

**STUDII PRIVIND ACȚIUNEA COROZIVĂ
A APELOR GEOTERMALE DIN JUDEȚUL
BIHOR LA EXPLOATARE, TRANSPORT
ȘI UTILIZARE**

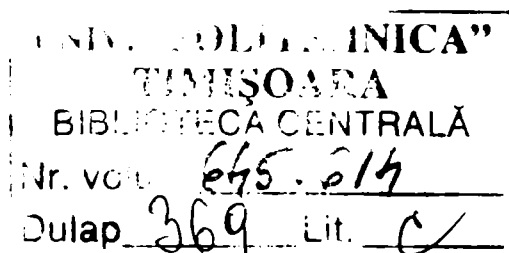
TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof.univ.dr.ing. Aurel IOVI

Doctorand:

Ing. Tamara ROMOCEA



TIMIȘOARA

2005

CUPRINS

INTRODUCERE	4
PARTEA I Studii asupra apelor geotermale prezente pe teritoriul județului Bihor. Considerații teoretice privind estimarea caracterului apei și determinarea comportării la coroziune a metalelor	
CAPITOLUL 1 Cadrul geologic, hidrogeologic și geotermia regiunii studiate	8
1.1 Caracteristicile geologice ale regiunii studiate	8
1.2 Considerații hidrogeologice și geotermice.....	10
1.2.1 Sistemele regionale	10
1.2.2 Sistemele locale	11
CAPITOLUL 2 Perimetrele geotermale de pe suprafața județului Bihor și strategiile de dezvoltare a acestora. Aspecte privind impactul utilizării apelor termale asupra mediului	13
2.1 Perimetrele geotermale de pe suprafața județului Bihor și strategiile de dezvoltare a acestora	13
2.1.1 Perimetrul geotermal Oradea	13
2.1.2 Perimetrul geotermal Borș – Sîntion	18
2.1.3 Perimetrul geotermal Băile Felix – Băile 1 Mai.....	19
2.1.4 Perimetrul geotermal Săcuieni	20
2.1.5 Perimetrul geotermal Marghita	21
2.1.6 Perimetrul geotermal Salonta – Ciumeghiu	22
2.1.7 Perimetrul geotermal Beiuș	23
2.2 Aspecte privind impactul utilizării apelor geotermale asupra mediului.....	25
CAPITOLUL 3 Studii privind apariția coroziunii și depunerilor în sistemele geotermale de joasă entalpie. Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apelor termale	27
3.1 Studii privind apariția coroziunii și depunerilor în sistemele geotermale de joasă entalpie	27
3.2 Posibilități de estimare a caracterului încrustant sau agresiv al apelor termale	30

CAPITOLUL 4 Studii privind comportarea la coroziune a metalelor și aliajelor în apele geotermale	37
4.1 Clasificarea tipurilor de coroziune frecvente în mediile geotermale	37
4.1.1 Coroziunea uniformă	38
4.1.2 Coroziunea în puncte	39
4.1.3 Coroziunea prin fisurare	39
4.1.4 Fisurarea corozivă la stress (sub tensiune)	39
4.1.5 Eroziune-coroziune	40
4.1.6 Coroziunea galvanică	40
4.1.7 Coroziunea selectivă de element (dezalierea)	40
4.2 Modurile de manifestare și transformările provocate de coroziune. Mijloace și criterii de apreciere a coroziunii	40
4.2.1 Modurile de manifestare și transformările provocate de coroziune.....	40
4.2.2 Mijloace și criterii de apreciere a coroziunii	42
4.3 Teste de coroziune	48
4.3.1 Metode de testare în laborator	49
4.3.2 Metode de detectare și măsurare a coroziunii în instalații aflate în funcțiune	54
4.4 Analiza produșilor de coroziune	55
PARTEA II Cercetări experimentale privind determinarea caracterului apelor debitate prin sondele luate în studiu, vitezelor și mecanismului de coroziune	
CAPITOLUL 5 Determinarea caracteristicile fizico-chimice ale apelor termale debitate de sondele aflate pe teritoriul județului Bihor	58
5.1 Metodele de conservare și analiză a probelor de apă termală.....	58
5.2 Caracteristicile fizico-chimice ale apelor cantonate în colectorul Triasic	60
5.3 Caracteristicile fizico-chimice ale apelor cantonate în colectorul Cretacic	65
5.4 Caracteristicile fizico-chimice ale apelor termale cantonate în colectorul Pannonian	67

CAPITOLUL 6 Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apelor, determinarea vitezei de coroziune și identificarea mecanismului acesteia, pentru sondele luate în studiu	69
6.1 Obiectivele propuse și metodele alese pentru experiment	69
6.2 Descrierea modului de desfășurare a experimentelor	71
6.3 Experimentele efectuate la SONDA 4797 Oradea	76
6.3.1 Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apei debitate de sonda 4797	77
6.3.2 Rezultatele experimentale ale măsurătorilor vitezei de coroziune în cazul sondei 4797	79
6.3.3 Rezultatele analizei produșilor chimici depuși pe epruvetele scoase din mediul geotermal și estimarea mecanismului de coroziune.....	87
6.4 Experimentele efectuate la SONDA 3001 Beiuș	94
6.4.1 Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apei debitate de sonda 3001	95
6.4.2 Rezultatele experimentale ale măsurătorilor vitezei de coroziune în cazul sondei 3001 Beiuș	96
6.4.3 Rezultatele analizei produșilor chimici depuși pe epruvetele scoase din mediul geotermal și estimarea mecanismului de coroziune	103
6.5 Experimentele efectuate la SONDA 4691 Săcuieni	108
6.5.1 Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apei debitate de sonda 4691	108
6.5.2 Rezultatele analizei produșilor chimici depuși pe epruvetele scoase din mediul geotermal	116
6.6 Studiu comparativ privind rezultatele experimentelor pentru cele trei sonde și cele patru tipuri de oțeluri analizate	122
CONCLUZII	128
BIBLIOGRAFIE	131

INTRODUCERE

Criza petrolului din ani '70 a declanșat o creștere a interesului statelor lumii pentru alte forme de energie. În acest context un interes major l-au prezentat apele geotermale, ca forma cea mai accesibilă de utilizare a energiei interne a Pământului. Ca atare, energia geotermală a ocupat un loc important în noile strategii de dezvoltare, ca o formă indigenă de energie și care are în plus avantajul de a fi mult mai puțin poluantă decât formele convenționale. Zăcămintele de ape termale sunt, în general, sisteme cu reîncărcare continuă, naturală sau artificială prin reinjecție. Energia geotermală este deci, în mare parte o sursă regenerabilă [1].

Astăzi ea este utilizată în mai mult de 60 de țări de pe glob, în scopul producerii de energie electrică sau în scopul unor aplicații directe ale energiei. Puterea instalată în cazul producerii energiei electrice se ridică astăzi la 7974 MW, iar cea instalată pentru aplicații directe la 15145 MW [2].

În funcție de temperatura lor, apele geotermale pot fi clasificate astfel [3]:

- resurse cu temperaturi mai mari de 225⁰C, în care predomină lichidele sau vaporii;
- resurse cu temperaturi cuprinse între 125⁰C și 225⁰C, în care predomină faza lichidă;
- resurse cu temperaturi mai mici de 125⁰C;
- resurse din roci uscate fierbinți, aflate la adâncimi convenabile, care conțin foarte puțină apă sau deloc. Apa este introdusă aici prin injecție și extrasă apoi prin intermediul sondelor de producție.

Primele trei categorii de zăcămintele conțin fluid geotermal ce poate fi extras prin sonde sau ajunge artezian la suprafața solului, datorită fisurilor sau fracturilor existente.

Astăzi utilizarea apelor geotermale cuprinde două aspecte:

- utilizarea energiei termice a apelor în vederea: încălzirii serelor, locuințelor, instituțiilor, preparării apei calde menajere și obținerii de energie electrică;
- utilizarea apelor ca atare în balneologie, în scop de agrement și în cadrul unor procese tehnologice.

Apele termale ce au temperaturi sub 40⁰C se folosesc în scopuri balneare și de agrement, iar cele cu temperaturi mai mari de 40⁰C pot fi utilizate ca surse de energie. Apele având temperaturi cuprinse între 40⁰C – 70⁰C sunt folosite pentru încălzirea serelor, solarelor,

adăposturilor pentru animale sau pentru încălzirea locuințelor și așezămintelor social-culturale. Apele cu temperaturi cuprinse între 70°C – 100°C se folosesc în rețeaua de termoficare dar și pentru obținerea energiei electrice în sisteme speciale. Apele cu temperaturi mai mari de 100°C sunt surse termice utilizate în obținerea de energie electrică [4,5].

O imagine sintetică a domeniilor de utilizare ale apelor geotermale, în funcție de temperatura lor este prezentată în diagrama Lindal (*figura 1*) [6].

Consiliul Mondial al Energiei a elaborat o prognoză în ceea ce privește consumul mondial de energie și distribuția acestuia, pe diferite surse, pentru anul 2020. S-au luat în considerare trei posibile căi de evoluție:

- o posibilitate, considerată de referință, ce presupune o menținere constantă a ratei medii anuale de creștere a consumului energetic (Ref);
- o variantă pentru cazul dezvoltării economice avansate (D.E.A.); aceasta consideră că rata anuală de creștere a consumului mondial de energie va crește cu rata medie pe ultimii cinci ani;
- o variantă ce ia în considerare dezvoltarea ecologică (D.E.) și consideră că ponderea resurselor neconvenționale și re folosibile, precum apa geotermală va crește.

Concluziile acestui raport sunt prezentate în tabelul 1 [5].

Tabelul 1. Distribuția consumului mondial de energie prognozată pentru anul 2020

Sursa de energie	Ref (%)	D.E.A.(%)	D.E.(%)
Cărbune	26	24	19
Țiței	32	28	24
Gaze	20	21	21
Nuclear	5	6	6
Hidro	6	8	8
Noi și re folosibile	2	4	13
Tradiționale	9	9	9

Din punct de vedere al energiei conținute, apele termale din județul Bihor, despre a căror existență avem date scrise încă de la 1221 [7] fac parte din zăcămintele cu entalpie scăzută (temperatura la adâncimea de 1000 m nu depășește valoarea de 150°C). Potențialul energetic al acestor zăcămintele este ridicat ca urmare a cantităților mari de apă cantonate în rocile sedimentare poroase [8]. Aria întregului județ este caracterizată de un flux termic ridicat, cu o medie de $2,4 \mu\text{cal}/\text{cm}^2\text{s}$, față de valoarea fluxului geotermic pe glob care este de $1,5 \mu\text{cal}/\text{cm}^2\text{s}$

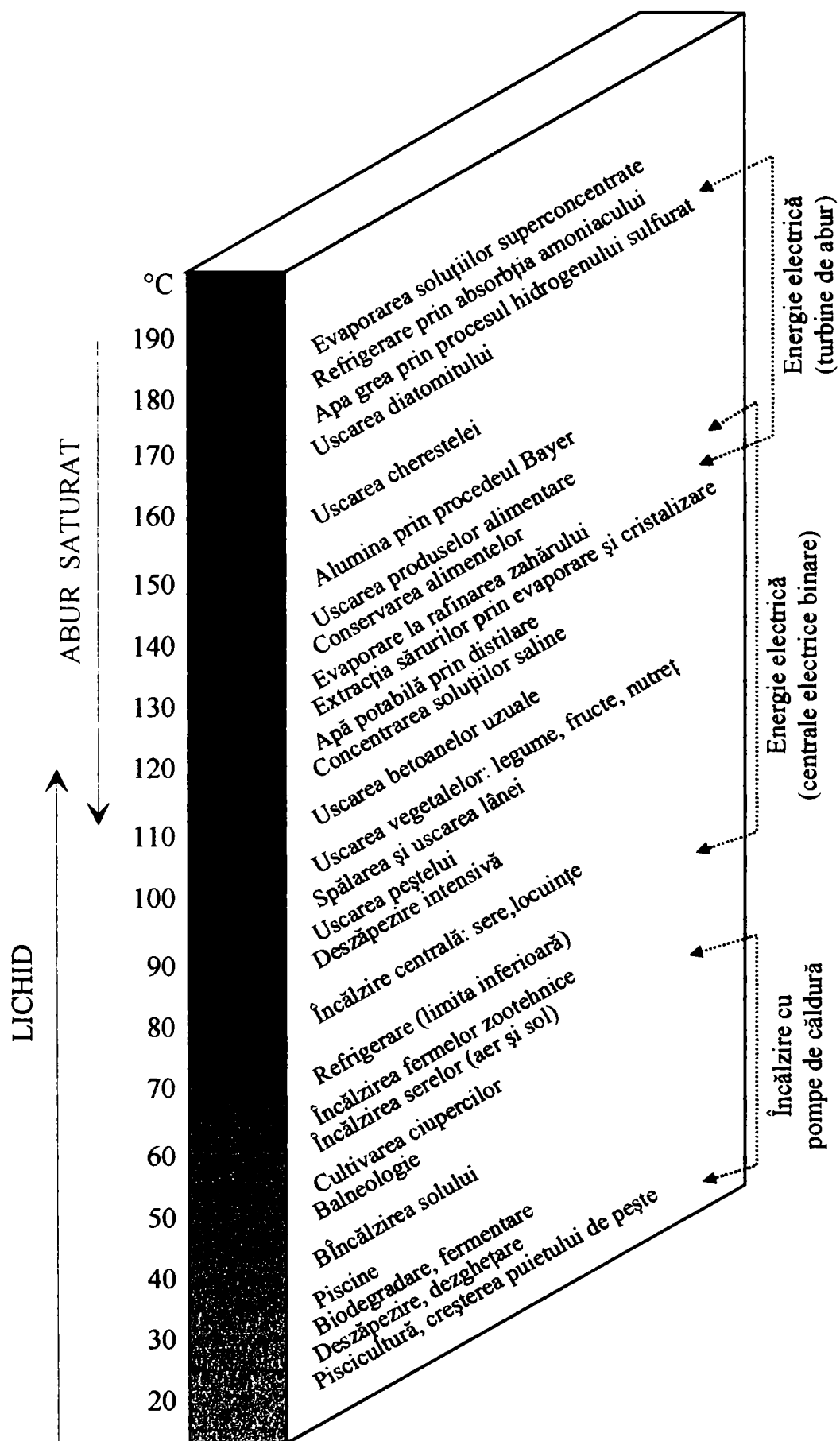


Figura 1. Diagrama Lindal

[8,16]. Rezervele de apă cu temperaturi mai mari de 40°C din zona de nord-vest a României sunt estimate la $365 \times 10^8 \text{ m}^3$, ceea ce constituie echivalentul energetic a 1 500 000 tone lignit/an.

Existența unor importante zăcăminte de apă termală în partea de nord-vest a României face posibilă utilizarea acestei forme de energie, pe plan local, în multiple scopuri, asigurând economisirea unor cantități importante de combustibili convenționali. Exploatarea corectă a resurselor geotermale se poate face numai după o prealabilă cunoaștere a zăcămintului sub aspect hidrodinamic, hidrochimic și desigur, sub aspectul cantității de energie înmagazinată. Compoziția chimică a apelor are o influență însemnată asupra posibilităților de utilizare. Fenomene frecvent întâlnite în exploatarea apelor geotermale sunt pe de o parte, depunerile de cruste în zona superioară a forajului, în conductele de transport și pe suprafețele ce realizează schimbul termic și, pe de altă parte, intensificarea proceselor de coroziune în anumite zone ale instalațiilor de transport și utilizare. Cele două fenomene apar ca urmare a deplasării echilibrului în sistemul $\text{CO}_3^{2-} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, la modificarea unor condiții (temperatură, presiunea gazelor dizolvate).

Având în vedere cele arătate, în lucrarea de față se prezintă studiile referitoare la unele probleme practice ce apar în utilizarea apelor geotermale: caracteristicile fizico-chimice majore, caracterul încrustant și agresiv al acestora, viteza de coroziune pentru diferite tipuri de oțeluri frecvent folosite la alcătuirea conductelor și schimbătoarelor de căldură, speciile chimice conținute de fluid ce participă la procesul de coroziune.

