

Afyonkarahisar Jeotermal Isıtma Sisteminde Oluşan Kabuklaşma ve Korozyon

Formation of Deposit and Corrosion in Afyonkarahisar Geothermal Heating System

Aysel BÜYÜKSAĞIŞ

Afyonkarahisar Kocatepe Üniversitesi Fen Edb. Fak. Kimya Böl. A.N.S. Kam.

AFYONKARAHİSAR

Makale Geliş Tarihi: 2 Ekim 2007, Kabul Tarihi : 2 Aralık 2008

Received: 2 October 2007, Accepted 2 December 2008

Öz

Akışkanın kimyasal içeriğine bağlı olarak oluşan kabuklaşma ve korozyon, jeotermal sistemlerin işletilmesinde karşılaşılan önemli sorunlardan biridir. Bu çalışmada, Afyonkarahisar jeotermal şehir ısıtma sisteminden (AFJET) alınan su örneklerinde iyon kromatografisi(IC) ve indüktif eşlenmiş plazma optik emisyon spektrometresi (ICP-OES) analizleri gerçekleştirilmiştir. Boru içinde oluşan kabukların XRD analizleri yaptırılmış ve TS 266'ya göre suların toplam sertlikleri analiz edilmiştir. Yapılan XRD analizleri şehir dışı jeotermal ısıtma boru hattında CaCO_3 kabuklaşması olduğunu, şehir içi kuyu suyu geçen boru hattında ise $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{OH})_6$, CaCO_3 ve MgAlSi içeren bir kabuk oluşumu olduğunu göstermektedir. NaCl ile yumuşatılan kuyu suyunun geçtiği boru hattında çukur korozyonu olmakta aynı durum jeotermal suyun geçtiği borularda da olmaktadır. Geri dönüş sularında çözünen madde miktarlarının artması sistemde kullanılan St 37 çeliğinin suyun etkisiyle erozyona uğrayarak çözüldüğünü (korozyona uğradığını) göstermektedir. Toplam sertliklerdeki artış kabuklaşma olayını desteklemektedir.

Anahtar Kelimeler: Jeotermal su, kabuklaşma, korozyon, XRD, ICP-OES

Abstract

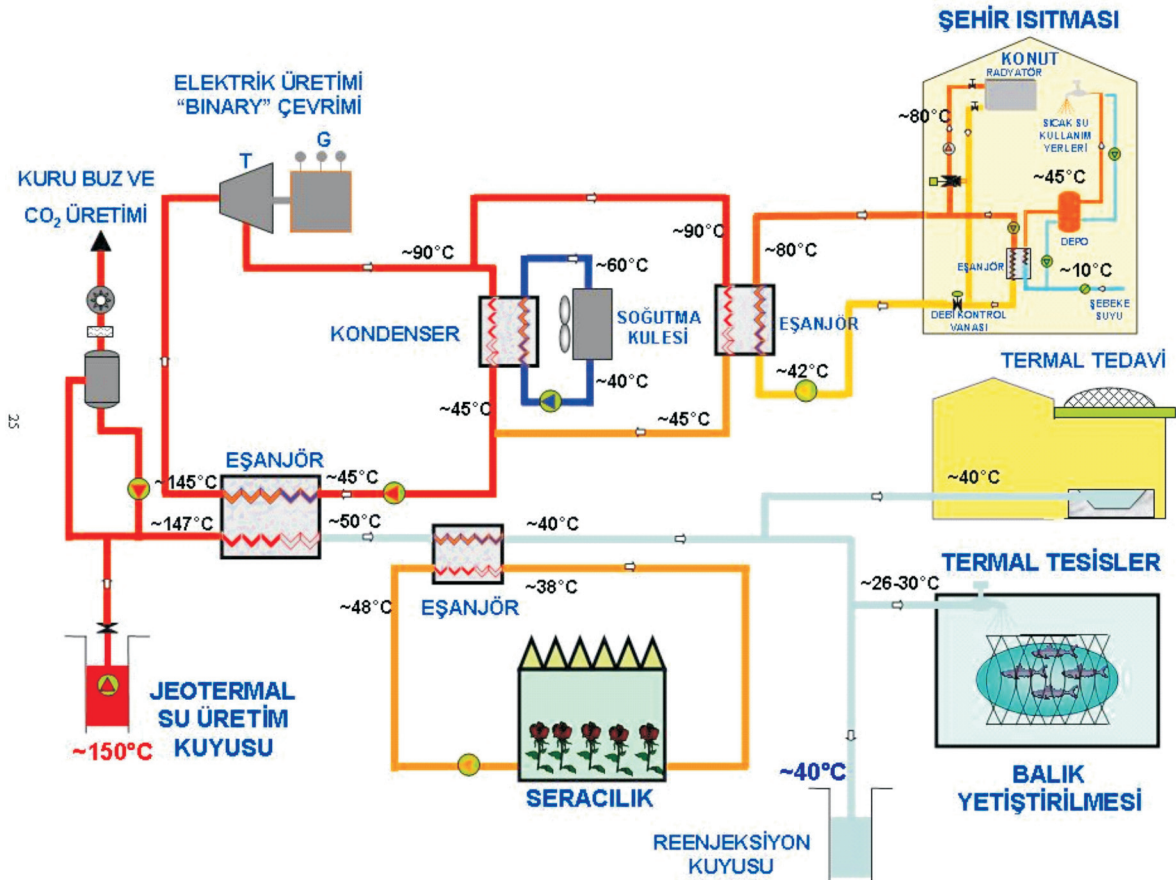
The formation of deposit and corrosion, which was formed depending on the chemical composition of the geothermal water, is one of the most serious problems at the geothermal systems. In this study, ion chromatography (IC) and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP_OES) analysis were carried out for water samples that are taken off Afyonkarahisar Geothermal Heating System. Analysis of the deposits formed in pipeline was carried out by using X-Ray Diffraction Technique and total hardness of water was analyzed by TS 266 method. The results of XRD analysis showed that the deposit of CaCO_3 formed in the suburban geothermal pipelines while the deposit of containing $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{OH})_6$, CaCO_3 and MgAlSi formed in the inner city well water pipelines. Pitting and erosion corrosion occurred in the pipelines running well water decalcified with NaCl . Also same case occurred in the geothermal pipelines. The increase of amount of dissolved substance in the return water indicated that St37 steel was exposed to erosion corrosion. The increase of total hardness favored the formation of deposit

Key Words : Geothermal water, deposit, corrosion, XRD, ICP-OES

GİRİŞ

Jeotermal enerji yeni, yenilenebilir, sürdürülebilir, çevre dostu ve yerli bir enerjidir. Fosil ve diğer yenilenebilir enerji kaynaklarının içerisinde en temiz ve en ucuz enerji kaynağı jeotermaldir. Türkiye jeotermal potansiyel açısından Dünyanın 7. ülkesidir. Jeotermal elektrik dışı uygulamalarda ise Dünyanın 5. ülkesi konumundadır (Mertoğlu, 2000). Jeotermal enerji yer kabuğunun çeşitli derinliklerinde bulunan birikmiş ısının oluşturduğu sıcaklıkların, bölgesel atmosferik ortalama sıcaklığının üzerinde olan ve çevresindeki normal yeraltı ve yerüstü sularına

göre daha fazla çözülmüş mineral, çeşitli tuzlar ve gaz içerebilen basınç altındaki sıcak su ve buhar (akışkan) yolu ile sürekli yüzeye taşınan ısı olarak tanımlanmaktadır. Enerji olarak konutların ve binaların ısıtılmasında ve soğutulmasında kullanıldığı gibi, sıcak su temininde ve ayrıca endüstrinin ısı gereksiniminin karşılanmasında doğrudan kullanılır. Jeotermal sistemlerde entegrasyonun yani, jeotermal akışkanların çeşitli sıcaklık kademelerine göre farklı alanlarda değerlendirilmesi, jeotermal yatırımları daha ekonomik hale getirmektedir (Özbek,2000). (Şekil 1)



