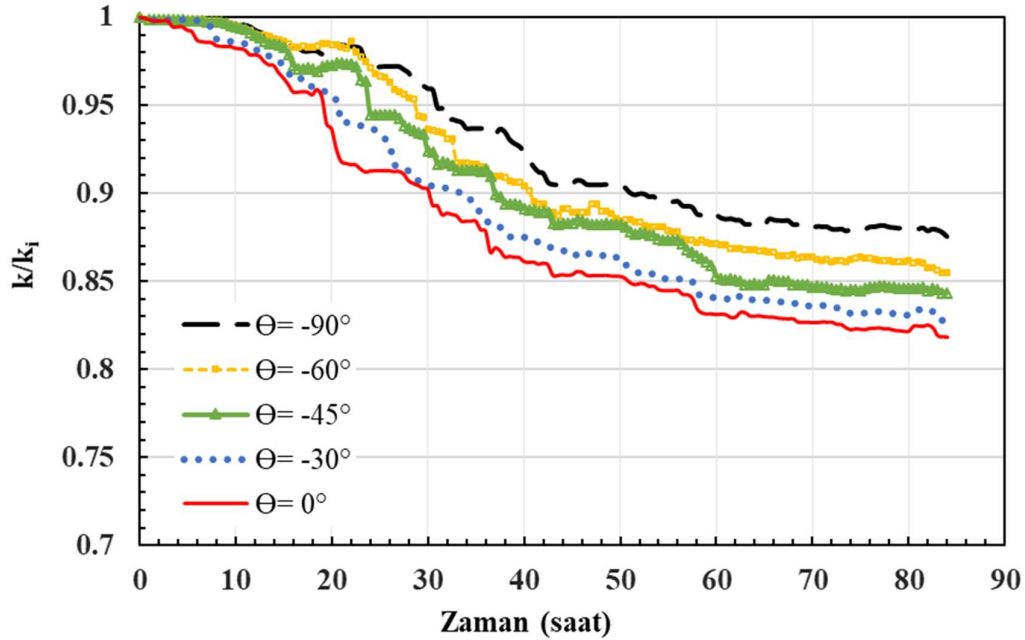


Şekil 5.36: 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.

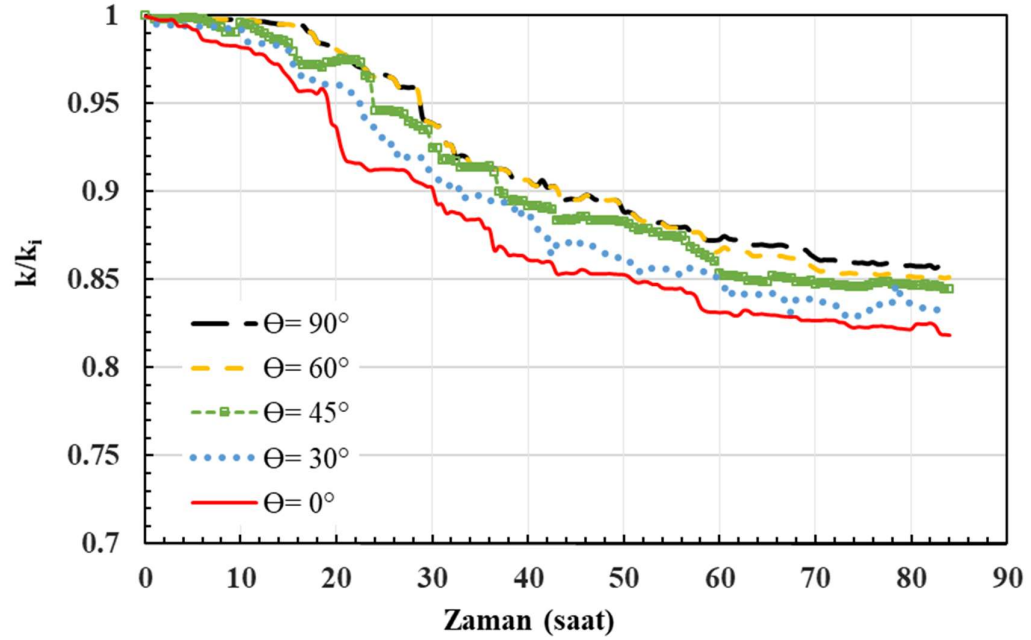


Şekil 5.37: 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.

Farklı akış yönü açılarında elde edilen geçirgenlik değerleri ise aşağı doğru akışta Şekil 5.38’de ve yukarı doğru akışta Şekil 5.39’de gösterilmektedir.



Şekil 5.38: 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.



Şekil 5.39: 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 50 °C sıcaklıkta meydana gelen çökeltimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.

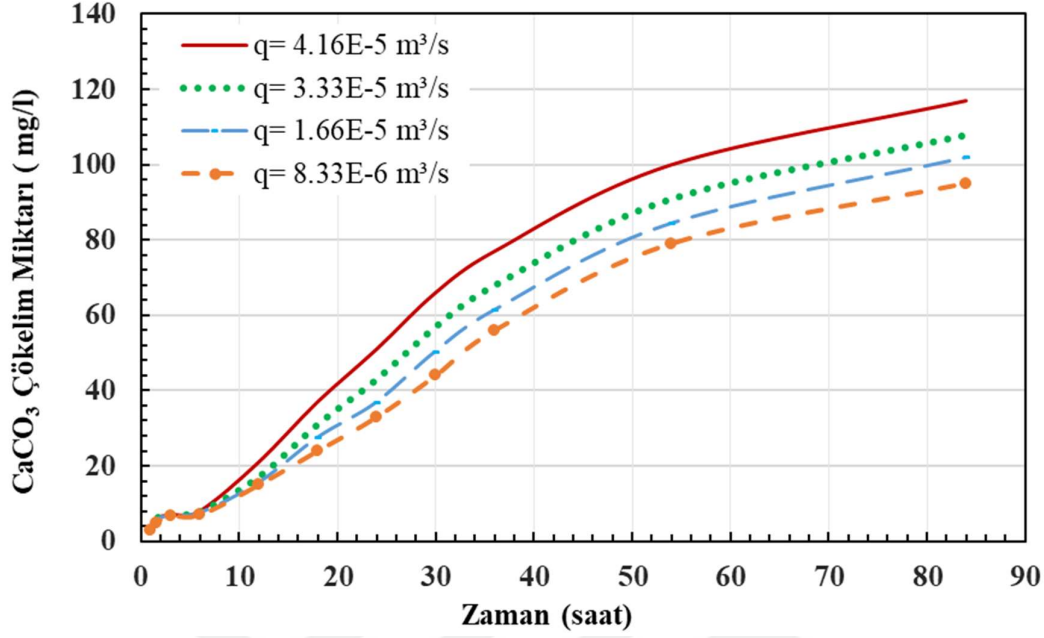
Şekil 5.34 ve Şekil 5.35 incelendiğinde, yapay çatlakın eğim açısının artması ile çökeltim miktarı azalmaktadır. Bu sebepten dolayı eğim açısı arttıkça basınç farkıda azalmaktadır. Basınç farkları çökeltim miktarları ile benzer davranış göstermektedir. Çatlak yatay konumda iken en yüksek 9.48 kPa basınç farkı oluşmasına karşın, çatlak dikey (90°) konumda iken enjeksiyon potansiyelin arttığı yönde 7.1 kPa, enjeksiyon potansiyelin azaldığı yönde ise 6 kPa'dır. Basınç farkı ve çökeltim miktarı ile etkileşimi bulunan geçirgenlik verileri eğimin artması ile artmaktadır.

5.3.2 80 °C sıcaklıkta akış ve çöktürme deneyleri

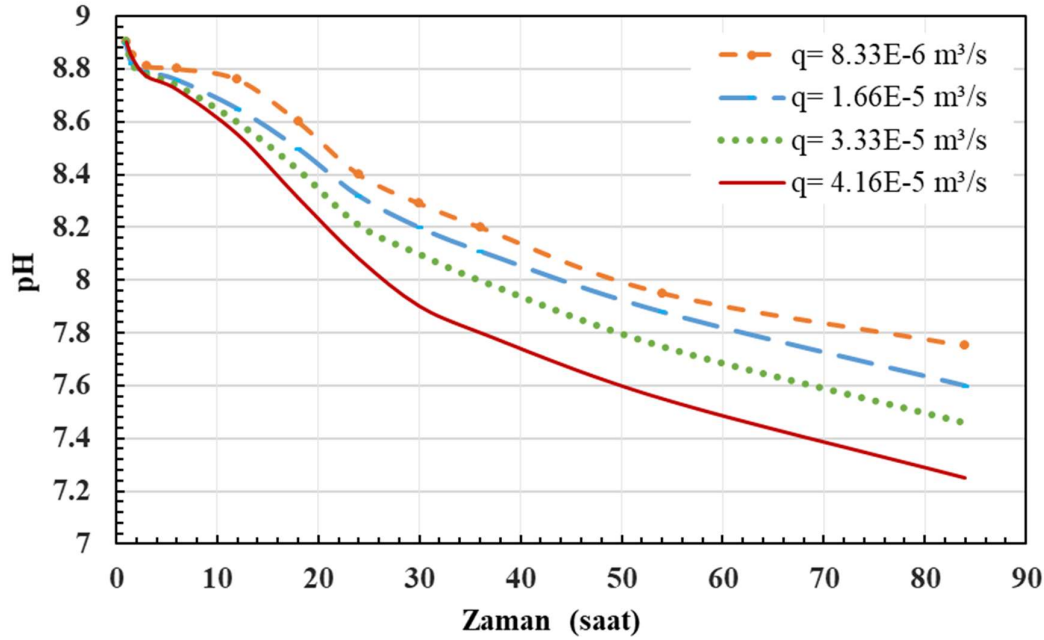
Tez çalışmasının bu kısmında, 20 °C oda sıcaklığındaki çözelti enjeksiyon ile beraber çatlak içinde 80 °C'ye ısıtılmıştır. 80 °C sıcaklıkta yapılan enjeksiyon deneyleri sonucunda pürüzlülük, aralık, uzunluk ve akış yönünün CaCO_3 çökeltim miktarı ve diğer özelliklere olan etkileri incelenmiştir.

5.3.2.1 Pürüzlülüğün etkisi (80 °C) $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$

En düşük pürüzlülük değeri olan $2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$ ve iki yüzey arasına yerleştirilen $5 \times 10^{-4} \text{ m}$ çaplı telin oluşturduğu aralıkta yapılan deneylerden elde edilen CaCO_3 çökeltim miktarları Şekil 5.40 ve pH'lar Şekil 5.41'de verilmektedir.



Şekil 5.40: CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi
 $T=80^\circ\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.

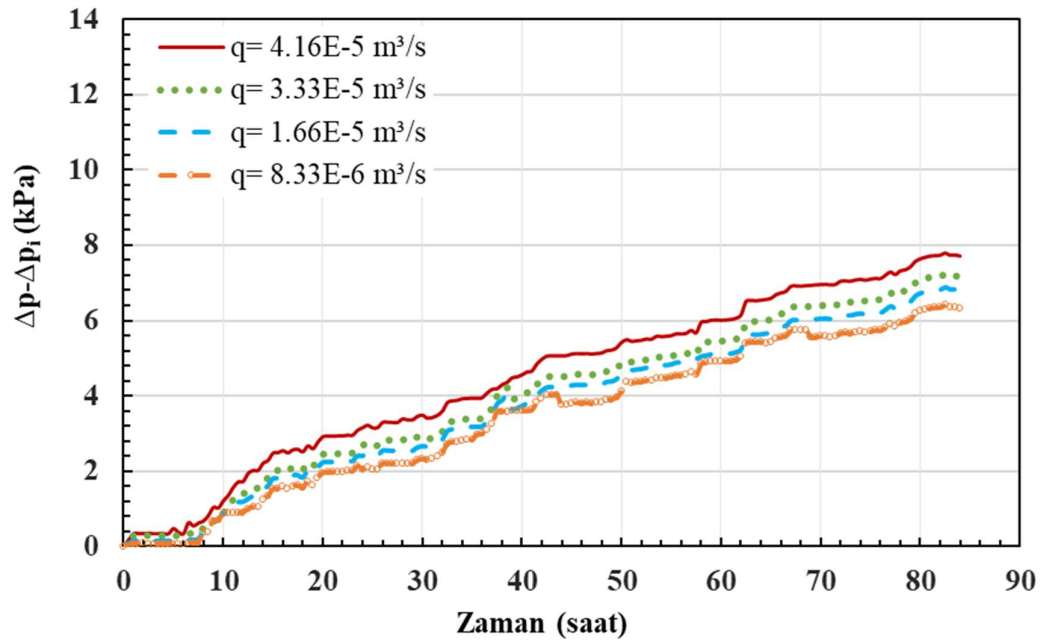


Şekil 5.41: Enjeksiyon sonrası çözeltilerin pH değerleri
 $T=80^\circ\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.

CaCO_3 mineralinin sıcaklık arttığında zaman su içinde çözünmesi azalmaktadır. Bu yüzden Şekil 5.40'da 80°C sıcaklıkta yapılan enjeksiyon deneyleri sonucunda çökelim

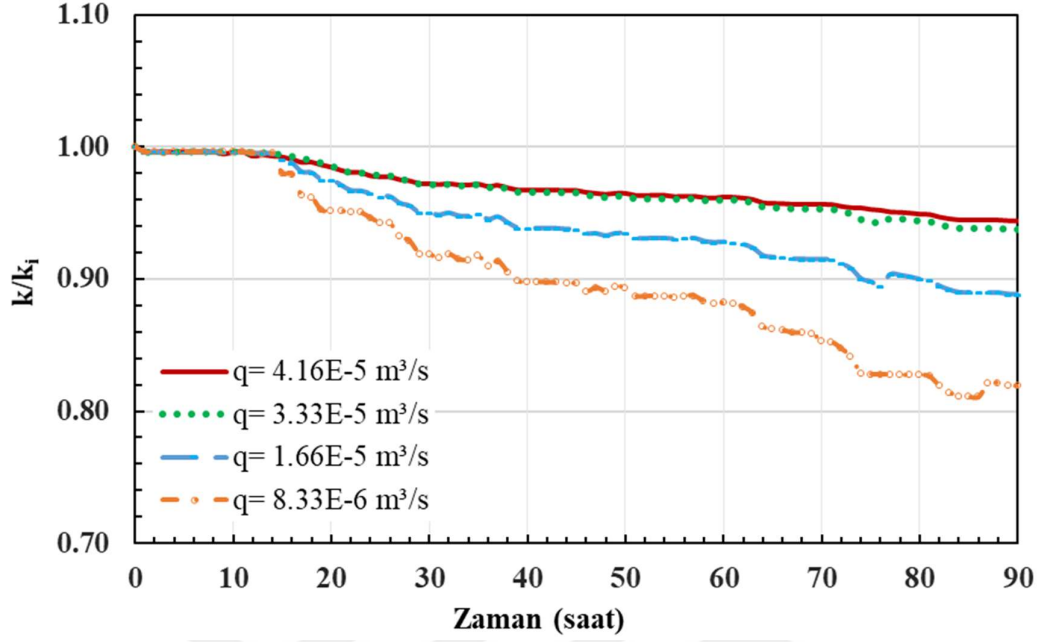
miktarı bütün debi değerlerinde artmaktadır. 50 °C sıcaklığa göre daha erken dönemlerde kristal yapılar çatlak yüzeylerinde oluştuğu kabul edilir ise çökelim hızı 6. saatten itibaren hızlı bir şekilde artmaktadır. Düşük sıcaklığa göre debi değişimi çökelim miktarı üzerinde daha etkindir. Örneğin 50 °C sıcaklıktaki $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ debi ile $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debi arasındaki çökelen kalsiyum karbonat miktarı 3.5 günün sonunda 8.8 mg, 80 °C sıcaklıkta ise bu fark 22 mg'dır.

Şekil 5.41'de pH verileri de debinin artması ile azalarak çökelen miktar ile uyum içerisindedir. Akış sırasında oluşan basınç farkı Şekil 5.42 ve geçirgenlik değişimi Şekil 5.43'de sunulmaktadır.



Şekil 5.42 : Basınç farkı davranışının karşılaştırılması
 $T=80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $c_h=1.16 \times 10^{-3} \text{ m}$, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4} \text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.

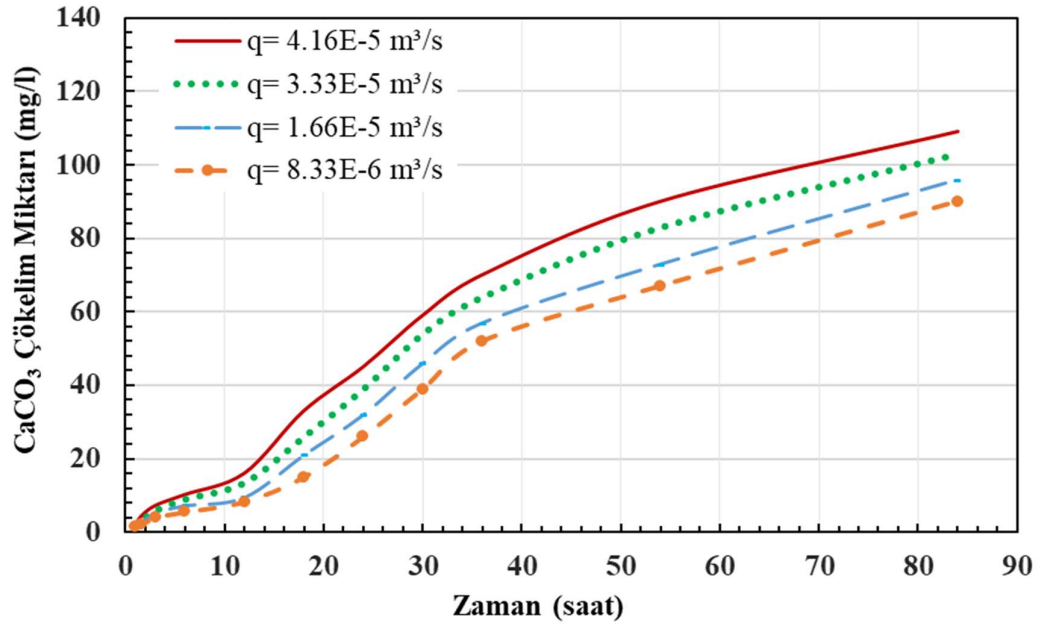
Şekil 5.41 incelendiği zaman test sonucunda $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debide 7.70 kPa ve $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ debide ise 6.32 kPa basınç farkı oluşmaktadır. 8. saatin sonunda basınç farkı değişim hızı artmaktadır. $3.33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ akış sırasında elde edilen basınç farkı ve geçirgenlik değerleri birbirine yakın çıkmaktadır. Bu iki hızın türbülanslı akış koşullarında olmasından dolayı düşük diğer hızlardan geçirgenliklerin uzaklaştığı düşünülmektedir.



Şekil 5.43 : Geçirgenlik davranışının karşılaştırılması
 $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.

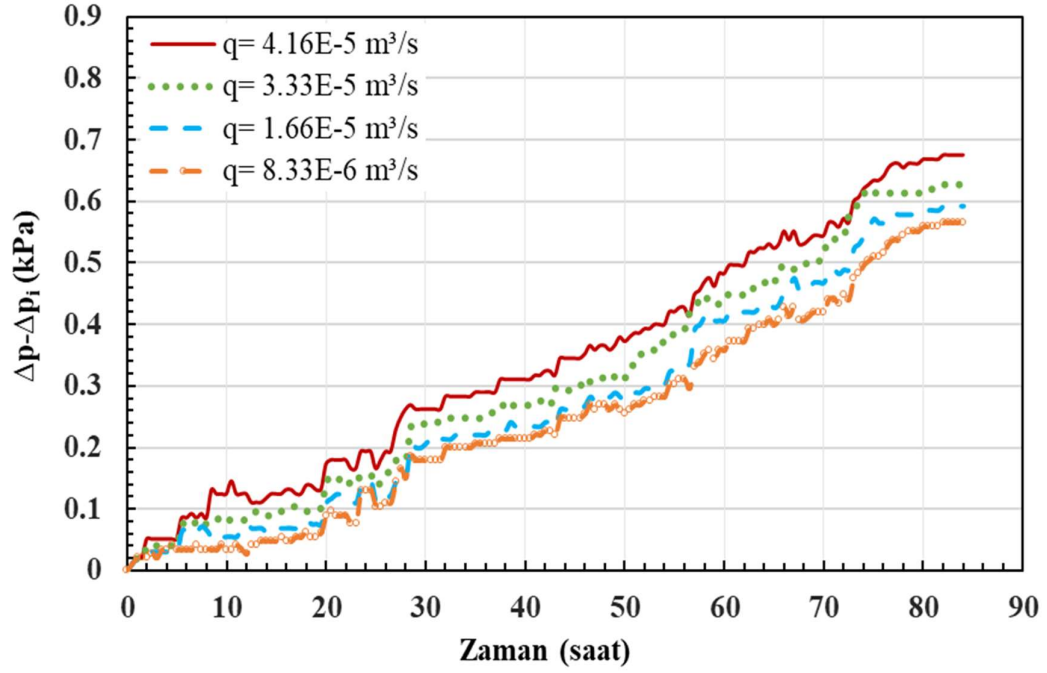
5.3.2.2 Aralığın etkisi ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$), $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$

Çatlak aralığının genişlemesi durumunda sıcaklık artışının çöktürme deneyleri sonuçlarına olan etkisi incelenmiştir. Çökelim miktarının zamanla değişimi Şekil 5.44’de verilmektedir.