PARTEA I

STUDII ASUPRA APELOR GEOTERMALE PREZENTE PE TERITORIUL JUDEȚULUI BIHOR. CONSIDERAȚII TEORETICE PRIVIND ESTIMAREA CARACTERULUI APEI ȘI DETERMINAREA COMPORTĂRII LA COROZIUNE A METALELOR

CAPITOLUL 1

Cadrul geologic, hidrogeologic și geotermia regiunii studiate

1.1 Caracteristicile geologice ale regiunii studiate [9]

Întrucât apele geotermale sunt cantonate în anumite formațiuni geologice care influențează capacitatea depozitului respectiv și caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale, este necesară cunoașterea unor aspecte referitoare la cadrul geologic și structural al regiunii. Acesta corespunde zonei sectorului estic al depresiunii Pannonice (pentru teritoriul românesc), teritoriu mărginit la nord de Valea Ierului și la sud de Valea Crișului Negru.

Fundamentul cristalin este reprezentat, pentru zona centrală, de șisturi clorito-sericitoase cu porfiroblaste, gnaise micacee, micașturi și calcare cristaline iar la Oradea și Borș, cristalinul este predominant reprezentat prin gnaise și micașturi și roci granitice. Formațiunile triasice au o răspândire limitată la sectorul Mihai Bravu- Oradea - Toboliu, fiind întâlnite la adâncimi cuprinse între 2500-3000m. Deoarece în zona Oradea formațiunile triasice înmagazinează ape termale, ele au fost mai bine studiate prin foraje. Astfel, în forajul 4006 Oradea, baza Triasicului este reprezentată prin gresii cuarțitice, peste care se așează șisturi argilo-silitice. Peste rocile identificate la baza Triasicului s-au evidențiat dolomite cu grosimi de 300m. Ca imagine de ansamblu a triasicului, formațiunea acviferă cea mai importantă din mezozoic, putem spune că el se reduce în grosime, de la est spre vest. Odată cu reducerea faciesului calcaros dolomitic acesta este înlocuit spre vest printr-un facies exclusiv dolomitic.

Sedimentele calcaroase din Cretacicul inferior sunt bine dezvoltate numai pe o zonă restrânsă, care începe puțin la nord de Crișul Repede și se continuă spre sud până în dreptul localităților Păușa și Berechiu. În majoritatea forajelor, depozitele Cretacicului inferior sunt reprezentate de calcare recifale masive cenușii. În forajul 4012 Băile Felix aceste formațiuni au fost interceptate pe grosimi de peste 1500 m, într-o succesiune ce începe prin marnocalcare grezoase cenușii, calcare cenușii-albicioase, marnocalcare cenușii și calcare cenușii. Pentru zăcămintele de ape geotermale din Câmpia de vest acestea reprezintă formațiunile din care se exploatează apele termale din zona Băile Felix, Băile 1 Mai.

Cea mai bine reprezentată în Depresiunea Pannonică este formațiunea Pannonianului. În zona nordică, forajele din Carei au pus în evidență o succesiune de marne și argile. În zona Cadea, partea inferioară a Pannonianului este reprezentată printr-un complex grezo-argilos-marnos, iar în partea superioară prin argile marnoase și marne cenușii cu intercalații de gresii. Grosimea depozitelor Pannonianului inferior este de 700-1000 m.

Pannonianul superior este reprezentat de nisipuri cu grosimi de 1000-2000 m. Din punct de vedere hidrogeologic, depozitele nisipoase atribuite acestuia prezintă o importanță deosebită atât datorită extinderii și grosimii mari cât și gradului mare de permeabilitate. Aceste formațiuni constituie rezervorul principal de apă termală din nordul județului. Ultimele formațiuni, cele cuaternare sunt reprezentate de pietrișuri peste care se aștern nisipuri și argile. Sub aspect structural, cuvertura sedimentară a zonei prezintă o structură compartimentată de o multitudine de accidente disjunctive care întrerup continuitatea acviferelor geotermale. Mișcările compartimentelor s-au făcut de-a lungul unor sisteme de fracturi. Întreaga rețea de falii care a generat compartimentarea se poate împărți în două sisteme majore, un sistem orientat NNE-SSV, și un sistem orientat VNV-ESE. Cele mai importante fracțiuni majore sunt: falia Plopiș, falia Marghita și faliile ce mărginesc scufundarea Giriș-Oradea (*figura 1.1*).

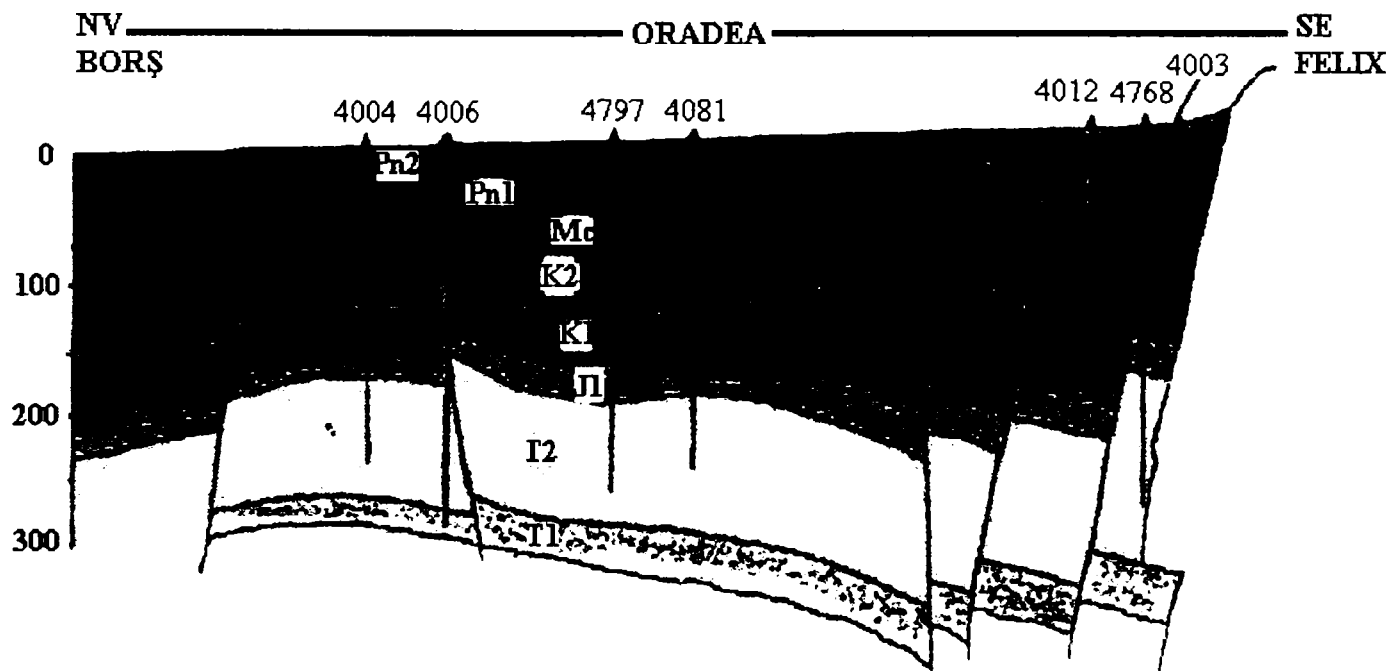


Figura 1.1 Profil geologic regional

Pn – Pannonian, Mc – Miocen, K – Cretacic, J – Jurassic, T – Triasic

1.2 Considerații hidrogeologice și geotermice [10-12]

După dezvoltarea pe care o prezintă (grosime, suprafață) și caracteristicile hidrogeologice, sistemele purtătoare de ape termale din Câmpia de Vest se pot împărți în două categorii: sisteme regionale și sisteme locale.

1.2.1 Sistemele regionale

a) Pannonianul superior

Este cel mai important complex regional din depresiunea Pannonică, judecând după debit și temperatura apelor. El este alcătuit dintr-un sistem acvifer multirezervor, constituit din straturi captive suprapuse. Dimensiunea acviferelor individuale este foarte diferită, funcție de condițiile structurale. Intervalul de adâncime al stratului acvifer variază între câteva sute de metri și peste 2500 m.

Orizonturile de nisipuri permeabile au grosime relativ mică, cuprinsă în general între 2 și 25 m, dar extensia pe laterală le face să fie extrem de eficiente. Volumele de apă termală sunt mari, iar temperatura variază între 25 și 80°C. Complexul acvifer se manifestă în multe sectoare artezian. Capacitatea de debitare a colectorului variază în limite largi, de la zeci la sute de litri pe minut. Cele mai eficiente rezervoare sunt din orizonturi cu grosimi mai mari de 10m. Performanțele rezervoarelor depind de cantitatea de energie înmagazinată în sistem, adică de temperatură, presiune și cantitatea de gaze dizolvate în apă (*figura 1.2*) [13].

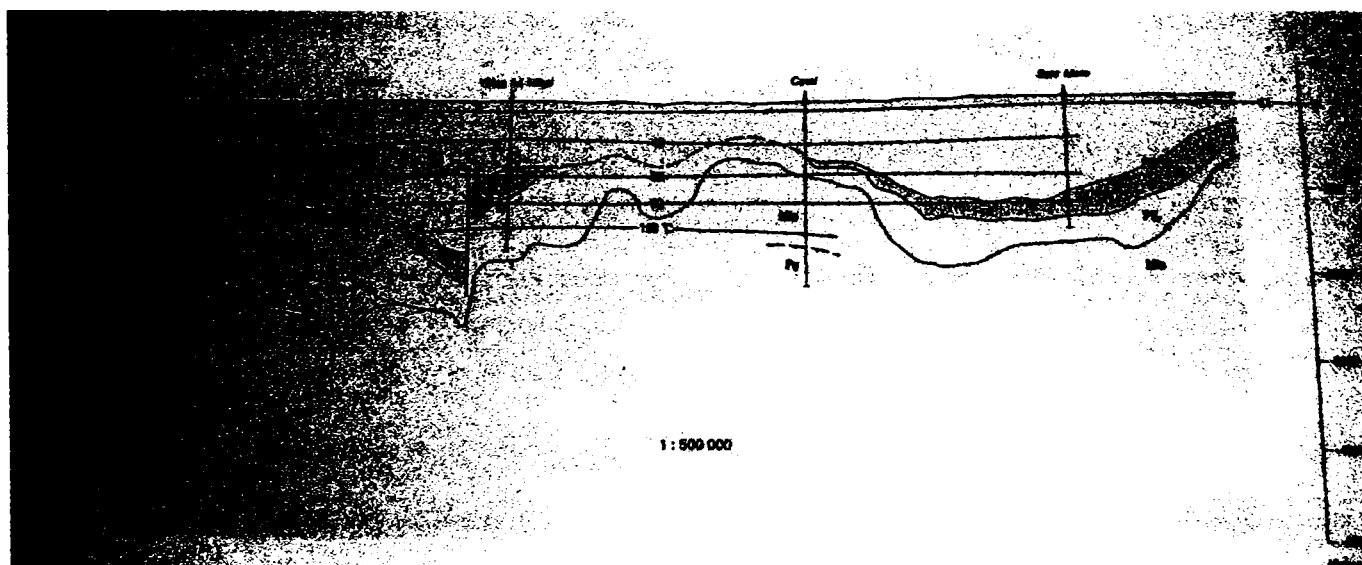


Figura 1.2 Secțiune prin Complexul Pannonian Superior (Pli_i – Pliocen superior, Pli_e – Pliocen inferior, Mio – Miocen, Pg – Paleogen, K – Cretacic)

b) Pannonianul inferior

Este format din marne și argile, roci cu permeabilitate redusă, ce nu permit acumularea de apă.

1.2.2 Sistemele locale

a) Gresiile miocene

Forajele executate pentru hidrocarburi au întâlnit sporadic, în Miocen, acumulări de apă, având temperaturi cuprinse între 28°C și 56°C, debite mici: 0,3-2 l/s și mineralizare mare, ceea ce face ca aceste sisteme locale să nu prezinte importanță pentru exploatare.

b) Calcarele și dolomitele mezozoice

Aceste sisteme locale s-au dovedit excelente colectoare geotermale pentru zona Oradea, Băile Felix și Băile 1 Mai.

Apele calde din zona Băilor Felix și 1 Mai sunt cunoscute de foarte multă vreme ca urmare a manifestării lor sub forma unor emergente naturale, pe valea Hidișelului și a râului Peța. Cercetarea geologică a acestui acvifer a început în 1885 cu forajele Izbuc și Balint [7]. Apele geotermale din Băile Felix și Băile 1 Mai sunt cantonate în acviferele calcaroase ale Cretacicului. Suprafața acviferului se consideră a fi de 20 km². Acumularea zăcămintelor termale a fost posibilă datorită unor condiții geologice locale favorizante: prezența calcarelor cretacice puternic carstificate, care asigură condiții bune de alimentare și înmagazinare, și prezența a numeroase falii, datorate fenomenelor tectonice și de scufundare [9]. Acestea permit accesul apelor din profunzime la suprafață, unde apa circulă prin fisurile rocilor calcaroase.

În zona 1 Mai, datorită poziției ridicate a complexului colector și a faliilor s-au creat condiții de apariție a izvoarelor termale, în punctele în care cuvertura cuaternară a fost îndepărtată prin eroziune. Așa au apărut, Ochiul Mare care se constituie în izvorul sublacustru al Lacului Peța, Ochiul Pompei, Izvorul Frederic [14].

În zona Felix-1 Mai conductibilitatea hidraulică a zăcământului este foarte mare, de aceea exploatarea la cote maxime a unui foraj se resimte clar și la celelalte, în maximum 24 de ore [15].

Apele calde din regiunea Oradea sunt cantonate, în partea de nord, în calcare, iar în compartimentul sudic, în calcare și dolomite. Circulația apei este favorizată de prezența a numeroase fisuri și chiar falii. Adâncimea orizonturilor productive variază între 2000 și 3100 m. Pentru această zonă, o observație interesantă se poate face în ceea ce privește chimismul complet diferit al apelor din Oradea și Borș, ape ce provin dintr-un colector comun, colectorul

Triasic. Aceste diferențe sunt puse pe seama horstului Biharea, care se comportă ca un ecran ce diminuează aportul de ape dulci din est, conservând salinitatea primară a zonei Borș (figura 1.3) [13].

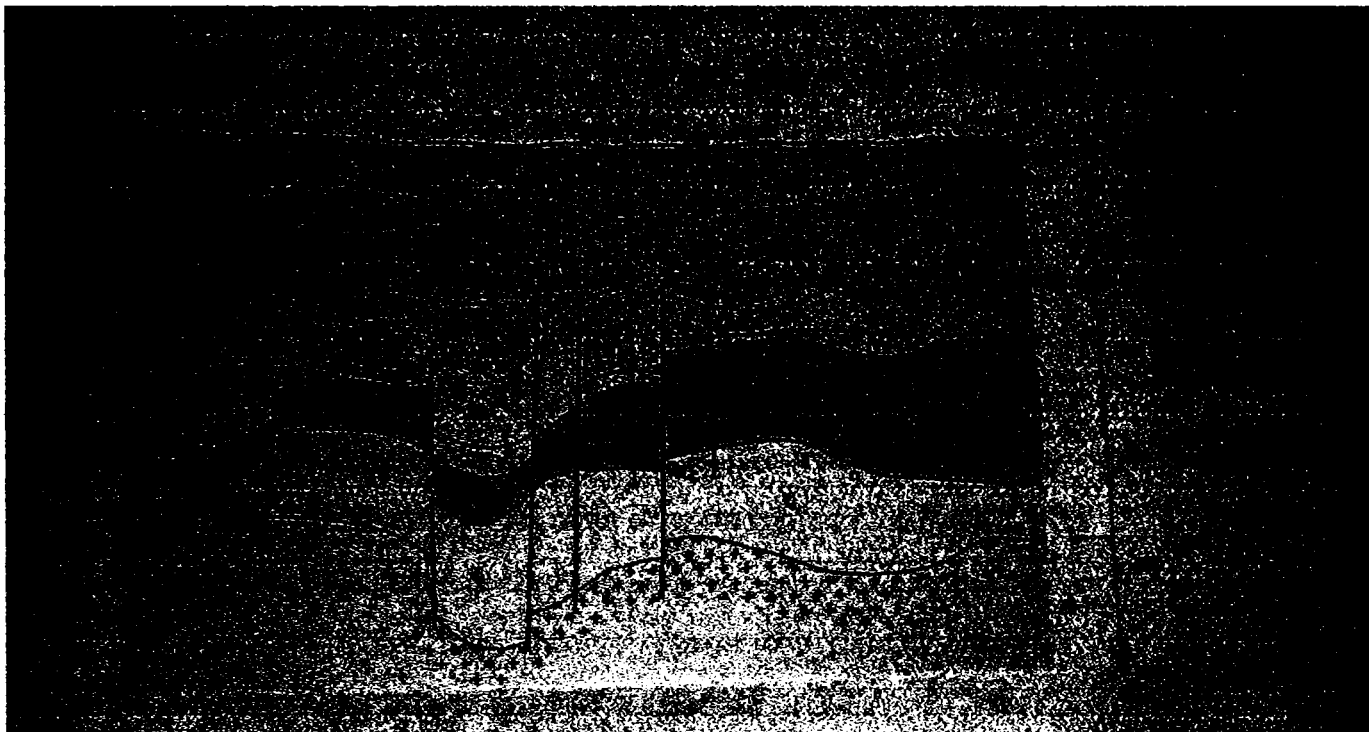


Figura 1.3 Secțiune prin calcarele și dolomitele mezozoice

Q – cuaternar, N₁(d+ro) – neogen superior daco-român;

N₁(p) – neogen superior pontian;

N_e(vh + bs) – neogen inferior valaho-basarabeian;

N_e(bn) – neogen inferior badenian;

K_T – cretacic superior;

K_{em} – cretacic inferior mijlociu;

J – jurasic;

T_{ml} – triasic mijlociu superior;

T_e – triasic inferior.