Şekil 1 Entegre jeotermal değerlendirme akım şeması (Anonymous, 2006)
Fig. 1. Integrated geothermal evaluation flow schema (Anonymous, 2006)

Jeotermal sistemlerde oluşan kabuklaşma ve korozyon ile ilgili çalışmalar yapılmış ve yapılmaktadır. Bununla ilgili olarak Söylemezoğlu ve Harper (1982) çalışmalarında, H₂S içeriği yüksek olan jeotermal buhara yüksek basınçta (650 kPa) oksijen enjekte etmişler ve bunun karbon çeliğinin korozyon hızını etkili bir şekilde arttırdığını gözlemişlerdir. Sistemde artan oksijen miktarı jeotermal buhar borusunda daha önce oluşan koruyucu tortu tabakasının yerine, yarı koruyucu korozyon ürünleri olarak bilinen pyrrhotite, marcasite, pyrite and magnetite içeren tortu oluşturmuştur. Oksijen katodik depolarizatör etkisi yapmaktadır. Xyla vd. (1992) çalışmalarında sentetik olarak hazırlanmış 4 bileşiğin sulu ortamda CaCO₃ tortu oluşumuna etkisini incelemişler. 1,2-dihidroxy-1,2-bis(dihydroxyphosphonyl)ethane (DDPE), 2-dihydroxyphosphonyl-2-hydroxypropionic acid (DHHPA), 1,3-bis[(1-phenyl-1-dihydroxyphosphonyl)methyl]-2-imidazolidinone (BPDMI), and 2,3-bis(dihydroxyphosphonyl)-1,4-butanedioic acid (BDDBA) bileşikleri 25 °C ve 8,5 pH'da çalışılmış. Süper doygun şartlar altında P---C---C---P bağı içeren moleküller etkin inhibitör olmuşlardır. Gallup (1993) yaptığı çalışmada sıcaklığı çok yüksek ve çok tuzlu sularda ferrik silikat kabuklaşmasını inhibe etmek için bir proses geliştirmiştir. Kabuk kontrolü için Fe⁺³'ün Fe⁺²'ye indirgeyecek şekilde yeterli miktarda indirgeyici eklenmiştir. Ferrous (Fe³⁺) silikat, ferrik (Fe²⁺) silikattan daha çözünür olduğu için kabuk oluşumu azalmıştır. 0,5 birim asit değişimi ile bu desteklenmiştir. George ve Batis (1997) çalışmalarında Yunanistan'da bulunan Sousaki Bölgesi'ndeki jeotermal akışkan sisteminde kullanılan çeliğin korozyon davranışını ve organik kaplamaların belli birleşimlerinin koruyucu özelliklerini incelemişler. Epoksi reçine içeren kaplamalar su bazlı boyalardan daha iyi sonuç verdiğini bulmuşlardır. Sampedro vd. (1998) Meksika'da jeotermal kuyu inşaatında

kullanılacak çeliklerin özelliklerini belirlemek için çalışmışlardır. Çalışmalar üç ana alanda yapılmıştır.

- Birkaç Meksika açık alanında malzeme analizi
- Jeotermal akışkana maruz kalan örneklerin genel, bölgesel ve stres korozyonu kuyu başında basınçlı odalarda incelenmiş
- Kontrollü hidrodinamik şartlar altında laboratuvar testleri

Gallup (1998) silisyum kabuklaşmasını önlemek için jeotermal akışkana silisyum kompleksleştiriciler eklenmiş. Sonuçlar silika kabuklaşmasının engellendiğini göstermiştir. Mornet ve Neville (2002) yaptıkları çalışmada polikarboksilik asiti (PAA) elektrokimyasal esaslı teknik film oluşum derecesini belirlemek için kullanılmışlardır. Çözelti içinde Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonlarının varlığı ve metal yüzeyinin katodik elektrokimyasal aktivitesi; çözülden metal yüzeyine inhibitörün taşınmasına yardımcı olarak inhibitör film oluşumunu desteklemiştir. Kabuk oluşumunu geciktiren inhibitör film süper doygun CaCO₃ çözeltisi içine daldırılan elektrot üzerinde oluşan tortu kullanılarak belirlenmiştir. Kubiak ve Beltran (2002) çalışmalarında bir jeotermal türbin üzerinde kabuk oluşumu etkisini simule ederek incelemişler. Türbinlerde jeotermal akışkanın türbine girdiği ilk basamak önemlidir. Türbin kapasitesi ve verimi ile ilgili ilk basamak nozzle (meme) grup içinde; ilk basamaktan önce ve sonra buhar basıncı ölçülerek akış alanındaki değişim tahmin edilmiş ve gerçek sonuçlara yakın değerler bulunmuştur. Bu metodun kabuk deposition hassaslığını ölçmek için herhangi bir türbine uygulanabilir olduğu belirlenmiştir. Gallup ve Barcelon (2005) çalışmalarında yapay olarak hazırlanan jeotermal su kullanılarak laboratuvarda basınçlı reaktörde farklı üreticilerden elde edilen inhibitörler çalışılmıştır. Korozyonu sınırlayan ve güvenli

olan asit öncüleri (precursor) güçlü asitlere alternatif olarak değerlendirilmiştir. Richter ve Hilbert (2006) çalışmalarında İceland jeotermal bölge ısıtma sitemlerini incelemişler. İceland jeotermal bölge ısıtma sitemlerinde genellikle genel korozyon hızları oldukça düşük (1 m.yıl^{-1}), pH yüksek (9,5), iletkenlik düşük ve çözünmüş oksijen miktarı ihmal edilebilir düzeydedir. Korozyonu önlemek için elektrokimyasal yöntemlerden lineer polarizasyon yöntemi ve elektrokimyasal empedans(EIS) deneyleri yapılmış. Lineer polarizasyon 0.001 mV/s ile çok düşük tarama hızında deposition oluşumunu göstermemiştir. EIS ölçümleri ise 10^{-5} civarında difüzyon etkileri nedeni ile frekans tamamlanamamıştır. Elektrokimyasal olmayan diferansiyel elektrik direnci ölçme yöntemi en iyi sonucu vermiştir. Banas vd. (2007) $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$ sisteminde demir alaşımlarının korozyon davranışını incelemişler. Sonuçlar ortamda bulunan CO_2 ve H_2S seçilmiş sıcaklık ve yüksek basınç altında $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{S}$ sisteminde pasif filmin kararlılığını etkilemiştir.

Bu çalışmanın amacı ısıtma kaynağı olarak jeotermal akışkanın kullanıldığı Afyonkarahisar şehir içi ısıtma şebekesindeki korozyon ve kabuklaşma olaylarının nedenlerini; su analizleri ve XRD yöntemi kullanılarak belirlemektir. AFJET şehir ısıtma sisteminin Ömer-Gecek havzasında bulunan kuyulardan biri olan AF 21'den jeotermal su örneği alınmıştır. Jeotermal su ($95 \text{ }^\circ\text{C}$) Gecek'den Afyon'a boru hattı ile gelmekte, merkezde bulunan ısı değiştiriciler vasıtasıyla kuyudan çıkarılan suyu ısıtma için kullanılmakta ve tekrar reenjeksiyon için geri gönderilmektedir. Bu ısıtma işlemi ile kuyu suyunun sıcaklığı $60-65 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ulaşmaktadır. Bu kuyu suyunun sertliği NaCl ile yumuşatılmakta ve şehir içine yumuşatılmış kuyu suyu olarak $60-65 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de verilmektedir. Kuyu suyu dönüş sıcaklığı $40-45$

$^\circ\text{C}$ olmaktadır. Şehir içi dolaşan kuyu suyunun bazen kaçaklar nedeni ile debisi düşmekte sistemin çalışmasını sağlamak için jeotermal su ile beslenmektedir. Basınç düşüşlerini karşılamak içinde sisteme hava basılmakta buda kuyu suyu içinde çözünmüş oksijen ve karbondioksit miktarını arttırmaktadır. Şehir içinde dolaşan suyun geri dönüş hatlarından da su örnekleri alınarak analiz edilmiştir. Burada kuyu suyunun NaCl ile yumuşatılması, şehir içi boru hattının arada bir jeotermal su ile beslenmesi ve sisteme hava basılması korozyonu ve kabuklaşmayı artırıcı etmenler olarak göz önüne alınabilir. Sistemde katodik koruma yapılmış ama uygulanmamaktadır. Jeotermal suda P3 Ferrofos 8402 ticari inhibitör kullanılmaktadır. İnhibitör jeotermal toplama havuzuna ton başına $10-12 \text{ g}$ olacak şekilde dozajlanmaktadır ve 48 saat etkinliğini sürdürmektedir.