Şekil 5.44 : CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi
 $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14$

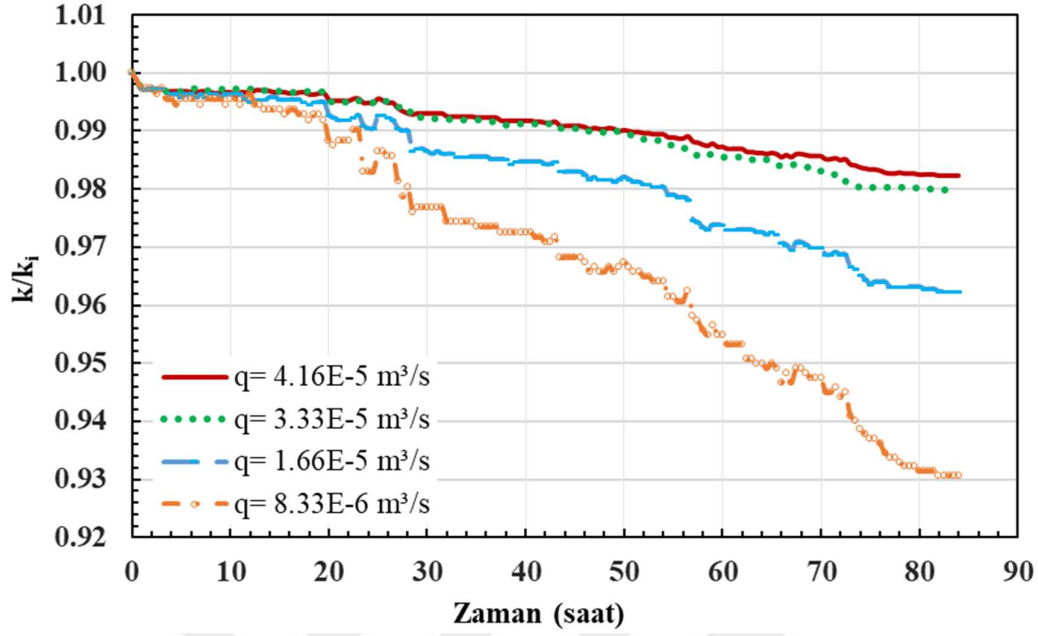
5×10^{-4} m çaplı tel ile hazırlanan aralık ile 1.2×10^{-3} m tel ile hazırlanan aralık, 2.3×10^{-4} m pürüzlülük ve 4.16×10^{-5} m³/s debi için karşılaştırıldığı zaman, 8 mg çökeltim miktarı farkı bulunmaktadır. Aralığın artması ile 80 °C sıcaklıkta da çökeltim miktarı azalmaktadır. Çökeltim miktarının zamanla davranışı her iki çatlak aralığında benzerdir. Pürüzlülük ve sıcaklığın, çatlak aralığının değişiminden çökeltim miktarına daha etkili olduğu gözlemlendi. Bu akış koşulları sonucunda oluşan basınç farkı Şekil 5.45’de, geçirgenlik verileri ise Şekil 5.46’da verilmektedir.



Şekil 5.45 : Basınç farkı davranışının karşılaştırılması

$T=80$ °C, $e_h=1.8 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=2.3 \times 10^{-4}$ m, $c=1.2 \times 10^{-3}$ m, $L=0.14$ m.

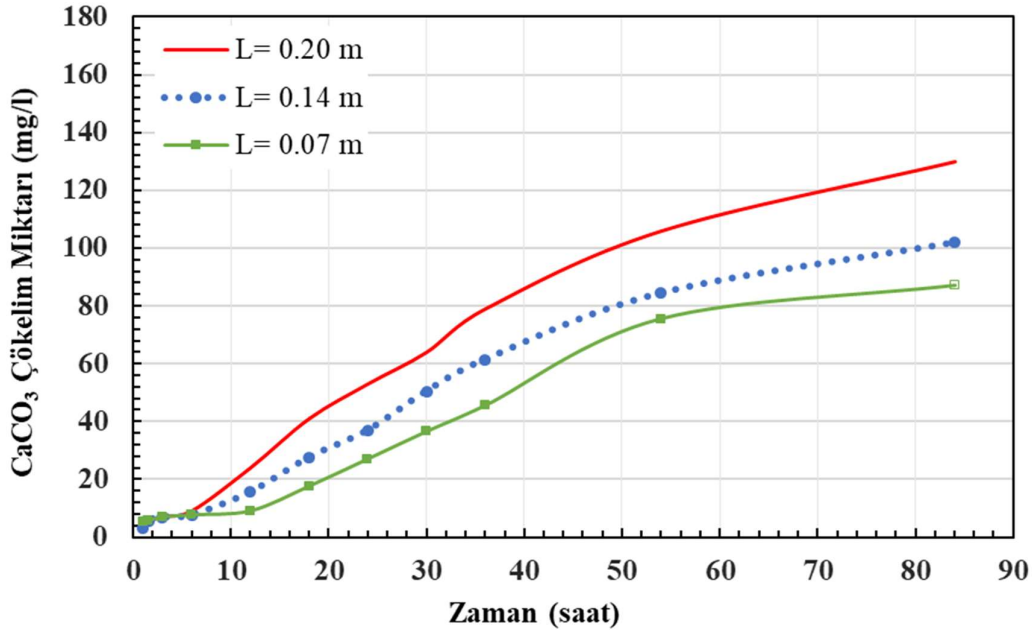
Çatlak aralığı büyüdüğü zaman mineral çökeltmesinin dağılımından kaynaklı basınç farkına etkisi azalmaktadır. Aynı zamanda çatlak aralığı büyüdüğünde mineral çökeltmesinden kaynaklı geçirgenlik düşüşü azalmaktadır. 80 °C ile 50 °C sıcaklıklar karşılaştırıldığı zaman yüksek sıcaklıkta çökeltim arttığı için geçirgenlik düşük sıcaklığa göre daha azalmaktadır. Buda akış sırasında sıcaklık arttığında çökeltmenin arttığını ve zamanla azalan geçirgenliklerden dolayı tıkanmaların oluşabileceğini göstermektedir. Aynı zamanda artan debi, çökeltimin oluşturduğu basınç farkını daha çok etkilemektedir.



Şekil 5.46 : Geçirgenlik davranışının karşılaştırılması
 $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.8 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=1.2 \times 10^{-3}\text{ m}$, $L=0.14\text{ m}$.

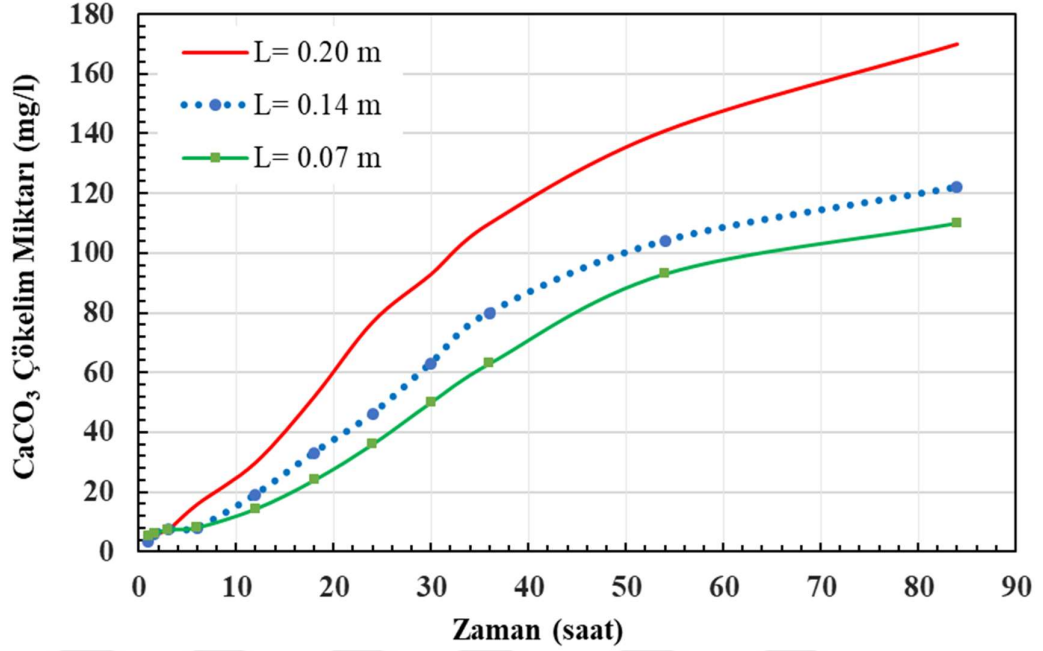
5.3.2.3 Çatlak uzunluğunun etkisi ($80\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Bu bölümde üç farklı uzunlukta (0.07 m, 0.14 m ve 0.20 m) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklığın çökelim üzerine etkisi incelenmiştir. Şekil 5.47’de çökelim miktarının zamanla değişimi verilmiştir.



Şekil 5.47 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi
 $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$.

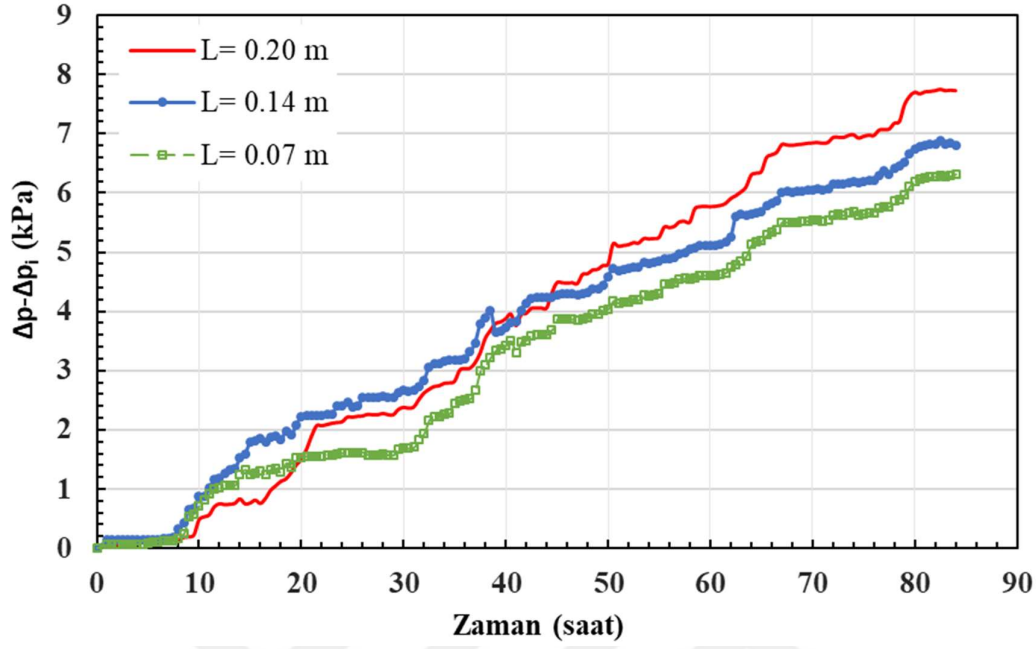
5×10^{-4} m tel ile sağlanan çatlak aralığında, 5.4×10^{-4} m pürüzlülüklerde oluşan çökelim miktarının zamanla değişimi Şekil 5.48’de verilmektedir.



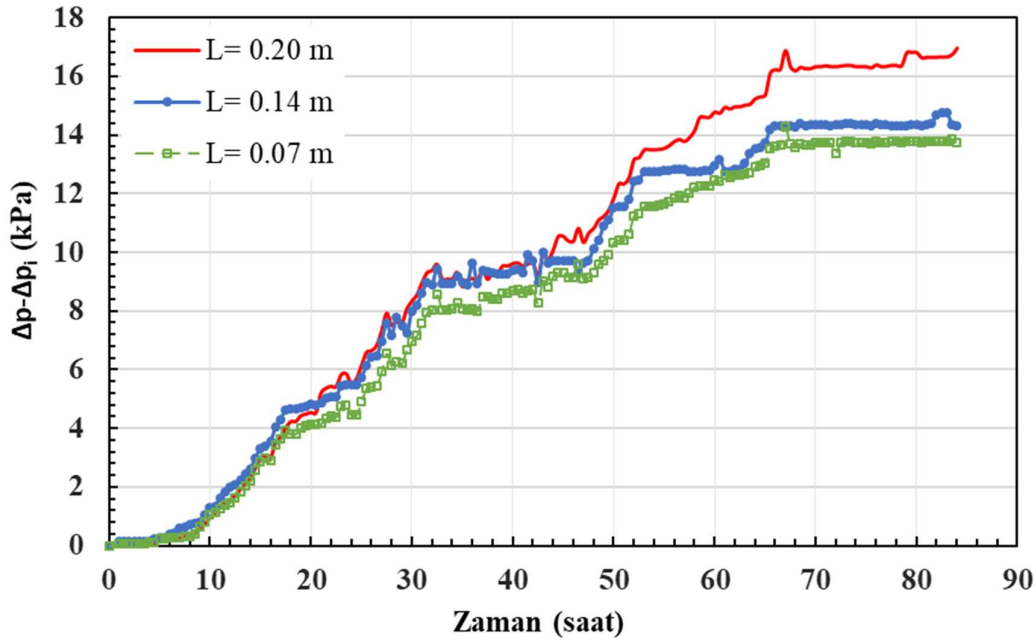
Şekil 5.48 : Farklı uzunluklarda CaCO_3 çökelim miktarının zamanla değişimi
 $T=80^\circ\text{C}$, $e_h=1.19 \times 10^{-3}$ m, $\epsilon=5.4 \times 10^{-4}$ m, $c=5 \times 10^{-4}$ m.

Çatlak uzunlukları karşılaştırıldığı zaman 0.07 m ve 0.14 m’ye ait çökelim miktarları 0.2 m uzunluğa göre birbirine daha yakın çıkmaktadır. En yüksek debi, $c=5 \times 10^{-4}$ m ve 5.4×10^{-4} m pürüzlülük için 0.07 m uzunluğundaki çatlak yüzeyinde deney sonucunda 110 mg, 0.14 m için 123 mg ve 0.2 m için 170 mg çökelim oluşmaktadır. Uzunluğun artması ile çatlaktan geçen çözelti hacim sayısı artmaktadır ve bu yüzden 0.20 m uzunlukta çökelim miktarı daha da artmıştır.

80°C sıcaklıkta bu iki pürüzlülük için basınç farkları Şekil 5.49 ve Şekil 5.50’da gösterilmektedir. Pürüzlülüğün artması ile çökelim miktarı arttığından basınç farkıda artmaktadır. Çökelimden kaynaklı değişen basınç farkı 0.20 m olan çatlak uzunluğunda yüksek pürüzlülükte (5.4×10^{-4} m) 16.9 kPa ölçülmüştür. 0.07 m ve 0.14 m uzunluklarda ölçülen basınç farkları birbirine daha yakındır. Bu üç uzunluk değeri için, uzunluk arttıkça kalsiyum karbonat çökelim miktarına etkisi daha da artmaktadır.



Şekil 5.49 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması
 $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.16 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=2.3 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$.

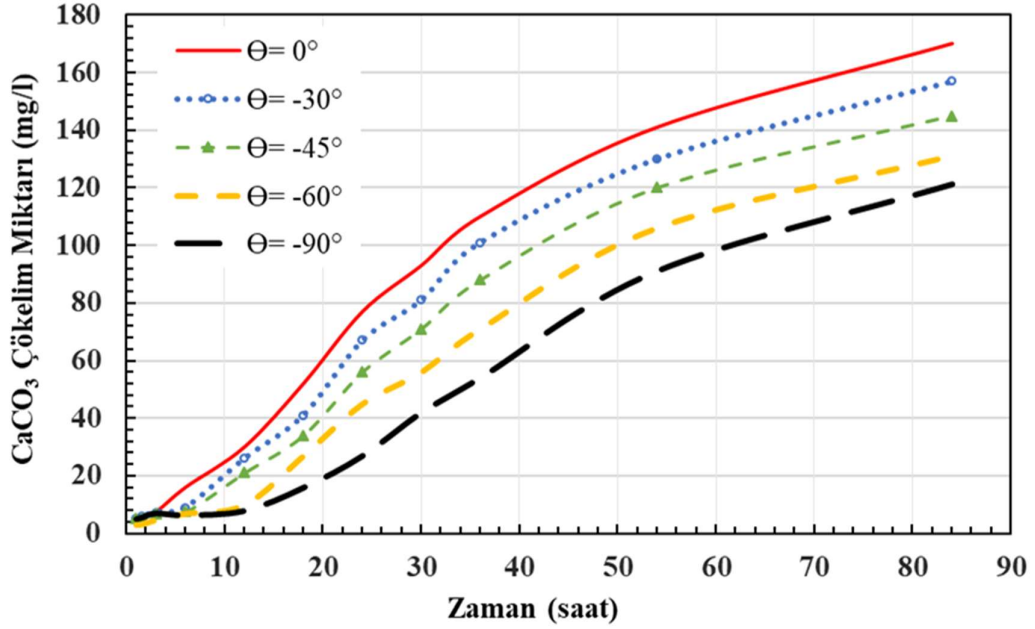


Şekil 5.50 : Farklı uzunluklarda basınç farkı davranışının karşılaştırılması
 $T=80\text{ }^{\circ}\text{C}$, $e_h=1.9 \times 10^{-3}\text{ m}$, $\varepsilon=5.4 \times 10^{-4}\text{ m}$, $c=5 \times 10^{-4}\text{ m}$.

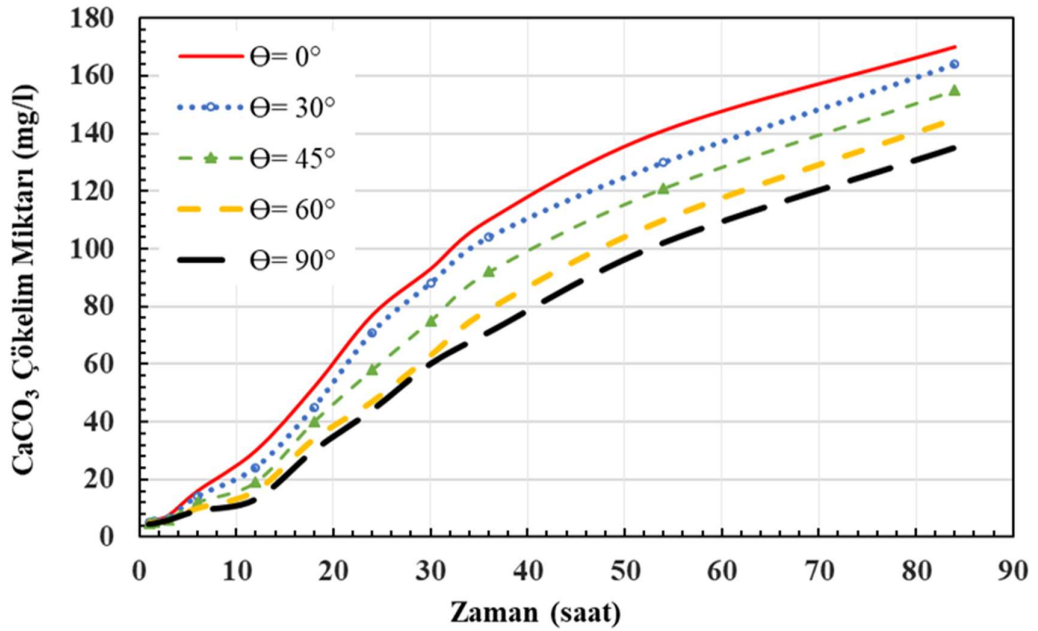
5.3.2.4 Yönlü akışın etkisi (80 °C)

Bu bölümde, 30°, 45°, 60° ve 90° olmak üzere farklı eğim açılarında, 80 °C sıcaklıkta ve $4.16 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$ debide akış deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde çatlağa ait

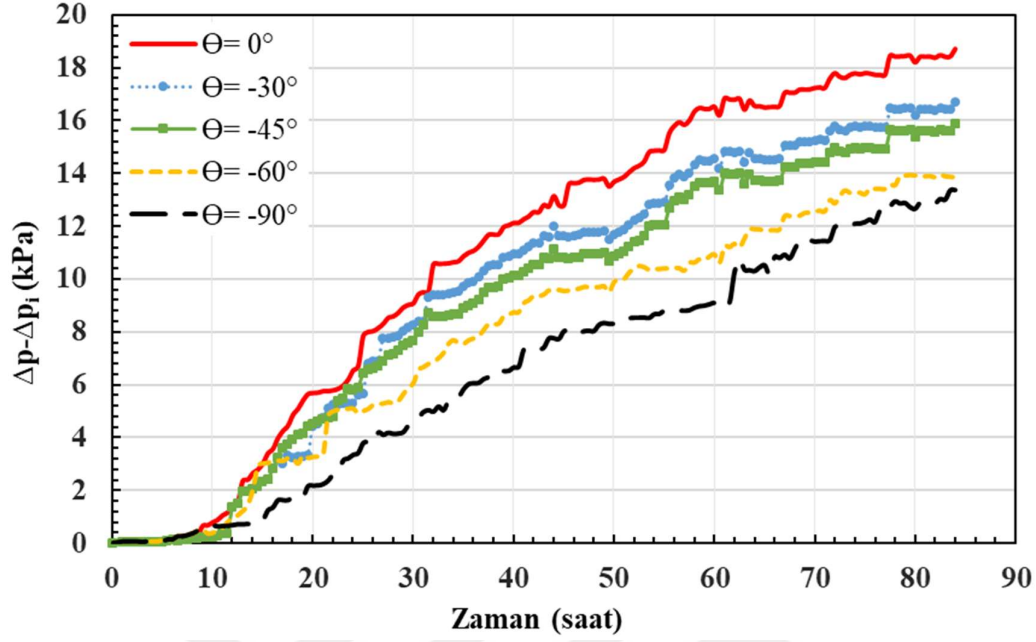
parametreler ise pürüzlülük 5.4×10^{-4} m, hidrolik çapın yarısı 1.19×10^{-3} m, uzunluk 0.2 m ve açıklık 5×10^{-4} m'dir. Test sıcaklığı 80°C olduğu zaman, eğim açısının değişimi ile çökeltim miktarları arasındaki ilişki Şekil 5.51 ve Şekil 5.52, basınç farkı Şekil 5.53 ve Şekil 5.54 ve geçirgenlik değerleri Şekil 5.55 ve Şekil 5.56'de verilmektedir.



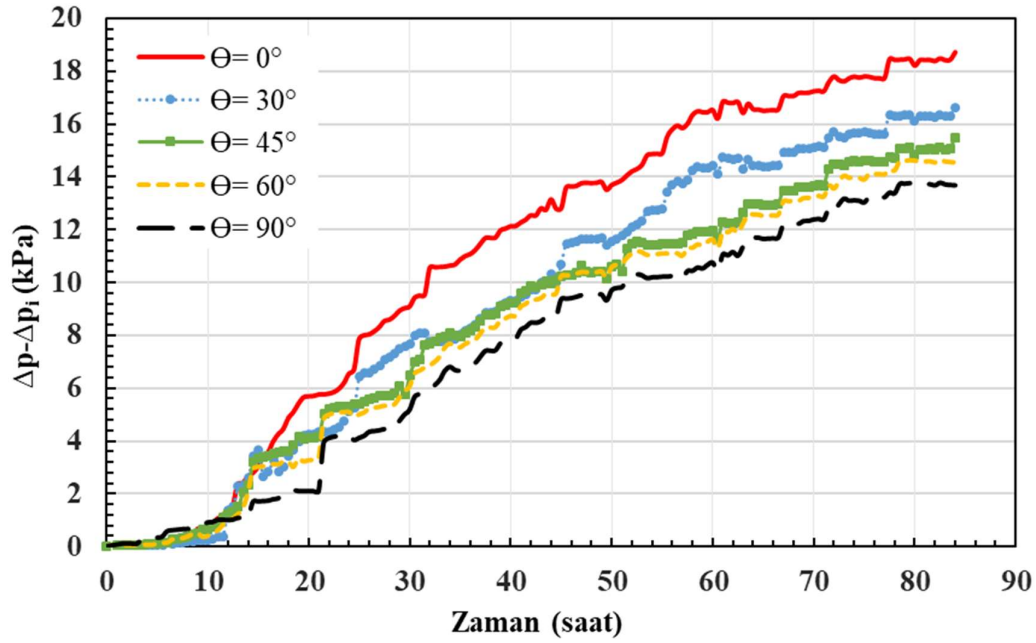
Şekil 5.51: 0° , 30° , 45° , 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta meydana gelen 80°C sıcaklıkta CaCO_3 çökeltim miktarının davranışı.