CAPITOLUL 2

Perimetrele geotermale de pe suprafața județului Bihor și strategiile de dezvoltare a acestora. Aspecte privind impactul utilizării apelor termale asupra mediului

Ținând cont de caracteristicile hidrogeologice, dar și de cele hidrochimice putem clasifica cele mai importante colectoare hidrotermale din județul Bihor astfel:

1. Colectorul Pannonian, aflat la nord de râul Barcău;
2. Colectorul Triasic, reprezentat de zona Oradea- Borș;
3. Colectorul Cretacic, reprezentat de zona Băile Felix-Băile 1 Mai.

Aceste colectoare sunt reprezentate în *figura 2.1*.

Din punct de vedere administrativ, zonele din județul Bihor în care se exploatează zăcăminte geotermale pot fi împărțite în 7 perimetre.

2.1 Perimetrele geotermale de pe suprafața județului Bihor și strategiile de dezvoltare a acestora

2.1.1 Perimetrul geotermal Oradea (figura 2.2)

Zăcămintul de apă termală din perimetrul Oradea a fost identificat în anii 1963-1964 și cercetat între anii 1965-1988. Apele geotermale cuprinse în acest perimetru sunt cantonate în calcarele și dolomitele triasice. Temperaturile minime și maxime ale zăcămintelor sunt: 67⁰C și 101⁰C, iar debitele: 35 l/s și 42 l/s. Debitul total estimat al sondelor din perimetru este 300 l/s. Acviferul din perimetrul Oradea este într-o interdependență activă cu acviferul din regiunea Băilor Felix. Ca urmare a scăderii debitelor și presiunii apei în perimetrul Felix, a fost necesară restricționarea exploatării celor două perimetre la 90 l/s pentru Oradea și 210 l/s pentru Băile Felix [18].

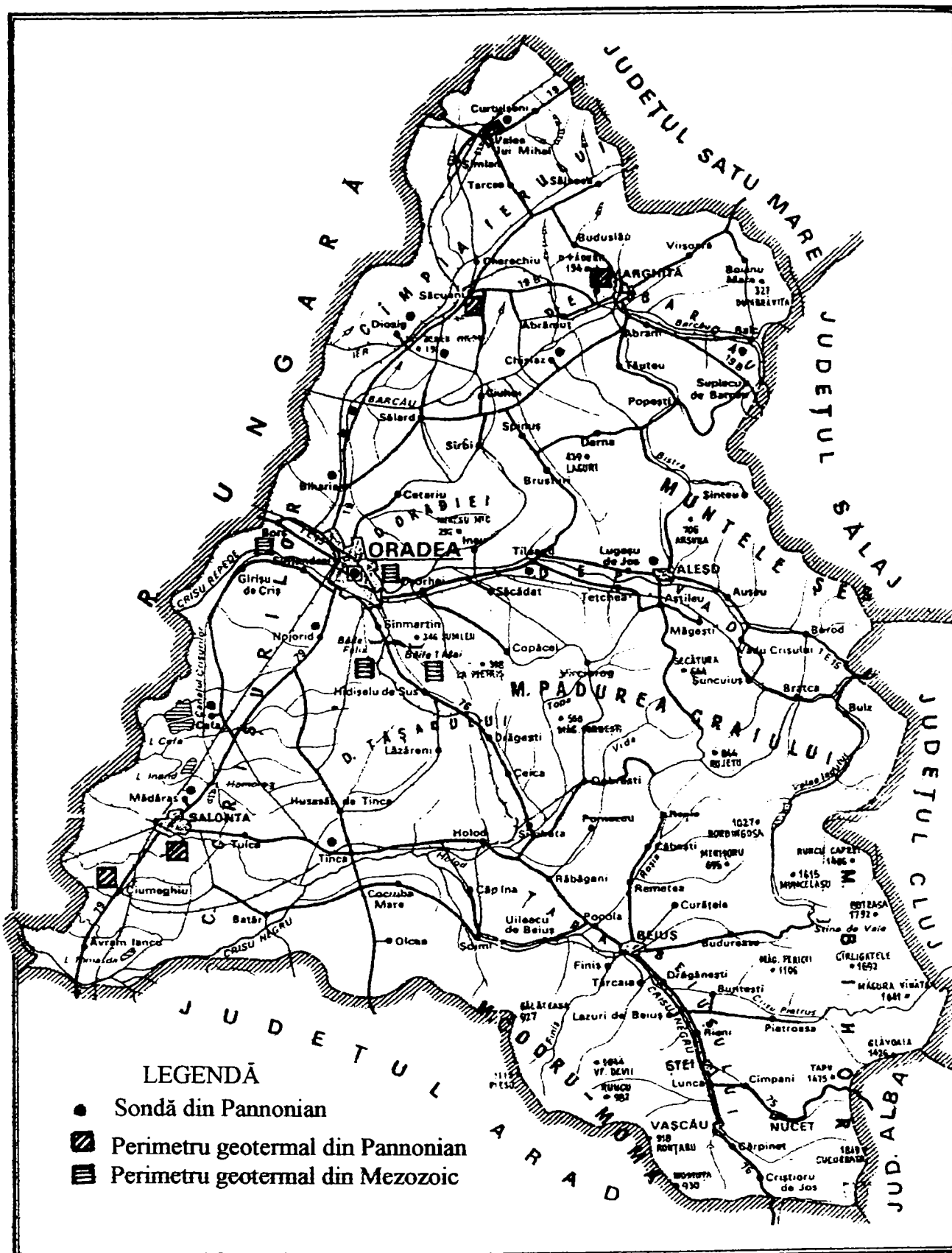


Figura 2.1 Harta colectoarelor hidrotermale din județul Bihor

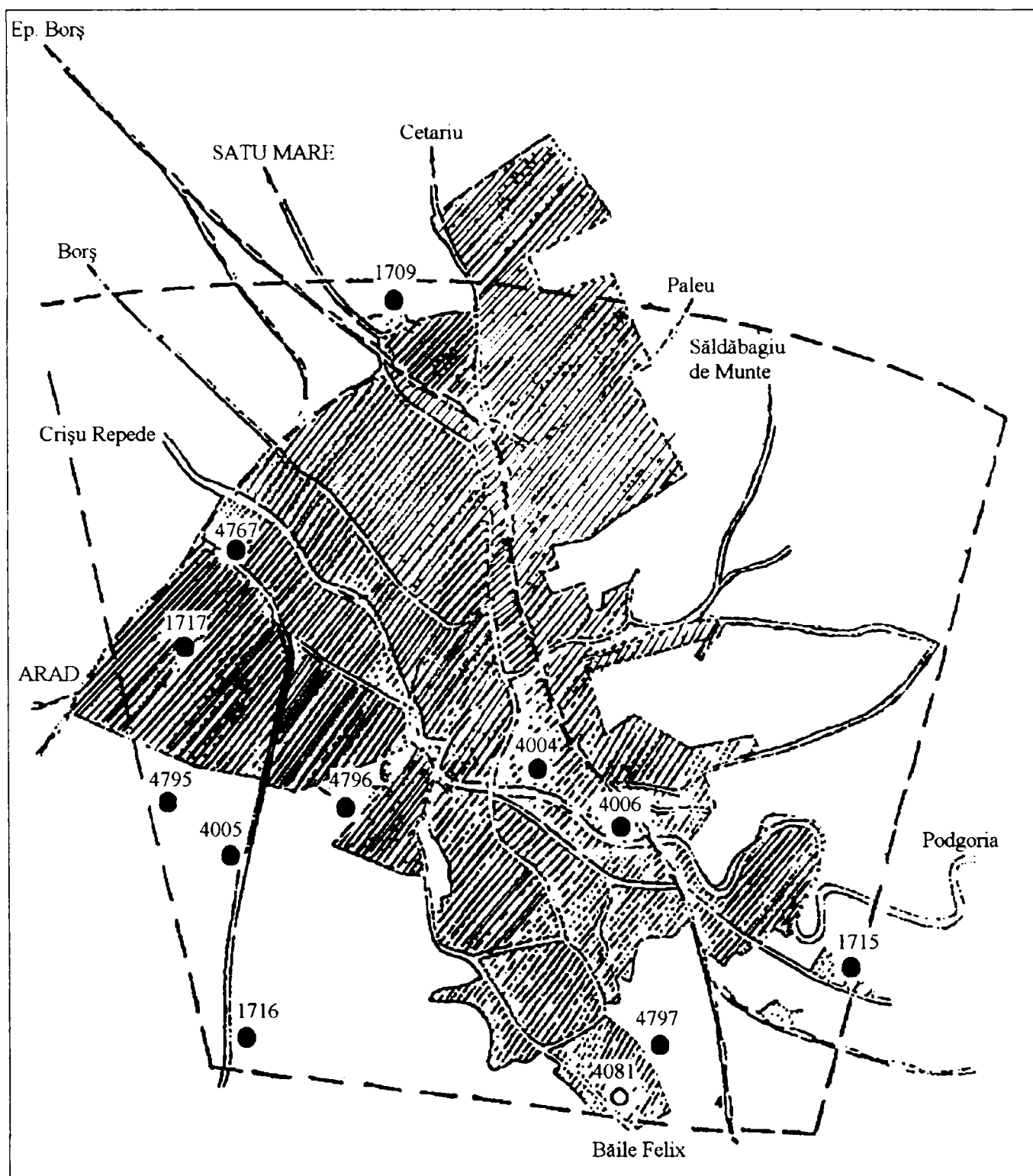


Figura 2.2 Perimetrul geotermal Oradea

- delimitare perimetru;
- sondă de exploatare;
- sondă de injecție.

Zăcămintul de ape din Triasic este astăzi utilizat la nivelul orașului prin 11 sonde de exploatare și una de reinjecție. Volumele de apă geotermală extrase anual din perimetru s-au modificat în timp, în funcție de cerințe (*tabelul 2.1*).

Tabelul 2.1. Volumele de apă geotermală extrase în diferite perioade de timp

Perioada	Volume de apă (milioane m ³)
1976-1982	1,1
1986	3,27
1987-1990	2,5
1996-200	1,75

Repartiția potențialului acestora, astăzi este prezentată în *figura 2.3*.

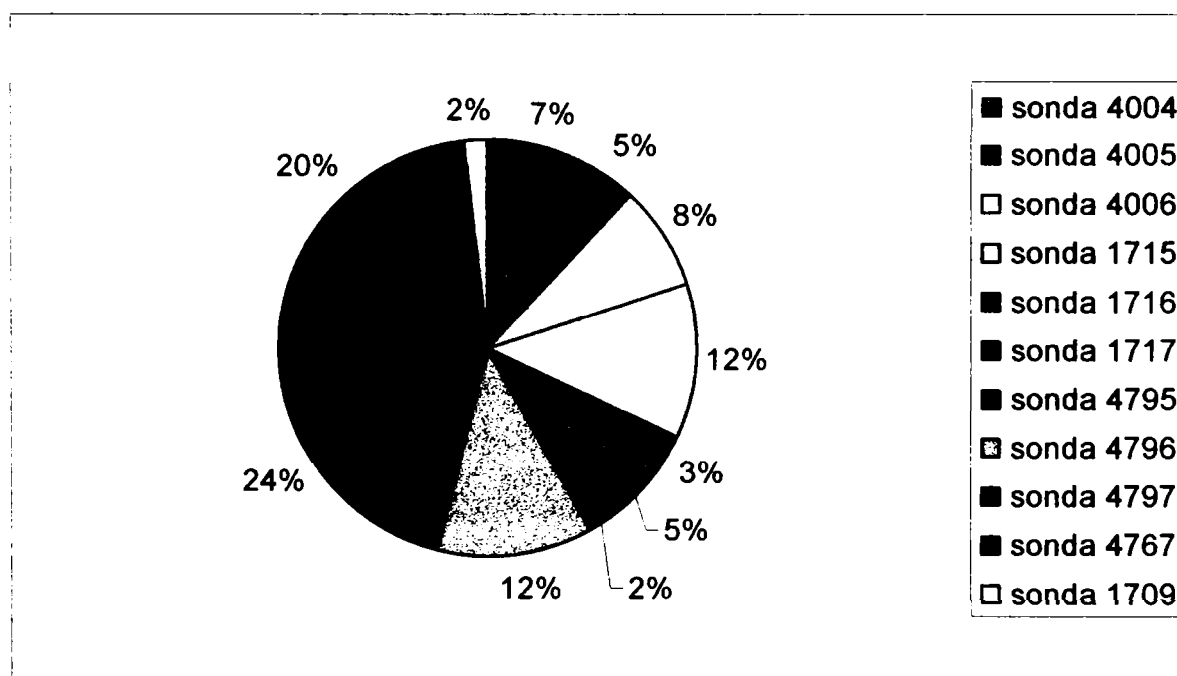


Figura 2.3 Repartiția energiei utilizate prin sondele perimetrului Oradea

Considerând media ponderată a temperaturii apei egală cu 85°C și temperatura apei uzate egală cu 30°C s-au oferit spre utilizare în această perioadă, aproape 500000 Gcal., respectiv 580000 MW. Rezerva actuală de căldură este de $2700 \cdot 10^6$ Gcal, adică aproximativ $385 \cdot 10^6$ tone combustibil convențional [19].

Exploatarea apei se face în sistem eruptiv, cu trecere peste degazoare la 5 din beneficiari. La celelalte livrarea se face direct, prin intermediul presiunii de exploatare a sondelor. Utilizarea apei geotermale se face pe două căi: utilizarea energiei geotermice, sau

utilizarea apei termale ca atare. În primul caz energia se utilizează pentru încălzirea (direct sau prin intermediul schimbătoarelor de căldură) a campusului universitar, locuințelor, halelor, serelor, clădirilor administrative, pentru prepararea apei calde menajere sau în diverse procese tehnologice. Ca atare, apa se folosește în scopuri terapeutice, sportive și de agrement. Cantitatea de energie livrată beneficiarilor este de 97 335 Gcal/an, iar cantitatea de energie utilizată de aceștia este de 62 382 Gcal/an. Raportul de utilizare este de numai 64%, datorită echipamentelor și tehnologiilor depășite utilizate de beneficiari.

Începând cu anul 1992, în perimetru a intrat în funcțiune dubletul geotermal experimental. Apa geotermală, extrasă prin sonda 4797 este degazată, stocată și apoi vehiculată prin pompaj la stația termică geotermală. Aici este utilizată ca agent termic în vederea obținerii apei calde menajere. La debitul actual de producție de 15 l/s și la temperatura fluidului de 60°C, puterea este de 2,4 Gcal/h, apa caldă menajeră ajunge la 7000 persoane iarna și la 8000 persoane vara. Echivalentul energetic este de 2120 T combustibil convențional pe an. Randamentul de transfer al căldurii este de 88% (temperatura efluentului uzat este 30 °C) [20].

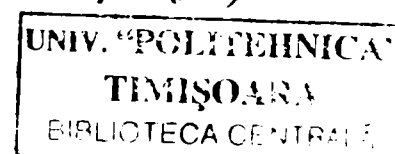
După trecerea prin schimbătoarele de căldură apa este colectată și trimisă către sonda de reinjecție, unde este stocată și ulterior reinjectată. Instalația este proiectată pentru a funcționa automat, corelând debitul de apă termală cu temperatura și consumul de apă caldă menajeră.