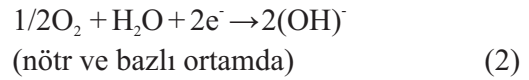
KOROZYON

Genel anlamda korozyon, metal ve alaşımlarının çevreleri ile kimyasal ve elektrokimyasal tepkimeleri sonucu bozunumlarıdır. Kimyasal korozyon metal ve alaşımların gaz ortamlar içindeki oksitlenmeleridir (kuru korozyon). Metal ve alaşımların sulu ortamlar içindeki bozunumları ise elektrokimyasal veya ıslak korozyon olarak adlandırılır (Üneri, 1998).

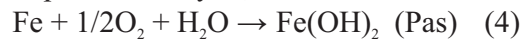
Demirin korozyon olayında anodik reaksiyon;



Katodik Reaksiyonlar;



Toplam Reaksiyon;



şeklinde özetlenebilir.

Jeotermal suda önemli olan korozyon yapıcılar hidrojen iyonu, klorür iyonu, hidrojen sülfür, karbondioksit, oksijen ve demirdir.

Bunların etkisi özet olarak Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Jeotermal ısıtma sistemlerinde korozyon yapıcı elemanlar ve etkileri (Çakır, 2005)

Table 1. Corrosion maker components and effects in Geothermal heating systems (Çakır, 2005)

Korozyon yapıcı	Etkisi
Oksijen	50 ppb üzerinde oyulma yapar
pH	pH ≥ 8 olursa korozyon hızı azalır
CO ₃ ²⁻	pH değerini düşürür, korozyonu artırır
H ₂ S	Katodik polarizasyonu engeller, GKÇ'yi artırır
Sıcaklık	Artışı hasarı hızlandırır
Cl ⁻ iyonu	GKÇ'yi ve genel korozyonu teşvik eder

Jeotermal Akışkan Sistemlerindeki Korozyon Türleri

Jeotermal akışkan sistemlerde pek çok farklı korozyon olayı gözlemlenmiştir. Düşük ve orta dereceli jeotermal su sistemlerde çoğunlukla oluşan korozyon türleri aşağıda verilmiştir:

Çukurcuk korozyonu

Erozyon korozyonu

Gerilimli korozyon çatlakları (GKÇ)

Homojen dağılımlı korozyon

Mikrobiyolojik korozyon

Galvanik korozyon

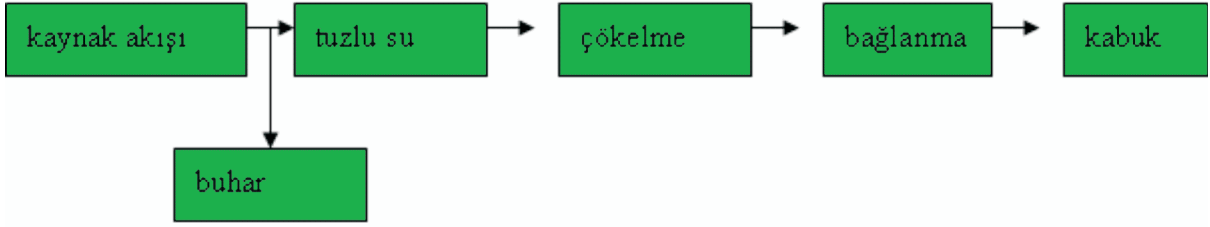
Taneler arası korozyon

Aralık korozyonu

KABUKLAŞMA

Jeotermal akışkanlar, kullanım sırasında termodinamik davranışlarıyla metal yüzeylere etki ederek, kabuklaşma ve korozyon sorunlarına neden olan çözünmüş gaz ve katı maddeler içermektedir. Kabuklaşma, jeotermal kaynaklardan yararlanma sırasında oluşan en önemli sorunlardan biridir (Gendenjamts, 2005). Jeotermal akışkanlar Si, O₂, Ca²⁺, SO₄²⁻ ve F⁻ iyonları ile doymuş haldedirler. Sıcaklık ve basınç değişiklikleri denge halindeki bu doymuş çözeltinin kabuklaşma eğilimini artırır.

Kalsiyum karbonat çökmesi, jeotermal sahalarda ve bazı petrol sahalarındaki üretim veya enjeksiyon kuyularında yer altı ve yerüstü donanımlarında daralmalara ve tıkanmalara neden olarak bir takım işletim sorunlarına ve dolayısıyla ekonomik kayıplara neden olur. Gazlaşma, buharlaşma ve soğumaya bağlı olarak ortaya çıkan kabuklaşmanın ana sebebi CaCO₃'ün göreceli çözünmezliğidir (Patzay vd.,1998). Şekil 2'de kabuk oluşum mekanizması akım şeması olarak verilmiştir.



Şekil 2. Kabuk oluşumunun mekanizması

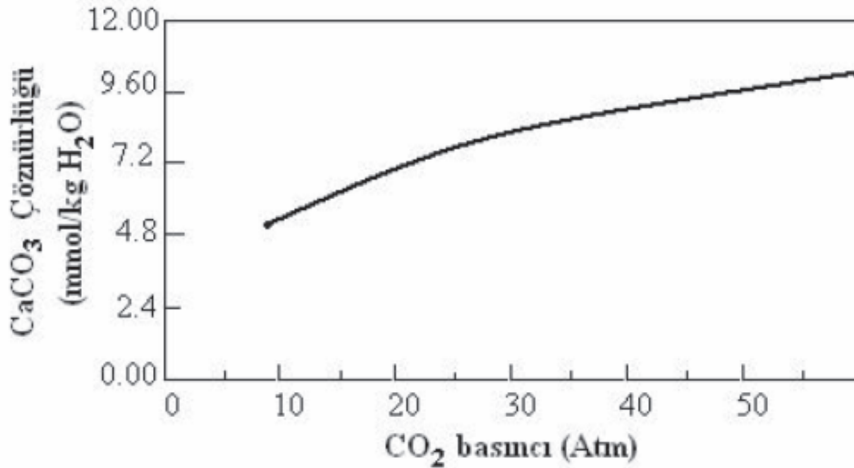
Fig.2. The mechanism of deposit formation

Kalsiyum karbonat çökmesini açıklamak için sudaki karbonat bileşenlerinin davranışlarının bilinmesi gerekir. Karbonatların çökmesinde doğal olarak en etkin parametre pH'dır. pH'ın yüksek olması çözeltideki karbonat iyonlarının derişimi arttıracığı için çökeltmeyi artırır. Çözünmüş CO_2 veya karbondioksitin kısmi basıncı çözeltide karbonik asit oluşmasına neden olduğu için pH değerini düşürmekte dolayısıyla CaCO_3 'ün çökmesini önlemektedir (Gendenjamts, 2005). Kalsiyum karbonatın çözünürlüğü,

- sıcaklık,
- kalsiyum iyon oranı ve
- akışkan içinde çözünmüş diğer

elementlere bağlıdır.