Şekil 5.52: 0° , 30° , 45° , 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta meydana gelen 80°C sıcaklıkta CaCO_3 çökeltim miktarının davranışı.

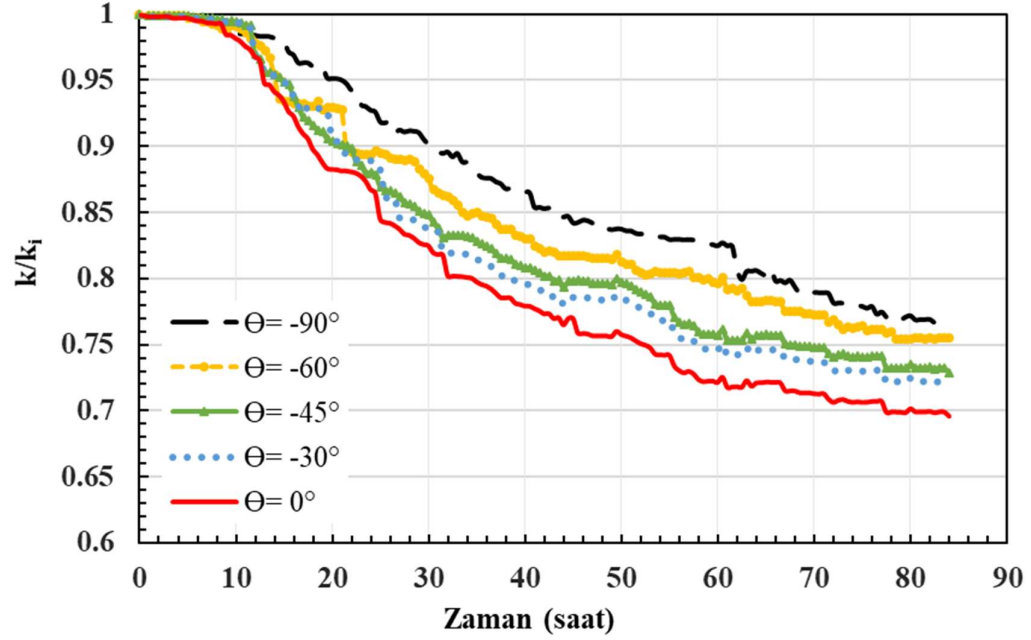


Şekil 5.53: 0° , 30° , 45° , 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 80°C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.

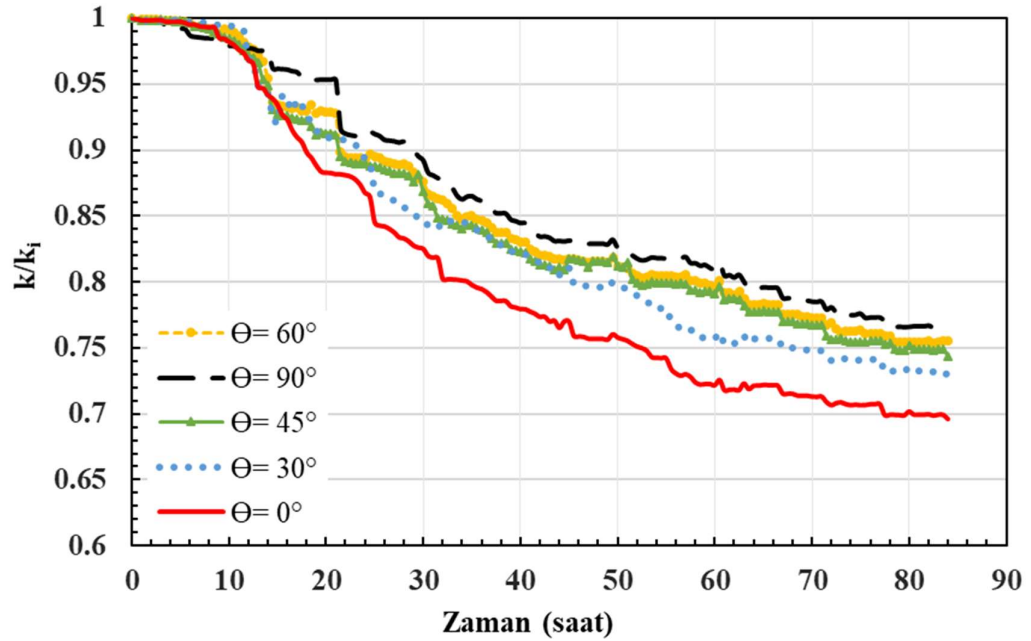


Şekil 5.54: 0° , 30° , 45° , 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 80°C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı basınç farkı davranışı.

50 °C sıcaklıkta yukarı yönlü akışta çökelim artmaktadır. Aynı davranış 80 °C sıcaklık içinde geçerlidir. 50 °C ve 80 °C test sıcaklıklarından elde edilen çökelim miktarları eğim açısının değişiminde benzer davranış göstermektedir.



Şekil 5.55 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında aşağı doğru akışta 80 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.



Şekil 5.56 : 0°, 30°, 45°, 60° ve 90° olan farklı eğim açılarında yukarı doğru akışta 80 °C sıcaklıkta meydana gelen çökelimden kaynaklı ilk geçirgenliğe göre değişen geçirgenlik oranı.

Şekil 5.57’da enjeksiyon sonrasında kurutulan yapay çatlak yüzeyleri üzerinde dağılan kalsiyum karbonat mineralleri bulunmaktadır.

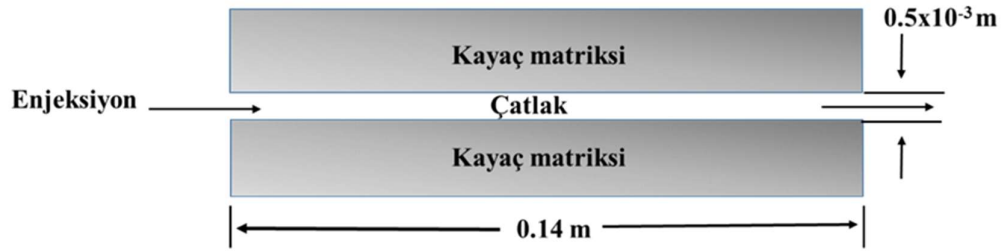


Şekil 5.57 : Enjeksiyon sonrası çökelim dağılımı.

6. TOUGHREACT KULLANILARAK SONUÇLARIN DOĞRULANMASI

Çatlaklı ortamda akış ve çöktürme deneylerinin modellenmesi, Pruess ve arkadaşları tarafından oluşturulan TOUGH ailesinin kodlarını kullanan ve çok fazlı akış modelleyebilme yeteneğine sahip sayısal simülasyon programı Toughreact kullanılarak gerçekleştirilmiştir. 1979 yılında Auckland Üniversitesi ve Lawrence Berkeley Laboratuvarı Yer Bilimleri Bölümü'ndeki jeotermal rezervuar modelleme grubu işbirliği yaptı ve SHAFT78 adında bir jeotermal simülatör geliştirdi (Pruess ve diğ., 1979). Kullanılan bu simülatöre ait durum denklemleri ve modelleri kısaca EK C'de bahsedilmektedir.

Çalışmanın bu aşamasında Petrasim arayüzü ile çalışan TOUGHREACT kodu Şekil 6.1'de şematik olarak gösterilen, dikdörtgen prizması şeklinde geometriye sahip bir yapıya uygulanmıştır. Çatlaklı ortamda akış modelini oluşturabilmek için, dikdörtgen prizmanın merkezinde 0.5×10^{-3} m aralığında ve yatay eksen boyunca çatlak oluşturulmuştur.



Şekil 6.1 : Sayısal modellemede kullanılan akış modeli.

Bu modelde akışkan sadece çatlak olarak tanımlanan hücreye enjekte edilmiş ve diğer hücreler geçirimsiz bir kaya matriksi olarak kabul edilmiştir. Bu koşulu sağlamak üzere, geçirimsiz hücrelere (matriks) çok küçük bir geçirgenlik değeri verilmiş, duvar yüzeyi pürüzsüz olarak alınmış ve gözeneklilik sıfır (0) olarak tanımlanmıştır. Çatlak geçirgenliği, deneyler sırasında ölçülen basınç farkları ile hesaplanan geçirgenlik

değeri olarak alınmıştır. Kayaç ve çatlak için tanımlanmış parametreler ve değerleri Çizelge 6.1’de verilmektedir.

Çizelge 6.1: Kayaç ve çatlağa ait tanımlanmış parametreler ve değerleri.

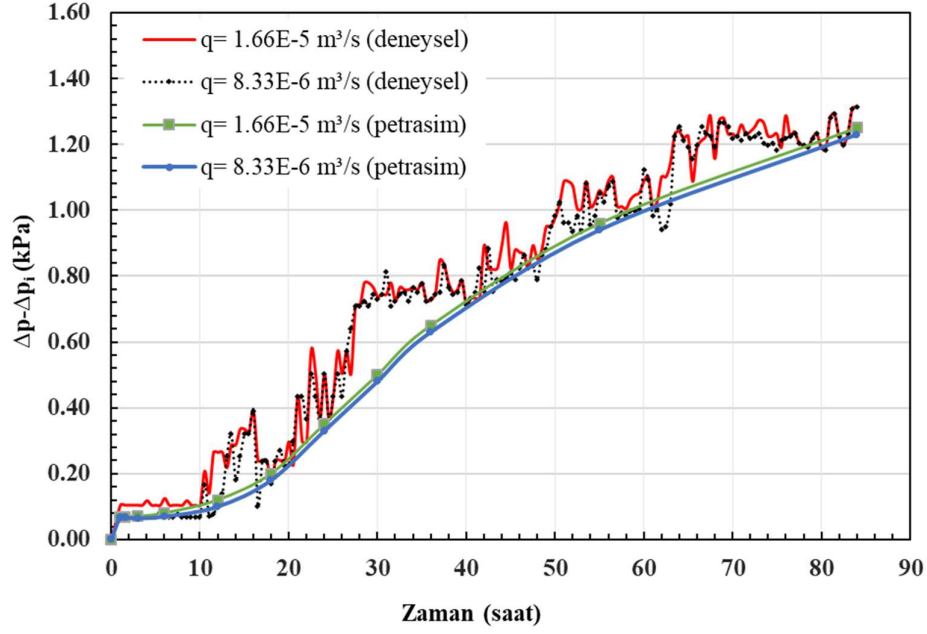
Kayaç yoğunluğu, kg/m ³	2710
Çatlak kayaç yoğunluğu, kg/m ³	2710
Kayaç geçirgenliği, darcy	1×10^{-13}
Çatlak geçirgenliği, darcy	447
Kayaç gözenekliliği, kesirsel	0
Çatlak gözenekliliği, kesirsel	0.99
Çatlak aralığı, m	0.5×10^{-3}
Çatlak uzunluğu, m	0.14

Çalışmada çökelen mineral olarak kalsiyum karbonat (CaCO₃) minerali hedef seçildiğinden, kalsiyum ve bikarbonat iyonlarını içeren bir çözelti bileşimi belirlenmiştir. TOUGHREACT kodunda doymuşluk belirlenmiştir. Programda çeşitli derişim değerleri girilerek, çökelpmenin hangi molaritede başladığı saptanmıştır. Kullanılan iki yöntem sonucunda 20 °C sıcaklıkta tam doymuş duruma geçip çökelpmenin başlayabildiği en düşük derişimli çözelti kompozisyonu (bileşimi) Çizelge 6.2’de verilmiştir. Bu çözelti kompozisyonu akış simülasyonunda kullanılmıştır.

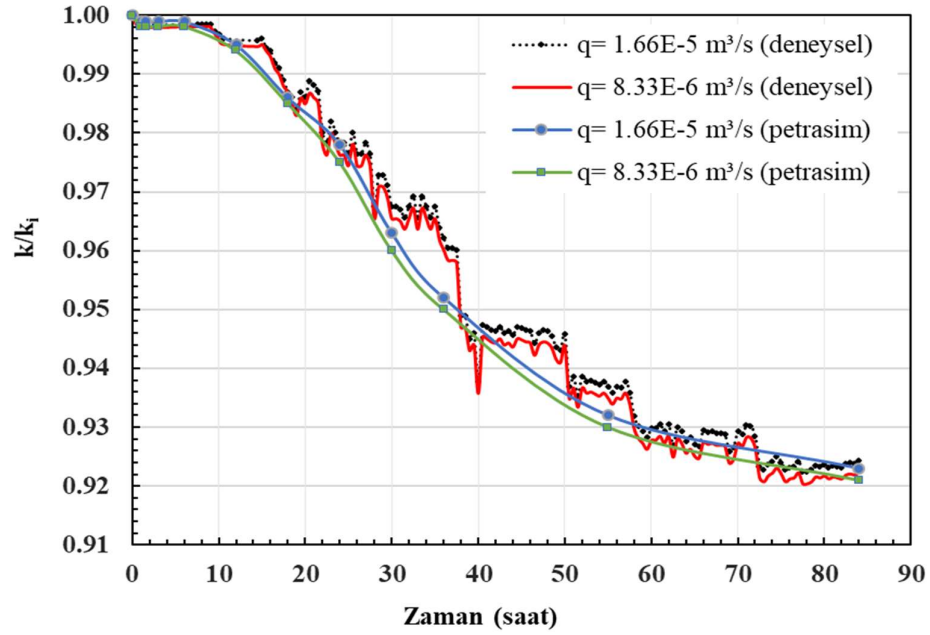
Çizelge 6.2: Çözeltinin kompozisyon (bileşim) özellikleri.

Kalsiyum (Ca ⁺²), mol/ l H ₂ O	1×10^{-3}
Bikarbonat (HCO ₃ ⁻), mol/ l H ₂ O	1×10^{-3}
Su (H ₂ O) mol/ l H ₂ O	1×10^1

Çalışmada çatlaklı ortamda çökelpmenin davranışını inceleyebilmek için farklı akış koşulları kullanılmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Akışı modellemek için kullanılan debi ve sıcaklık değerleri deneysel çalışmalarda belirlenen değerlerdir. Sayısal ve deneysel iki modeli aynı debi, sıcaklık ve çatlak özelliği koşullarında karşılaştırmak için bu kısımda iki yöntemden de gelen veriler sunulmaktadır. 50 °C sıcaklıkta elde edilen basınç farkı verileri Şekil 6.2’de ve basınç farkı verileri ile hesaplanan geçirgenlik değerleri Şekil 6.3’de verilmektedir.



Şekil 6.2 : Petrasim ve deneysel yöntem ile elde edilen basınç farkı verilerinin karşılaştırılması $T=50^\circ\text{C}$, $e_h=4.9 \times 10^{-4} \text{ m}$, $\epsilon=0 \text{ m}$, $c=0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.



Şekil 6.3 : Petrasim ve deneysel yöntem ile elde edilen geçirgenlik verilerinin karşılaştırılması $T=50^\circ\text{C}$, $e_h=4.9 \times 10^{-4} \text{ m}$, $\epsilon=0 \text{ m}$, $c=0.5 \times 10^{-3} \text{ m}$, $L=0.14 \text{ m}$.

Petrasim programı kullanılarak elde edilen basınç farkı verileri zamanla artmaktadır. Akışın modellendiği 0 - 40 saatte basınç farkındaki artışın eğimi 40 - 84 saat aralığına göre daha fazladır. Deneysel yöntemle elde edilen basınç farkı verileri ile

simulatorden üretilen sonuçlar birbirine yakındır. Uygulanan en düşük debi olan $8.33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ debide 3.5 gün sonunda akış sırasında meydana gelen basınç farkı sayısal ve deneysel iki yöntem arasında yaklaşık 0.08 kPa'dır.



7. İSTATİKSEL ANALİZ VE DENEY TASARIMI

Deneysel çalışmalar bir varsayımın araştırılması, sürecin çalışma mekanizmasının anlaşılması ve aynı zamanda sebep-sonuç ilişkisini belirlemek için plânlanmış yaklaşımlardır (Lazic, 2004; Erbaş ve Olmuş, 2006; Sağol, 2015). Deneysel çalışmalar klâsik ve istatistiksel olmak üzere iki ana yöntemden birisi kullanılarak yürütülürler (Czitrom, 1999). Bu çalışmada istatistiksel deney tasarım yöntemi tercih edilmiştir; çünkü deneylerde bir süreci etkileyen girdiler ile o sürecin çıktısı arasındaki ilişkinin belirlenmesi hedeflenmiştir. Bu yöntemde çıktı sonucunu nasıl etkileyeceği araştırılan değişkenler faktör (etken, parametre) ve bu faktörlerin farklı ayarları seviye (düzey, level) olarak dikkate alınmaktadır (Scheaffer ve McClave, 1995). Bu çalışmada kullanılan deneysel tasarım ve kullanılan yöntemle ilgili ayrıntılı bilgi bu tez raporunun Ek D bölümünde verilmektedir.

7.1 2^k Faktöriyel Tasarımlar

Deneysel tasarımda yüksek niteliği ve uygulanabilirliği ile en iyi optimizasyon yöntemlerinden birisi olması nedeniyle, bu çalışmada 2^k faktöryel tasarım yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde deneysel sürece etkileyen tüm parametrelerin sayısı 'k' ile simgelenmek üzere, bunların seviyeleri belirlenmelidir.

Çalışmada çökelim miktarına (sürece) etkileyen tüm parametrelerin bireysel, ikili ve üçlü etkileşimleri Minitab yazılımı (Barbara ve diğ, 1972) kullanılarak ANOVA ve regresyon analizleri ile irdelenmiştir.

7.1.1 Yatay düzlemdeki (0°) akış koşullarında ANOVA analizi

İlk olarak deneysel tasarım için çökelim miktarını etkileyen beş (5) parametre belirlenmiş ve her parametreye ait iki (2) seviye seçilmiştir. Seçilen süreç (proses) parametreleri ve seviyeleri Çizelge 7.1'de gösterilmektedir. Bu seviyeler ve faktörler ile uygulanan 2⁵ faktöriyel tasarımına bağlı olarak Çizelge 7.2'de verilen model tasarımı kullanılmaktadır.

Çizelge 7.1: Seçilen süreç parametreleri ve seviyeleri.

	Parametre				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
	Çatlak Uzunluğu (cm)	Çatlak Pürüzlülüğü (cm)	Test Sıcaklığı (°C)	Debi (cm ³ /s)	Zaman (s)
Aralık	7 - 20	0.023 - 0.054	50 - 80	8.33 - 16.6	129,600 - 302,400
Seviye 1	7	0.023	50	8.33	129,600
Seviye 2	20	0.054	80	16.6	302,400

Çizelge 7.2: Deneysel model tasarımı 2⁵ düzeni.

No	Bloklar	Sıcaklık	Uzunluk	Pürüzlülük	Zaman	Debi	Y=Çökelim Miktarı
1	1	1	1	1	1	1	130
2	1	-1	-1	-1	-1	1	50
3	1	1	1	-1	1	-1	79
4	1	-1	-1	1	1	1	106
5	1	1	-1	1	-1	1	25
6	1	-1	-1	1	-1	-1	55
7	1	1	1	-1	1	1	42
8	1	1	-1	-1	-1	-1	43
9	1	1	-1	1	1	1	110
10	1	-1	1	-1	-1	-1	45
11	1	1	-1	1	-1	1	63
12	1	-1	1	-1	1	-1	70
13	1	1	1	1	-1	1	110
14	1	1	1	-1	1	-1	125
15	1	-1	1	1	1	-1	92
16	1	1	-1	-1	1	-1	83
17	1	1	-1	-1	-1	-1	41
18	1	1	-1	-1	-1	1	45.5
19	1	-1	1	1	-1	-1	36
..	..	..	..	..	..	..	..
..	..	..	..	..	..	..	..
31	1	-1	1	-1	1	1	39
32	1	1	-1	1	1	-1	107

Çizelge 7.2’de verilen model tasarıma göre tüm etki ve etkileşimler ile yapılan ANOVA ve Regresyon analizleri Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4’de görülen sonuçları

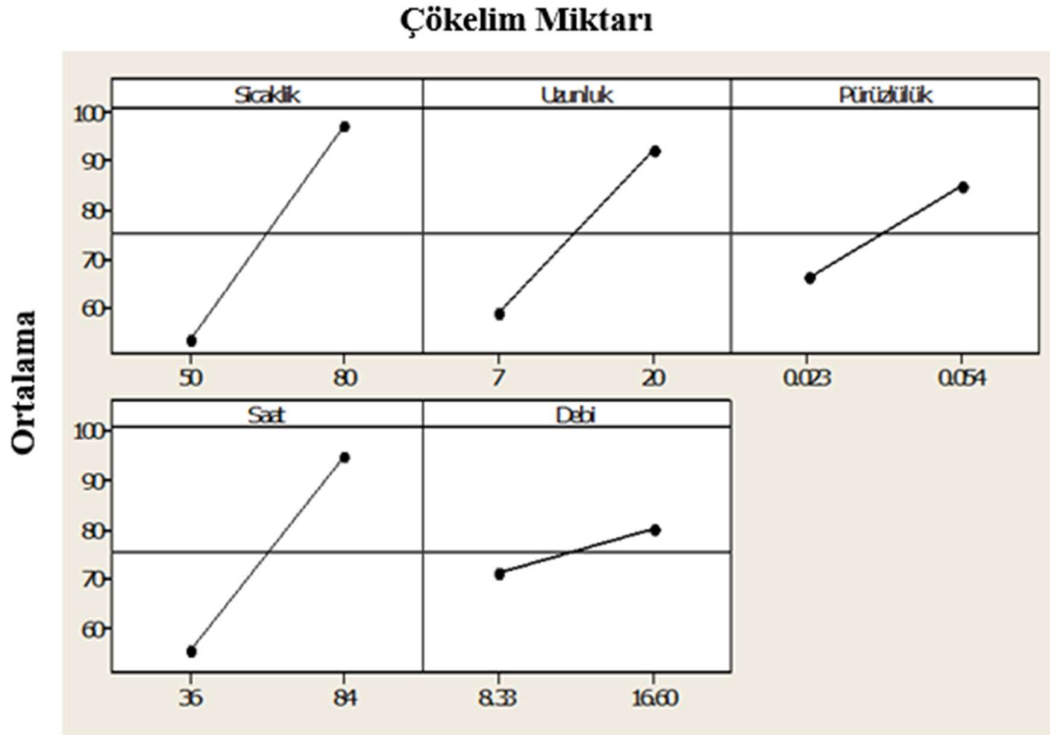
ortaya koymuştur. Tüm parametrelerin etkileri ve tüm etkileşimler için F oranları ve etki katsayıları incelendiğinde, çökelim miktarı üzerinde en etkili parametrelerin sırasıyla çatlak uzunluğu, sıcaklık, pürüzlülük ve zaman olduğu görülmektedir. İkili etkileşimlerden de Sıcaklık×Uzunluk etkileşimleri en etkili olmaktadır. Çökelim miktarı üzerine parametrelerin etki analizi eğrileri Şekil 7.1’de ve normal olasılık grafiği Şekil 7.2’de verilmektedir.