Eficiența acestui mod de exploatare a apei termale rezidă în următoarele:

- traseul apei termale de la sonda de extracție la punctul termic este scurt și se evită astfel pierderile de căldură, ca și pierderile datorate coroziunii;
- livrarea apei către beneficiari se face după necesitățile acestora;
- contorizarea consumurilor este ușoară, făcându-se în stațiile geotermale, pe circuitul secundar;
- prin reinjecția apei termale uzate în zăcământ se evită apariția poluării mediului.

Pentru a optimiza utilizarea energiei geotermale în acest perimetru s-au făcut o serie de studii care au relevat faptul că exploatarea apei în sistem industrial ar putea fi, cel mai bine făcută prin deschiderea altor 6 sisteme dublet și prin folosirea apei termale ca agent primar în schimbătoare de căldură. S-au evaluat aspectele de ordin tehnic, economic și ecologic [21,23,24].

Pentru implementarea strategiei se impune, din punct de vedere tehnic, modernizarea instalațiilor de conversie prin achiziționarea de schimbătoare cu plăci. Acest fapt ar putea atrage reducerea debitului mediu de exploatare sub valoarea de astăzi.



Realizarea reinjecției solicită existența unor sonde care din punct de vedere hidrodinamic și geotehnic să se preteze la aceasta. În caz contrar aceste sonde trebuie forate. Reinjecția nu se recomandă să se facă în zăcăminte cu debite mici de exploatare, atât timp cât debitul de realimentare naturală este 300 l/s. Reinjecția trebuie să mențină presiunea în zăcământ și nu să o creeze. Pentru a aprecia din punct de vedere cantitativ depunerile ce pot apărea uneori în cazul reinjecției apelor uzate sunt necesare studii de termodinamică chimică. De obicei se depun săruri simple cum ar fi calcita, diferite sulfuri sau compuși amorfi de tipul silicei sau silicatului de magneziu [22].

Din punct de vedere economic, prețul de livrare a energiei în cazul apelor termale este de 3 ori mai mic față de prețul agentului termic livrat de centrala termoelectrică.

Poluarea termică prezentă la deversarea apelor uzate, în cazul unor utilizatori, va fi evitată ca urmare a utilizării unor echipamente performante care să asigure un ecart mai mare între temperatura de intrare și ieșire a agentului termic. Poluarea chimică nu se face simțită, chiar dacă nu se apelează la reinjecție, deoarece apele termale din perimetru nu conțin substanțe chimice poluante.

2.1.2 Perimetrul geotermal Bors - Sîntion (figura 2.4)

Perimetrul este localizat în calcarele triasice. Temperatura apei în zăcământ variază între 107°C – 109°C, iar debitele în jurul valorii de 13 l/s.

Perimetrul cuprinde 4 sonde funcționabile. Utilizatorul exclusiv al energiei apelor este întreprinderea de sere „Orser”. Apa degazată este transportată prin conducte la sere unde este trecută prin schimbătoare de căldură.

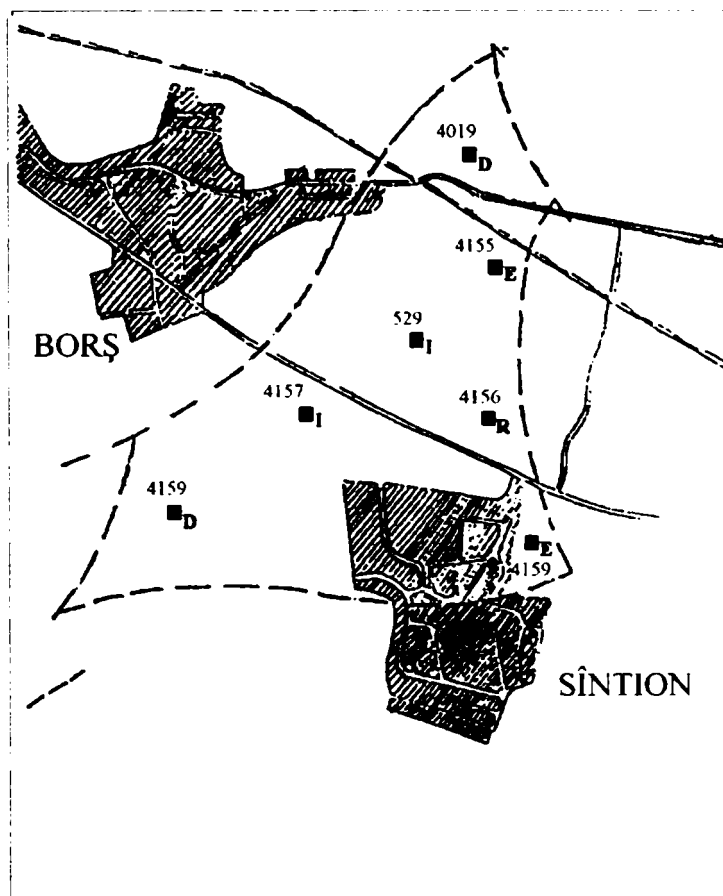


Figura 2.4 Perimetrul geotermal Borș – Sântion

- _F - sondă de exploatare;
- _I - sondă de injecție;
- _R - sondă de rezervă;
- _D - sondă defectă.

2.1.3 Perimetrul geotermal Băile Felix – Băile 1 Mai (figura 2.5)

Acest perimetru exploatează acviferul termal din calcarele cretacee. Băile Felix și Băile 1 Mai au cunoscut o deosebită dezvoltare după 1962, prin sporirea surselor de ape termale prin foraje, și corespunzător, a bazelor pentru tratament. Apa termală este exploatată prin 8 sonde, debitul total fiind estimat la 200l/s. Temperaturile sunt cuprinse între 33-49⁰C, iar debitul mediu anual exploatat este de 50l/s. Apa se folosește pentru tratamentul unor afecțiuni reumatismale (degenerative, inflamatorii, abarticulare), neurologice, ginecologice, precum și pentru agrement.

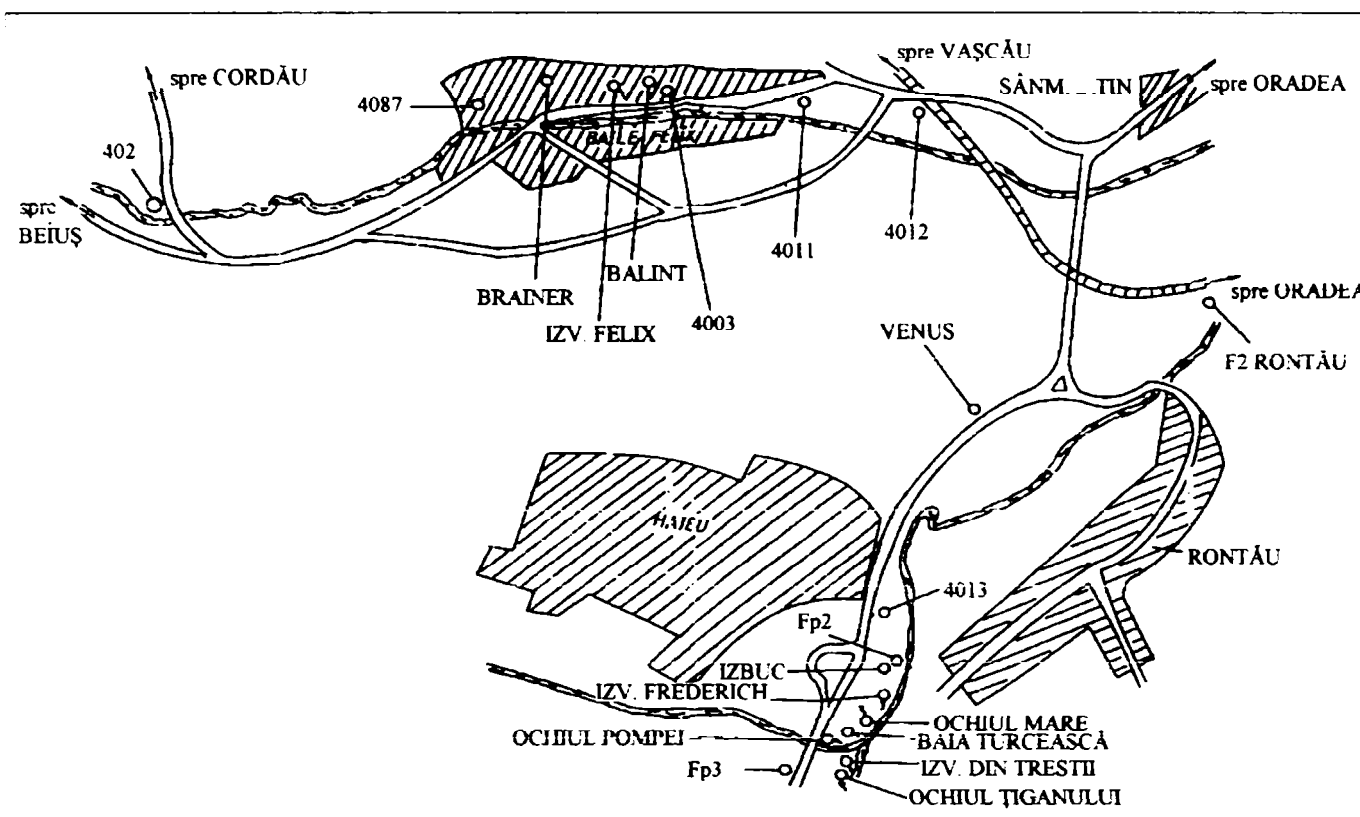


Figura 2.5 Perimetrul geotermal Băile Felix – Băile 1 Mai

- - foraj;
- ☞ - izvor.

2.1.4 Perimetrul geotermal Săcuieni (figura 2.6)

Acest perimetru exploatează apele cantonate în rocile complexului Pannonian. Primele informații privind existența acviferelor în zonă au fost furnizate în 1970 datorită sondajelor efectuate pentru cercetarea zăcămintelor de hidrocarburi. Exploatarea experimentală a început sporadic în 1971-1972, s-a intensificat în 1979-1981 și continuă și astăzi. Au fost forate 8 sonde, însă din lipsă de utilizatori singurele sonde care mai produc sunt 4691 și 1704. În anul 2001 s-au extras din zăcământ 37 324 m³ apă termală, adică un echivalent energetic de 928 Gcalorii, din care 697 Gcalorii de la sonda 4691 și 231 Gcalorii de la sonda 1704. Debitul mediu a fost de 3,32l/s. În general zăcământul geotermal Săcuieni este situat la adâncimea medie de 1400 m sub nivelul solului, temperatura la această adâncime fiind 90-95°C.

Energia apelor termale este folosită pentru încălzirea unor hale industriale și a unor spații administrative.

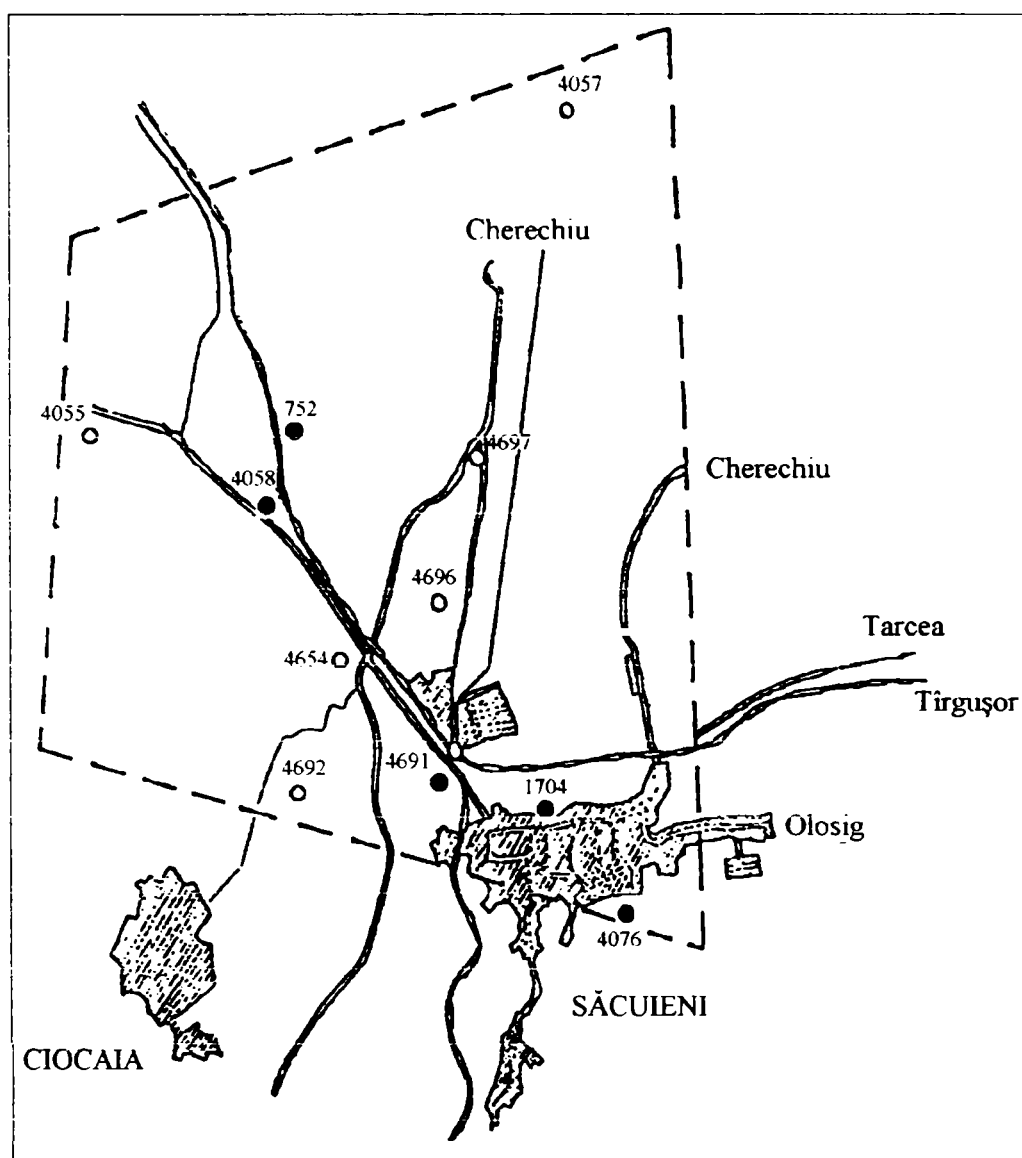


Figura 2.6 Perimetrul geotermal Săcuieni

- delimitare perimetru;
- sondă de exploatare;
- sondă de observație.

2.1.5 Perimetrul geotermal Marghita (figura 2.7)

Acviferul cantonat în Pannonian a fost pus în evidență în 1972. Astăzi apele se exploatează prin 3 sonde, apa având temperaturile cuprinse între 62-68⁰C și debite de 6-10 l/s. Energia apelor este utilizată în scop de încălzire, preparare apă caldă menajeră și în fizioterapie.

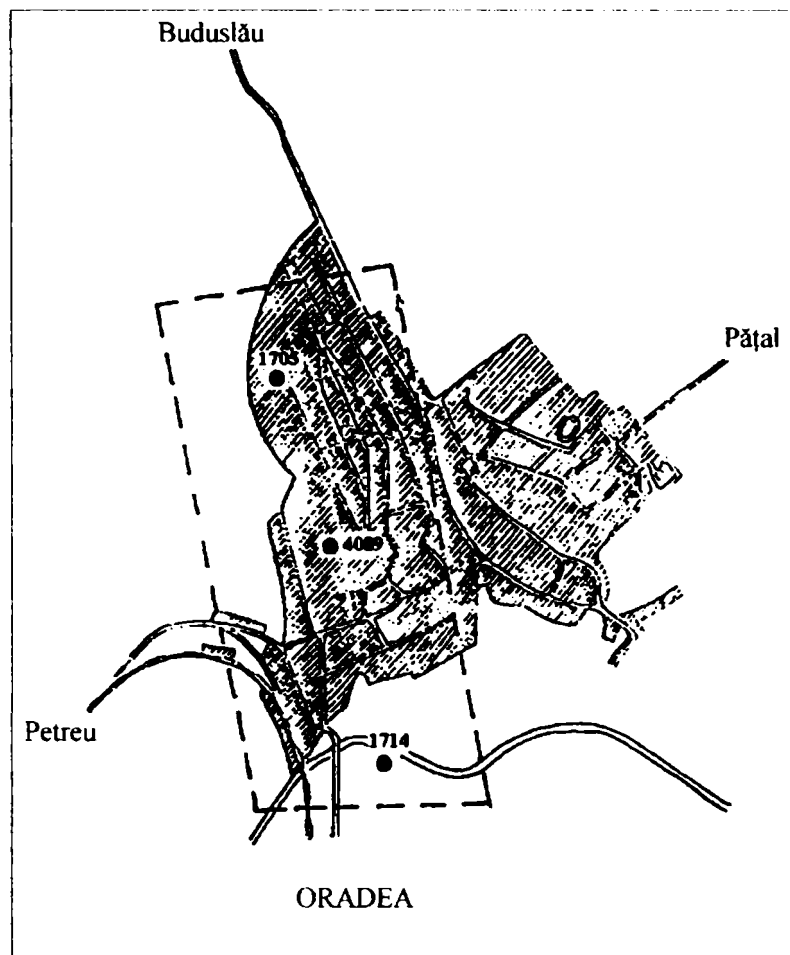


Figura 2.7 Perimetrul geotermal Marghita

- delimitare perimetru;
- - sonda de exploatare.