Karbonat iyon oranı ise karbonat ve bikarbonat iyonlarının dağılımını kontrol eden akışkanın pH'ine bağlıdır. Çoğu jeotermal akışkanın pH'ı karbondioksit basıncı ile kontrol edilir. Karbondioksit çıkışı akışkanın pH'ının artmasına, dolayısı ile de kalsiyum karbonatın çökmesine neden olur. Kalsiyum karbonatın akışkan içindeki çözünürlüğü azalan sıcaklık ile artar. Bunun anlamı, akışkanın basıncı, karbondioksit çıkışını önleyecek basınçta tutulursa kalsiyum karbonat çökmesi önlenir. Şekil 3'de karbondioksitin kısmi basıncı ile CaCO_3 'ün çözünürlüğü arasında ilişki gösterilmiştir. CO_2 'in basıncı arttıkça CaCO_3 'ün çözünürlüğü de artmaktadır.

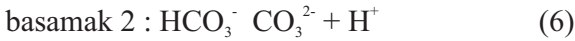


Şekil 3. 100°C'deki CaCO_3 - CO_2 - H_2O için basıncın fonksiyonu olarak CaCO_3 çözünürlüğü (Patzay vd.,1998)

Fig. 3. Solubility of CaCO_3 - CO_2 - H_2O at 100°C at various CO_2 pressures (Patzay vd.,1998)

Kalsiyum karbonat polimorfik bir mineral olup, yaygın bulunan üç polimorfu kalsit, aragonit ve vateritdir. Sulu bikarbonat-karbonat çözeltilerinde CO₂'in hidrasyonu ve dehidrasyonu paralel iki mekanizma ile yürür.

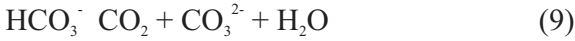
1. reaksiyon mekanizması (asidik mekanizma)



2. reaksiyon mekanizması (alkali mekanizma)



Toplam reaksiyon sulu bikarbonat-karbonat çözeltilerinden CO₂ desorbe olduğunda oluşur [Al-Rawajfeh vd., 2005]



SUYUMUŞATMA

Yumuşatma terimi , suyun sertliğini azaltan veya tamamen yok eden prosesler için kullanılır.

Sertlik artışı, suyun iletkenliğinin de artmasına sebep olur. Sertlik giderilirse;

a. Sabun ve deterjan sarfiyatı azalır.

b. Korozyon kontrolüne yardımcı olur.

c. Taşlaşmanın (kabuklaşmanın) önüne geçilir.

Suyun içerdiği çözülmüş kalsiyum ve magnezyum tuzları, suların sertliğini belirler. Suların sertliği, uygulamada yaygın olarak içerdikleri sertlik veren maddelerin CaCO₃ cinsinden miktarı ile (yani mg/L CaCO₃ olarak) belirlenir. Sertlik ikiye ayrılır

- Geçici sertlik (alkali sertliği)
- Kalıcı sertlik

Geçici sertlik

Suyun içerdiği kalsiyum ve magnezyum bikarbonat tuzlarının miktarını belirler. Su ısıtıldığı zaman geçici sertlik veren maddeler karbondioksit vererek ayrışır. Kalsiyum karbonat ve magnezyum hidroksit çökerek ayrılır. (Bunların çözünürlükleri sıcaklıkla ters orantılıdır.) Bu şekilde ısıtılarak giderilen sertliği geçici sertlik denir.

Kalıcı sertlik

Magnezyum ve kalsiyum sülfat, klorür ve nitrat tuzlarından oluşan sertliğe ise kalıcı sertlik denir. Kalıcı sertlik veren maddeler ısı ile ayrışmaz. Bu tuzlar nötr olup, alkalite oluşturmaz ve ısı aktarım yüzeylerinde sert birikinti oluşturlar.

Geçici sertlik ile kalıcı sertliğin toplamına, **toplam sertlik (ya da sertlik bütünü)** denir. Sertlik magnezyum ve kalsiyum tuzlarından oluştuğundan bazen magnezyum ve kalsiyum sertliği diye de ikiye ayrılarak tanımlanabilirler. Yeraltı sularından çözünen kaya ve minerallerdeki Ca²⁺ ve Mg²⁺ iyonları, suyun sert olmasına neden olur. Suyun sertliği, sertlik dereceleri olarak ifade edilir. En yaygın kullanılan Fransız, İngiliz ve Alman sertlik dereceleridir. Ülkemizde Fransız sertlik derecesi kullanılmaktadır.

Sertlik giderme yöntemleri;

* Kireç-soda yöntemi

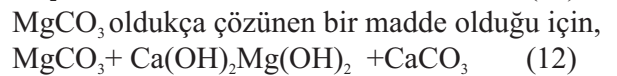
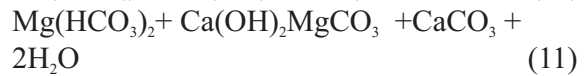
* Sodyum hidroksit ile muamele

* Sodyum sülfatla yumuşatma

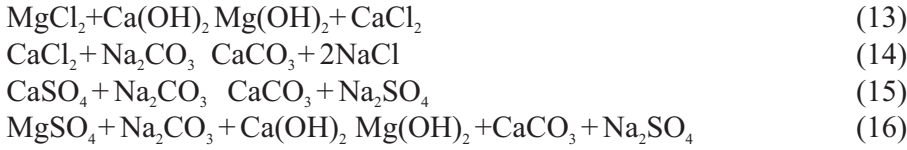
* iyon değiştirme

En çok kullanılan sertlik giderme yöntemi kireç-soda prosesidir. Bu prosesin modern uygulaması, biri soğuk kireç ve diğeri sıcak kireç prosesi olmak üzere iki şekilde yapılır. Sert sudaki kalsiyum iyonu CaCO₃ ve magnezyum iyonu Mg(OH)₂ şeklinde uzaklaştırılır.

Karbonat sertliği için:



Çözünebilen kalsiyum ve magnezyum tuzlarından kaynaklanan karbonat dışı sertlik için Ca(OH)₂ ve Na₂CO₃ kullanılmaktadır. Reaksiyonlar aşağıda verilmiştir (Çataltaş, 1985).



Çizelge 2. Sertlik derecelerine göre suların sınıflandırılması

Table 2. Water classify according to degrees of hardness

(<http://www.kazancionline.com/>, <http://www.mayerkimya.com/endustriyel.htm>,

<http://www.cevrettek.com/>, <http://www.coskunaritma.com/anatur.asp>, <http://www.detayaritma.com/>)

Suyun sertliği	Alman	Fransız	İngiliz
Çok yumuşak	0-4	0-7,2	0-5
Yumuşak	5-8	7,3-14,2	6-10
Orta sert	9-12	14,3-21,5	11-15
Oldukça sert	13-18	21,6-32,5	16-22,5
Sert	19-30	32,6-54,0	22,5-37,5
Çok sert	30'dan fazla	54'den fazla	37,5'tan fazla

MATERYAL VE YÖNTEM

XRD Analizleri

Jeotermal suyun çıkış noktasında korozyona uğramış borunun iç kısmında oluşan kabuk örneği ve şehir içi dolaşan boru hattındaki korozyona uğramış borunun iç kısmındaki kabuk örneği alınarak XRD yöntemi ile analiz edilmiştir. Kabuk örnekleri porselen havanda iyice öğütülerek 100 mesh elek altı elde edilmiştir. Daha sonra Shimadzu marka XRD-6000 model cihazda analizler yapılmıştır. Sistemde kullanılan St37 çelik borunun % bileşimi C:0,10, Mn:0,40, Si:0,25, P:0,45 ve S:0,45'dir.