Çizelge 7.3: Tüm etkiler ve etkileşimlerle ANOVA analizi (F oranı) sonuçları.

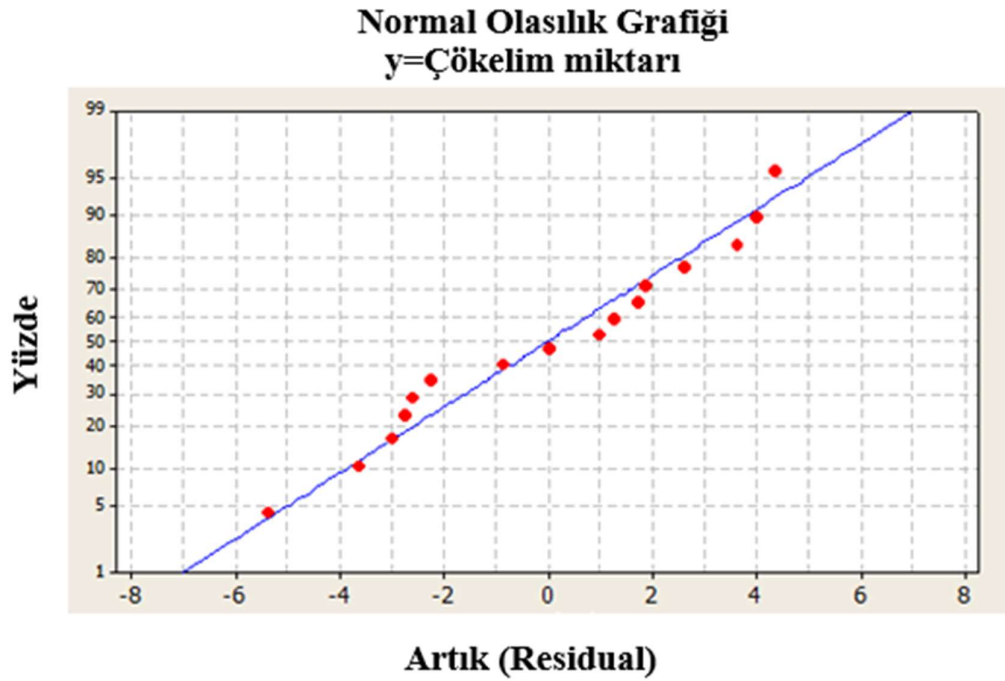
Terim	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	F Oranı
Sabit	5	39550.1	9.70
Sıcaklık	1	15334.4	19.79
Uzunluk	1	8827.9	23.95
Pürüzlülük	1	2840.7	19.27
Zaman	1	12383.4	10.53
Debi	1	163.7	6.57
Sıcaklık×Uzunluk	1	1167.9	47.82
Sıcaklık×Pürüzlülük	1	756.7	31.29
Sıcaklık×Zaman	1	927.4	38.03
Uzunluk×Pürüzlülük	1	178.3	7.41
Uzunluk×Zaman	1	420.0	17.27
Pürüzlülük×Zaman	1	94.4	3.89
Toplam Hata	31	43569.2	

Çizelge 7.4: Tüm etkiler ve etkileşimlerle ANOVA analizi (P değeri) sonuçları.

Terim	Etki	Katsayı	Standart Hata Katsayısı	P
Sabit		74.56	18.395	0.001
Sıcaklık	-2	-1.08	0.245	0
Uzunluk	-7	-3.74	0.765	0
Pürüzlülük	-2721	-1360.28	309.912	0
Zaman	-1	-0.64	0.200	0.004
Debi	1	0.55	0.215	0.019
Sıcaklık×Uzunluk	0	0.061	0.009	0
Sıcaklık×Pürüzlülük	42	20.97	3.750	0
Sıcaklık×Zaman	0	0.015	0.002	0
Uzunluk×Pürüzlülük	47	23.55	8.654	0.013
Uzunluk×Zaman	0	0.023	0.006	0
Pürüzlülük×Zaman	9	4.62	2.344	0.062



Şekil 7.1 : Süreç parametrelerinin çöktürme üzerine etkileri.



Şekil 7.2 : Deneyde ölçülen ve modelde hesaplanan çökelim miktarları farkının normal olasılık grafiği.

Şekil 7.1’de verilen eğriler incelendiğinde her parameter için çökelim miktarını arttıran optimum seviyeler Çizelge 7.5’de verilmiştir. Normal olasılık grafiği lineer (doğrusal) olmasından dolayı modelin doğru çalıştığı sonucuna varılmaktadır.

Çizelge 7.5: Parametrelerin optimum seviyeleri.

	Parametre				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
	Çatlak Uzunluğu (cm)	Çatlak Pürüzlülüğü (cm)	Test Sıcaklığı (°C)	Debi (cm ³ /s)	Zaman (s)
Optimum Seviye	1	1	1	1	1
Optimum Değer	20	0.054	50	8.33	129,600

Analizlerle oluşturulan modelin uygunluğunu gösteren R² terimi, bağımsız değişkenlerden türetilen bağımlı değişkendir. Anova analizi ile hesaplanan R² değerinin 1’e yakın olması bağımlı değişkenlerle bağımsız değişkenler arasında kuvvetli bir ilişki olduğunu ifade etmektedir. ANOVA analizi sonucunda elde edilen R² % 98.89, R² (tahmini) % 97.20 ve R² (düzeltilmiş) % 98.28 olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu analize göre çökelim miktarı (y) mg cinsinden Denklem 7.1’deki şekilde formüle edilmiştir.

$$y = 74.56 - 1.088 X_3 - 3.742 X_1 - 1380.28 X_2 - 0.00018 X_5 + 0.551 X_4 + 0.0618 X_3 X_1 + 20.97 X_3 X_2 + 0.00000414 X_3 X_5 + 23.55 X_1 X_2 + 0.0000064 X_1 X_5 + 0.00128 X_2 X_5 \quad (7.1)$$

Denklem 7.1 kullanılarak hesaplanan çökelim miktarları ve deneysel verilere göre hesaplanan hatalar Çizelge 7.6’da verilmektedir.

7.2 Regresyon Analizi ile Sürtünme Katsayısı Korelasyonu Geliştirme

“Regresyon Analizi” verilerdeki belirsizlikleri ölçmek ve bir sonraki adım değerini tahmin edebilmek için istatistiksel bir yöntem olarak geliştirilmiş olup, değişik ölçüm ve değerler için tahmin ve politika belirleyebilen bir yöntemdir. Bu yöntem Belsley ve diğ. (1980) tarafından, “Regresyon analizi bir bağımlı değişkenin başka bağımsız değişken(ler)e olan bağımlılığını, birincinin (anakütle) ortalama değerini,

ikinci(ler)in (yinelenen örneklerdeki) bilinen ya da değişmeyen değerleri cinsinden tahmin etme ve/veya kestirme amacıyla inceler.” şeklinde tanımlanmıştır.

Çizelge 7.6: Ölçülen ile hesaplanan çökelim miktarlarının karşılaştırılması.

Sıcaklık (°C)	Uzunluk (cm)	Pürüzlülük (cm)	Saat (s)	Debi (cm ³ /s)	Y ₁ * (mg)	Y ₂ ** (mg)	Sapma (%)
80	20	0.023	302400	16.6	130	132	1.5
80	20	0.023	129600	16.6	79	79	0.0
80	20	0.054	129600	8.33	106	104	1.9
50	20	0.054	129600	16.6	55	54	1.8
80	7	0.054	302400	16.6	110	111	0.9
80	7	0.054	129600	16.6	63	65	3.2
50	20	0.023	302400	8.33	70	71	1.4
80	20	0.054	129600	16.6	110	108	1.8
80	20	0.023	302400	8.33	125	127	1.6
50	20	0.054	302400	8.33	92	88	4.3
80	7	0.023	302400	8.33	83	80	3.6
80	7	0.023	129600	8.33	41	41	0.0
80	7	0.023	129600	16.6	45.5	45	1.1
50	7	0.023	302400	16.6	54	52	3.7
80	20	0.023	129600	8.33	75	74	1.3
80	20	0.054	302400	8.33	166	164	1.2
50	20	0.023	302400	16.6	74	76	2.7
80	7	0.023	302400	16.6	87	84	3.4
80	20	0.054	302400	16.6	170	169	0.6
80	7	0.054	129600	8.33	60	61	1.7
50	20	0.054	302400	16.6	97	93	4.1
80	7	0.054	302400	8.33	107	107	0.0

* : Ölçülen çökelim miktarı

** : Hesaplanan çökelim miktarı

Regrasyon analizinde, değişkenler arasındaki istatistiksel ilişkileri ortaya koyabilmek için farklı türde modeller kullanılmaktadır. Oluşturulan modeller bağımsız değişken sayısı, fonksiyon tipi ve verilerin kaynağı temel alınarak üç grupta sınıflandırılabilir.

1. Bağımsız değişken sayısına göre:

- Basit regresyon analizi
- Çoklu regresyon analizi

2. Fonksiyon tipine göre

- Doğrusal regresyon analizi
- Doğrusal olmayan regresyon analizi

3. Verilerin kaynağına göre

- Anakütle verileriyle regresyon analizi
- Örnek verileriyle regresyon analizi
- Zaman serilerinde regresyon analizi

7.2.1 Basit ve çoklu doğrusal regresyon analizi

Bağımlı değişken tek bir bağımsız değişken ile açıklandığında ve iki değişken arasındaki ilişkiyi doğrusal varsayarak oluşturulan modeller basit doğrusal regresyon modellerdir. Birden fazla bağımsız değişkene ihtiyaç duyulan problemler ise çoklu regresyon modelleridir ve doğrusal veya doğrusal olmayan fonksiyonlar ile ifade edilebilirler. Basit doğrusal regresyon modeli denklem 7.2’gösterilmektedir.

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_i + \varepsilon_i \quad (7.2)$$

Çoklu doğrusal regresyon modeli ise bağımlı değişken ile beraber “s” sayıda değişken olduğu kabul edildiğinde denklem 7.3,

$$Y_i = \beta_0 + \beta_{i1}X_{i1} + \beta_{i2}X_{i2} + \dots \dots \beta_{p-1}X_{i,p-1} + \varepsilon_i \quad (7.3)$$

ile ifade edilmektedir. Bu denklemlerde, Y_i bağımsız değişkenin i. gözlem değeri, X_{ip} ise p. bağımsız değişkenin i. gözlem değeridir. Modellerde yer alan $\beta_0, \dots \beta_{p-1}$ ifadeleri regresyon katsayıları olarak adlandırılırlar ve modelin parametreleridirler. “i” ise örnekleme sayısını gösteren endistir ve $i=1, \dots, n$ şeklinde değişmektedir.

Regresyon analizi, gözlenmiş veriye matematiksel modelin uyumunu sağlamak için kullanılmaktadır. Çalışmanın bu kısmında sürtünme katsayısı korelasyonu geliştirebilmek için regresyon analizinden yararlanılmıştır. Reynold sayısı ve göreceli pürüzlülük, sürtünme katsayısı korelasyonunda bağımsız değişkenler olarak alındığından ve değişkenler arasında doğrusal ilişki olmadığı kabul edildiğinden dolayı çoklu doğrusal olmayan regresyon modeli bu çalışmada oluşturulmuştur.

Sürtünme katsayısı korelasyonunun geliştirilebilmesi için regresyon model yapısı öncelikle belirlenmekte ve daha sonra parametre kestiriminde Minitab programı kullanılmaktadır. Program çoklu doğrusal olmayan regresyon modelini çözebilmektedir. Doğrusal olmayan problemlerin çözümünde Newton-Rapshon, Levenberg-Marquardt, Gauss-Newton ve benzeri yöntemler kullanılmaktadır. Sürtünme kasayısı korelasyonunun belirlemek için programda en küçük kareler yaklaştırma modülü olan Gauss-Newton yöntemi bu çalışmada tercih edilmiştir.

İlk olarak, akış ve çöktürme deneylerinden elde edilen basınç farkı veri setlerinden, sürtünme katsayısı korelasyonu tahmininde yararlanılmıştır. Deneysel yöntemler ile elde edilen basınç farkları ile ve belirli akış ve çatlak özelliklerinde sürtünme katsayıları hesaplanmıştır. Daha sonra hesaplanan bu sürtünme katsayıları ile Minitab programı kullanılarak regresyon analizi yapılmıştır. Böylelikle çatlak içi akışı modelleyen tahmini matamatiksel sürtünme katsayısı korelasyonu geliştirilmiştir.

Davies ve White (1928), su kanalı şeklinde olan çeşitli aralıklı dikdörtgen borularda, Reynolds sayısı 1800'den küçük, akış deneyleri yapmışlardır. İlerleyen yıllarda, yapılan bu deneylerin sonuçları kullanılarak, paralel yüzeylerin oluşturduğu çatlak olarak tanımlanan yapı için basınç farklarına bağlı sürtünme katsayısı denklemi geliştirilmiştir. Geliştirilen bu sürtünme katsaysının formülü denklem 7.4'de verilmektedir (Lamb, 1945, Huitt, 1956).

$$f = \frac{\Delta p D_h}{L \rho v^2} \quad (7.4)$$

Başlangıçta denklem 7.4'in Reynolds sayısı (Re) 1800'den küçük olduğu durumlarda çalıştığı kabul edilse de, daha sonra Reynolds sayısı 60 ile 4500 için kullanılabilir olduğu rapor edilmiştir. Page ve diğ. (1952)'nin, paralel plakalar arasında gaz akışının olduğu türbülanslı koşullarda yaptıkları çalışmalar sonucunda, Reynolds sayısının 7000 ile 60000 olduğu aralık için de denklem 7.4'in kullanılabileceğini rapor etmişlerdir.

Bu tez çalışmasında, 50 °C sıcaklıkta ve farklı pürüzlülüklerde ve 0.14 m uzunluktaki çatlaklarda saf su kullanılarak yapılan enjeksiyon deneylerinden elde edilen basınç farkları tezin 5. bölümünde verilmiştir. Sürtünme katsayısı hesaplanırken kullanılan basınç kayıpları, çatlak yatay (0°) konumda iken elde

edilen sonuçlardır. Bu basınç farkları kullanılarak denklem 7.4 ile sürtünme katsayıları hesaplanmıştır. Çizelge 7.7’de saf su ile yapılan deneylerden hesaplanan sürtünme katsayıları verilmektedir.

Çizelge 7.7: Saf su ile yapılan deneylerden hesaplanan sürtünme katsayıları.

Basınç Farkı (Pa)	Görelî Pürüzlülük (boyutsuz)	Reynolds Sayısı (boyutsuz)	Deneysel Sürtünme Katsayısı (boyutsuz)
58091	0.099	1560	0.070
134315	0.099	3121	0.039
178227	0.099	3901	0.033
21307	0.111	780	0.135
49115	0.111	1560	0.074
120460	0.111	3121	0.044
162833	0.111	3901	0.038
16004	0.064	780	0.127
34891	0.064	1560	0.066
71729	0.064	3121	0.033
91562	0.064	3901	0.027
32491	0.080	1560	0.068
72963	0.080	3121	0.037
92523	0.080	3901	0.030
26136	0.104	1560	0.071
60821	0.104	3121	0.040
80924	0.104	3901	0.034

7.3 Çatlak İçi Akışta Geliştirilen Sürtünme Katsayısı Korelasyonları

Tez çalışmasının bu kısmında yatay konumda olan çatlak akışı için geliştirilen ve başka araştırmacılar tarafından geliştirilmiş olan sürtünme katsayısı modelleri karşılaştırılmaktadır. Wittke ve Sykes (1990), pürüzsüz paralel plakalar ve laminar akış koşulları için geliştirdikleri ve denklem 7.5 ile verilen bağıntıyı, basitliği ve uygulama kolaylığından dolayı çatlak akışı için kullanılmak üzere önermişlerdir.

$$f = \frac{96}{Re} \quad (7.5)$$

Page ve diğ. (1952)’de dikdörtgen borularda yaptıkları deneyler sonucunda denklem 7.6’da verilen sürtünme katsayısı korelasyonunu önermektedir. Reynolds sayısı 60,000’e kadar korelasyon kullanılabilmektedir.

$$f = \frac{24}{Re} \quad (7.6)$$

Mises (1914), akışa karşı meydana gelen direncin fonksiyonunun, Reynolds sayısı ve görelî pürüzlülük olduğu yayınlanmıştır. Bundan dolayı, deneysel veriler ile hesaplanan sürtünme katsayısının matematiksel modelinin oluşturulmasında, Reynolds sayısı ve görelî pürüzlülük parametreleri kullanılmıştır. Aynı çalışmada (Mises, 1914), borularda yaptığı çalışmada yüzey pürüzlülüğü ile boru çapı arasında bir korelasyon geliştirmiştir. Yüzey pürüzlülüğü ve boru çapının oranından geliştirilen bu korelasyon ile görelî pürüzlülük tanımlanmıştır. Görelî pürüzlük ifadesi denklem 7.7 ile verilmektedir (Mises, R., V., 1914).

$$\text{Görelî pürüzlülük} = \frac{\text{Pürüzlülük}}{\text{Boru çapı}} = \frac{\varepsilon}{2 e_h} \quad (7.7)$$

Zhou ve diğ. (2016), sürtünme katsayısı korelasyonuna denklem 7.5'i temel alarak Forchheimer denklemi ile tanımlanan atalet kuvvetlerini de dahil etmişlerdir. Granit çatlaklar içerisinde yaptıkları deneyler sonucunda, pürüzlülüğü ve lineer olmayan akış etkilerini de içeren, denklem 7.8'i geliştirdiler.

$$f = \frac{96}{Re} + 4a \left(\frac{\varepsilon}{2 e_h} \right)^b \quad (7.8)$$

a ve b, sırasıyla 0,022 ve 2/3 değerlerine sahip, elde edilen akış verileriyle kalibre edilmiş iki katsayıdır (Chen ve diğ. 2015b).

Zang ve Nemcik (2013) çatlaklı kumtaşlarında akış deneyleri yapmışlardır. Bu deneylerden elde ettikleri sonuçları kullanarak ve pürüzlülüğün etkisini de dahil edip bir korelasyon geliştirmişlerdir. Bu korelasyon denklem 7.9'da verilmektedir.

$$f = \frac{96}{Re} \left[1 + 9.57155 \times 10^{-4} \left(\frac{\varepsilon}{2 e_h} \right) \right] \quad (7.9)$$

Bu tez çalışmasında deneylerden elde edilen ve Çizelge 7.7'de verilen sürtünme katsayıları ile regresyon analizi yapılmıştır. Regresyon analizi sonucunda Reynolds sayısına ve görelî pürüzlülüğe bağlı yeni bir sürtünme katsayısı korelasyonu önerilmiştir. Önerilen yeni sürtünme katsayısı korelasyonu denklem 7.10'da verilmektedir.

$$f = \frac{96}{Re} + 200 \times \left(\frac{\varepsilon}{D_h} \right)^{4.34} \quad (7.10)$$

Minitab programı ile yapılan analiz sonucunda programdan elde edilen istatistik veriler ise Çizelge 7.8’de verilmektedir.

Çizelge 7.8: Analiz sonucu elde edilen istatistik verileri (saf su).

Algoritma	Gauss-Newton
En Yüksek İterasyon	200
Tolerans	0.00001
İterasyon	9
Ortalama Hata Kareleri	0.00006
Standart Sapma	0.007

Denklem 7.10’da önerilen korelasyon ile hesaplanan sürtünme katsayısı ve deneyler sonucunda hesaplanan sürtünme katsayısı Çizelge 7.9’da verilmektedir.

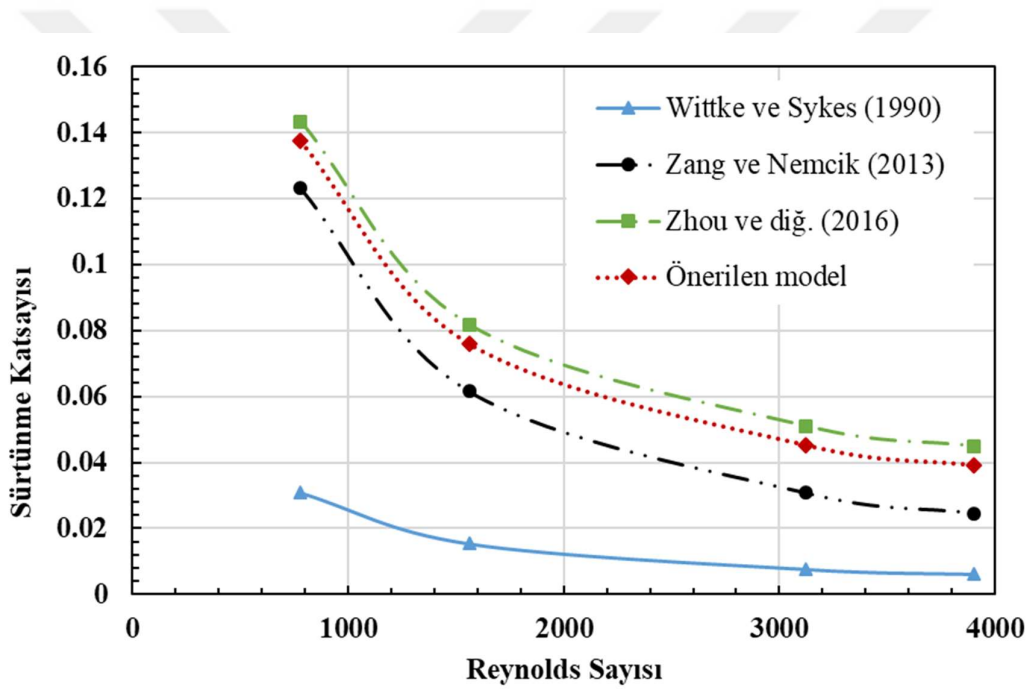
Çizelge 7.9: Sürtünme katsayıları.