2.1.6 Perimetrul geotermal Salonta - Ciumeghiu (figura 2.8)

Colectorul în care se găsește zăcământul este Pannonianul inferior. Singură sonda din Salonta, 4667 a fost săpată în 1979, iar intervalul deschis 1520-1662 m. Temperatura apei este astăzi 82°C, iar debitul 8 l/s. Apa se folosește pentru încălzirea serelor din localitate.

În cazul comunei apropiate Ciumeghiu, zăcământul este cantonat în Pannonianul inferior, la adâncimi cuprinse între 2000-2600 m. Debitelile sondelor săpate între anii 1977-1980 sunt cuprinse între 9-14 l/s, iar temperatura între 95-105°C. Apa caldă este utilizată pentru încălzirea serelor din localitate.

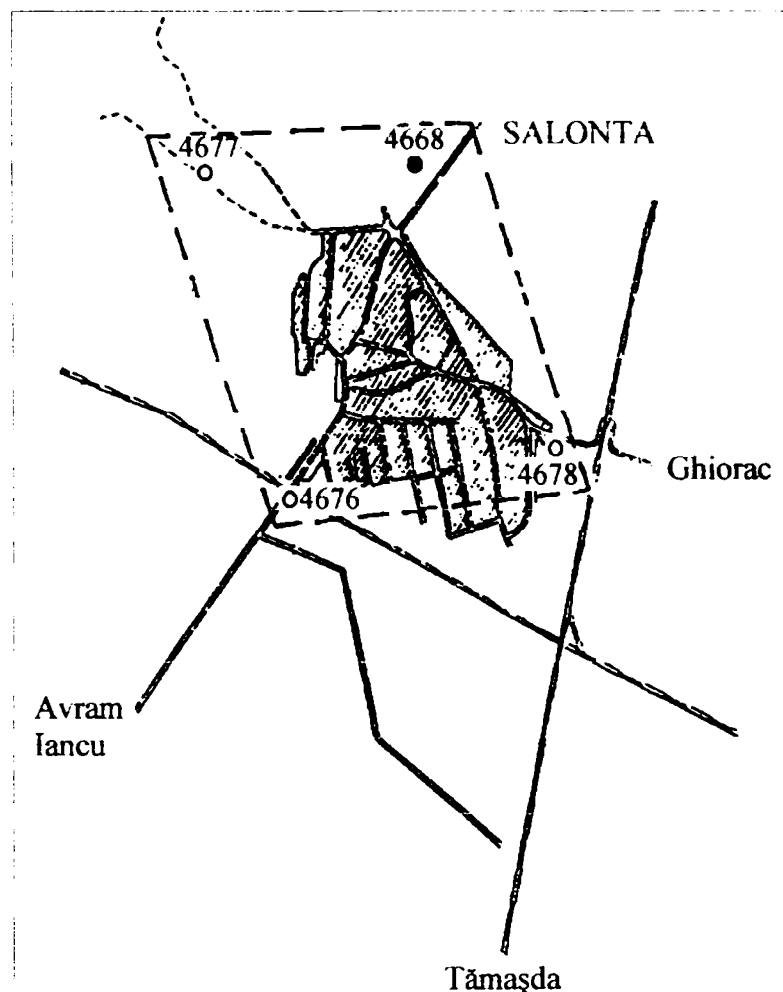





Figura 2.8 Perimetrul geotermal Salonta-Ciumegiu

-  - delimitare perimetru;
-  - sondă de exploatare;
-  - sondă de observație.

2.1.7 Perimetrul geotermal Beiuș

Zăcămintul din acest perimetru se află plasat în zona centrală a bazinului Beiuș. Rezervorul geotermal a fost pus în evidență la nivelul dolomitelor triasice interceptate la intervalul 1873 – 2280 m. Dolomitele de la această adâncime prezintă un grad avansat de fisurare și deci un potențial acvifer ridicat, asemănător celui din zona Oradea.

Singurul foraj existent la această dată este 3001, având adâncimea de 2576m. Temperatura apei este de 84°C. Nivelul piezometric fiind negativ a fost necesară echiparea acestuia, în vederea exploatării, cu o pompă cu rotoare submerse și motor electric la suprafață.

Rotoarele sunt amplasate la adâncimea de 150 m. În această situație debitul mediu al sondei este de 40 l/s. Rezervele de căldură estimate sunt de 9 Gcal/h.

Sonda se află în prezent încă în cercetare hidrogeologică, chiar dacă se află în faza de exploatare. Energia termală furnizată prin intermediul forajului 3001 este utilizată pentru încălzire și pentru prepararea apei calde menajere în localitatea Beiuș.

Studiile existente până la acest moment privitoare la zăcământ evidențiază următoarele informații:

- potențialul de producție pe termen lung este de 60 l/s pentru o adâncime de lansare a pompelor submersibile de 150 m și de 90 l/s, pentru o adâncime a pompelor de 250 m;
- 3 puțuri de producție aflate la distanțe de 1-2,5 km distanță ar putea debita 120 sau 200 l/s cu pompe submersibile; zăcământul are o realimentare naturală, mai probabilă din zona de adâncime;
- reinjecția este posibilă, cu un debit de 50 l/s; nu există pericolul depunerii unor substanțe solide din apă;
- odată cu începerea exploatării rezervorului Beiuș este necesară monitorizarea parametrilor de funcționare ai sondei ca și parametrii fizico-chimici, pentru observare modificărilor nedorite, cum ar fi: răcirea, apariția depunerilor sau coroziunea;
- după executarea unui foraj de reinjecție va fi necesar un test trasor de urmărire pentru a estima procesul de răcire datorat reinjecției, ca și capacitatea de injecție a forajului.

Luând în considerare aceste aspecte s-a hotărât următorul flux de utilizare a apei termale: fluidul geotermal extras din sondă este trimis spre 3 puncte termice pentru prepararea în prima fază a agentului termic necesar încălzirii apartamentelor din trei cartiere ale orașului. Transferul de căldură are loc în schimbătoare de căldură cu plăci în care temperatura de intrare a agentului primar este de 84°C. Temperatura de ieșire este de 55°C. Cu această temperatură agentul pătrunde în cel de-al doilea schimbător de căldură în care are loc prepararea apei calde menajere. Temperatura de evacuare a agentului primar uzat este de 30°C, temperatură cu care poate fi evacuat la canalizarea orășenească.

În afara acestor perimetre, cu sisteme hidrotermale majore, bine conturate, în județul Bihor au fost puse în evidență și alte zone cu rezerve hidrotermale, cu potențiale mai reduse însă.

2.2 Aspecte privind impactul utilizării apelor geotermale asupra mediului

În condițiile în care evaluările internaționale au estimat că, rezerva privind resursele naturale convenționale se va epuiza peste 200 de ani, în cazul în care omenirea ar rămâne în acest stadiu de dezvoltare tehnologică, căutarea unor noi resurse de energie a devenit o prioritate. Între gestiunea resurselor, modul lor de utilizare și mediul înconjurător există încă un conflict, în ciuda eforturilor depuse în ultimii 25 de ani.

Ținând cont de cele două aspecte: rezerva mică a resurselor convenționale și necesitatea de a păstra mediul curat, existența unor zăcăminte de ape termale este o binefacere pentru regiunea ce le posedă. Din punct de vedere ecologic energia geotermală ocupă un loc privilegiat deoarece impactul ei asupra mediului este blând. De la caz la caz pot apare situații ce necesită o tratare mai atentă.

În cazul exploatării apelor geotermale cele mai importante modificări ale mediului sunt legate de: perturbarea peisajului, efectele fizice apărute ca urmare a extragerii fluidului, poluarea fizică a emisarilor prin energie termică și poluarea chimică [25,26].

Prin natura lor, manifestările geotermale se produc de multe ori în zone naturale pitorești, care sunt sau devin zone de interes turistic. Din acest motiv păstrarea nealterată a frumuseții peisajului este o prioritate. Semnele specifice ale extracției de apă termală sunt puțurile și conductele. Suprafața zonei de forare nu este extinsă (200-2500m²) iar conductele au lungimi variabile, în funcție de distanța până la obiectiv. Pentru ca perturbare peisajului să fie minimă se convine uneori să se grupeze forajele pe o suprafață restrânsă. Un alt neajuns estetic trecător este apariția băltoacelor în timpul forării, care dispar odată cu începerea exploatării propriu-zise [27].

Extragerea fluidului geotermal poate cauza scufundarea și degradarea stratului de apă subterană și există păreri că procesul complementar, de reinjecție, poate cauza seismicitate [28]. Scufundarea are loc în cazul în care cantitatea fluidelor geotermale extrase depășește alimentarea naturală. Ca urmare, formațiunile lejere de la nivelurile superioare locului de extragere (argila, sedimentele), devin compacte. Scufundarea poate cauza mixajul diverselor straturi de apă. Efectele nedorite ale extracției pot fi prevenite prin reinjectarea apelor termale uzate (sau a unor alte lichide) în sistemul geotermal [29-30]. În județul Bihor reinjecția se practică la dubletul geotermal Nufărul și în cazul unor sonde din localitatea Borș.

Pentru a evidenția impactul de natură fizică și chimică legat de utilizarea apelor termale trebuie să cunoaștem foarte bine caracteristicile fizico-chimice ale fluidului geotermal, temperatura și debitul apelor uzate evacuate [26,32].

În cazul apelor termale din județul Bihor, compușii chimici ce ridică probleme de poluare sunt fenolii, conținuți în apele colectorului Pannonian. În zona Săcuieni, de exemplu, concentrația mare a acestora, determină încadrarea emisarului Ier, în conformitate cu Legea 100/2002, în categoria A3 de calitate pe timp de vară și în categoria apelor degradate, pe timpul iernii [31, 33].

Apele cantonate în Pannonian nu sunt radioactive. Apele termale stocate în colectorul Triasic și Cretacic s-au remarcat prin radioactivitatea lor, aflată peste limitele normale. Apariția elementelor radioactive se datorează interacțiunii apei cu rocile cu care vine în contact. Compoziția chimică a apei influențează într-o oarecare măsură dizolvarea acestor roci. Astfel, dizolvarea sărurilor de uraniu și radium este accelerată de prezența ionilor de calciu, magneziu și sodiu prin formarea de săruri duble, de tipul $MgCO_3UO_2(CO_3)_2$. Același efect îl au clorurile și bioxidul de carbon. Un efect invers îl prezintă sulfatii [35, 36].

Radioactivitatea apelor din aria Oradea-Felix-1 Mai apare ca urmare a existenței radionuclizilor radiului 226 și radonului 222, în forme dizolvate. Conform ultimelor cercetări radioactivitatea datorată radonului este de 3-5 ori mai mare pentru colectorul Triasic față de cel Cretacic. De asemenea, radioactivitatea datorată radiului este de 10-15 ori mai mare. Conținutul de uraniu este însă similar pentru cele două colectoare. Valoarea medie a radiației interne datorate radonului, măsurată în locuințele din Oradea este de 90 Bq/m^3 . Valoarea este mult depășită în cazul sondei din cartierul Nufărul, ea atingând în acest caz cifra de 120 Bq/m^3 . Cartierul Nufărul a fost destul de mult timp aprovizionat cu apă termală, folosită ca apă caldă menajeră. Astăzi s-a renunțat la acest sistem, apa termală fiind utilizată ca agent primar în scopul obținerii apei calde menajere, în stația geotermală [37].

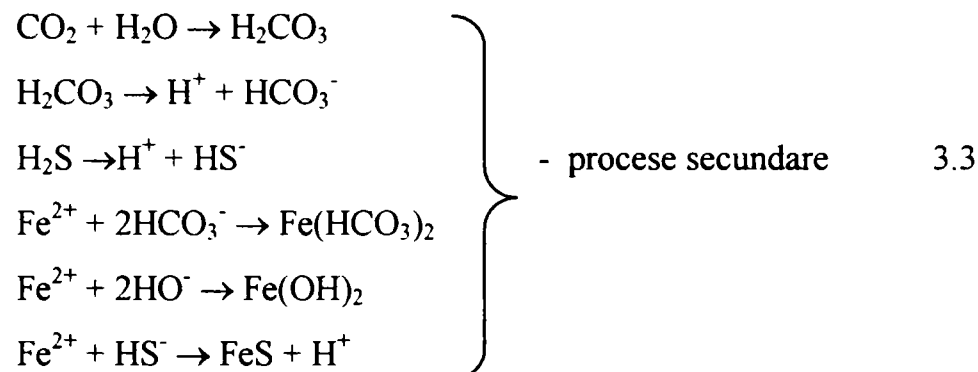
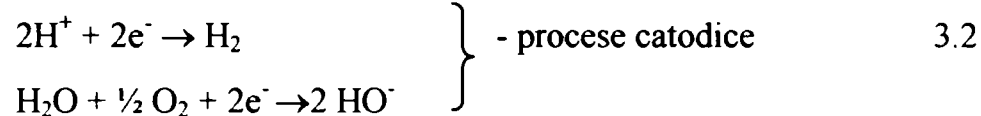
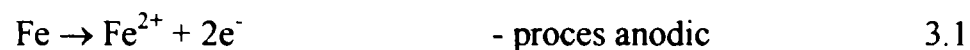
CAPITOLUL 3

Studii privind apariția coroziunii și depunerilor în sistemele geotermale de joasă entalpie. Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apelor termale

3.1 Studii privind apariția coroziunii și depunerilor în sistemele geotermale de joasă entalpie

Proprietățile fizico-chimice și termodinamice ale apelor geotermale creează în exploatare o serie de probleme. Apa geotermală este de fapt un fluid bifazat, compus dintr-o fază lichidă și o fază gazoasă. Datorită acestei compoziții bifazate orice încercare de exploatare a apelor geotermale va avea de rezolvat în mod aproape obligatoriu una dintre următoarele probleme, posibil chiar amândouă: depunerea de cruste și/sau acțiunea corozivă. Cele mai comune neajunsuri se datorează coroziunii inițiate și întreținute de gazele dizolvate: dioxid de carbon, hidrogen sulfurat, oxigen, și depunerilor cauzate de prezența bicarbonatului, sulfatului, sulfurilor, silicei. Factorii importanți ce stau la originea producerii celor două fenomene sunt: pH-ul, solubilitatea gazelor, presiunea lor parțială, mineralizația apelor, solubilitatea produșilor formați la modificarea condițiilor termodinamice induse de procesul de utilizare [38]. În unele cazuri depunerile inhibă coroziunea, sau, dimpotrivă coroziunea creează centrii activi unde începe depunerea substanțelor insolubile [39, 40]. Există însă și multe situații în care depunerile promovează coroziunea prin modificarea potențialului diverselor regiuni de pe suprafața metalică.

Apele termale din județul Bihor conțin în faza lichidă ioni și substanțe ca: bicarbonați, sulfati, cloruri, calciu, magneziu, sodiu, potasiu, uneori amoniu, fier, dioxid de siliciu, fenoli. Gazele dizolvate sunt de obicei: dioxidul de carbon, metanul și hidrogenul sulfurat. Apare frecvent și oxigenul pătruns de obicei în urma manevrelor executate în cursul utilizării. Având în vedere existența acestor gaze ca și valoarea pH-ului apelor, cuprinsă între 6,3 ÷ 8,3 ne putem imagina pentru coroziunea fierului din oțelul carbon un mecanism electrochimic, ilustrat de următoarele reacții:



Coroziunea cu depolarizare de oxigen este specifică echipamentelor de suprafață. Accesul diferit al oxigenului la suprafața metalului, datorat diverselor depozite, mărește viteza de coroziune prin mecanismul cunoscut sub denumirea de “coroziune prin aerăție diferențială”, în care zona cu bun acces al oxigenului devine zonă catodică, iar cea cu acces mai slab devine zonă anodică.