Su Analizleri

Korozyon olayı ve kabuklaşmanın incelenmesi için jeotermal kaynak su örneği, bu suyun ısıttığı kuyu suyu örneği ve şehir içi dolaşan kuyu suyunun geri dönüş hatlarından (5 geri dönüş hattı) su örnekleri alınmıştır. Su içinde bulunan iyonların analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde bulunan IC (Dionex GP50) ve ICP-OES (ICP-AES Varian Liberty

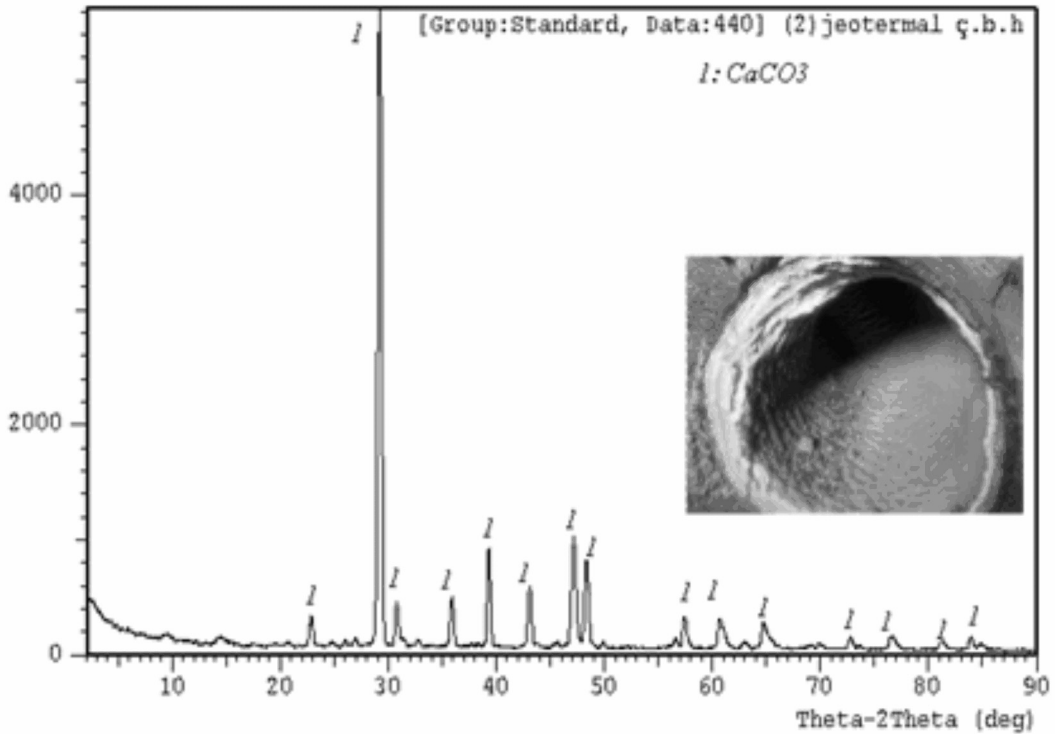
Series2 EL97093438) spektrometrelerinde yapılmıştır. Analizler öncesi numuneler mavi band süzgeç kağıdında süzülmüştür. ICP-OES analizleri numune süzöldükten sonra 500 ml suya 2,5 ml olacak şekilde saf nitrik asit ilave edilen sularda yapılmıştır. Su örneklerinin pH, gerilim değerleri WTW pH 330i/SET pH metre ile iletkenlik, toplam çözünmeyen katı madde (TDS) değerleri WTW cond 330i/SET kondüktometre ile ölçülmüştür. Toplam sertlik deneyleri TS 266'ya göre yapılmıştır.

DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Jeotermal uygulamalarda kabuklaşma ve korozyon sorunlarının önlenmesi, sistemin sürekliliği için çok önemlidir. Kabuklaşmanın önlenmesi için uygulanacak yöntemler, jeotermal bölgenin kendine özgü özelliklerine bağlı olarak belirlenmelidir. Jeotermal akışkanın kimyasal içeriğinin bilinmesi, bu ortamlarda kullanılacak malzemelerin nasıl davranış göstereceklerinin belirlenmesi bakımından önemlidir. Bu nedenle, jeotermal kaynakların işletilmeye başlatılmadan önce kimyasal

analizlerinin yapılması kullanılacak malzemelerin seçimi ve uygulamanın uzun ömürlü olması bakımından büyük önem taşır (www.ansiklopedim.com). Herhangi bir özel su grubuna girmeyen termomineral sular, mikst sular diye sınıflandırılırlar ve bu sular da en sık klorür (Cl^-), sülfat (SO_4^{2-}) ve bikarbonat (HCO_3^-) anyonları, sodyum (Na^+), kalsiyum (Ca^{+2}) ve magnezyum (Mg^{+2}) kationları bulunur (Mergen vd., 2006)

Jeotermal su çıkış noktasında borunun iç kısmında oluşan kabuk örneğininin XRD analizi (Şekil 4) incelendiğinde jeotermal suyun çıkış noktasındaki borunun içinin tamamen CaCO_3 kabuğundan oluştuğu görülmektedir. Jeotermal su ICP-OES analizleri incelendiğinde (Çizelge 4) Ca içeriği 96,348 ppm olduğu görülmekte bu da bu oluşumun normal olduğunu göstermektedir.

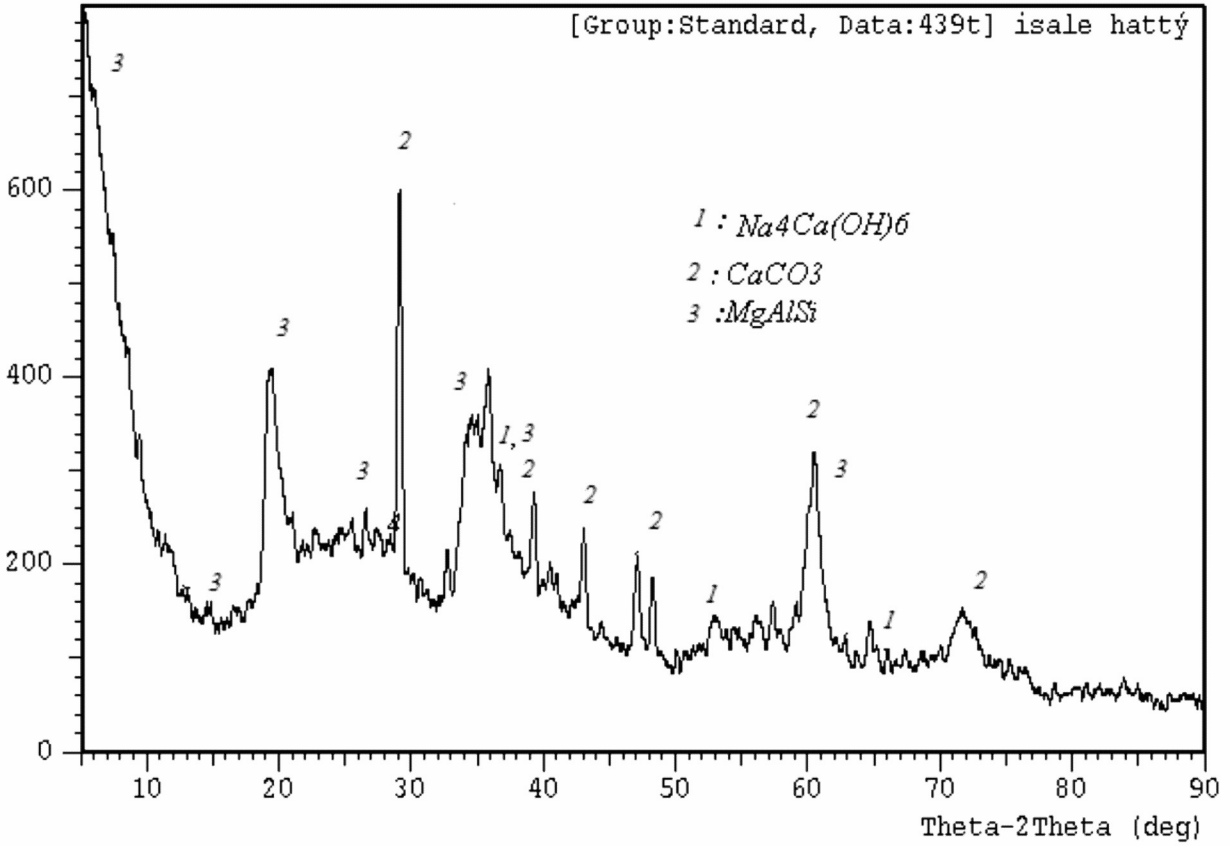


Şekil 4. Jeotermal su çıkış noktasında borunun iç kısmında oluşan kabuk örneğininin XRD analizi