Basınç Farkı (Pa)	Görelî Pürüzlülük	Reynolds Sayısı	Sürtünme Katsayısı (deneysel)	Sürtünme Katsayısı (önerilen)	Sapma (error) (%)
58091	0.099	1560	0.070	0.070	0.03
134315	0.099	3121	0.040	0.040	0.06
178227	0.099	3901	0.033	0.033	0.07
21307	0.111	780	0.135	0.137	1.57
49115	0.111	1560	0.074	0.076	2.88
120460	0.111	3121	0.044	0.045	2.57
162833	0.111	3901	0.038	0.039	2.99
16004	0.064	780	0.127	0.124	2.16
34891	0.064	1560	0.065	0.063	2.71
71729	0.064	3121	0.033	0.032	2.29
91562	0.064	3901	0.027	0.025	2.82
32491	0.080	1560	0.068	0.065	4.21
72963	0.080	3121	0.035	0.034	2.44
92523	0.080	3901	0.029	0.028	2.96
26136	0.104	1560	0.071	0.072	1.90
60821	0.104	3121	0.040	0.041	3.36
80924	0.104	3901	0.034	0.035	3.96

Çatlak yatay konumda iken yapılan akış deneyleri sonucunda elde edilen verilerle hesaplanan sürtünme katsayısı ile regresyon analizi sonucu elde edilen sürtünme

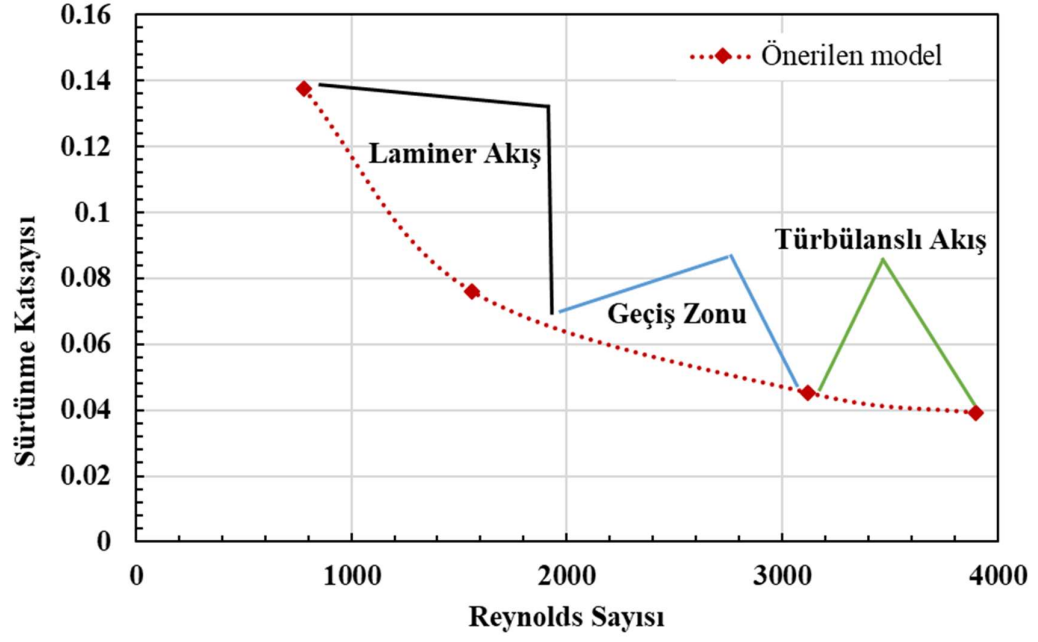
katsayısı birbirine yakın değerlerdir. Deney sonucu elde edilen sürtünme katsayısı ve önerilen sürtünme katsayısı korelasyonu arasındaki hata oranı % 4.21 ile % 0.03 aralığındadır.

Literatürde bulunan, çatlak içi akışta geçerli olan, diğer sürtünme katsayısı korelasyonları ile farklı Reynolds sayısı ve görelî pürüzlülükler için sürtünme katsayısı hesaplanmış ve Şekil 7.3’de karşılaştırılmıştır. Reynolds sayısına karşın sürtünme katsayılarının grafiğı çizildiğinde akışın karakteri (laminer, türbülanslı akış) belirlenmektedir. Önerilen modele göre çatlak içi akışın karakteri Şekil 7.4’de verilmektedir.



Şekil 7.3: Görelî pürüzlülüğün 0.111 olduğu durumda korelasyonların karşılaştırılması.

Şekil 7.3 incelendiğinde önerilen model literatürde bulunan Zhou ve diğ. (2016) tarafından geliştirilen korelasyona yakın değerler elde edilmektedir. Türbülanslı akış, Reynolds sayısı yaklaşık 3050’den sonra başlamaktadır. Geçirgenliğin hesaplandığı 5. Bölümde türbülanslı akışın başladığı kabul edilen debiler ile burada bulunan akış davranışı uyumludur.



Şekil 7.4: Önerilen modele göre çatlak içi akışın karakteri.



8. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Rezervuar çalışmalarında mineral çökeliminin zamana göre davranışı hakkında fikir sahibi olmak önemlidir. Çatlak içi akış davranışının doğru tahmini, rezervuarın üretim performansının geliştirilmesine katkı sağlayabildiği gibi, üretilmiş rezervuar sularının rezervuara geri basılması (enjeksiyonu) için tasarımda ve kullanılacak pompanın belirlenmesinde etkin olmaktadır.

Bu tez çalışmasında üç boyutlu (3B) baskı işlemi ile elde edilen yapay çatlak modelleri içinde CaCO_3 çökelim miktarları ve akış davranışları incelenmiş, bu amaçla iki yöntem kullanılmıştır. Yöntemlerden biri statik koşullar altında yapılan çökelim deneyleri, diğeri ise dinamik koşullar altında yapılan enjeksiyon deneyleridir. Deneyler sırasında, uygulama kolaylığı nedeniyle bazı kabuller yapılmıştır. Çökelime etki eden parametrelerin daha iyi gözlemlenebilmesi ve laboratuvar ortamında kolay uygulanabilmesi için tek çatlak modeli kullanılmıştır. Deneylerde yapay çatlaklar kullanıldığı için, CaCO_3 çökelim miktarı ölçümünde belirsizlik yaratan matriks ile akışkan/çözelti arasında kimyasal ve fiziko kimyasal etkileşim, ya da çözünme reaksiyonu, yoktur.

Çalışmada elde edilen sonuçlar:

1. Bu tez çalışmasında, çatlaklı ortama enjekte edilmesi plânlanan su bazlı kalsiyum karbonat (CaCO_3) çözeltilerinin bileşim ve hazırlama yöntem ve tekniklerini belirlemek üzere, bir altyapı çalışması olarak statik çöktürme (jar) deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde, sabit sıcaklık ve statik durum koşullarında çözeltilerin karbonat iyonlarına doygunluk ve çözeltilerden CaCO_3 çökelmesinin davranışı ile, aynı statik durumlar için fakat daha yüksek sabit sıcaklıklardaki doygunluk ve çökelme davranışları incelenmiştir. Tüm deneyler sonunda, kalsiyum karbonat birikimi ve/veya çökeliminin filtre edilerek ayrıldığı çözeltilerin çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikleri ölçülerek, çökel veren çözeltiler karakterize edilmişlerdir.

- i. Statik doygunluk ve çöktürme deneylerinde kullanılan çözeltilerin hazırlanmasında çözelti içine eklenecek kimyasallar, çözeltinin molaritesinin

- 0.001, 0.003 ve 0.01 olmasını sağlayacak miktarlarda çözücüye (suya) eklenmişlerdir: Çözeltilerin molaritelerinin farklı olması, çözeltilerin doygunluğa erişme süresini etkilemediği; çözeltilerin molariteden bağımsız olarak hemen aynı dinlenme süresi sonunda doygunluğa eriştiği gözlemlenmiştir. Ancak, bu doygunluğa erişme süresinin her çözünen (kimyasal) için farklı olduğu görülmüştür. Örneğin, (CaCO₃)-A minerali için doygunluğa erişme süresi yaklaşık 2 gün, (CaCO₃)-B minerali için yaklaşık bir haftadır.
- ii. Uygulanan statik çöktürme yönteminde iki farklı üreticiden sağlanan ve arılık (safılık) açısından birbirinden farklı, (CaCO₃)-A ve (CaCO₃)-B olarak simgelenen iki kalsiyum karbonat minerali kullanılmıştır. Yapılan deneylerde gösterdikleri davranışların kararlılığı dikkate alınınca, (CaCO₃)-A mineralinin diğerine göre su içinde daha çözünebilir ve güvenilir olduğu, dolayısıyla araştırmanın ileri aşamalarında kullanılmak üzere tercih edilmesi gerektiği ortaya çıkmıştır.
- iii. Çözeltilerin statik deneyler sonunda ölçülen pH değerleri, hesaplanan Langelier ve Oddo-Tomson doymuşluk gösterge parametreleri ve de çözünen kalsiyum karbonat miktarı, literatürde bunlar için yayımlanmış deney sonuçları ile karşılaştırılmış, uyum içinde oldukları görülmüş ve böylece çözeltilerin doygunluğa erişme durumları değerlendirilmiştir. Hesaplanan bu değerler sonucunda 0.01 M CaCO₃ çözeltisinin statik halde 48 saat sonra aşırı doygunluğa ulaştığı ve 20°C’de 69.5 mg/l CaCO₃ içerdiği belirlendi.
- iv. Statik çöktürme deneylerinde 50°C sıcaklıkta da deneyler yapılmaktadır. 0.01M kalsiyum karbonat çözeltisi 50°C sıcaklıkta 32.2 mg/l CaCO₃ içermektedir. Bu sonuçlar, sıcaklık artışı ile kalsiyum karbonat mineralinin suda çözünmesinin azaldığını ve statik halde mineral çökmesinin gerçekleştiğini göstermektedir.
2. Enjeksiyon deneyleri sonucunda oluşabilecek CaCO₃ mineralinin çökeltim miktarı ve akış davranışının belirlenebilmesi için çatlağa ve akışa ait bazı parametrelerin değiştirilmesi ile elde edilen sonuçlar bu çalışmada verilmektedir.
- i. Yapay çatlaklı karot tapaları hazırlamak için farklı malzemeler denenmiştir. Örneğin poliamid, kumtaşı gibi malzemelerden yarı karot örnekleri kesilmiştir. Poliamid malzemeden kesilen yarı karot tapalarının biçimleri istenildiği gibi düz

olmamış ve 0.07 ile 0.20 metre arasında kesilen uzunluklarda yarı karot tapalarında eğrilme söz konusu olmuştur. Aynı zamanda pürüzlülüğü oluşturan cam bilyeler tek sıra halinde dizilirken karşılaşılan problemlerden ve pürüz yüksekliğinin net olarak belirlenememesinden dolayı 3B yazıcı model ile pürüzlü yapay çatlaklı karot tapalarının tasarlanmış ve elde edilmiştir. Literatürde bu çalışmada kullanılan 3B yapay çatlak özellikleri ilk defa kullanılmaktadır. 3B çatlaklı karot tapasının avantajlarından biri, aynı çatlak özelliklerinin farklı akış koşullarında tekrarlanabilmesidir.

- ii. Akışı davranışını ve çökeltim miktarını etkileyen pürüzlülük, aralık, uzunluk, debi, eğim açısı ve sıcaklık parametreleri incelenmiştir. Yapılan analiz sonucunda, bu parametrelerden sıcaklık ve pürüzlülük çökeltim değişimi üzerinde en etkili olanlardır. Pürüzlülüğün 5.4×10^{-4} metre olduğu yüksek pürüzlülükte ve debi 4.16×10^{-5} m³/s iken mineral çökmesi 80 °C sıcaklıkta 50 °C sıcaklığa göre % 47.5 daha fazladır. Kalsiyum karbonatın çözünürlüğü sıcaklıkla azaldığından, kalsiyum karbonat birikimi sıcaklık arttıkça artmaktadır. Alkalinite testlerinden elde edilen CaCO₃ (mg/l) cinsinden elde edilen toplam alkalinite değerlerindeki belirsizlik 20 °C sıcaklıkta %2.5 ve 50 °C'de %1'e eşittir.
- iii. 20 °C sıcaklıkta suda çözünen CaCO₃ miktarı 69.5 mg, 50 °C sıcaklıkta ise 32.2 mg olarak bulunmuştur. Statik koşullarda ise iki sıcaklık arasında çökelen miktar 37.3 mg'dır. Enjeksiyon deneylerinde, çökelen miktar, 50 °C sıcaklıkta en yüksek debide 53.5 mg ile 73.7 mg aralığında ölçülmüştür. Statik durum ile dinamik durum arasında oluşan bu çökeltim miktarı farkı, deney sırasında sürekli olarak aşırı doymuş çözelti çatlağa enjekte edildiği içindir.
- iv. Akış pürüzlü ve pürüzsüz çatlak yüzeylerinde yapılmaktadır. ($0 < (\varepsilon / D_h) < 0.15$) aralığındaki görelî pürüzlülük değerlerinde, pürüzsüz bir yüzeye göre yaklaşık üç kat daha fazla çökeltim olmaktadır. Pürüzlülük arttıkça, kritik Reynolds sayısı azalmaktadır ve daha küçük Reynolds sayısında türbülanslı akış başlamaktadır. Artan pürüzlülük akış alanını daraltmakta ve buna bağlı olarak artan türbülanslı akış, CaCO₃ çökeltimini kolaylaştırma ve daha da artırmaktadır.
- v. Çatlak aralığı arttıkça çökeltim azalmaktadır. Çatlak aralığının artmasından dolayı çatlak hacmi kadar geçen çözelti hacminin sayısı ($V/V_{\text{ç}}$) azalmıştır.

- Bundan dolayı, çatlak aralığı arttıkça toplam basınç farkı azalmaktadır. Geçirgenliğin, artan çatlak aralığıyla beraber artmasından dolayı çökelim miktarı geçirgenliği daha az etkilemektedir.
- vi. Çatlak uzunluğu arttıkça çökelim miktarı artmaktadır. 0.14 m ile 0.07 m uzunluklarda çökelen miktarlar birbirine daha yakın sonuçlar vermektedir. 0.20 m uzunluktaki çatlakta ise diğer uzunluklardan daha fazla çökelim olmaktadır. Uzunluk artışı ile çökelim miktarı artışı aynı oranda değildir.
- vii. 30°, 45°, 60° ve 90° olmak üzere farklı eğim açılarında ve $4.16 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ debide akış deneyleri yapılmıştır. Enjeksiyon deneyleri sırasında uygulanan akış yönü, çatlak içi pozitif akış yönü yukarı doğru akışı (artan potansiyel), negatif olan akış yönü ise aşağı doğru akışı (azalan potansiyel) göstermektedir. Yapay çatlağın eğim açısı değiştirildiği zaman, potansiyel enerjideki değişimden dolayı çökelim miktarlarında değişmektedir. Akış deneylerinde CaCO_3 çökelişi potansiyelin azaldığı yönde 30° için 90 mg/l, 45° için 86 mg/l, 60° için 77 mg/l 90° için 72 mg/l'dir. Potansiyelin arttığı yönde ise 30° için 96 mg/l, 45° için 91 mg/l, 60° için 84 mg/l ve 90° için 80 mg/l'dir. Potansiyelin arttığı yönde çökelim miktarları daha fazladır. Bunun nedeni, enjeksiyon sırasında enerjinin bir kısmı potansiyel enerjiye harcanmaktadır ve basınç farkı daha yüksek olmaktadır. Meydana gelen fazla basınç farkından dolayı çökelim miktarı da artmaktadır.
- viii. Akış davranışını belirlemek için boyutsuz sayılardan Reynolds sayısı hesaplanmıştır. Hesaplanan Reynolds sayısına göre deneyler laminar ve türbülanslı akış ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Laminar ve türbülanslı akış koşullarına göre hesaplanan çatlak geçirgenliği 562 - 945 Darcy aralığında bulunmuştur. %0.87 ile %0.98 arasında geçirgenlik değerlerinde belirsizlik vardır. Çökeltme ve basınç farkları türbülanslı akışta laminar akışa göre daha fazla artmaktadır. Diğer bir deyişle, debi arttıkça çökelim de artmaktadır.
- ix. Minerallerin çökeltmesi, rezervuarın geçirgenliğini ve kütle iletme kabiliyetini büyük ölçüde etkileyebilmektedir. 50 °C sıcaklıkta çökeltim oluşumundan kaynaklı geçirgenlik azalımı, en fazla %32 aralığında değişmektedir. 80 °C sıcaklıkta ise en fazla %59 oranında azalmaktadır. Geçirgenlik yüksek sıcaklıklarda daha hızlı düşmektedir, çünkü artan sıcaklıkla birlikte çökeltme hızı artmaktadır.

- x. Yüksek debi çökelim miktarını ve geçirgenliği önemli ölçüde etkilemektedir. Debi arttıkça geçirgenlik düşüşü daha hızlı olmaktadır. Yüksek debide daha fazla kalsiyum ve karbonat iyonları çatlaktan geçer ve çökelim miktarı artar. Dolayısıyla, artan çökelim oranı daha büyük geçirgenlik düşüşü oluşturmaktadır.
- xi. Çatlaklı ortamda akış ve çöktürme deneylerinin modellenmesinde Petrasim ara yüzeyli TOUGH2'de yer alan TOUGHREACT kodundan yararlanılmıştır. Bu kod içerisinde çatlak yüzeyinin pürüzlülüğü sabit alındığından ve varsayılan olarak atandığından dolayı cam bilye ile pürüzlülük oluşturulmayan çatlaklarda akış deneylerinin sonuçları karşılaştırılmaktadır. Bu karşılaştırma sonucunda deneysel veriler ile simülasyon verileri birbirine yakın bulunmuştur.
- xii. Deney sonuçlarının analiz edilebilmesi için deneysel tasarım yöntemi ile en uygun istatistik tekniklerin kullanımıyla belirli matematik modeller geliştirilmiştir. 2^k faktöriyel tasarımı kullanılarak yapılan ANOVA analizi sonucunda elde edilen R^2 %98.89 , R^2 (tahmini) 97.20% ve R^2 (düzeltilmiş) %98.28 olarak hesaplanmıştır. Yapılan bu analize göre CaCO_3 çökelim miktarını (y) mg cinsinden veren bir korelasyon önerilmiştir. Çökelim miktarını hesaplayan bu denklemden elde edilen sonuçlar ile deneysel veriler karşılaştırıldığında en yüksek % 4.3 hata bulunmuştur.
- xiii. Bu çalışmada önerilen yeni sürtünme faktörü korelasyonu ile literatürde bulunan benzeri korelasyonlar karşılaştırılmış, Zhou ve diğ, (2016) tarafından geliştirilen korelasyona yakın değerler elde edildiği görülmüştür.

Öneriler

Bu tez çalışmasında elde edilen gözlemler ve sonuçlara göre, buradaki araştırma konusunda daha pek çok çalışma yapılabileceği anlaşılmış olup, gerek yapay çatlak modelinde ve gerekse akışı ve mineral çökelimini denetleyen değişkenler ile ilgili yenilikler, seçenekler veya gelişmeler ortaya konulabilir. Örnek olarak iki konu için öneriler şunlardır:

Çatlak Geometrisi

Tek bir çatlak yerine bir çatlak ağı modeli, veya girişten çıkışa doğru genişleyen ya da daralan çatlak modelleri oluşturulabilir ve bu koşullarda CaCO_3 çökelimi ve onun

akış davranışına etkileri incelenebilir. Böylelikle rezervuar koşullarındaki çatlak ağı yapısını andırır laboratuvar deney sistemleri kurulabilir.

Pürüzlülük Malzemesi ve Boyutlandırılması

Kalsiyum karbonat (CaCO_3) çökeliminin başlamasını sağlayan çekirdeğin oluşum olayında, akan çözeltinin çatlak duvarı ile olan kimyasal ve/veya fiziko kimyasal tepkilerinin etkisini görebilmek için, deneylerde çatlak pürüzlülüğü için kullanılmış olan cam bilyeler yerine, porselen, pirinç, bakır, çelik, vb farklı malzemeler kullanılabilir.



KAYNAKLAR

- Agarwal, P.,** (2002). *Calcium Carbonate Crystallization in the Presence of Polymeric Additives*, Doktora Tezi, Michigan State University, A.B.D: Michigan.
- Alfred, D.,** (2003). *Modeling Fluid Flow Through A Single Fracture Using Experimental, Stochastic, and Simulation Approaches*, Master Tezi, University of Texas A&M, ABD:Texas.
- Aljuboori FA, Lee JH, Elraies KA, Stephen KD** (2019), Gravity drainage mechanism in naturally fractured carbonate reservoirs; review and application. *Energies* 12:3699. <https://doi.org/10.3390/en12193699>.
- Allaga, D. A., Wu, G., Sharma, M. M. & Lake, L. W.,** (1992), Barium and Calcium Sulphate Precipitation and Migration inside Sandpacks, *SPE 19765-PA, SPE Formation Evaluation, Volume 7*, 79-86.
- Amorsson, S., Sigurdsson. S. & Svavarsson, H.,** (1982). The Chemistry of Geothermal Waters in Iceland. 1. Calculation of Aqueous Speciation from 0 °C to 370 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1513-1532.
- André L., Spycher N., Xu T., Pruess K. & Vuataz F.,** (2006). Comparing Frachem and Toughreact for Reactive Transport Modeling of Brine-Rock Interaction in Enhanced Geothermal Systems (EGS), *Thirty-First Workshop On Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, California, 30 Ocak – 1 Şubat.
- Andritsos, N. & Karabelas, A.J.,** (2003). Calcium Carbonate Scaling in a Plate Heat Exchanger in the Presence of Particles. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 46(24), 4613-4627.
- Andritsos, N., Koutsouos, P. & Karabelas, A. J.,** (2002). Scale Formation in Geothermal Plants, *International Summer School on Direct Application of Geothermal Energy Conference*, Ocak 2002.
- Antony, A., Low, Gray, J. H., Childriss, S., Le-Clech, A. E. & Lesile, G.,** (2011). Scale Formation and Control in High Pressure Membrane Water Treatment Systems, *Journal of Membrane Science* 383, 1-16.
- Appelo, C. A. & J., Pastma, D.,** (1993). Geochemistry, *Ground Water and Pollution*, A.A. Balkema Publishers, Rotterdam.
- Arab A., Bertau M., Mischo H. & Merkel B.,** (2013). Enhanced In-Situ Leaching - Modeling with TOUGHREACT, *Wissenschaftliche Mitteilungen 44 Mine Water Symposium Proceedings*, 73- 80.