Prezența hidrogenului sulfurat și a dioxidului de carbon crește aciditatea apei și deci intensifică desfășurarea reacției catodice de reducere a ionului de hidrogen. Contribuția dioxidului de carbon la această creștere este mai mare decât cea a hidrogenului sulfurat. Acest fapt este atestat de valorile constantelor de ionizare: $4,3 \times 10^{-7}$ moli/l pentru dioxidul de carbon și $5,7 \times 10^{-8}$ moli/l pentru hidrogenul sulfurat. Producții de coroziune sunt sulfurile de fier și carbonatul.

Corozivitatea comparativă a celor trei gaze comune în mediile geotermale este prezentate în *figura 3.1* [39].

Prezența ionului clorură poate influența procesul de coroziune prin reacția cu ionul feros:



Ionul nou format poate fi implicat în continuare într-o altă reacție de reducere, având deci rolul unui depolarizant catodic.

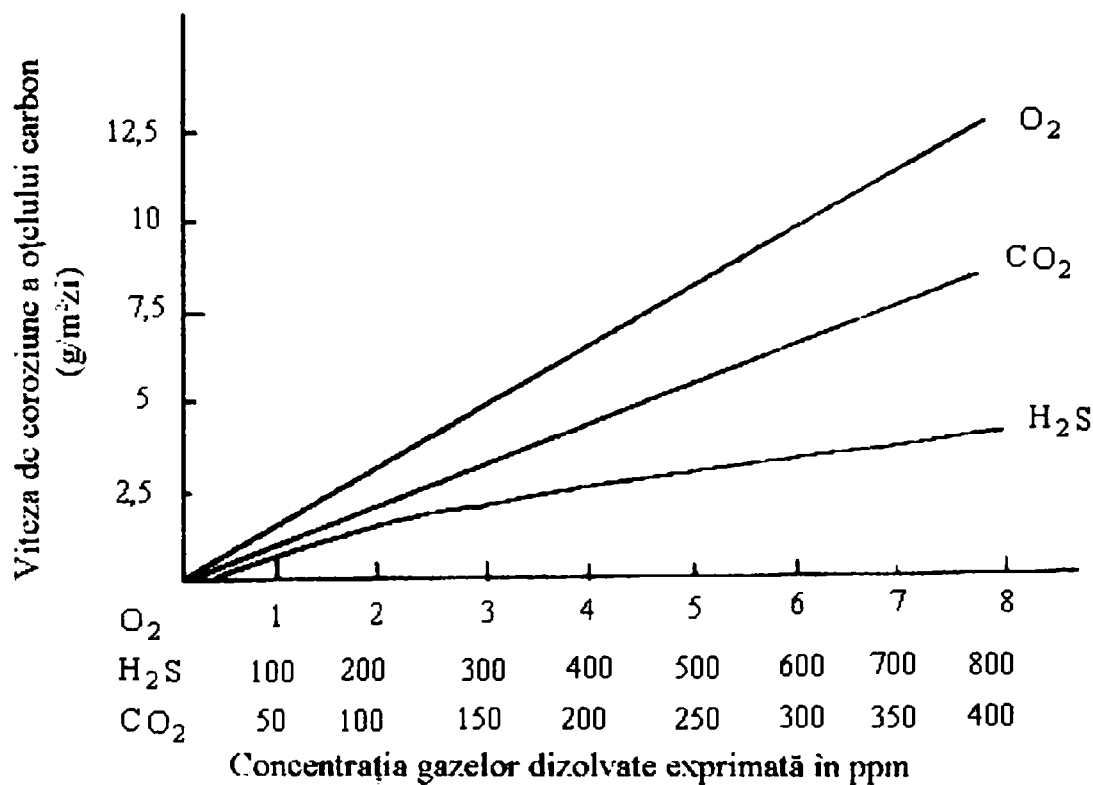


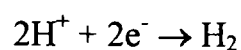
Figura 3.1 Corozivitatea comparativă a trei gaze frecvente în apele termale

În cazul apelor geotermale ce conțin ioni sulfat, în absența oxigenului poate fi implicată în acțiunea corozivă și existența unor bacterii sulfato-reducătoare capabile să reducă ionul sulfat la ionul sulfură [41] :

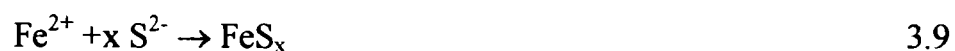


Oxigenul rezultat poate juca rolul de depolarizant catodic. Prezența ionului sulfură accelerează corozivitatea prin deplasarea potențialului oțelului spre valori mai negative, făcând posibilă corozivitatea prin depolarizare mixtă.

Reacțiile ce au loc sunt:



Reacții secundare:



Există studii care incriminează factorul biologic în creșterea vitezei de coroziune, în special a celei în puncte și a coroziunii la stress [42, 43]. În *figura 3.2* este prezentată calea de formare a pirite, sub acțiune bacteriilor [75].

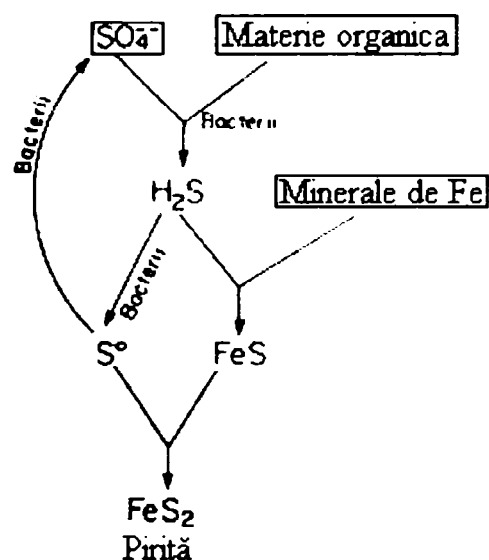
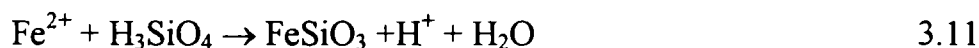


Figura 3.2 Modalitatea de formare a piritei sub acțiunea bacteriilor

Sulfurile formate pot avea diverse formule chimice, stoechiometrice sau nu, și se pot prezenta sub diferite forme de cristalizare sau pot fi amorf.

Prezența concomitentă a ionului Fe^{2+} și speciilor chimice H_2S , CO_3^{2-} și SiO_2 poate conduce la formarea directă sau indirectă a unor compuși insolubili ce se depun pe suprafața metalului. Reacțiile implicate sunt [44-46]:

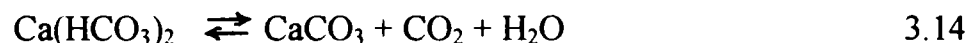


3.2 Posibilități de estimare a caracterului încrustant sau agresiv al apelor termale

Depunerile de natură minerală frecvent întâlnite în apele termale cu temperaturi mai mici de 100°C sunt : carbonații, sulfatii, oxizii de fier, silicații, sulfurile, silicea.. Natura concretă a depunerilor produse în timpul ciclului de utilizare depinde de compoziția chimică a fluidului, de

temperatură și presiune. În general depunerile sunt amorfe sau combinate și compușii majoritari sunt carbonații sau sulfatii.

Posibilitatea formării de cruste carbonatice, cel mai des întâlnite în apele termale din județul Bihor se datorează reacției:



Principalii factori ce hotărăsc acțiunea apei asupra instalațiilor de transport și utilizare: conducte, rezervoare, schimbătoare de căldură sunt: pH-ul, cantitatea de bicarbonați, concentrația ionului calciu, conținutul în bioxid de carbon liber, oxigen, hidrogen sulfurat, temperatura.

De-a lungul anilor au fost efectuate o serie de cercetări în vederea stabilirii de indici care să estimeze, pe baza unor date analitice ale apelor, caracterul încrustat sau agresiv al acestora.

Un prim indice folosit a fost conținutul în bioxid de carbon. Apele geotermale, în ciuda temperaturii lor, conțin cantități importante de bioxid de carbon. Acesta se poate combina cu apa cu formare de acid carbonic. Între conținutul de acid carbonic și cantitatea de bicarbonați din ape există o strânsă legătură pusă în evidență de reacția 3.14.

Se definește ca fiind bioxidul de carbon de echilibru cantitatea de bioxid de carbon necesară menținerii echilibrului reacției de mai sus.

Pentru calculul valorii bioxidului de carbon de echilibru se utilizează următoarea relație[47] :

$$[\text{CO}_2_{\text{ech}}] = \frac{[\text{CO}_2_{\text{legat}}]^B}{K_t} \quad 3.15$$

unde:

$[\text{CO}_2_{\text{ech}}]$ = concentrația bioxidului de carbon de echilibru, moli/l;

$[\text{CO}_2_{\text{legat}}]$ = concentrația formelor legate ale bioxidului de carbon, moli/l;

K_t = constantă a cărei valoare se calculează cu expresia:

$$K_t = 66270 \cdot (0,9714)^t$$

t = temperatura fluidului, °C.

Analizând raportul dintre valoarea bioxidului de carbon de echilibru și valoarea bioxidului de carbon liber, determinată analitic, ne putem găsi în una din următoarele situații:

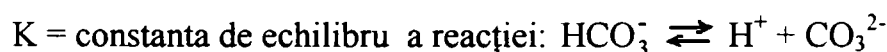
- a) cantitatea de CO_2 liber din apă este egală cu cea de echilibru. În acest caz nu se constată nici o tendință de depunere nici de dizolvare a pietrei de var. Apa va putea fi eventual corozivă pentru fier, funcție de pH-ul ei;
- b) cantitatea de CO_2 liber este mai mare decât cantitatea de CO_2 de echilibru. Echilibrul reacției (4.1) se deplasează spre stânga, în sensul solubilizării carbonatului de calciu. Apa va avea un caracter agresiv asupra carbonatului de calciu și posibil și asupra materialului instalației;
- c) cantitatea de CO_2 liber este mai mică decât cantitatea de CO_2 de echilibru. Echilibrul reacției (4.1) se deplasează spre dreapta, în sensul depunerii de CaCO_3 . Apa va avea un caracter încrustant.

Determinarea analitică a conținutului de bioxid de carbon liber este afectată de erori în special în cazul apelor termale când intervine și factorul temperatură, de aceea s-au căutat alți indici, mai siguri, care să caracterizeze starea de echilibru.

Primul care obține rezultate credibile în această încercare este prof. W.F. Langelier. Pe baza unor date analitice ușor accesibile ale apei el stabilește o expresie matematică ce face legătura între aceste date și pH-ul de echilibru al apei [48,51].

$$\text{pH}_{\text{ech}} = (\text{pK} - \text{pK}_s) + \text{pCa} + \text{pAlc} \quad 3.16$$

unde:



$$\text{și are expresia: } K = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} ;$$

$$\text{pK} = -\lg K ;$$



$$\text{și are expresia } K_s = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] ;$$

$$\text{pK}_s = -\lg K_s ;$$

$$\text{pCa} = -\lg[\text{Ca}^{2+}], [\text{Ca}^{2+}] = \text{moli/l};$$

$$\text{pAlc} = -\lg [\text{alcalinitatea totală}], [\text{alcalinitatea totală}] = \text{mvali/l}.$$

Valorile constantelor pK și pK_s depind de temperatura apei și se calculează cu relațiile:

$$\text{pK} = 2902,39/T - 6,498 + 0,02379T$$

$$pK_s = 11,78 - 830/T - \lg 4,8$$

unde:

$$T = \text{temperatura, } ^\circ\text{K.}$$

Relațiile scrise până acum și care servesc la calculul pH-ului de echilibru sunt valabile pentru soluții apoase diluate, ceea ce nu corespunde apelor termale studiate, ce au mineralizații relativ mari. În acest caz este necesară înlocuirea concentrațiilor molare ale ionilor cu activitățile acestora. Activitatea unui ion este egală cu concentrația molară a acestuia înmulțită cu un factor, numit coeficient de activitate [49].

Coeficientul de activitate depinde de tăria ionică a soluției apoase, de temperatură și de diametrul efectiv al ionilor hidratați. Relația Debye-Huckel prezentată mai departe permite calculul acestor coeficienți:

$$-\lg f = \frac{AZ^2\sqrt{\mu}}{1 + a_1B\sqrt{\mu}} \quad 3.17$$

unde:

μ = tăria ionică;

Z = valența ionului;

A,B = factori ale căror valori depind de temperatură (tabelul 3.1).

a_1 depinde de dimensiunea efectivă a ionului hidratat, respectiv pentru ionul bicarbonat $a_1 = 4,5 \times 10^{-8}$ iar pentru ionul calciu $a_1 = 6,0 \times 10^{-8}$.

Tabelul 3.1. Valorile factorilor A și B, funcție de temperatură

Temperatura	A	Bx10 ⁻⁸	Temperatura	A	Bx10 ⁻⁸
0	0,4883	0,4883	45	0,5271	0,3314
5	0,4921	0,3249	50	0,5334	0,3321
10	0,4960	0,3258	55	0,5371	0,3329
15	0,5000	0,3262	60	0,5447	0,3354
20	0,5042	0,3273	70	0,5600	0,3390
25	0,5085	0,3281	80	0,5740	0,3420
30	0,5130	0,3290	90	0,5890	0,3450
35	0,5175	0,3297	100	0,6040	0,3480
40	0,5221	0,3305			

Tăria ionică a soluției apoase poate fi calculată cu relația:

$$\mu_i = 0,5 \sum_{i=1}^n C_i \cdot Z_i^2 \quad 3.18$$

unde:

C_i = concentrația speciei „i”, moli/l;

Z_i = sarcina ionului din specia „i”.

Înlocuind în formula de calcul a pH-ului de echilibru, molaritatea prin activitatea ionilor de calciu și bicarbonat obținem ecuația:

$$pH_{ech} = pK - pK_s + pCa + pAlc - lgf. - lgf_+ \quad 3.19$$

unde:

lgf. = logaritmul coeficientului de activitate al ionului bicarbonat;

lgf₊ = logaritmul coeficientului de activitate al ionului calciu.

Din valoarea pH-ului de echilibru și pH-ului măsurat se determină indicele de saturație I_s , cu relația:

$$I_s = pH_{măs} - pH_{ech} \quad 3.20$$

Luând în considerare valoarea indicelui de saturație, apele se clasifică astfel:

1. apele cu $I_s > 0$ sunt ape cu tendința de depunere de $CaCO_3$;
2. apele cu $I_s = 0$ sunt ape aflate în echilibru din punct de vedere a speciilor carbonice dar cu posibilitate de corodare a instalațiilor;
3. apele cu $I_s < 0$ sunt ape ce au caracter agresiv asupra $CaCO_3$, având tendința de a-l dizolva.

Indicele de saturație calculat la propunerea lui Langelier oferă numai indicații calitative asupra direcției evoluției apei, fără a oferi informații cantitative. Pentru obținerea unor indicații cu caracter cantitativ în ceea ce privește aprecierea caracterului apei a fost introdus și indicele de stabilitate, numit și indicele Ryznard, având expresia [50]:

$$I_{stab} = 2pH_{ech} - pH_{măs} \quad 3.21$$

Indicele de stabilitate indică caracterul apei și anume:

$I_{stab} < 7$ – apa prezintă depuneri;

$I_{\text{stab}} = 7$ – apa generează o ușoară acoperire protectoare;

$7 < I_{\text{stab}} < 9$ – apa este corozivă;

$I_{\text{stab}} > 9$ – apa este foarte corozivă.