Fig 4. XRD analysis geothermal water exit point example of deposit pipe inside

Şekil 5; Şehir içi dolaşan yumuşatılmış kuyu suyunun geçtiği korozyona uğramış borunun iç kısmındaki kabuk örneğinin XRD analizini göstermektedir. Yumuşatılmış kuyu suyu örneğinin ICP-OES analizleri (Çizelge 4) incelendiğinde Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ içeriği oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Bu nedenle XRD analizinde $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{OH})_6$, CaCO_3 ve MgAlSi piklerinden oluşan bir kabuk görülmektedir. $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{OH})_6$ ve MgAlSi yumuşatılmış kuyu suyunun oluşturduğu kabuk bileşenleri, CaCO_3 ise sistemin jeotermal su ile

beslenmesinden kaynaklanan kabuk bileşendir. Bütün su örnekleri yüksek oranda Ca^{2+} iyonu içermekte bu da CaCO_3 oluşumunu desteklemektedir. ICP-OES sonuçları incelendiğinde (Çizelge 4) AF 21 inhibitörsüz gidiş jeotermal suyunun Ca^{2+} iyon derişimi 96,348 ppm iken jeotermal geri dönüş suyunun 153,30 ppm olduğu görülmektedir. Kalsiyum miktarının artması jeotermal suyun geçtiği boru hattında CaCO_3 kabuklaşması olduğunu göstermektedir.



Şekil 5. Şehir içi kuyu suyu boru hattı içindeki kabuğun XRD analizi
 Fig. 5. XRD analysis city well water example of deposit pipe inside

Yeraltı sularında bölgenin jeolojik özelliklerine bağlı olarak çeşitli derişimlerde bulunan eser elementlerden biri de florürdür. Florürün yeraltı sularındaki derişimleri bölgenin jeolojik özelliklerinden, iklim şartlarından, yeraltı sularındaki diğer iyonların varlığı vb. fiziksel faktörlerden etkilenmektedir (<http://envișnu.net/newslet/v7n3/surface.html>). Su örneklerinin IC analiz sonuçları incelendiğinde (Çizelge 3) F⁻ iyonu derişiminin inhibitörsüz jeotermal suda ve inhibitörlü jeotermal geri dönüş suyunda fazla olduğu görülmektedir. Kuyu suyunda F⁻ iyonu derişimi az olmasına rağmen yumuşatılmış kuyu suyu geri dönüş hatlarından alınan su örneklerinde F⁻ iyonu derişimi jeotermal sudaki F⁻ iyonu derişimine yakın olduğu görülmektedir. Bunun nedeni boru hattının su kaçakları durumunda jeotermal su ile beslenmesindedir. (Hepsağ vd.,2005).

Cl⁻ iyonu derişimi incelendiğinde (Çizelge 3); Cl⁻ iyonunun yumuşatılmamış kuyu suyunda az olduğu görülmektedir. Kuyu suyu NaCl ile yumuşatıldığı (% 0,05 NaCl) için Cl⁻ derişimi yumuşatılmamış kuyu suyuna göre oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Sabit korozyon oranı, akışkanda klorür iyonunun bulunmasıyla artar. Düşük sıcaklıklarda ve 100 ppm'lik derişimlerde korozyon oranının, klorür derişiminin kare köküyle doğru orantılı olarak arttığı belirlenmiştir. Klorür iyonu, korozyona dayanıklı alaşımların dayanımlarının azalmasına ve östenit paslanmaz çeliğinde gerilme çatlmasına neden olur. Sıcaklığın 50 °C' nin üzerinde olduğu durumlarda 5-10 ppm'lik klorür iyonu derişimi, paslanmaz çeliklerde (AISI 316) gerilme çatlama başlatmak için yeterlidir. Cl⁻ derişimleri (yumuşatılmamış kuyu suyu hariç) 17 ppm'in üstünde olmaktadır. Bu da sistemde kullanılan St37 çeliğinde çukur korozyona neden olmaktadır. Klorür iyonları çok hareketli olduğundan ve çukur ve çatlaklarda doygunluğa erişebildiğinden, akışkandaki ortalama klorür iyonu derişimi yanıltıcı olabilir (Mutlu, 1997).

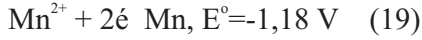
Sülfat iyonları genellikle jeotermal akışkanlarda bulunur fakat klorür gibi bölgeselleşmiş şiddetli etkilerde bulunmazlar. Sularda tespit edilen düşük sülfat derişimleri büyük olasılıkla bakteriyel sülfat indirgenmesi nedeniyledir. Bu yüzden, sülfat indirgenmesi doğal, sularda beklenmedik şekilde düşük SO₄²⁻ derişimlerine sebep olabilmektedir. SO₄²⁻ iyonu yumuşatılmamış kuyu suyunda diğerlerine göre yaklaşık 3 ppm kadar daha azdır. Sülfat iyonunun korozyon olayında inhibitör etkisi olmakla birlikte Cl⁻ iyonu çukur korozyonunda daha baskın olmaktadır. SRB ortamında sülfat indirgenmesi aşağıdaki basit eşitliklerle gösterilebilir (Higgins vd,2003);



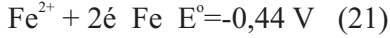
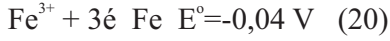
Burada Me²⁺ metalik katyonu göstermektedir. Sülfatın indirgenmesi sonucu H₂S oluşmakta bu da demir ile birleşerek pirit (FeS) oluşturmaktadır.

Sıcaklıkları ortalama 98 °C olarak kabul edilebilen Ömer-Gecek jeotermal sahası Na ve HCO₃'ça zengin bir karakter sergiler. Termal sulara göre daha asidik. olan bu sular, yüksek HCO₃ derişimlerinden kaynaklanan anyon fazlalığını dengelemek üzere çevre kayaçları çözerek Na⁺ ve K⁺ gibi katyonları bünyelerine alırlar. Mg²⁺ iyonları ise büyük ihtimalle jeotermal akışkanın geçtiği yerlerdeki kayaçları çözmesi sonucu akışkanda bulunmaktadır. Mg(HCO₃)₂ akışkan içinde geçici sertliğe neden olmakta, MgSO₄, MgCl₂ ise akışkan içinde kalıcı sertliğe neden olmaktadır.