- Asghari, K. & Kharrat, R.**, (1995). Alteration of Permeability by Fine Particle Movement-A Water Injectivity Problem, *SPE 29006, The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, , 14-17 Şubat, 655-665.
- Atkinson, G., Raju, K. & Howell, R. W.**, (1991). The Thermodynamics of Scale Prediction, *SPE 21021, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, CA: Anaheim.
- Avcı, A. & Karagöz, İ.**, (2009). A Novel Explicit Equation for Friction Factor in Smooth and Rough Pipes, *Journal of Fluids Engineering*, 131 (6):061203.
- Badem, G.**, (2004). *Potasyum Pentaborat Oktahidratın Kristal Büyüme Ve Çözünme Hızlarının Akışkan Yataklı Ölçüm Sistemnde İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Barbara, F. R., Thomas A. R., Jr., & Brian, L. J.**, (1972). Minitab, Pensilvanya Üniveritesi.
- Bates, R. L. & Jackson, J. A.**, (1980). Glossary of Geology, 2d ed. Falls Church, Va.: *American Geological Institute*.
- Bedrikovestky, P. G., Moraes, G. P., Monterio, R., Lopes, Jr. R. P., Rosario, F. F. & Bezerra, M. C.**, (2005). Characterizaiton of Sulphate Scaling formation Damage from Laboratory Measurements (To Predict Well-Productivity Decline), *SPE 93121, 5. Uluslararası SPE Petrol Sempozyumu*, Texas, 2-4 Şubat.
- Belsley, D. A., Kuh, E., & Welsch, R., E.**, (1980), Regression Diagnostics: Identifying Influential Data and Sources of Collinearity, New York, John Wiley & Sons.
- Bénézech, P., Stefánsson, A., Gautier, Q., & Schott, J.**, (2013). Mineral Solubility And Aqueous Speciation Under Hydrothermal Conditions to 300°C – The Carbonate System As An Example, *Mineralogy and Geochemistry*, 76-1, 81-133.
- Bird, R., Byron; S., Warren E. & Lightfoot, E. N.**, (2006). Transport Phenomena, John Wiley & Sons. ISBN 978-0-470-11539-8.
- Box, George E. P., William G. Hunter & J. Stuart Hunter** (1978). Statistics for Experimenters an Introduction to Design, Data Analysis and Model Building, John Wiley& Sons.
- Bradley, H. B.**, (1989). *Petroleum Engineering Handbook*, Second printing, SPE, Richardson, Texas.
- Brown, S.R.**, (1987). Fluid Flow through Rock Joints: The Effect of Surface Roughness, *Journal of Geophysical Research* 92, No. B2, 1337-1347.
- Bultreys, T., W. De Boever, & V. Cnudde**, (2016). Imaging and Image-Based Fluid Transport Modeling at the Pore Scale in Geological Materials: A Practical Introduction To The Current State-Of-The-Art, *Earth-Science Reviews*, v. 155, 93-128.

- Bychkov, A.Yu., Bénézech, P., Pokrovsky, O.S., Shvarov, Yu. & Schott, J.V.,** (2007): Experimental Determination of Calcite Solubility and Stability at 120-160°C and 2-50 Bar CO₂ Using in Situ pH Measurements, First French-German Symposium on Geological Storage of CO₂, Alanya. Geotechnologies Science Report 9, (pp.47-48).
- Casanova, H., & Higuera, L. P.,** (2011). Synthesis of Calcium Carbonate Nanoparticles by Reactive Precipitation Using A High Pressure Jet Homogenizer, *Chemical Engineering Journal*, Vol.175, pp. 569-578.
- Charpentier, T. V. J., Neville, A., Baraka-Lokmane, S., Hurtevent, C., Ordonez-Varela, J.-R., Olsen, J. H., Bache, O., Eroini, V., Ellingsen, J.A., & Moeller Nielsen, F.,** (2014). Evaluation of Anti-fouling Surfaces for Prevention of Mineral Scaling in Sub-Surface Safety Valves, *SPE-169750-MS, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition*, Aberdeen, 14-15 Mayis.
- Chen N. H.,** (1979). An Explicit Equation for Friction Factor in Pipe. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 18, 296-297.
- Chen, T., Neville, A., Sorbie, K., & Zhong, Z.,** (2007). In-Situ Monitoring The Inhibiting Effect Of Detpmp On CaCO₃ Scale Formation by Synchrotron-Ray Diffraction, *NACE Uluslararası Korozyon Konferansı*.
- Chen, T., Yuan, M., & Neville, A.,** (2004). Influence of Mg²⁺ on the Kinetics and Crystal Morphology of CaCO₃ Scale Formation on the Metal Surface and in Bulk Solution, *NACE International*.
- Chen, Y. F., Hu, S. H., Hu, R. & Zhou, C. B.,** (2015a) Estimating Hydraulic Conductivity Of Fractured Rocks From High Pressure Packer Tests With An Izbash's Law-Based Empirical Model. *Water Resources Research*, 51:2096–2118.
- Chen, Y. F., Hu, S. H., Hu, R. & Zhou, C. B.,** (2015b) Evaluation Of Forchheimer Equation Coefficients For Non-Darcy Flow In Deformable Rough-Walled Fractures, *Journal of Hydrology*, 529:993–1006.
- Cheong, W.C., Neville, A., Gaskell, P., & Abbott, S.,** (2008). Using Nature to Provide Solutions to Calcareous Scale Deposition, *SPE 114082, SPE International Oilfield Scale Conference*, UK: Aberdeen.
- Choi, J. W., R. Quintana, & R. Wicker,** (2011), Fabrication And Characterization Of Embedded Horizontal Micro-Channels Using Line-Scan Stereolithography, *Rapid Prototyping Journal*, v. 17, no. 5, (pp. 351-361), doi: 10.1108/13552541111156478.
- Chong, K., Chia, C. & Zakaria S.,** (2015). Polymorphs Calcium Carbonate on Temperature Reaction, AIP Conference, <https://doi.org/10.1063/1.4895169>, 17 Şubat.
- Coto, B., Martos, C., Pena, J. L., Rodriguez, R. & Pastor, G.** (2012). Effects in the Solubility of CaCO₃: Experimental Study and Model Description, *Fluid Phase Equilibria* 324, (pp.1-7).

- Cowan, J. C., & Weintritt, D. J.,** (1976). Water-Formed Scale Deposits, *Gulf Publishing Company*, Texas.
- Crabtree, M., Eslinger, D., Fletcher, P., Miller, M., Johnson, A. & King, G.,** (1999). *Fighting Scale - Removal and Prevention*, Oilfield Review, pp. 30-45.
- Crandall D, Ahmadi G. & Smith, D. H.,** (2010) Computational modeling of fluid flow through a fracture in permeable rock. *Transport Porous Media*. 84(2), 493–510.
- Czitrom, V.,** (1999). One Factor at a Time Versus Designed Experiments. *American Statistician*, Vol. 53, 126-131.
- Çömlekçi, N.,** (2003). Deney Tasarımı İlke ve Teknikleri, *Alfa Yayınları*, İstanbul.
- D’Aveni, R.** (2015). The 3-D Printing Revolution. *Harvard Business Review*, (pp. 41-48).
- Dal Ferro, N., & F. Morari,** (2015). From Real Soils To 3D-Printed Soils: Reproduction Of Complex Pore Network At The Real Size in a Silty-Loam Soil, *Soil Science Society of America Journal*, v. 79, no. 4, 1008-1017, doi: 10.2136/sssaj2015.03.0097.
- De Visscher A., Vanderdeelen J., Königsberger, E., Churgalov B.R., Tsurumi M. & Ichikuni M.** (2012). IUPAC-NIST Solubility DataSeries. 95. Alkaline earth carbonates in aqueous systems. Part 1: Introduction, Be and Mg. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 41, 013105.
- Declet, A., Reyes, E., & Suarez, M.,** (2016). Calcium Carbonate Precipitation: A Review of the Carbonate Crystallization Process and Applications in Bioinspired Composites, *Reviews On Advanced Materials Science*. 44, 87-107.
- Dejam, M. & Hassanzadeh, H.** (2011). Formation of Liquid Bridges Between Porous Matrix Blocks. *AIChE Journal*, 57 (2): 286–298. <https://doi.org/10.1002/aic.12262>.
- Dejam, M., Hassanzadeh, H., & Chen, Z.** (2018a). A Reduced-Order Model for Chemical Species Transport in a Tube With a Constant Wall Concentration. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 96 (1): 307–316. <https://doi.org/10.1002/cjce.22863>.
- Dejam, M., Hassanzadeh, H., & Chen, Z.** (2018b). Shear Dispersion in a Rough-Walled Fracture. *SPE Journal*, SPE 189994, October 2018, 1669-1688.
- Demir, E., B., K., Çaka, C., Tuğtekin U., Demir K., İslamoğlu H. & Kuzu A.,** (2016). Üç Boyutlu Yazdırma Teknolojilerinin Eğitim Alanında Kullanımı: Türkiye’deki Uygulamalar, *Ege Eğitim Dergisi* , 481-503.
- Doğan, Ö.,** (2018). Kalsiyum Karbonat Polimorflarının Oluşumuna Yaşlandırma Süresinin Etkisi, *Iğdır Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi Cilt:8* (pp. 227-236).
- Duggirala, Y. D.,** (2007). Formation of Calcium Carbonate Scale and Control Strategies in Continuous Digesters. Research Associate, Pulp and Paper Research, Nalco Company, Naperville, Illinois USA.

- Durak, S., Aksoy, N. & Erkan, B.,** (1996). Kızıldere Jeotermal Sahası'nda Üretim Kuyularının Rotating Control Head Preventer (RCHP) ile Üretim Halinde Temizlenmesi, *Sondaj Sempozyumu '96*, ISBN 975-395-178-7, Türkiye: İzmir.
- Dyer, S.J. & Graham, G.M.,** (2002). The Effect of Temperature and pressure on Oilfield Scale Formation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 35(1-2), 95-107.
- Ebigbo, Anozie, Philipp S. Lang, Adriana Paluszny & Robert W. Zimmermanb** (2016). Inclusion-based effective medium models for the permeability of a 3D fractured rock mass. *Transport in Porous Media* 113, no. 1: 137-158.
- Ellis, A J.,** (1959). The Solubility of Calcite in Carbon Dioxide Solutions, American. Journal of Science., 257, (pp.354-365).
- Ellis, A J.,** (1963). The Solubility of calcite in Sodium Chloride Solutions at High Temperatures. *American Journal of Science.*, 261, (pp.259-267).
- Environmental Protection Agency.** (1973). *Effects and methods of control of thermal discharges*, 93. Report to the Congress by the Environmental Protection Agency U.S., Environmental Protection Agency, 2. Kısım, Washington.
- Epstein, N.,** (1983). Fouling in Heat Exchangers, McGraw-Hill, New York.
- Erbaş, S., & Olmuş, H.,** (2006). Deney Düzenleri ve İstatistik Analizleri. Ankara: Gazi Kitabevi.
- Erdoğan, F.,** (2007). Yükseltilmiş D-Optimal Dizayn Yöntemi Kullanılarak Mühendislik Dizaynlarında Etkinliğin Geliştirilmesi: 'Sentetik Jet' Dizayn Optimizasyon Çalışması" *Havacılık ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, Cilt 3 Sayı 1, (pp.51-61).
- Eseosa, A. & Atubokiki, A.J.,** (2011). Prediction and Monitoring of Oilfield Carbonate Scales Using Scale Check, *SPE 150797, Nigeria Annual International Conference and Exhibition*, Abuja:Nigeria, 30 Temmuz-3 Ağustos.
- Farooqui M. N. & Sorbie, K., S.,** (2016). *The Solubility and Dissolution of PPCA_Ca Complex in Precipitation Squeeze Processes*, SPE-179894, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Aberdeen, Scotland, UK, May. SPE-179894-MS.
- Feigelson, R.S.,** (2015). Crystal Growth through the Ages: A Historical Perspective, *Handbook of Crystal Growth Elsevier* (2. Basım), Boston (pp. 1-83).
- Finney, D. J.** (1974). Experimental Design And Its Statistical Basis, *The University of Chicago Press*, Chicago, 169.
- Fisher, R. A.,** (1925). *Statistical methods for research workers* (11th ed. rev.). Oliver and Boyd: Edinburgh.
- Forchheimer, P.,** (1901) Wasserbewegung Durch Boden, *Z Ver Deutsch Ing* 45:1782-1788.

- Fournier, R. O. and II, R. W. P. (1982).** An equation correlating the solubility of quartz in water from 25°C to 900°C at pressures up to 10,000 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6, 1969–1973.
- Fossen, H., (2010).** *Structural geology*, Cambridge University Press, Cambridge.
- Frey, D., & Jugulum, R., (2006).** The Mechanism by Which Adaptive One Factor at a Time Experimentation Leads to Improvement. *Transactions of the ASME*, Vol.128, pp.1050-1060.
- Fyfe, W. S., Price, N. J., and Thompson, A. B. (1978).** Fluids in the earth's crust. Amsterdam: Elsevier.
- Genić S, Arandjelović I, Kolendić P, Jsrić M & Budimir N (2011).** A Review of Explicit Approximations of Colebrook's Equation. *FME Transaction* 39, 67-71.
- Gopi, S., Subramanian, V. K. & Palanisamy, K., (2013).** Aragonite–Calcite–Vaterite: A Temperature Influenced Sequential Polymorphic Transformation of CaCO_3 In the Presence Of DTPA. *Materials Research Bulletin* 48: 1906–1912.
- Guerra, K., Dahm, K. & Dundorf, S. (2011).** Oil and Gas Produced Water Management and Beneficial Use in the Western United States (Rapo No. 157). ABD: Bilim ve Teknoloji Program Raporu.
- Gunn, D. J., (1980).** Effect of Surface Roughness on the Nucleation and Growth of Calcium Sulphate on Metal Surfaces. *Journal of Crystal Growth*, 50(2) (pp. 533-537).
- Haarberg, T., Seim, I., Grnabakken, D. B., Ostvold, T., Read, P. & Schmidt, T., (1992).** Scale Formation in Reservoir and Production Equipment Dring Oil Recovery:An Equilibrium Model, *SPE 19449, SPE Production Engineering*, (pp. 75-84).
- Han Y. S., Hadiko, G., Fuji, M. & Takahashi, M., (2006).** Crystallization and Transformation of Vaterite at Controlled pH. *Journal of Crystal Growth*, 289: 269–274.
- Hariharan, M., Varghese, N., Cherian. A. B., Sreenivasan, P. V., Paul, J. & Antony, A. K. A., (2014).** Synthesis And Characterisation Of CaCO_3 (Calcite) Nano Particles From Cockle Shells Using Chitosan As Precursor. *International Journal of Scientific and Research Publications*, 4 (10): 1-5.
- Hasgöl, Ö., (2010).** *Üretim Parametrelerinin Güçlü Tasarımı Ve Bir Gıda İşletmesinde Uygulanması*, Doktora Tezi, İstanbul Üniveristesi, İstanbul.
- Hasiuk F., (2014).** Making Things Geological: 3D Printing in The Geosciences, *GSA Today*, v. 24, no. 8, 28-29, doi: 10.1130/GSATG211GW
- Hasson, D. & Cornel, A., (2007).** *Kinetics of CaCO_3 Precipitation in the Presence of Shmp*, NACE International, Bildiri 07051.
- Hasson, D., Bramson, D., Limoni-Relis, B. & Semiat, R., (1997).** Influence of the Flow System on the Inhibitory Action ff CaCO_3 Scale Prevention Additives, *Desalination* 108(1–3), 67-79.

- Hasson, D., Mordecai, A., Resnick, W. Rozenman, T, & Windreich, S.,** (1968) Mechanism of CaCO_3 Scale Deposition on Heat Transfer Surfaces, *EC Fundamentals*, Vol. 9 No.1, (pp. 59-65).
- Hattab, I. M.,** (1982). GUPCO'S Experience in Treating Gulf of Suez Seawater for Water flooding the ElMorgan Oil Field, *Journal of Petroleum Technology*, Vol. 34 (pp. 1449-146).
- Head, D. A., & Vanorio, T.,** (2016), Effects of Changes In Rock Microstructure on Permeability: 3D Printing Investigation, *Geophysical Research Letters*, v. 43, doi: 10.1002/2016GL069334.
- Huang, L., Stewart, R. & Dyaaur, N.,** (2014). *Elastic Properties of 3D-Printed Rock Models: Dry And Saturated Cracks*: American Geophysical Union Fall Meeting, ABD: San Francisco, California, 15-19 Kasım.
- Huitt, J. L.,** (1956). Fluid Flow in Simulated Fractures, *AIChE Journal*, Vol. 2 No.2 , (pp. 259-264).
- Ishutov, S.,** (2017). *3D Printing Porous Proxies as A New Tool For Laboratory And Numerical Analyses Of Sedimentary Rocks*, Doktora Tezi, Iowa State University.
- Iwai K.,** (1976). *Fundamental Studies of Fluid Flow through a Single Fracture*, Doktora Tezi, University of California, Berkeley, ABD: California.
- İzgiz, S.,** (2001). Deney Tasarımı ve Taguchi Metodu Ürün ve Proseslerin Optimizasyonu, Federal Mogul, İstanbul, s.355.
- Jacobs, T.,** (2016). 3D Printing in the Oil Field Kicks into Production Mode, *Journal of Petroleum Technology*, v. 68, no. 8, (pp. 30-36).
- Javadi, M., Sharifzadeh, M., Shahriar, K., Mitani, Y.,** (2014) Critical Reynolds Number For Nonlinear Flow Through Rough-Walled Fractures: The Role Of Shear Processes. *Water Resource Research* 50(2):1789–1804
- Jiang, C., & G.-F. Zhao,** (2015). A Preliminary Study of 3D Printing on Rock Mechanics, *Rock Mechanics and Rock Engineering*, v. 48, no. 3, (pp. 1041-1050), doi: 10.1007/s00603-014- 0612-y.
- Johnsen, S., G., Pääkkönen, T. M., Stein T. J., Riitta, L. K. & Wittgens, B.,** (2017). Implementation, Demonstration and Validation of A User-Defined Wall Function For Direct Precipitation Fouling In Ansys Fluent, *12th International Conference on CFD in Oil & Gas, Metallurgical and Process Industries*, 30 Mayıs-1 Haziran.
- Johnston, C., Taylor, W. & Sutherland, L.,** (2013). The Influence of Turbulence (or Hydrodynamic Effects) on Barium Sulphate Scale Formation and Inhibitor Performance, *SPE 164070, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, ABD:Texas, 8-10 Nisan.
- Jones, W. J.,** (1988). Corrosion and Water Technology for Petroleum Procedures, *OGCI Publications*, (pp.101-151). ABD: Tulsa.
- Jones, T. A. & Detwiler, R. L.,** (2016)., Fracture sealing by mineral precipitation: The role of small-scale mineral heterogeneity, *Geophysical Research Letters AGU Publications*, 13 July 2016 <https://doi.org/10.1002/2016GL069598>Citations: 24

- Kalkan, N.** (2014). Boyutsuz Sayılar ve Fiziksel Anlamları, Bitlis Eren Üniversitesi, Türkiye.
- Kan, A. & Tomson, M.,** (2012). Scale Prediction for Oil and Gas Production. SPE 132237, *SPE Journal*, 17(2), (pp. 362-378).
- Kashchiev, D.,** (2000) Nucleation rate in Nucleation. Butterworth-Heinemann: Oxford Chapter 11, (pp. 174-177).
- Kawano, J., Shimobayashi, N., Kitamura, M., Shinoda, K. & Aikawa, N.,** (2002). Formation Process of Calcium Carbonate from Highly Supersaturated Solution, *Journal Crystal Growth*, 237–239: 419–423.
- Keysar, S., Semiat, R., Hasson, D. & Yahalom, J.,** (1994). Effect of Surface Roughness on Morphology of Calcite Crystallization on Mild Steel, *Journal of Colloid and Interface Science* 162 , 311–319.
- Khatib, Z. & Verbeek, P. H. J.,** (2002). Water to Value-Produced Water Management for Sustainable Field Development of Mature and Green Fields, *SPE 73853-MS, International Conference on Health, Safety and Environment in Oil and Gas Exploration and Production*, Malezya, 20-22 Mart.
- Khatib, Z.I.,** (1994). Prediction of Formation Damage Due to Suspended Solids: Modelling Approach of Filter Cake Build-up in Injectors, Society of Petroleum Engineers paper No. 28488, Society of Petroleum Engineer 69th Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, La.
- Kindap, A., Kaya, T., Hakkıdır, F.S. T. & Bükülmez, A., A.,** (2010). Privatization of Kızıldere Geothermal Power Plant and New Approaches for Field and Plant, *World Geothermal Congress*, Endonezya: Bali, 24-30 April.
- Kitamura, M.,** (2002). Controlling Factor of Polymorphism in Crystallization Process. *Journal of Crystal Growth*, 237–239, Part 3, (pp. 2205-2214).
- Kohl, T, Evans, K. F., Hopkirk, R. J., Jung, R., Rybach, L.,** (1997). Observation And Simulation Of Non-Darcian Flow Transients In Fractured Rock. *Water Resource Research*, 33(3):407–418.
- Kolditz , O.,** (2001), Non-linear flow in fractured rock, University of Hannover, Almanya
- Konzuk, J. S., & Kueper, B. H.,** (2004). Evaluation Of Cubic Lawbased Models Describing Single-Phase Flow Through A Rough-Walled Fracture, *Water Resource Research*, 40(2):W02402
- Krueger, R.F.,** (1986). An Overview of Formation Damage and Well Productivity in Oil Field Operation, *Journal of Petroleum Technology*, 131-152.
- Kügler, R.T., Beißert, K. & Kind, M.,** (2016). On Heterogeneous Nucleation during the Precipitation of Barium Sulfate, *Chemical Engineering Research and Design*: 114, 30-38.
- Lamb, H.,** (1945). Hydrodynamics, 6 ed., Dover Publications, New York,.
- Langelier, W. F.,** (1936). The Analytical Control of Anti-Corrosion Water Treatment, *Journal American Water Works Association.*, Vol. 36, (pp. 1500 – 1502).

- Larson, T. E., Buswell, A. M., Ludwig H. F. & Langelier, W. F.,** (1942). Calcium Carbonate Saturation Index and Alkalinity Interpretations. *Journal American Water Works Association*, Vol. 34, No.11, 1667-1684.
- Lasaga, A. C.,** (1984). Chemical Kinetics Of Water-Rock Interactions, *Journal Geophysical Research.*, v. 89, p. 4009-4025, 1984.
- Lasetr, R.M., Grander, T.R., & Glasscock, F.M.** (1968). Scale Deposits are Controlled Now With Liquid Inhibitors, *Oil and Gas Journal.*, 88-63.
- Lazic, Z.,** (2004), Design of Experiments in Chemical Engineering A practical Guide, WILEY-VCH, Weinheim.
- Lee Y., Morse J. & David V.,** An experimentally verified model for calcite precipitation in veins, Wiltschko Department of Geology and Geophysics, Texas A&M University, College Station, TX 77843, USA.
- Liang Z., Linchao Y., Zhiyuana W., Chong Z., Wenbo Z. & Shaorana R.,** (2021). Experimental study on scaling and adhesion characteristics in water producing gas wellbore, *Natural Gas Industry B*, 252-266
- Linke, F. W., & Seidell A.,** (1958). *Solubilities: Inorganic and Metal-organic Compounds: A Compilation of Solubility Data from the Periodical Literature, 1. Cilt, American Chemical Society.*
- Lissaman, P. B. S.,** (1983). Low-Reynolds-Number Airfoils, *Annual Review of Fluid Mechanics*, 15 (15) , 223–39.
- Liu, G., Tree, D. A. & High, M. S.,** (1994). *Relationships between Rotating Disk Corrosion Measurements and Corrosion in Pipe Flow Corrosion*, 50, 584.
- Loewenthal, R.E. & Marais, G.V.R.,** (1976). Carbonate Chemistry of Aquatic Systems: Theory and Application, *Ann Arbor Publishers*, Ann Arbor.
- Lominize, G. M.,** (1951). Filtratsiya v Treshchinovatykh Porodakh, (Flow In Fractured Rocks), *Gosenergoizdat Publisher* , Moscow, 127 pp.
- Louis, C.,** (1969). A Study of Groundwater Flow in Jointed Rock and its Influence on the Stability of Rock Masses. Imperial College Rock Mecanics Research Report No. 10, 90 pp.
- Macadam, & Parsons, S.A.,** (2004). Calcium Carbonate Scale Formation and Control, *Reviews in Environmental Science & Bio/Technology*, 3(2), 159-169.
- Majchrowski, R., & Morawski, K.,** (2015). *Surface Roughness Measurements Method Based On Noncontact OptoNCDT Sensor*, XXI IMEKO World Congress, Measurement in Research and Industry, August 30 – September 4, 2015, Prague, Czech Republic.
- Manneville, P. & Pomeau, Y.,** (2009). Transition to Turbulence, *Scholarpedia*. 4 (3): 2072.