Un alt indice important în context este cel ce caracterizează agresivitatea apei față de fier. Conform calculelor, susținute de rezultatele experimentale, pH-ul până la care se poate coroda fierul în apele reci este 7,5, iar în apele calde 8,3. Prin urmare, diferența între pH-ul maxim 8,3 (limita superioară a agresivității față de fier) și pH-ul efectiv, ne dă informații despre acțiunea apei asupra fierului. Cu cât diferența va fi mai mare cu atât caracterul coroziv al apei va fi mai pronunțat. Pentru a obține informații cantitative este necesară înmulțirea diferenței valorilor de pH cu concentrația bioxidului de carbon liber, exprimat în mmoli/l [51-52].

$$I = (\text{pH}_{\text{max}} - \text{pH}_{\text{efectiv}}) [\text{CO}_2 \text{ liber}] \quad 3.22$$

unde:

$$\text{pH}_{\text{max}} = 8,3;$$

$$\text{pH}_{\text{efectiv}} = \text{pH-ul măsurat};$$

$$[\text{CO}_2 \text{ liber}] = \text{concentrația bioxidului de carbon liber moli/l.}$$

Ținând seama de valorile numerice ale acestui indice apele se clasifică astfel:

1. Ape geotermale cu caracter coroziv:
 - a) foarte corozive $I \geq 10$;
 - b) corozive $1 \leq I < 10$;
 - c) slab corozive $0,5 \leq I < 1$.
2. Ape geotermale necorozive și fără tendința de depunere CaCO_3 :
 - 0,5 $\leq I < 0,5$.
3. Ape geotermale necorozive cu tendința de depunere CaCO_3 :
 - a) cu slabă tendință de depunere $-2 \leq I < 0,5$;
 - b) cu tendința moderată de depunere $-5 \leq I < -2$;
 - c) cu tendința accentuată de depunere $I < -5$.

Se poate întâmpla ca indicele de stabilitate față de CaCO_3 să indice o tendință de depunere, iar indicele de stabilitate față de fier să indice o tendință de coroziune. În acest caz apa va coroda la început fierul, viteza de coroziune scăzând pe măsura depunerii CaCO_3 .

O altă abordare a aceleiași probleme a fost făcută de cercetătorii Merrill și Sanks. Ei au stabilit cinci condiții de calitate necesare pentru ca apa să formeze un strat protector de carbonat de calciu [53-55].

1. Apa să fie suprasaturată cu 4-10mg CaCO₃/l (0,04-0,1 mmol/l);
2. Concentrațiile ionilor de calciu și bicarbonat să fie superioare valorii de 0,8 mval/l și să aibă valori apropiate;
3. Concentrațiile molare ale speciilor bicarbonat, clorură și sulfat să îndeplinească condiția:
$$\text{HCO}_3^- / \text{Cl}^- + 2 \text{SO}_4^{2-} > 5;$$
4. pH-ul apei să fie cuprins între 6,8 și 7,3;
5. Viteza apei în conducte să nu fie superioară valorii de 0,6 m/s.

Dacă aceste condiții sunt respectate stratul de carbonat de calciu format este aderent și compact, asigurând protejarea conductei împotriva coroziunii. Cei doi cercetători recomandă în primul rând îndeplinirea primelor trei condiții.

CAPITOLUL 4

Studii privind comportarea la coroziune a metalelor și aliajelor în apele geotermale.

4.1 Clasificarea tipurilor de coroziune frecvente în mediile geotermale

Se utilizează astăzi mai multe criterii de clasificare a tipurilor de coroziune. Cea mai cunoscută clasificare a coroziunii geotermale a fost făcută de Radian Material Sciences Laboratory din SUA. Aceasta constă în împărțirea tipurilor de coroziune în 6 clase, împărțire bazată pe speciile corozive, temperatură și similaritatea comportamentului coroziv [56].

În general, apele geotermale conțin o serie de gaze sau substanțe în formă dizolvată a căror comportare în timpul ciclului de utilizare poate cauza distrugerea suprafețelor metalice prin coroziune.

Întrucât caracteristicile chimice ale apelor geotermale variază de la colector la colector, problemele tehnice cărora utilizatorii trebuie să le facă față sunt specifice. Mai mult, în diferite părți ale unei singure instalații pot fi identificate probleme diferite.

În general, speciile chimice de obicei prezente în aceste ape, și care pot cauza coroziune (mai ales asupra oțelului carbon) sunt: oxigenul (acesta apare în instalațiile de utilizare a apelor geotermale prin aerare ca urmare a unor operații ce nu pot fi evitate: închidere-deschidere, izolarea unei valve, etc.), ionii de hidrogen, clorurile, sulfurile, bioxidul de carbon, ionul amoniu, ionul sulfat (ce intervin atât în coroziunea din sondă cât și în coroziunea instalațiilor de transport și utilizare).

Principalele efecte corozive ale speciilor amintite sunt prezentate în *tabelul 4.1* [56].

Tabelul 4.1. Efectele corozive ale unor specii chimice posibil prezente în mediul geotermal

Specie	Efect
Oxigen (depolarizant)	Este extrem de coroziv pentru oțelurile carbon și cele slab aliate. Este suficientă o concentrație de 30ppb pentru a apărea coroziunea. La concentrația de 50 ppb apare pittingul. Împreună cu ionii Cl^- și temperaturile ridicate, concentrații chiar mai mici de 100 ppb oxigen dizolvat pot cauza coroziunea la stress a oțelurilor austenitice inoxidabile.
H^+ (pH) (depolarizant)	La valori de $\text{pH} < 5$ apare coroziunea fisurantă sub tensiune (la stress).
Specii carbonice: CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-}	Pot exacerba coroziunea la stress. Între alcalinitatea totală și coroziunea oțelului există o strânsă legătură.
H_2S , S^{2-}	Sulfurile se pot constitui în potențiale impurități catodice. Prezența lor susține coroziunea la stress a oțelurilor slab aliate, dar și a altor oțeluri aliate. Sunt specii foarte corozive pentru oțelurile ce conțin Cu și Ni.
NH_4^+	Cauzează coroziunea la stress la aliajele cuprului.
Cl^-	Promotor puternic al coroziunii localizate a oțelului carbon, oțelurilor slab aliate, inoxidabile și a multor altor aliaje. Are efecte mici sau nule asupra coroziunii la stress.
SO_4^{2-}	Cauzează în principal coroziunea cimentului.

În aplicațiile geotermale poate să apară un spectru larg de tipuri de coroziune. La temperaturi ale lichidului geotermal până la 120°C cele mai comune tipuri sunt prezentate în continuare.

4.1.1 Coroziunea uniformă

Este cea mai regulată pierdere de metal, față de reper. Distrugerea este repartizată uniform pe întreaga suprafață a conductei sau utilajului. Viteza de coroziune se exprimă în general în mm/an (viteza de penetrație) sau în $\text{mg}/\text{dm}^2\cdot\text{zi}$ (pierderea de masă). Ea depinde de natura metalului, compoziția mediului geotermal și natura produșilor de coroziune.

Datorită caracterului neinsidios al acestui tip de coroziune, se pot lua uneori o serie de măsuri pentru a transforma alte tipuri de coroziune în coroziune uniformă.

4.1.2 Coroziunea în puncte

Este caracteristic mai ales metalelor și aliajelor care în condițiile date ale exploatării se pot pasiva (oțeluri inox austenitice). Mediul geotermal conține specii chimice, în special Cl^- , care distrug stratul pasivator din loc în loc. Acest tip de coroziune este deosebit de periculos, deoarece mici cantități de metal distruse pot afecta un ansamblu de instalații. În general, adânciturile sunt acoperite cu produși de coroziune, ceea ce face ca ciupitura să fie remarcată numai după străpungerea peretelui.

4.1.3 Coroziunea prin fisurare

Se aseamănă cu pittingul, numai că se produce în spații geometrice limitate, ca niște fisuri, de exemplu la diverse îmbinări sau chiar la limita depozitelor de produși de coroziune. Este în general greu de prezis apariția ei. Cauza apariției acestui tip de coroziune nu este bine cunoscută, dar se presupune că poate apărea ca urmare a degajării de hidrogen, în urma coroziunii electrochimice. Acesta duce la fragilizare sau decarbonizare, mai ales în locurile unde apar și solicitări mecanice. Altă cauză probabilă a apariției acestui tip de coroziune este existența unor "defecte" în masa aliajului. În sprijinul acestei idei vine și faptul că metalele pure nu sunt susceptibile la un astfel de tip de coroziune. Aceste defecte apar ca urmare a repartiției neuniforme a unor componente sau impurități sau ca urmare a existenței unor defecte în rețeaua cristalină.

Prezența ionilor Cl^- , a H_2S și a ionilor SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NO_3^- din apa geotermală favorizează apariția fisurilor în cazul oțelurilor inoxidabile de tip austenitic, a zincului și aliajelor sale cu Al și Mg, aliajelor cu titan.

4.1.4 Fisurarea corozivă la stress (sub tensiune)

Acest tip de coroziune, ce se manifestă identic cu cel prezentat mai sus, apare în cazul în care asupra metalului acționează nu numai mediul coroziv ci și anumite solicitări mecanice, variabile ca mărime și sens. Viteza de coroziune este mai mare în cazul în care apar aceste solicitări. Este dificil de găsit mărimi de comparație a rezistenței la acest tip de coroziune care să țină cont atât de agresivitatea mediului cât și de nivelul și natura solicitărilor.

4.1.5 Eroziune-coroziune

Este o coroziune accelerată în aliaje expuse unor soluții corozive, conținând impurități mecanice, ce curg cu viteză. Este slab reprezentată în cazul curgerilor cu viteză mică.

4.1.6 Coroziunea galvanică

Apare în situațiile în care materiale conductoare, de natură diferită vin în contact direct. Materialul mai puțin nobil se va coroda, iar materialul mai nobil va juca rolul catodului pe care se va desfășura reacția de reducere.

4.1.7 Coroziunea selectivă de element (dezalierea)

Este asemănătoare cu coroziunea în puncte (pitting) dar se manifestă în toată masa aliajului.

4.2 Modurile de manifestare și transformările provocate de coroziune. Mijloace și criterii de apreciere a coroziunii

4.2.1 Modurile de manifestare și transformările provocate de coroziune [57, 58]

Efectul final al reacțiilor de coroziune îl constituie în majoritatea cazurilor, pierderea în masă a metalului. Există și situații în care pierderea de masă a metalului este practic nesensibilă, dar apar modificări ale unor proprietăți mecanice (rezistența, elasticitate, duritate, etc.)

Variația sensibilă de masă

Prođușii rezultați în urma coroziunii unui metal pot fi complet solubili în mediu, complet aderenți pe suprafața metalului sau parțial solubili și parțial aderenți. Acțiunea corozivă se poate exprima prin pierderea de metal atunci când produșii sunt fie solubili în mediul coroziv, fie ușor de îndepărtat printr-un procedeu oarecare. În unele cazuri, pentru a calcula pierderea de metal este necesară analiza exactă a produșilor de reacție.

Modificarea proprietăților mecanice

Acest tip de modificare nu este însoțit de o pierdere sensibilă de metal. S-a constatat că ductilitatea este proprietatea cea mai sensibilă la coroziune. Apariția unor centre de coroziune induce tensiuni locale ce modifică această proprietate. Atât rezistența la rupere cât și elasticitatea materialului metalic sunt influențate de apariția coroziunii. Coroziunea prin fragilizare de hidrogen atrage și ea variația proprietăților mecanice. Cercetările au arătat că în faza incipientă scade limita de elasticitate și curgere, iar rezistența la rupere crește puțin. Prin dezvoltarea procesului de coroziune dispare limita de curgere și scade rezistența la șoc.

Modificarea proprietăților optice

Cea mai caracteristică modificare a proprietăților optice o constituie modificarea puterii reflectante a metalului. Ca urmare a formării compușilor de coroziune pe suprafața metalului gradul de reflexie al epruvetei metalice scade. Gradul de reflexie se apreciază cu ajutorul celulelor fotoelectrice.

Există cazuri când prin trecerea metalului sub formă de ioni are loc o modificare a culorii, chiar în mediul coroziv.

Modificarea proprietăților optice ale metalelor se poate face cu ajutorul microscopului metalografic. Acest aparat permite observarea proceselor de inițiere a coroziunii și furnizează informații despre producția de coroziune.

Modificarea proprietăților electrice și magnetice

Produsele de coroziune, spre deosebire de metale, sunt foarte proaste conductoare de electricitate (excepție face sulfura de fier). Prin coroziune secțiunea eșantionului metalic (fir, bandă) scade, ceea ce atrage după sine creșterea rezistenței electrice. Această modificare se utilizează la măsurarea vitezei de coroziune fără a fi necesară îndepărtarea produșilor de coroziune. Măsurarea vitezei nu se poate face prin această metodă pentru coroziunea în pitting.

Prođușii de reacție au și proprietăți magnetice diferite de ale metalului din care provin. Modificarea calităților magnetice ale produșilor de coroziune permite utilizarea curenților turbionari (Foucault) pentru determinarea metalului reacționat cu mediul coroziv. Modificări în proprietățile magnetice ale metalelor pot apărea și în urma coroziunii sub tensiune sau de fragilizare. În aceste cazuri modificările magnetice se datorează neomogenității structurii materialului ca urmare a apariției fisurilor. Prezența microfisurilor poate fi pusă în evidență și prin modul de orientare a unor pulberi magnetice ce se regăsesc într-un câmp magnetic provocat de trecerea unui curent electric sau de influența unui magnet permanent.

Alte transformări

O transformare specifică o constituie modificarea proprietăților de vibrație ale metalului. O epruvetă metalică ce a suferit un proces de coroziune își modifică sunetul emis atunci când este lovită. Pe această proprietate s-au construit aparate ce folosesc ultrasunete și care pot detecta defecțiuni chiar în utilajele aflate în funcțiune.

Puterea de pătrundere a razelor X sau γ este de asemenea influențată de procesele de coroziune. Multe determinări de coroziune se face cu ajutorul radiografiilor de raze X sau γ , chiar în șantier. Metodele cu raze γ sunt mai avantajoase în aceste locuri, deoarece nu necesită sursă de energie electrică pentru alimentare.

4.2.2 Mijloace și criterii de apreciere a coroziunii

Pentru rezolvarea unor probleme practice cum sunt: alegerea aliajelor rezistente la coroziune, înlocuirea unor metale scumpe sau deficitare, controlul acoperirilor protectoare este necesar să se determine comportamentul metalelor la coroziune.

Comportarea la coroziune poate fi analizată pe baza unor criterii de natură calitativă sau cantitativă.

4.2.2.1 Criterii calitative de apreciere a coroziunii

a) Examinarea aspectului exterior

Este cea mai simplă metodă calitativă de apreciere a coroziunii și este utilă mai ales pentru cazurile în care produșii de coroziune rămân pe suprafața metalului. Se pot face aprecieri privind tendința și modul de formare a crustelor, culoarea și aspectul produșilor de coroziune.

După îndepărtarea produșilor de coroziune se poate caracteriza tipul de distrugere: uniformă sau localizată.

O reprezentare fidelă a aspectului exterior se face prin fotografierea probei, în general în stadiul inițial și final, sau în timpul experimentului dacă acest lucru nu presupune scoaterea probei din mediul coroziv.

b) Examinarea cu microscopul

Modificările intervenite în structura metalului prin procesele de coroziune structurală pot fi analizate numai prin control cu microscopul metalografic. Acest tip de studiu poate indica în afară de felul atacului și forma și adâncimea ciupiturilor de coroziune, precum și alte comportări

ale metalului ce nu pot fi evidențiate prin măsurarea pierderii de greutate. Controlul microscopic se mai poate executa în vederea determinării și studierii produșilor de coroziune.

c) Observarea modificărilor produse în soluție

Se poate folosi numai în anumite cazuri și în general numai în laborator. O apreciere calitativă a distrugerii se poate face după cantitatea de produse de coroziune acumulate pe fundul vasului (ex.: coroziunea ferului, cuprului, aliajelor aluminiului - în apă de mare).

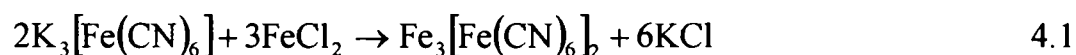
Există de asemenea posibilitatea ca ionul metalic trecut în soluție să fie colorat, schimbarea culorii soluției în timp putând servi unor măsurători cantitative de coroziune. Cel mai la îndemână exemplu este coroziunea Cu, cu trecere în Cu^{2+} .

d) Metoda indicatorilor

Această metodă se bazează pe culoarea caracteristică pe care o dau, în prezența unui indicator, mediul coroziv cu ionii metalului trecuți în soluție. În cazul proceselor pronunțat localizate ea permite să se determine și poziția porțiunilor catodice și anodice de pe suprafața probei, deoarece în apropierea acestora electrolitul se colorează diferit.

De exemplu, la cercetarea probelor de fier se folosește o soluție roșie de fericianură de potasiu cu compoziția: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - 1 g/l, NaCl - 10g/l, agar-agar - 10 g/l , fenolftaleină - câteva picături.