Çizelge 4'deki Mn derişimleri incelendiğinde AF21 gidiş inhibitörsüzde Mn hiç yokken ve yumuşatılmamış kuyu suyunda 1,6479 ppm'dir. AF21 inhibitörlü geri dönüş suyu ve 5 bölgenin geri dönüş suları incelendiğinde en düşük mangan derişimi 14,8120 en yüksek 24,232 ppm olduğu görülmektedir. Buda St37 çeliğinin yapısında bulunan manganın (%0,45 Mn) çözünerek akışkana geçtiğini göstermektedir. Mn'nin elektrokimyasal indirgenme potansiyeli negatif olduğundan



kolaylıkla yükseltgenen Mn²⁺ iyonları halinde akışkana geçmektedir. Aynı durum demir içinde söz konusu



Bu da St 37 çelik boru üzerinde galvanik çiftler oluştuğunu göstermektedir. Çelik bölgesel ya da çukur korozyona uğramaktadır. AF 21 inhibitörsüz gidiş jeotermal suyunda demir 37,565 ppm iken jeotermal geri dönüş suyunda 234,45 ppm olduğu görülmektedir. Demirin derişimi yaklaşık 6 kat artmıştır.

Buda borunun korozyona uğradığını, demirin Fe²⁺ veya Fe³⁺ iyonları şeklinde çözüldüğünü göstermektedir. Karbon ve düşük alaşımli çeliklerin korozyonu, genellikle pH (hidrojen iyonu) ile kontrol edilir. Çeliğin korozyon oranı pH arttıkça azalır. Düşük pH'lı çözeltiler; aşınma, gerilme çatlama gibi korozyon türlerine neden olabilir. Teorik hesaplamalar, 80 °C'ye kadar CO₂ ve NaCl'li ortamda uniform korozyon oranının yüksek olduğunu gösterir. 80 °C'nin üstünde kararlı demir katmanları oluşur ve bu tabaka korozyon oranını tahmin edilen değerlere göre daha da yavaşlatır. Ağır ve geçiş metal iyonları yükseltgenmiş şekillerinde bulunursa korozif etkili olabilirler fakat, genellikle jeotermal akışkanlarda en düşük yükseltgenmiş durumlarında bulunurlar.

Çizelge 3. Su Örneklerinin İyon Kromatografisi (IC) Analiz Sonuçları
Table 3. The results of Ion Chromatograph (IC) of water samples

Numune Adı	F ⁻ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	NO ₂ ⁻ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	SO ₄ ²⁻ (ppm)
1.bölge dönüş	0.0217	19.788	-	-	4.9606
2.bölge dönüş	0.0263	20.040	-	-	5.0473
3.bölge dönüş	0.0294	17.727	-	-	4.5675
4.bölge dönüş	0.0195	19.086	-	-	4.8621
5.bölge dönüş	0.0285	19.791	-	-	5.0148
AF-21 gidiş inhibitörsüz	0.0332	19.526	-	0.3999	4.9169
AF-21 dönüş inhibitörlü	0.0266	19.510	-	-	4.9623
Yumuşatılmış kuyu suyu	-	1.7726	-	1.1325	1.6750
Yumuşatılmış kuyu suyu	0.0131	19.841	0.3191	0.2862	5.0182

Çizelge 4. Su Örneklerinin ICP-OES Analiz Sonuçları
Table 4. The results of ICP-OES of water samples

Numune Adı	Ca ²⁺ (ppm)	K ⁺ (ppm)	Li ⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ (ppm)	Mn ²⁺ (ppm)
1.bölge dönüş	150.50	136.10	14.764	10.498	1121.1	116.05	22.893
2.bölge dönüş	154.65	137.59	14.846	13.553	1124.6	381.44	22.447
3.bölge dönüş	152.90	134.03	14.778	13.288	1141.8	148.82	17.484
4.bölge dönüş	153.32	135.55	14.788	12.734	1159.0	252.90	14.821
5.bölge dönüş	153.07	134.90	14.769	12.286	1122.9	138.12	17.406
AF-21 gidiş inhibitörsüz	96.348	153.75	14.766	13.770	1142.4	37.565	-
AF-21 dönüş inhibitörlü	153.30	138.38	14.838	13.436	1150.6	234.45	24.232
yumuşatılmamış kuyu suyu	164.21	15.846	12.892	52.604	95.051	-	1.6479
yumuşatılmış kuyu suyu	158.96	136.06	14.814	14.130	1122.0	93.918	11.921

Alınan su örneklerinin pH, gerilim, iletkenlik, TDS ve toplam sertlik değerleri incelendiğinde toplam sertlik olarak inhibitörsüz jeotermal su(AF 21) sertliği 57,96 FSD iken inhibitörlü dönüş suyunda toplam sertlik 91,44 FSD olarak bulunmuştur. Toplam sertliğin artması jeotermal su içinde kalıcı sertlik veren iyonlardan Cl⁻ ve SO₄⁻ miktarının arttığını göstermektedir. Bu sonucun IC analizleri ile de uyumlu olduğu görülmektedir. Kuyu suyu geri dönüş hatlarında alınan su örneklerinde pH, iletkenlik ve TDS'nin arttığı görülmektedir. Bunun nedeni jeotermal havuzdan alınan suyun arada bir kaçakları tamamlamak için şehir içi kuyu suyuna katılması ve bu işlemler sırasında sisteme hava girişi gibi nedenlerden dolayı şehir içi dolaşan suyun içindeki O₂ ve CO₂ miktarı artması ve bunun sonucu olarak pH'nın artmasıdır. pH artması kabuklaşmayı artırır. TDS değerinin artması boru içinde bazı elementlerin(Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) çözüldüğünü göstermekte veya daha önce geçen suyun bıraktığı maddeleri sürükleyip almakta buda korozyon ve kabuklaşma olduğunu göstermektedir. Artan TDS'ye bağlı olarak

iletkenliğin artması korozyon ve kabuklaşmanın artmasına neden olmaktadır. Ayrıca kuyu suyunun NaCl ile yumuşatılması da bunu desteklemektedir. Gerilim değerleri daha negatif değerler kaymıştır. Bu oksijenin katodik depolarizatör etkisi nedeniyle. Jeotermal akışkanlardaki en önemli kirlenici, çözülmüş durumda bulunan oksijen'dir. Havalandırılmış jeotermal akışkan, karbon çeliğindeki sabit korozyon hızını on kat artırır. Oksijen, klorür iyonuyla birlikte belirli sıcaklıklarda gerilme çatlamasına neden olabilir. Sıcaklığın yükselebileceği geri dönüş hatlarında oksijen kirliliğinin önlenmesi çok önemlidir

Jeotermal akışkanlarda, metal yüzeylerde korozyona neden olan başlıca kimyasal maddeler; oksijen, hidrojen iyonu (pH), klorür iyonu, hidrojen sülfat, karbondioksit, amonyak ve sülfat iyonudur. Bazı jeotermal akışkanlarda daha az rastlanan veya daha az etkili olan florür iyonu, ağır metaller ve boron gibi diğer bazı bileşenler de korozif etkiler yaratabilir. Bu maddelerin korozif etkilerinin miktarını tahmin edebilmek aşağıdaki nedenlerden dolayı güçtür:

Karbondioksit (CO_2), çözülmüş durumda bir çok jeotermal akışkanda doğal olarak bulunur ve karbon çeliği ve düşük alaşımlı çelikler üzerinde korozif etkilidir. CO_2 , jeotermal akışkanlarda pH'ı kontrol etmek için en önemli maddedir. Bir çok durumda, yoğunlaşmış buharda çözülmüş olarak bulunan CO_2 'den kaynaklanan

düşük pH, jeotermal buhar hatlarındaki pH'ı kontrol eden en önemli etmendir. CO_2 kısmi basıncının artması, çözeltinin pH'ını düşürür . (www.ansiklopedim.com).