- Marlow, L., Kendall, C. C. G. & Yose, L. A.,** (2014). Petroleum Systems of the Tethyan Region, *American Association of Petroleum Geologists*, 20 Mart.
- Martinez, M. J., H. Yoon, & T. A. Dewers.**(2015), *3D Printing And Digital Rock Physics For Geomaterials*, AGU Fall Meeting, San Francisco, 14-18 Kasım.
- Matsumura, S., Kobayashi, T. & Mizutani, T.,** (2015). 3D Printing of Granular Material and its Application in Soil Mechanics, *50th geotechnical congress*, Construction Materials and Environment, (pp. 436-441).
- Merdhah A. B. B. & Yassin, A. A. M.,** (2007). Study of Scale Formation in Oil Reservoir during Water Injection, *Marine Science & Technology Semineri*, 22-23 Şubat.
- Merrill, D.T. & Sanks, R.L.** (1978). Corrosion Control by Deposition of CaCO_3 Films: A Practical Approach for Plant Operators, *Journal of The American Water Resources Association.*, 70, 12.
- Merrill, D.T.,** (1976) Chemical Conditioning for Water Treatment and Corrosion Control, Water Treatment Plant Design, edited by Sanks, R. L, *Ann Arbor Science Publication.*, Ann Arbor, Mich.
- Mises, R., V.,** (1914), Elemente der Technischen Hydrodynamic, S. G. Teuber, Leipzig.
- Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H. & Sharif, A.,** (2003a). Scale Formation in Oil Reservoir and Production Equipment During Water Injection, *SPE 82233, SPE European Formation Damage Conference*, Netherlands, 13-14 Mayıs.
- Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H. & Sharif, A.,** (2002). M.R.: Formation Damage in Iranian Oilfield, Society of Petroleum Engineers paper No. 73781, Presented at Society of Petroleum Engineer Formation Damage Control International Symposium and Exhibition, Lafayette, Louisiana, USA, 20-21 Feb., 2002.
- Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Müller-Steinhagen, H., Sharif, A. & Izadpanah, M.R.,** (2003b). Formation damage in Iranian Oilfield, *SPE 73781, Society of Petroleum engineer Formation Damage Control International Symposium and Exhibition*, ABD: Louisiana, 20-21 Şubat.
- Moghadasi, J., Müller-Steinhagen, H., Jamialahmadi, M. & Sharif, A.,** (2004). Theoreticila and Experimental Study of Particle Movement and Deposition in Porous Media During Water Injection. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 4, 163-181.
- Montgomery, D. C.,** (2001). Design and Analysis of Experiment, New York, John Wiley&Sons.
- Montgomery, D. C.,** (2009), Design and Analysis of Experiments 7th Edition, John Wiley&Sons, Singapore.
- Moody L.F.,** (1947). An approximate formula for pipe friction factors. *Transactions of the American Society of Mechanical*, 69, 1005-1006.

- Morris, H. N.,** (1980). A New Concept of Flow in Rough Conatits, *Proceedings. American Society of Civil Engineers (ASCE)*, Vol. 802 Separate No. 390.
- Morse, J. W. & Mackenzie, F. T.,** (1990). Geochemistry of Sedimentary Carbonate, *Elsevier*, Amsterdam-Oxford-New York- Tokyo.
- Morse, J. W. & Machenzie, F. T.** (1993). Geochemical constraints on CaCO_3 transport in the subsurface. *Chemical Geology*. 105, 181–196.
- Morse, J.W., Arvidson, R.S. & Lüttge, A.** (2007) Calcium Carbonate Formation And Dissolution. *Chemical Reviews* 107, (pp. 342-381).
- Moutsopoulos, K. N.,** (2009) Exact And Approximate Analytical Solutions For Unsteady Fully Developed Turbulent Flow In Porous Media And Fractures For Time Dependent Boundary Conditions. *Journal Hydrology* 369(1):78–89
- Mullin, J. W.,** (2001). Crystallization, Butterworth-Heinemann. eBook ISBN: 9780080530116, 27 Temmuz.
- Myerson, A.S. & Ginde, R.,** (2002). Crystals, Crystal Growth, and Nucleation, Handbook of Industrial Crystallization, 2. Basım, Myerson, A.S. ve Butterworth-Heinemann, Boston.
- Nancollas, G.H., Zachowicz, W. & Gerard, D.,** (2004). Calcium Carbonate Scaling. a Kinetics and Surface Energy Approach, National Association of Corrosion Engineers.
- Nassivera, M. & Essel, A.,** (1979). Fateh Field Sea Water Injiection - Water Treatrment, Corrosion, and Scale Control, *SPE 7765, Orta Doğu SPE Teknik Konferansı*, 13-138. Bahran, 25-29 Mart.
- Nazridoust K., Ahmadi G. & Smith D. H.,** (2006) A New Friction Factor Correlation For Laminar, Single-Phase Flows Through Rock Fractures, *Journal Hydrology* 329 (1–2), 315–328.
- Nergaard, M., Grimholt, C.,** (2010). An Introduction to Scaling, Causes, Problems and Solution, *NTNU: Norwegian University of Science and Technology*.
- Neville, A., Hodgkiess & Morizot, A. P.,** (1998). Electrochemical Assessment Of Calcium Carbonate Deposition Using A Rotating Disc Electrode (RDE), *Journal of Applied Electrochemistry* 29, 455-462.
- Noh, M.H.** (2003). Reactive transport modelling in fractures and two phase flow. Doctoral Dissertation, The University of Texas at Austin, Austin, TX, US.
- Noiriel C., Steefel C., Yang L. & Franklin J.,** (2012). Upscaling Calcium Carbonate Precipitation Rates from Pore to Continuum Scale, *Chemical Geology*, doi:10.1016/j.chemgeo.2012.05.014, Berkeley, CA 94720
- Oddo, J. E. & Tomson, M. B.,** (1982). Simplified Calculation of CaCO_3 Saturation at High Temperatures and Pressures in Brine solutions, *Journal of Petroleum Technology*, 1583-1590.
- Oddo, J. E., & Tomson, M. B.,** (1994). Why Scales Forms and How to Predict It, *SPE Production & Facilities, SPE 21710-PA*, (pp.47-54). Şubat

- Okumuş, S. K.**, (2012). *Klasik Karbonat (CaCO_3) Üretiminde Reaksiyon Parametrelerinin İncelenmesi ve Morfolojinin Kontrolü* (Doktora Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Olla, P.**, (2015). Opening Pandora's 3D Printed Box, *Technology and Society Magazine*, 34(3), 74-80.
- Ostroff, A. G.**, (1979). Introduction to Oilfield Water Technology, National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas.
- Otten, W., Pajor, R., Schmidt, S. & Falconer, R. E.** (2012). Combining X-ray CT and 3D Printing Technology to Produce Microcosms with Replicable, Complex Pore Geometries, *Soil Biology and Biochemistry*, v. 5, (pp. 53-55), doi: 10.1016/j.soilbio.2012.04.008.
- Ouhenia, S., Chateigner, D., Belkhir, M. A., Guilmeau, E., & Krauss, C.**, (2008). Synthesis of Calcium Carbonate Polymorphs In The Presence of Polyacrylic Acid. *Journal of Crystal Growth*, 310: 2832–2841.
- Page, F. Jr., Corcoran, W. H., Schlenger, W. G., & Sage, B. H.**, (1952). Temperature Gradients In Turbulent Gas Streams. Methods and Apparatus for Flow Between Parallel Plates, *Ind. Eng. Chem.*, 44,410-419.
- Palandri, J., & Kharaka, Y. K.**, (2004). A Compilation Of Rate Parameters Of Water-Mineral Interaction Kinetics For Application To Geochemical Modeling, US Geol. Surv. Open File Report 2004-1068, 64 pp.
- Papaevangelou G., Evangelides, C. & Tzimopoulos, C.**, (2010). A New Explicit Relation for Friction Coefficient in the Darcy-Weisbach Equation. Proceedings of the Tenth Conference on Protection and Restoration of the Environment 166, (pp. 1-7), PRE10, 6-09 Temmuz.
- Parrish, D., R.**, (1963). Fluid Flow In Rough Fractures, *SPE 563, Pan American Petroleum Corp.*, Tulsa, Oklahoma, 29-30 Nisan.
- Plummer, L. N., Busenberg, E.**, (1982). The Solubilities of Calcite, Aragonite and Vaterite in CO_2 - H_2O Solutions Between 0 And 90°C , and an Evaluation of the Aqueous Model for the System CaCO_3 - CO_2 - H_2O , *Geochimica et Cosmochimica Acta*, volume 46, 1011-1040.
- Pruess, K. & Wu, Y.S.** (1989). A New Semianalytical Method for Numerical Simulation of Fluid and Heat Flow in Fractured Reservoirs. SPE 18426 presented at Tenth SPE Symposium on Reservoir Simulation, Houston, Texas.
- Pruess, K.** (1983). Heat Transfer in Fractured Geothermal Reservoirs with Boiling. *Water Resources Research*, 19 (1), 201-208.
- Pruess, K.** (1988). SHAFT, MULKOM, TOUGH: A Set of Numerical Simulators for Multiphase Fluid and Heat Flow, *Geothermia - Revista Mexicana de Geoenergía*, 4 (1), 185–202.
- Pruess, K., Schroeder R.C. & Witherspoon, P.A.** (1979). *Description of the Three-Dimensional Two-Phase Simulator Shaft78 for Use in Geothermal Reservoir Studies*. SPE Reservoir Simulation Symposium.

- Quddus, A. & Al-Hadhrani, L. M.,** (2007). Hydrodynamically Deposited CaCO_3 and CaSO_4 Scales, *Desalination* 246, pp. (526-533).
- Read A. P. & Ringen, K. J.,** (1982). The Use of Laboratory Tests to Evaluate Scaling Problems during Water Injection, *The SPE Sixth International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry* (pp. 7-17). 25-27 Ocak.
- Reed, M. H.,** (1982). Calculation of Multicomponent Chemical Equilibria And Reaction Processes In Systems Involving Minerals, Gases And Aqueous Phase, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 46, p. 513-528.
- Revie, W. R.,** (2011). *Uhlig's Corrosion Handbook*, John Wiley & Son.
- Reynolds, O.** (1883). An Experimental Investigation of The Circumstances Which Determine Whether the Motion of Water Shall Be Direct or Sinuous, and of The Law of Resistance in Parallel Channels, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 174, 935-982.
- Rezazadeh, M., Khajeh, A. & Mesbah, M.,** (2017). Membrane Filtration of Wastewater from Gas and Oil Production, *Springer International Publishing*. Erişim: 2018, <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0693-4>
- Richard, S., L. & Mc Clave, J., T.,** (1995). Probability and Statistics for Engineers, *Duxbury Press*, California, 745.
- Rogers, L. A., Prestewich, S. M., Varughese, K., Waggett, G. G., Salimi, M. H., & Oddo, J. E., Street, E. H. & Tomson, M. B.,** (1990). Use of Inhibitors for Scale Control in Brine- Producing Gas and Oil Wells, *SPE Production Engineering*, *SPE 15457*, (pp.77-82).
- Romm, E. S.,** (1966). Filtratsionnye Svoistva Treshchinovatykh Gornyx Porod (Flow Characteristics of Fractured Rocks), Nedra, Moscow, 283 pp.
- Ross, P. J.,** (1988). Taguchi Techniques for Quality Engineering, New York, ABD, McGraw-Hill Pres.
- Ruckenstein, E., Berim, G.O. & Narsimhan, G.,** (2015). A Novel Approach to the Theory of Homogeneous and Heterogeneous Nucleation. *Advances in Colloid and Interface Science* 215, (pp.13-2).
- Ryznar, J.W.** (1944). A New Index for Determining Amount of Calcium Carbonate Scale Formed by a Water, *JAWRA Journal of the American Water Resources Association*, 36, 472.
- Sağol, E.,** (2015). İstatistiksel Deney Tasarımının Çayırhan Bölgesi Linyitlerinin Flotasyonunda Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osman Gazi Üniversitesi.
- Salman, M. Al-Hashem, A. & Carew, J.** (1999). Prediction of Scaling for the Seawater Injection System at the Northern Kuwaiti Oil Fields, *The SPE Middle East Oil Show* (pp. 1-5). 20-23 Şubat.
- Satman, A., & Alkan, H.,** (1990). CO_2 -Su Karışımının Kuyu İçi Modellenmesi ve Kalsit Oluşumu, Türkiye 8. Petrol Kongresi, Ankara, 16-20 Nisan.

- Satman, A., Uğur, Z. & Onur, M.,** (1999). The Effect of Calcite Deposition on Geothermal Well Inflow Performance, *Geothermics*, Volume 28, Issue 3, 425-444.
- Satman, A.,** (1999). Karbogaz A.Ş. Aksaray -Aratol CO₂ Üretim Sahası Rezervuar Mühendisliği Projesi I, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Vakfı.
- Satman, A.,** (2000). Karbogaz A.Ş. Aksaray -Aratol CO₂ Üretim Sahası Rezervuar Mühendisliği Projesi II, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Vakfı.
- Satman, A., Toygar, S.** (2001). Injectivity Decline Due to Calcium Carbonate Scaling, *Twenty-sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University, USA*, January 29-31.
- Satman, A.,** (2005). Tekrar Basma (Reenjeksiyon), 7. *Ulusal Tesisat Mühendisliği Kongresi ve Sergisi*, Jeotermal Enerji Semineri Kitabı, 121-141. Türkiye: İzmir, 23-23 Kasım.
- Satman, A., Serpen, U. & Onur, M.,** (2002). İzmir Balçova-Narlıdere Jeotermal Sahasının Rezervuar ve Üretim Performansı Projesi, Project Report, Balçova Jeotermal Ltd., İstanbul.
- Scheaffer, R. L., Mulekar M., & McClave, J. T.,** (1995). Probability and Statistics for Engineers, Duxbury Press, p. 838.
- Schrauf, T. W., & Evans, D. D.,** (1986). Laboratory Studies Of Gas Flow Through A Single Natural Fracture, *Water Resource Research*. 22(7):1038–1050.
- Sheftal, N. N.,** (1976). Growth of Crystals, (J. E. S. Bradley, Çev.). London: Londra Fizik Üniversitesi.
- Silva, D., Sorbie, K. S. & Mackay, E. J.,** (2016), Modelling CaCO₃ Scale in CO₂ Water Alternating Gas CO₂-WAG Processes, *SPE 179893-MS, SPE Uluslararası Petrol Kongresi ve Sergisi*, UK: Aberdeen, 11-12 Mayıs.
- Singleton, M., J., Sonnenthal, E., Conrad, M., E. & Depaolo, D., J.,** (2003). Multiphase Reactive Transport modeling of Stable Isotope Fractionation of Infiltrating Unsaturated Zone Pore Water and Vapor Using TOUGHREACT, Lawrence Berkeley National Laboratory.
- Sinha, A.P. & Parameswar, D.,** (2012). Mass Transport Principle and Operation, PHI Learning Özel Basım, New Delhi, 513-514.
- Sommerfeld, A.** (1908). Ein Beitrag zur hydrodynamischen Erklärung der turbulenten Flüssigkeitsbewegungen (A Contribution to Hydrodynamic Explanation of Turbulent Fluid Motions), *International Congress of Mathematicians* 3, 116–124.
- Söhnel, O. & Mullin, J.W.,** (1978). A Method for the Determination of Precipitation Induction Periods. *Journal of Crystal* 44(4), (pp. 377-382).
- Stamatakis, E., Stubos, A., Palyvos, J., Chatzichristos, C., & Muller, J.,** (2005). An Improved Predictive Correlation for The Induction Time of CaCO₃ Scale Formation During Flow in Porous Media, *Journal of Colloid and Interface Science*, 7-13.

- Steeffel, C. I., & Lasaga, A. C.,** (1994). A Coupled Model For Transport Of Multiple Chemical Species And Kinetic Precipitation/Dissolution Reactions With Applications To Reactive Flow In Single Phase Hydrothermal System, *American Journal Science*, v. 294, 529-592.
- Stiff, H. A. & Davis, L. E.,** (1952). A Method for Predicting the Tendency of Oilfield Waters to Deposit Calcium Carbonate, *AIEM Trans.*, Vol. 195, (pp. 213-216).
- Stokes, G.,** (1851). On the Effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums. *Transactions of the Cambridge Philosophical Society*. 9-8-106.
- Todd, A. C., & Yuan, M. D.,** (1992). Kinetics of BaSO₄ Crystal Growth and Effect in Formation Damage, *SPE 23814, SPE Formation Damage Control Symposium*, Louisiana, 26-27 Şubat.
- Tomson, M. B. & Nancollas, G. H.,** (1978). Mineralization Kinetics: A Constant Composition Approach, *Science* 200(4345): 1059-1060.
- Tong, Y., Wang, Z., Yang, E., Pan, B., Jiang, J., Dang, L., & Wei, H.,** (2016). Determination and Correlation of Solubility and Solution Thermodynamics of Ethenzamide in Different pure solvents. *Fluid Phase Equilibria*, (427: 549-556).
- Troup, D.H. & Richardson, J.A.,** (1978). Scale Nucleation on a Heat Transfer Surface and Its Prevention, *Chemical Engineering Communication*, 167-180.
- Uğur, Z. Çığ, K. & Satman, A.,** (1994). Petrol Sahalarında Kalsit Çökmesi, Türkiye 10. Petrol Kongresi, Bildiriler Kitabı, (pp. 46-53). 11-15 Nisan.
- Uğur, Z.,** (1996). Petrol ve Jeotermal Sahalarında Kalsiyum Karbonat Çökmesinin Modellenmesi , Doktora tezi. İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Vazquez, O., Mackay, E. J. & Sorbie K. S.,** (2007). Modelling of Nanoaqueous and Aqueous Scale- Inhibitor Squeeze Treatments, *SPE 106422, SPE Uluslararası Petrol Kongresi ve Sergisi*, ABD: Texas, 28 Şubat- 2 Mart.
- Verma, A., & Pruess, K.,** (1988). Thermohydrological Conditions And Silica Redistribution Near High-Level Nuclear Wastes Emplaced In Saturated Geological Formations, *Journal of Geophysic Research.*, v. 93, 1159-1173.
- Visscher A. De & Vanderdeelen J.,** (2012). IUPAC-NIST Solubility Data Series. 95. Alkaline Earth Carbonates in Aqueous Systems. Part 2. Ca, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 41, 023105–023105-137 <https://doi.org/10.1063/1.4704138>
- Voloshin, I. A., Ragulin, V. V., Tyabayeva, E. N., Diakonov, L. I. & Mackay, J. E.** (2003). Scaling Problems in Western Siberia, *The SPE fifth International Symposium on Oilfield Scale* (pp. 1-8). 29-30 Ocak.
- Walter, A. L., Frind, E. O., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., & Molson, J. W.,** (1994). Modeling Of Multicomponent Reactive Transport In Groundwater: 1, Model Development And Evaluation, *Water Resource Research.*, v. 30, 3137-3148.

- Wang, H., Huang, W. & Han, Y.,** (2013). Diffusion-Reaction Compromise The Polymorphs of Precipitated Calcium Carbonate, *Elsevier B.V, Particuology* 11, (pp. 301-308).
- Wang, X., Sun, H., Xia, Y., Chen, C., Xu, H., Shan, H., & Lu, JR.,** (2009). Lysozyme mediated calcium carbonate mineralization. *Journal Colloid and Interface Science*, 332: 96–103.
- Wie, H., Shen, Q., Zhao, Y., Wang, DJ. & Xu, DF.,** (2003). Influence of Polyvinylpyrrolidone on The Precipitation of Calcium Carbonate and on Tte Transformation of Vaterite to Calcite. *Journal Crystal Growth*, 250:516–524.
- Wigg, H., & Fletcher, M.,** (1995). Establishing the True Cost of Downhole Scale Control, *International Conference on Oilfield Scaling*, Aberdeen, 20-21 Kasim.
- Witherspoon PA, Wang J. S. Y., Iwai, K. & Gale, J. E.,** (1980) Validity Of Cubic Law For Fluid Flow In A Deformable Rock Fracture. *Water Resource Research* 16(6), 1016–1024.
- Wittke W. & Sykes R.,** (1990) Rock Mechanics: Theory And Applications With Case Histories, Springer, Berlin.
- Xie, AJ., Shen, YH., Zhang, CY., Yuan, ZW., Zhu, XM., & Yang, YM.,** (2005). Crystal Growth Of Calcium Carbonate With Various Morphologies In Different Amino Acid Systems, *Journal Crystal Growth*, 285: 436–443.
- Xu, T., & Pruess, K.,** (2001). Modeling Multiphase Fluid Flow And Reactive Geochemical Transport In Variably Saturated Fractured Rocks: 1. Methodology, *American. Journal Science.*, v. 301, p. 16-33.
- Xu, T., Spycher, N., Sonnenthal, E., Zheng, L., & Pruess, K.** (2012). TOUGHREACT User's Guide: A Simulation Program for Non-isothermal Multiphase Reactive Transport in Variably Saturated Geologic Media, Version 2.0. *Lawrence Berkeley Laboratory LBNL-55460*, Berkeley, CA.
- Yates, F.,** (1935). Complex Experiments, Supplement to the Journal of the Royal Statistical Society, Vol. 2, No. 2., pp. 181-247.
- Yeboah, Y. D., Somuah, S. K. & Saeed, M. R.,** (1993). A New and Reliable Model for Predicting Oilfield Scale Formation, *SPE 25166, SPE International Symposium on Oilfield and Geothermal Chemistry*, ABD: New Orleans LA, 2-5 Mart.
- Yeboah, Y. D., Somuah, S. K. & Saeed, M. R.,** (1993). Prediction of Carbonate and Sulfate Scales in Oilfields, *SPE 25586, SPE Middle East Oil Technical Conference and Exhibition*, Bahran, 3-6 April.
- Yeh, G. T., & Tripathi, V. S., A.,** (1991). Model For Simulating Transport Of Reactive Multispecies Components: Model Development And Demonstration, *Water Resource Research.*, v. 27, 3075-3094.