Çizelge 5. Su örneklerinin pH, gerilim, TDS, iletkenlik değerleri (23 °C)
Table 5. The values of pH, voltage, TDS, conductivity of water samples (23 °C)

Numune	Toplam sertlik FSD	pH	Gerilim (mV)	TDS (ppm) 0,45	İletkenlik ($\mu\text{S}/\text{cm}$, $k=0,104$ l/cm)
AF21 gidiş inhibitörsüz	57.96	7.477	-41.8	748	1572
AF21 dönüş inhibitörlü	91.44	7.990	-71.9	773	1625
Yumuşatılmamış kuyu suyu	112.68	7.018	-14.8	172	362
Yumuşatılmış kuyu suyu	95.4	7.964	-70.4	764	1610
1.bölge dönüş suyu	68.76	8.072	-76.7	751	1585
2.bölge dönüş suyu	80.64	7.974	-70.9	771	1626
3.bölge dönüş suyu	109.44	7.991	-72.0	750	1578
4.bölge dönüş suyu	94.32	8.218	-85.3	738	1558
5.bölge dönüş suyu	92.52	8.055	-75.7	753	1587

SONUÇLAR

Deneyisel sonuçlardan elde edilen verilere göre Afyon Jeotermal Tesisleri (AFJET) ısıtma sisteminde korozyon ve kabuklaşma olmaktadır. Kuyu suyu yumuşatma işleminde NaCl yerine kireç-soda yönteminde kullanılan Na_2CO_3 ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile yumuşatma işlemi yapılmalıdır. Çünkü Cl çukur korozyonunda çok etkili bir iyondur. Aktif üretim yapan jeotermal su kuyularının ve yumuşatılmış kuyu suyu geri dönüş hatlarının periyodik olarak jeokimyasal ve inhibitör testleri yapılarak en uygun inhibitörün seçimi yapılmalıdır. Maddi olanaklar çerçevesinde elyafla desteklenmiş fiberglas plastik (FRP)

boruların kullanımı hem maliyet hem de işletme kolaylığı ve korozyona dayanıklılık açısından tercih edilmelidir. Bunlara ek olarak boru hattı korozyona karşı katodik koruma uygulaması ile korunmalıdır.

TEŞEKKÜR

Yazar bu çalışmada AFJET Tesislerindeki çalışmalar sırasında bilgi ve deneyimlerini aktaran ve destekleyen AFJET yetkililerine, IC ve ICP-OES su analizlerini yapan İzmir Yüksek Teknolojisi Enstitüsü yetkililerine katkılarından dolayı teşekkür eder.

KAYNAKLAR

- Anonymous, 2006 . <http://www.magnetix-tr.com/jeotermal.html>
- Banaś, J., Lelek-Borkowska, U., Mazurkiewicz, B. ve Solariski, W., 2007, "Effect of CO₂ and H₂S on the composition and stability of passive film on iron alloys in geothermal water", *Electrochimica Acta*, 52(18), 5704-5714
- Çataltaş, İ., 1985, *Kimyasal Proses Endüstrileri 1*, İnkılap Kitabevi, İstanbul, 500 sayfa
- Çakır, A. ,2005, Jeotermal Su Kullanımında Kabuklaşma Ve Korozyon Problemleri, , Jeotermal Enerji Semineri, TESKON, 303-316
- Gallup, D.L., 1993, "The use of reducing agents for control of ferric silicate scale deposition", *Geothermics*, 22 (1), 39-48
- Gallup, D.L., 1998, "Inhibition of silica precipitation"
Applied Thermal Engineering 18(6), 19
- Gallup, D. L. ve Barcelon, E., 2005, "Investigations of organic inhibitors for silica scale control from geothermal brines-II", *Geothermics* 34 (6), 756-771
- Batis, G., Kouloumbi, N. ve Kotsakou, K., 1997, "Corrosion and protection of carbon steel in low enthalpy geothermal fluids. The case of SOUSAKI IN Greece", *Geothermics*, 26(1), 65-82
- Gendenjamts, OE., 2005 The United Nations University, Geothermal Training Programme, 'Interpretation Of Chemical Composition Of Geothermal Fluids From Árskógsströnd, Dalvík, And Hrísey, Niceland And In The Khangai Area, Mongolia', Reports Number 10, Reykjavik, Iceland
- Higgins, J. P. Ve Hard, B. C., 2003, "Bioremediation of Rock Drainage Using Sulphate-Reducing Bacteria", SUDBURY 2003, www.jacqueswhitford.com
- Kubiak, J. A. ve Urquiza-beltrán, G., 2002, "Simulation of the effect of scale deposition on a geothermal turbine", *Geothermics*, 31(5), 2002, 545-562
- Mergen, H., Mergen, B.E., Erdoğan, A.B., 2006, "Jeotermal Enerji ve Balneoterapi Uygulamaları", *FTR Bil Der J PMR Sci*, 9(3), 108-113
- Mertoğlu, O., 2000, Türkiye'de Jeotermal Enerji Uygulamaları Ve Gelişimi, İller Bankası Genel Müdürlüğü, Yerel Yönetimlerde Jeotermal Enerji Ve Jeoteknik Uygulamalar Sempozyumu, Editör:Ö. Ersin Gırbalar ,Aydoğdu Ofset , Ankara, 1-9
- Mornet ve Neville (2002) Morizot, A. P. ve Neville, A., 2002, "Insights into Electrodeposition of an Inhibitor Film and Its Inhibitive Effects on Calcium Carbonate Deposition", *Journal of Colloid and Interface Science*, 245, 40-49
- Mutlu, H., 1997, "Gazlıgöl (Afyon) Termal ve Maden Sularının Jeokimyasal Özellikleri ve Jeotermometre Uygulamaları", *Jeoloji Müh. Dergisi*, 50
- Özbek, T., 2000, Jeotermal Akışkanın Entegre Olarak Sağlık ve Termal Turizmde Değerlendirilmesi, İller Bankası Genel Müdürlüğü, Yerel Yönetimlerde Jeotermal Enerji Ve Jeoteknik Uygulamalar Sempozyumu, Editör:Ö. Ersin Gırbalar ,Aydoğdu Ofset, Ankara, 241-263
- Patzay, G., Stahl, G., Karman, F.H. And Kalman, E., 1998, Modeling of scale formation and corrosion from geothermal water, *Electrochim. Acta*, 43, p.137-147
- Al-Rawajfeh, A. E., Gladeb, H., Ulrich, J., 2005, Scaling in multiple-effect distillers: the role of CO₂ release, *Desalination*, 182, 209-219
- Richter, S., Hilbert, L.R., ve Thorarinsdottir, R.I., 2006, "On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. I. General corrosion rates", *Corrosion Science*, 48(7), 1770-1778
- Sampedro, J. A., Rosas, N. ve Díaz, R., Domínguez, B., 1998, "Developments in geothermal energy in Mexico—part nineteen. Corrosion in Mexican geothermal wells", *Heat Recovery Systems and CHP*, 8 (4), 355-362
- Soylezmezoglu, S. ve Harper, R. , 1982, "Oxygen ingress into geothermal steam and its

effect on corrosion of low carbon steel at Broadlands, New Zealand”, Geothermics, 11(1), 31-42

Şahmurova, A., Hepsağ, E. Ve Özkan, A., 2005, “Azerbaycan'ın Yeraltısularında Eser Element Konsantrasyonları ve Florür Seviyesinin Değerlendirilmesi”, Trakya Univ J Sci, 6(2), 57-63

Üneri, S., 1998, Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği Yayınları, Ankara, 413 s

Xyla, A. G., Mikroyannidis, J. ve Koutsoukos, P. G., 1992, The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds, Journal of Colloid and Interface Science, 153 (2), 537-551 TS 266

(www.ansiklopedim.com)

(<http://envisjnu.net/newslet/v7n3/surface.html>).

(<http://www.kazancionline.com/>

<http://www.mayerkimya.com/endustriyel.htm>

<http://www.cevrettek.com/>

<http://www.coskunaritma.com/anatur.asp>

<http://www.detayaritma.com/>)