- Yurttutan, İ.**, (1996), Adıyaman Bölgesi Karakuş İstasyonunda Atık Suyun Enjeksiyon Kuyularında Birikinti Oluşturmasını Önlenmesi, *Türkiye 11. Petrol Kongresi ve Sergisi*, Bildiriler Kitabı, 442-446, Türkiye: Ankara, 15-17 Nisan.
- Zhang Y. & Farquhar R.**, (2001). Laboratory Determination of Calcium Carbonate Scaling Rates for Oilfield Wellbore Environments, *International Symposium on Oilfield Scale*, SPE 68329 Aberdeen, United Kingdom.
- Zhang, Y. & Nemcik, J.**, (2013). Fluid Flow Regimes and Nonlinear Flow Through Rough Rock Fractures, *Journal Hydrology*, 477:139-151.
- Zhang, Y. & Rod, F.**, (2001). Laboratory Determination of Calcium Carbonate Scaling Rates for Oilfield Wellbore Environments, *International Symposium on Oilfield Scale*, Society of Petroleum Engineers Inc., UK:Aberdeen.
- Zhou, J., Hu, S., H., Chen, Y., F., Chuang, M., W. & Zhou, B.**, (2016). The Friction Factor in the Forchheimer Equation for Rock Fractures, *Rock Mechanics and Rock Engineering* 49(8), doi: 10.1007/s00603-016-0960-x.
- Zhu, Y., Liu, Y., Ruan, Q., Zeng, Y., Xiao, J., Liu, Z., Cheng, L., Xu F. & Zhang, L.**, (2009). Superstructures and Mineralization of Laminated Vaterite Mesocrystals Via Mesoscale Transformation and Selfassembly, *Journal Physic Chemistry*, 113: 6584–6588.
- Zimmerman R.W. & Bodvarsson, G.S.**, (1994). Hydraulic Conductivity of Rock Fractures, *Transport in Porous Media*, 1-30.



EKLER

EK A: Henry sabiti korelasyonu

EK B: Karışımındaki sıvı ve buhar fazlarının oranı

EK C: Toughreact simülatörü

EK D: Deneysel tasarım



EK A: Henry sabiti korelasyonu (Uğur, 1996).

$T \leq 172$ °C için,

$$K_{H1} = 0.401 + 4.646081 \times 10^{-2} \times T + 7.595001 \times 10^{-5} \times T^2 - 7.379 \times 10^{-7} \times T^3 + 0.9452332 \times IS + 3.384822 \times 10^{-3} \times T \times IS \quad (A.1)$$

$$K_H = 101325 K_{H1} \quad (A.2)$$

Burada: K_H :Henry sabiti, kPa; IS: İyonik gerilme, molal; T: Sıcaklık, °C

$$p_{CO_2} = x_{CO_2} K_H \quad (A.3)$$

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2}}{n_{CO_2} + n_{H_2O}} \quad (A.4)$$

Burada: p_{CO_2} : CO₂ gazının kısmi basıncı, kPa; x_{CO_2} : CO₂ gazının çözeltideki mol fraksiyonu

Örneğin 50 °C test sıcaklığında çökelen en yüksek CaCO₃ miktarı 0.0731 g/l ise CO₂, gaz fazı artışı,

$$\Delta CaCO_3 = 0.0731 \text{ g/l} = \Delta CO_2$$

$$n_{H_2O} = 55.55 \text{ mol/l}$$

Dolayısıyla:

$$n_{CaCO_3} = \frac{0.0731 \text{ gr/l}}{100 \text{ gr/mol}} = 7.31 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{l}} = n_{CO_2} \quad (A.5)$$

$$x_{CO_2} = \frac{7.31 \times 10^{-4}}{7.31 \times 10^{-4} + 55.55} = 1.31 \times 10^{-5} \quad (A.6)$$

$$p_{CO_2} = 1.31 \times 10^{-5} \times 324690.6 = 4.27 \text{ kPa} \quad (A.7)$$



EK B: Karışımdaki sıvı ve buhar fazlarının oranı

Buhar oluşumuna ilişkin önemli parametrelerden birisi de kuruluk derecesi olup, karışımdaki sıvı ve buhar fazlarının oranını vermektedir. Sıvı-buhar karışımında buhar kütlelerinin toplam kütleyle oranına kuruluk derecesi denir ve “x” ile simgelenir. Değeri her zaman 0 ile 1 arasındadır. Kuruluk derecesi doymuş sıvı halinde 0 ve doymuş buhar halinde 1’dir. Islak buharın özgül hacmi denklem B.1 ile hesaplanmaktadır.

$$V_x = v_{sıvı} + x(v_{gaz} - v_{sıvı}) \quad (B.1)$$

Kuruluk derecesi “x”, denklem B.1 kullanılarak denklem B.2’deki gibi ifade edilebilir.

$$X = \frac{v_x - v_{sıvı}}{v_{gaz} - v_{sıvı}} \quad (B.2)$$

Doymuş buhar eğrisinin solundaki bölgede ve kritik noktasal sıcaklığın altındaki sıcaklıkta madde ise sıkıştırılmış sıvı bölgesindedir. Sıkıştırılmış sıvıya ilişkin bilgilerin yokluğunda, sıkıştırılmış sıvı özelliklerini doymuş sıvı özelliklerine eşit almak, genellikle benimsenen bir uygulamadır. Doymuş buhar eğrisinin sağındaki bölgede ve kritik noktasal sıcaklığın üzerindeki sıcaklıkta ise madde kızgın buhardır. Kızgın buhar bölgesi tek fazlı (sadece buhar fazı) bir bölge olduğundan, sıcaklık ve basınç artık birbirlerine bağlı değildir.

Bu çalışmada, suya ait değerler referans alınarak hesaplanan çatlak içi akışın kalitesi diğer bir ifade ile kuruluk derecesi belirlenebilmesi için Çizelge B.1’de verilen değerler ile hesaplamalar yapılmıştır.

Çizelge B.1 : Suyu ait özellikler.

Test Sıcaklığı, °C	80
Doymuş Basınç, kPa	47.416
Sıvının Özgül Hacmi, m ³ /kg	0.001029
Buharın Özgül Hacmi, m ³ /kg	3.4053
Çatlak Hacmi, m ³	2.667x10 ⁻⁶
Yoğunluk, kg/m ³	997.92

Çözeltiye ait özgül hacim denklem B.3 ile hesaplanmaktadır.

$$V_x = \frac{\text{çatlak hacmi}}{\text{akışkanın kütlesi}} \quad (\text{B.3})$$

Akışkana ait özgül hacim $1.002 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$ olarak bulundu ve denklem B.2’de bu değer ve buhar tablolarından okunan değerler yerine yerleştirildiği zaman ;

$$x \cong 0$$

elde edilmiştir. Kuruluk dercesinin sıfır olması buhar fazının akış sırasında bulunmadığı ve tek fazlı doymuş sıvının sistemde bulunduğu anlamına gelmektedir.



EK C: Toughreact Simülatörü

Bu simülatör, gözenekli bir ortamda iki fazlı akış için kütle ve enerji dengesi denklemlerine dayanmaktadır. Kütle ve enerji akışında kullanılan sonlu farklar denklemlerini çözmek için temel kısmi diferansiyel denklemlerinin hacim elemanları üzerinden integral yöntemleri kullandı. Sonraki yıllarda, temel rezervuar fiziğinin araştırılması ve rezervuarların modellenmesi için MULKOM kod ailesini oluşturdular (Pruess; 1983, 1988).

Pruess ve Wu (1989), jeotermal rezervuar modellemesinin metodolojik yönlerini, özellikle çatlaklı ortamdaki akışa vurgu yaparak gözden geçirmiş ve rezervuar simülasyon teknolojisinin jeotermal enerji gelişimi üzerindeki somut etkilerine dikkat çekmiştir. Daha sonra, geçirgen (gözenekli veya çatlak) ortamlarda çok fazlı, çok bileşenli akışkanların izotermal olmayan akışlarını simüle etmek için MULKOM kod ailesine ait olan TOUGH2 adlı sayısal simülatörü piyasaya sürdüler.

TOUGH2'de yer alan TOUGHREACT kodu Xu and Pruess tarafından ilk defa 1999 yılında geliştirilmiş ve 2012 yılında modifiye edilmiştir (Xu ve diğ, 2012). Çeşitli durum denklemleri modüllerini kullanarak çalışan bu program, çatlaklı ve gözenekli ortamda izotermal olmayan çok fazlı akış koşullarında meydana gelen kimyasal reaksiyonları modelleyebilmektedir. Söz konusu durum denklemleri,

EOS1: hidrotermal sistemlerdeki sular için,

EOS2: suyun çok fazlı karışımları ve CO₂ içeren hidrotermal sistemler için,

EOS3: suyun çok fazlı karışımları ve hava içeren sistemler için,

EOS4: EOS3 ile benzer özellikte olup, kılcal basınçtan kaynaklı su buharı basıncının azaltıcı etkisini askıya almak için,

EOS7: su, hava ve tuzlu su içeren sistemler için,

ECO₂N: su, CO₂ ve tuzlu su içeren sistemler içindir.

Program akış denklemlerini çözdükten sonra, akış hızı ve doymuşluk durumlarını kullanarak kimyasal reaksiyon kısmını çözmektedir. Kimyasal reaksiyon denklemleri Newton-Raphson iterasyon yöntemi ile grid blokları kullanmaktadır. Ayrıca sonsuz farklar yöntemini kullanarak genel denklemleri çözmektedir. TOUGHREACT yeraltı sistemleri için termo-fiziksel-kimyasal prosesleri geniş bir aralıkta kapsamaktadır. Bu proseslere bazı örnekler ise 1) basınç, viskozite ve yerçekimi etkileri altında sıvı ve gaz fazı için akışkan akışı; 2) iletim ve konveksiyon yöntemi ile ısı akışı; 3) su buharı ve hava diffüzyonu; 4) su ve gaz içerisinde bulunan iyon türlerinin taşınımı; 6) mineral çözünmesi, çökmesi ve kil şişmelerinden dolayı oluşan zamana bağlı gözeneklilik ve geçirgenlik değişimleri gibidir (André L. ve diğ. 2006).

Jeokimyasal hesaplamalar kütle korunumunu esas almaktadır. Mineral çökmesi ve birikimi lokal denge veya kinetik şartlara göre ilerler. Taşınım denklemleri, kimyasal bileşenlere ait temel türleri ve bunlarla ilişkili sulu ikincil türlerin toplamını içeren çözünmüş derişimleri cinsinde yazılır (Yeh ve Tripathi, 1991; Steefel ve Lasaga, 1994; Walter ve diğ., 1994 ve Xu ve Pruess, 2001).

Jeokimyasal sistemi birincil türler veya bileşenleri ve ikincil türler (çökelen mineral ve gaz) temsil etmektedir. İkincil türlerin sayısı, bağımsız reaksiyonların sayısına eşit olmalıdır. Herhangi bir ikincil tür, temel türler kümesinin doğrusal bir kombinasyonu olarak temsil edilebilir. (Reed, 1982; Yeh ve Tripathi, 1991; Steefel ve Lasaga, 1994). Kimyasal türleri veren formül denklem C.1’de verilmektedir.

$$S_i = \sum_{j=1}^{N_c} v_{ij} S_j \quad i=1, \dots, N_R \quad (C.1)$$

S=kimyasal türler

j=birincil türler indeksi

i=ikincil türler indeksi

N_R =reaksiyon sayısı

v_{ij} =i. reaksiyonundaki j. türlerin stokiyometrik katsayısı

Mineral çökmesi veya birikiminin kinetik olarak kontrol edilmesi için debi kuralı kullanılır [Lasaga,1984; Steefel ve Lasaga, 1994; Palandri ve Kharaka, 2004). Debi kuralı denklem C.2’de verilmektedir.

$$r_i = \sum_{s=1}^M \left[\begin{array}{ll} k_{i,s} & \text{debi sabiti} \\ \times \prod_{j=1}^{N_j} (\gamma_j^{v_{i-j}} C_j^{v_{i-j}}) & \text{çarpım terimi} \\ \times \prod_{k=1}^{N_m} \frac{C_{i,k}}{K_{Mi,k} + C_{i,k}} & \text{monod terimi} \\ \times \prod_{p=1}^{N_p} \frac{I_{i,p}}{I_{i,p} + C_{i,p}} & \text{inhibisyon terimi} \end{array} \right] \quad (C.2)$$

Burada; r_i , i. reaksiyonun reaksiyon debisini, M, mekanizma sayısını, s, mekanizma sayacı, k, debi sabiti, γ_j , j türlerinin aktivite katsayısı, $v_{i,j}$, stokiometrik katsayı, N_j , ileri hızda reaksiyona giren sayısı, N_m , monod faktörlerinin sayısı, $C_{i,k}$, ve $C_{i,p}$ derişim, $K_{Mi,k}$, k. monod yarı doygunluğu, N_p , inhibisyon faktörlerinin sayısı, $I_{i,p}$, p. inhibisyonudur.

Simülasyonda gözeneklilik değişimi mineral hacminin kesirsel değişimi ile hesaplanmakta, gözeneklilik ile geçirgenlik ve çatlak aralığı ile geçirgenlik arasındaki ilişki de içermektedir. 1988 yılında Verma ve Pruess tarafından kabul edilen çatlak gözenekliliği ve geçirgenlik arasındaki bağlantı tanımı simülasyonda kullanılmıştır (Verma ve Pruess, 1988).

Literatürde programın kullanıldığı bazı örnekler ise aşağıdaki gibidir (Arab A.ve diğ., 2013).

- 1) Yüzey kökenli bakır zenginleştirme (Xu ve diğ, 2001).
- 2) Hidrotermal sistemlerde mineral değişimi,
- 3) Derin tuzlu su rezervuarlarında CO₂ uzaklaştırması için mineral toplaması,
- 4) Doymamış su ve su buharı içeren gözenekli ortamda kararlı izotop fonksiyonlar (Singleton ve diğ, 2003).

Çatlak duvarlarındaki minerallerin reaktif yüzey alanları, çatlak-matriks yüzey alanından, programda tanımlanan çatlak gözenekliliğinden ve türetilen hacim fraksiyonlarından hesaplanabilir. Bu alanlar çatlak yoğunluğuna, çatlak gözenekliliğine ve ortalama çatlak aralığına bağlıdır. Çatlağın yüzeyi uniform yarım küre formuna sahip mineral taneleri ile kaplı olduğu kabul edilir. Bu yüzden, reaktif yüzey alanı çatlağın geometrik yüzey alanından daha büyüktür. Tanelerin çapı ve yoğunluğu bu yöntemde dikkate alınmamaktadır. Bu yaklaşım kullanılarak çatlağın yüzey alanı denklem C.3'deki gibi tahmin edilir.

$$A = \frac{\pi A_{f-m}}{2\phi_f} \quad (C.3)$$

Burada A reaktif yüzey alanını ($m^2_{\text{reaktif yüzey}}/m^3_{\text{çatlak}}$), A_{f-m} ise çatlak-matriks arayüzey alanı/hacim oranı ($m^2_{\text{reaktif yüzey}}/m^3_{\text{toplam çatlak+matriks}}$) ve ϕ_f , çatlak gözenekliliğini göstermektedir. $\pi / 2$ faktörü, çatlak düzlemindeki katı tanelerin gerçek yüzey alanına eşit bir pürüzlülük faktörüdür. Çatlak özelliklerinden biri olan pürüzlülük parametresi TOUGHREACT kodunun kullanıldığı akış modelinde sabit varsayılmaktadır. Deneysel model ile sayısal modeli karşılaştırabilmek için, laboratuvar ortamında oluşturulan yapay çatlaklarda cam bilyeler kullanılmadan deneyler yapılmıştır.

EK D: Deneyisel tasarım

Deneyisel tasarım, en fazla veri ve bilgiyi elde edilebilmek için yapılacak en uygun sayıdaki deneyleri istatistik tekniklerin de kullanımıyla belirli bir matematik modele uygun hale getirmeye yarayan, deneylerin plânlanması, elde edilen verilerin analizi ve analizlerden sonuçlar çıkarma aşamalarının gerçekleştirildiği yöntem bilgisini ve teknikler bütünüdür. Deneyisel çalışmalar klâsik ve istatistiksel olmak üzere iki ana yöntemden birisi kullanılarak yürütülürler (Czitrom, 1999).

Klasik yöntemde, her denemede bir bağımsız değişkenin değeri değiştirilir ve diğerleri sabit tutulur. Her seferde tek bir parametrenin incelenmesi sebebiyle bu yöntem literatürde “One Factor At a Time” olarak ve kısaltılmış adıyla OFAT olarak anılır (Czitrom, 1999; Frey ve Jugulum, 2006). Diğer bir deyişle, OFAT (yani “bir kerede bir faktör”) yönteminde her bir deneyde sadece tek parametrenin tek seviyesine ait gözlem değeri elde edilmektedir.

İstatistiksel deney tasarımı ise, bir süreçte (proseste) sonuç çıktısına etki edebilecek kontrol edilebilir değişkenlerin ölçülmüş (örneğin deneyisel verilerin) değerlerini sistematik olarak değiştirerek, sonucu etkileyen değişkenlerin (en fazla bilgiyi elde edilebilmek için kullanılacak en uygun) değerlerini belirlemek için bir tekniktir (Çömlekçi, 2003; Montgomery, 2009).

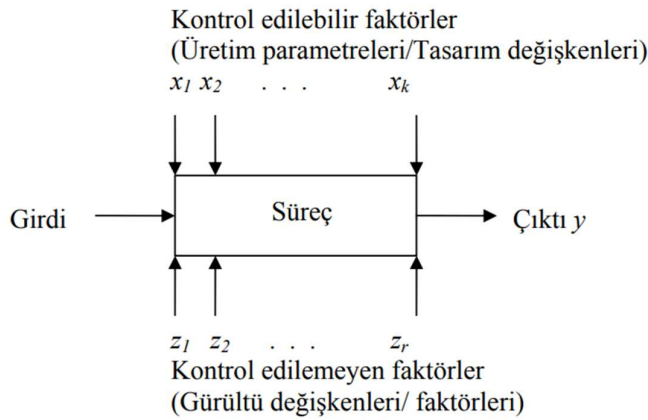
İstatistiksel deney tasarımı aşağıda verilen bir dizi sıralı adımda gerçekleştirilir (Erdoğan, 2007; Hasgöl, 2010).

1. Problemin belirlenmesi.
2. Amacın tanımlanması.
3. Performans karakteristiğinin seçilmesi.
4. Performans karakteristiğini etkileyen faktörlerin seçilmesi.
5. Faktörlerin düzeylerinin seçilmesi.

6. Deney tasarımının seçilmesi.
7. Verilerin toplanması.
8. Verilerin analiz edilmesi.
9. Sonuçların yorumlanması.

D.1. Faktör ve Seviyeler

Deneysel tasarımda, çıktı sonucunu nasıl etkileyeceği araştırılan değişkenlere faktör (etken, parametre) adı verilmekte, bu faktörlerin farklı ayarları düzey (seviye, level) olarak adlandırılmaktadır (Scheaffer ve McClave, 1995). Örneğin deney setinde sıcaklık sonuç çıktısını etkiliyor ise faktör olarak tanımlanmakta ve alınan farklı sıcaklık değerlerinin her biri de bir seviye olarak kabul edilmektedir. Sistemin girdi-çıktı doğasının tanımlanması ile, sistem tepkisinin sahip olduğu kontrol edilebilir ve kontrol edilemeyen faktörlerin etkisine karar verilmektedir. Şekil D.1’de bir sistem ya da sürecin modeli verilmektedir (Montgomery, 2001). Böylece deneysel problemlere yaklaşım, hem basit hem de karmaşık sistemler için kolaylaşmaktadır.



Şekil D.1 : Bir sistem ya da süreç modeli (Montgomery, 2001).

Örneğin iki faktörlü deneysel tasarımda ana etkenin tahmininde herbir faktörün gerek görülen seviyeleri “düşük” ve “yüksek” olarak seçilip “-1” ve “+1” olarak ifade edilir. Buna göre, sonuç değerleri de ilgili faktör ve seviyelerine karşın elde edilen yanıt değerleridir.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad :Eda AY DİLSİZ

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2005, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2010, İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Petrol ve Doğal Gaz Mühendisliği Bölümü

DOKTORA TEZİNDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **AY DİLSİZ, E.**, Mıhcakan I. M., “Mineral Çökelmesinin Çatlaklı Ortamda Akış Davranışına Etkilerinin İncelenmesi” *Türkiye IV. Bilimsel ve Teknik Petrol Kongresi* (2022)
- **AY DİLSİZ, E.**, Mıhcakan I. M., “The Effects of Calcium Carbonate Precipitation on High-Velocity Flow Behavior in 3D Printed Fracture Models” *Geoenergy Science and Engineering*, December 2022.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **AY, E.**, ONUR M., “A Comparison of Lumped Parameter and 1D Linear Distributed Models Used in Reservoir Simulation,” Graduation Project, Petroleum and Natural Gas Department , Istanbul Technical University (June 2005)
- **AY DİLSİZ, E.**, “A Study of Derivative Behavior of Two z- Factor Correlations Using Residual And Thermophysical Properties” Master Thesis, Petroleum and Natural Gas Department , Istanbul Technical University (2010)
- **AY, E.**, YAMANLAR S., “Effect of Mixing Rules on A Two Parameter z- Factor Correlation in Prediction of Multi-Component Gas Residual Properties” International Petroleum and Natural Gas Congress and Gas Exhibition of Turkey, (May 2009)
- OSGOUEİ E. A., **AY DİLSİZ E.**, ALTUN G., SERPEN U., CELİK M., "Sivrihisar-Eskişehir Yöresi Sepiolit Killerinin Sondaj Çamuru Olarak Reoloji ve Su Kaybı Özellikleri" TMMOB Geothermal Congress 2009, (December 2009)

- **AY DILSIZ, E., YAMANLAR S.,** “Comparison of Two-Parameter z-Factor Correlations In Predicting Thermophysical Properties of Hydrocarbon Gases” International Petroleum and Natural Gas Congress and Gas Exhibition of Turkey, (May 2011)
- **OSGOUEİ E. A., ALTUN G., OZYURTKAN M. H., AY DILSIZ E.,** “Dynamic Filtration Properties of Clay Based Drilling Muds under Elevated Temperatures” SPE Kuwait International Petroleum Conference and Exhibition, (December 2012).

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- SPE championship award in student paper contest graduated division from SPE Turkey section, Ankara,