Pe porțiunea anodică a metalului apare o colorație albastră, ca urmare a desfășurării reacției:



Pe porțiunile catodice, unde concentrația de ioni HO^- este mare, va apare culoarea violet, caracteristică fenolftaleinei.

4.2.2.2 Criterii cantitative de apreciere a coroziunii

Aprecierea intensității coroziunii poate fi făcută prin mijloace directe și mijloace indirecte. Dintre metodele directe fac parte: cântărirea epruvetelor și măsurarea grosimii lor, determinarea gazelor rezultate în urma procesului de coroziune; ca metode indirecte se pot aminti: măsurătorile electrochimice, electrice, optice, acustice. Pentru o corectă evaluare a procesului de coroziune se folosesc mai multe metode în paralel.

Pentru estimarea vitezei de coroziune se utilizează în mod obișnuit o serie de indici: indicele gravimetric, indicele de penetrație, indicele volumetric de hidrogen sau de oxigen.

Pentru procesele de coroziune intercristalină, la care pierderea de masă metalică este insesizabilă, se folosesc în general criteriile legate de modificarea proprietăților mecanice.

1) Modalități de estimare a coroziunii omogene

I n d i c e l e g r a v i m e t r i c

Reprezintă variația de masă a epruvetei ca urmare a coroziunii, raportată la unitatea de suprafață și unitatea de timp. Se exprimă în $g/m^2 \cdot zi$, fără a fi excluse însă și alte unități de măsură. Indicele gravimetric poate fi pozitiv sau negativ. Indicele gravimetric pozitiv este caracteristic oxidării atmosferice a metalelor sau în general oxidării în atmosferă gazoasă, oxidare în urma căreia are loc depunerea de produși de coroziune (cel mai frecvent oxizi) pe epruvetă. Cantitatea de metal oxidată este greu de calculat în urma determinării unor indici pozitivi, de aceea se utilizează pentru exactitate indicele gravimetric negativ. Acesta se determină prin cântărirea epruvetelor după îndepărtarea produșilor de coroziune de pe suprafețele expuse.

Indicele gravimetric negativ, v_{cor}^- se calculează cu formula:

$$v_{cor}^- = \frac{m_{cor}}{S \cdot t} \quad 4.2$$

unde:

m_{cor} = pierderea de masă prin coroziune, g;

S = aria suprafeței corodate, m^2 ;

t = timpul de coroziune, zile.

Indicele gravimetric pozitiv, v_{cor}^+ se calculează cu aceeași formulă, semnificația m_{cor} fiind de data aceasta creșterea de masă prin coroziune.

În mod uzual se folosește indicele gravimetric negativ, fără a se menționa în mod special acest lucru.

I n d i c e l e d e p e n e t r a Ț i e

Caracterizează penetrația coroziunii în masa metalică. Acest indice permite, într-un mod mai direct, aprecierea duratei de utilizare a utilajelor. Adâncimea medie de penetrație se calculează din pierderea de greutate, densitatea metalului și durata expunerii. Indicele de penetrație I_p se calculează cu formula:

$$I_p = \frac{V_{cor}}{2,74 \cdot \rho} \quad 4.3$$

unde:

I_p = indicele de penetrație, mm/an;

v_{cor} = viteza de coroziune exprimată prin indicele gravimetric, $\text{g/m}^2 \cdot \text{zi}$;

ρ = densitatea metalului, g/cm^3 .

Atât indicele de penetrație cât și cel gravimetric, pentru utilizări practice, trebuie să reprezinte valorile medii a cel puțin 3 determinări. Acești indici caracterizează coroziunea uniformă.

I n d i c e l e v o l u m e t r i c

- a) de hidrogen - se referă la volumul de hidrogen degajat în procesul de coroziune, în mediu acid, raportat la unitatea de suprafață și timp.
- b) de oxigen - se referă la volumul de oxigen consumat în procesele de reacție, mai ales în medii neutre.

Cum nu este posibilă cunoașterea compoziției chimice exacte a produșilor de reacție, este greu de găsit un mod de convertire a acestor indici în indici gravimetrici.

2) Modalități de estimare a coroziunii localizate

Coroziunea localizată, în forma „pitting” este cea mai gravă, deoarece poate duce la perforarea materialului metalic. În mod obișnuit, la raportarea vitezei de coroziune se va menționa și localizarea atacului.

Coroziunea localizată punctiformă se estimează cantitativ după adâncimea ciupiturilor sau după volumul acestora, prin măsurare cu microscopul sau micrometrul cu ac, sau prin măsurarea diferenței de grosime a epruvetei frezate până la dispariția ciupiturii. Se mai pot face secțiuni ale epruvetei în zona corodată. Când există un număr mare de ciupituri, se va nota adâncimea maximă și adâncimea medie. Uneori se folosește termenul „factor de pitting” pentru a exprima raportul dintre adâncimea celei mai adânci ciupituri și penetrația medie, calculată din indicele gravimetric. Unii cercetători consideră că un utilaj trebuie înlocuit atunci când ciupiturile de coroziune au o adâncime de 10 % din grosimea peretelui. Bineînțeles, deciziile în acest sens trebuie să țină cont de alte criterii: sarcina mecanică, temperatura și presiunea la care funcționează utilajul.

Un alt mod de apreciere a coroziunii în puncte ține seama de numărul de puncte de pe suprafața epruvetei. Pentru aceasta se acoperă suprafața corodată a epruvetei cu o foiță transparentă, împărțită în carouri de 5 mm. Se numără pătratele de pe suprafața controlată (N) și pătratele care conțin unul sau mai multe puncte de atac (n). Se calculează frecvența cu relația:

$$\text{frecvența} = \frac{n}{N} \cdot 100 \quad 4.4$$

Intensitatea distrugerii se calculează în procente din suprafața cu cel mai mare grad de coroziune în ciupituri, pe pătratele de 5 mm și în procente din suprafața cu grad mediu de coroziune, față de suprafața totală a pătratelor.

4.2.2.3 Scări convenționale de apreciere a rezistenței la coroziune

Pentru aprecierea duratei de rezistență a diferitelor metale la coroziune s-au stabilit pe baza indicilor gravimetrice sau de penetrație, diferite grupe de rezistență. Un exemplu este prezentat în tabelul 4.2 [58].

Tabelul 4.2. Grupele de rezistență a metalelor la coroziune

Grupa de rezistență (apreciere)	Pierderea de masă ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{zi}$)		Penetrația (mm/an)	Nota de apreci ere
	pentru metalele grele ($\rho = 7,5$ g/cm^3)	pentru metalele ușoare ($\rho = 2,5$ g/cm^3)		
I. Perfect stabile	0,021	0,007	0,010	1
II. Foarte stabile	0,021...0,10	0,007...0,035	0,010...0,005	2
	0,10...0,21	0,035...0,07	0,005...0,01	3
III. Stabile, bine utilizabile	0,21...1	0,07...0,35	0,01...0,05	4
	1...2,1	0,35...0,7	0,05...0,1	5
IV. Oarecum rezistente	2,1...10,5	0,7...3,5	0,1...0,5	6
	10,5...21	3,5...7,0	0,6...1	7
V. Foarte puțin rezistente, aproape inutilizabile	21...105	7,0...35	1...5	8
	105...210	35...70	5...10	9

Scara în grade zecimale a rezistenței la coroziune este prezentată în tabelul 4.3. Scara logaritmică de apreciere a rezistenței la coroziune este redată în tabelul 4.4, iar scara de apreciere a rezistenței la pitting, în tabelul 4.5.

Tabelul 4.3. Scara în grade zecimale a rezistenței la coroziune

Gradul rezistenței la coroziune	Viteza de coroziune (mm/an)	Indicele gravimetric ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$)							Gradul rezistenței la coroziune
		Fierul și aliajele de fier	Cuprul și aliajele de cupru	Nichelul și aliajele de nichel	Plumbul și aliajele de plumb	Aluminiul și aliajele de aluminiu	Magneziul și aliajele de magneziu		
I. Perfect stabile	$\leq 0,001$	$\leq 0,0009$	$\leq 0,001$	$\leq 0,001$	$\leq 0,0012$	$\leq 0,0003$	$\leq 0,0002$	1	
II. Foarte stabile	0,001 - 0,005 0,005 - 0, 1	0,0009 -	0,001 -	0,001 - 0,005	0,0012 -	0,0003 -	0,0002 -	2 3	
		0,0045	0,0051	0,005 - 0,01	0,0065	0,0015	0,001		
III. Stabile	0,01 - 0,05 0,05 - 0,1	0,0045 -	0,0051 - 0,01	0,01 - 0,05	0,012	0,003	0,001 - 0,002	4 5	
		0,009 - 0,045	0,01 - 0,051	0,01 - 0,05	0,012 - 0,065	0,003 - 0,015	0,002 - 0,01		
IV. Relativ stabile	0,1 - 0,5 0,5 - 1,0	0,045 - 0,09	0,051 - 0,1	0,05 - 0,1	0,065 - 0,12	0,015 - 0,031	0,01 - 0,02	6 7	
		0,09 - 0,45	0,1 - 0,51	0,1 - 0,5	0,12 - 0,65	0,031 - 0,154	0,02 - 0,1		
V. Puțin stabile	1,0 - 5,0 5,0 - 10,0	0,45 - 0,9	0,51 - 1,0	0,5 - 1,0	0,65 - 1,2	0,154 - 0,31	0,1 - 0,2	8 9	
		0,9 - 4,5	1,0 - 5,1	1,0 - 5,0	1,2 - 6,5	0,31 - 1,54	0,2 - 1,0		
VI. Instabile	$> 10,0$	$> 9,1$	$> 10,2$	$> 10,0$	$> 12,0$	$> 3,1$	$> 2,0$	10	

Tabelul 4.4. Scara logaritmică de apreciere a rezistenței la coroziune

Pierdere în grosime (mm/an)	Grupa	Indicele de stabilitate	Pierdere în greutate pentru aliaje de fier ($\gamma=7,5$) ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$)	Pierdere în greutate pentru aliaje de cupru ($\gamma=8,5$) ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$)	Pierdere în greutate pentru aliaje de aluminiu ($\gamma=2,7$) ($\text{g/m}^2\cdot\text{h}$)
< 0,001	Complet stabil	4	< 0,013	< 0,012	< 0,004
0,01 - 0,1	Foarte stabil	3	0,013 - 0,13	0,012 - 0,120	0,004 - 0,04
0,1 - 1	Stabil	2	0,13 - 1,3	0,12 - 1,2	0,04 - 0,4
1 - 10	Puțin stabil	1	1,3 - 13	1,2 - 12	0,4 - 4,0
> 10	Instabil	0	> 13	> 12	> 4,0

Tabelul 4.5. Scara de apreciere a rezistenței la pitting

Numărul de ciupituri		Mărimea ciupiturii		Intensitatea atacului		
Caracterul ciupiturii	Numărul ciupiturilor pe dm^2	Caracterul ciupiturii	Suprafața ciupiturii (cm^2)	Caracterul atacului	Adâncimea a atacului general (cm)	Adâncimea ciupiturilor (cm)
Foarte mic	33	Minuscul	0,0006	Neînsemnat	0,0001	0,004
Mic	100	Foarte mic	0,003	Foarte slab	0,0004	0,01
Relativ mic	330	Mic	0,016	Slab	0,0016	0,025
Moderat	1000	Moderat	0,08	Moderat	0,006	0,06
Mare	3300	Mare	0,4	Puternic	0,024	0,15
Foarte mare	10000	Foarte mare	2,0	Foarte puternic	0,10	0,40
Excesiv de mare	33000	Excesiv de mare	10	Excesiv de puternic	0,40	1,0

4.3 Teste de coroziune

Comportarea materialelor metalice la coroziune depinde în principal de doi factori: natura materialului și agresivitatea mediului în care acesta funcționează.

Prin natura materialului înțelegem nu numai compoziția acestuia ci și tehnologiile la care a fost supus în vederea preparării, prezența eventualelor tensiuni mecanice, prezența sau absența incluziunilor. Deși nu există o explicație generală a fenomenului, anumiți cercetători au atras atenția asupra existenței unei dependențe între viteza de coroziune și microstructura metalului, cu precădere în cazurile în care mediile geotermale conțin cantități mari de bioxid de carbon

[59]. Agresivitatea mediului este definită de o serie de parametri cum ar fi: natura ionilor prezenți, pH-ul, prezența oxigenului dizolvat sau a altor gaze, solubilitatea produșilor de coroziune, temperatura, etc. În determinările executate în vederea evaluării coroziunii există și alți factori ce pot influența rezultatele: forma și dimensiunile epruvetei, poziția epruvetei în mediul agresiv, volumul de lichid în care se găsește epruveta, modul de prelucrare a suprafețelor epruvetelor.

Există două tipuri de teste pentru evaluarea coroziunii: teste de laborator, efectuate în condiții controlate, și teste pe teren, în condiții naturale.

4.3.1 Metode de testare în laborator

Scopul principal al testelor executate în laborator este de a selecta materialele cele mai favorabile utilizării într-un anumit mediu, detectarea factorilor ce agravează coroziunea și găsirea unor metode de protecție anticorozivă.

4.3.1.1 Determinarea variației de masă a epruvetelor

Cea mai răspândită metodă de determinare a vitezei de coroziune este determinarea variației de masă a epruvetelor ca urmare a reacțiilor dintre metal și substanțele aflate în mediul agresiv. Chiar dacă există posibilitatea efectuării unor teste prin metode mai perfecționate (de natură electrică sau electrochimică), verificarea rezultatelor prin această metodă clasică este necesară și a fost folosită în aproape toate experimentele prezentate în literatura de specialitate. Această determinare pune în evidență nu numai aspectul cantitativ al coroziunii ci și modurile de manifestare a acesteia (ex.: coroziunea în puncte).

O primă etapă, foarte importantă pentru o testare corectă, este confecționarea epruvetelor și pregătirea suprafețelor acestora.

În general, pentru cercetarea coroziunii utilajelor, la confecționarea epruvetelor se folosesc aliajele industriale. Pentru cercetări cu caracter fundamental se pot folosi metale preparate și purificate special. Compoziția aliajului, marca și denumirea lui trebuie întotdeauna specificate. Comportarea la coroziune a metalelor este condiționată de microstructura materialului care depinde de modul de prelucrare termică și mecanică. Rugozitatea materialului epruvetei poate influența comportarea acestuia la coroziune, mai ales în cazul coroziunii de natură structurală. Ea poate cauza de asemenea confuzii în privința ciupiturilor, de aceea uneori epruveta este supusă strunjirii sau rabotării, operații făcute cu atenție, deoarece pot da naștere la

tensiuni superficiale. Toate tratamentele la care este supusă epruveta, inclusiv cele termice, pot influența deci comportarea la coroziune și trebuie specificate și luate în considerare în cazul discuțiilor finale.

În ceea ce privește forma epruvetelor (secțiune și grosime) ea depinde de scopul experimentului, natura materialului și aparatura utilizată. În general se folosesc epruvete cu formă simplă, ușor de realizat, identice în cadrul aceluiași experiment. Pentru testele ce au la bază variația de masă, sunt de preferat epruvetele cu un raport mare între suprafață și volum și un raport mic între suprafața secțiunii transversale și suprafața totală.

De obicei aceste epruvete sunt confecționate sub formă de plăci, cu o suprafață minimă de 20 cm². În cadrul acestor teste o atenție deosebită se acordă pregătirii suprafeței epruvetelor, operație de care poate să depindă intensitatea și modul de manifestare a coroziunii.

Pregătirea suprafețelor constă în îndepărtarea stratului superficial printr-un procedeu: mecanic, chimic sau electrochimic.

Etapetele de pregătire pentru experimente în ape geotermale sunt:

- epruvetele marcate se curăță mai întâi în cloroform, apoi în acetonă, utilizând o perie pentru îndepărtarea substanțelor grase;
- cupoanele se curăță de filmul de oxizi cu ajutorul unei hârtii abrazive (carbid silicon);
- se spală apoi în apă distilată fierbinte și apoi în apă distilată rece;
- se respală în acetonă;
- se răcește și se păstrează în exicator până la cântărire;
- se cântărește și se păstrează în pungi de plastic în care se introduc substanțe sicative, fiecare epruvetă singură, sau mai multe, separate prin piese de teflon.

Varianta prezentată nu este singura valabilă, ci pot fi adoptate și altele. De exemplu, în cadrul procedeelor mecanice de îndepărtare a stratului superficial se poate folosi sablarea cu nisip de cuarț sau pulbere de aluminiu

Pregătirea utilizând abrazivi este des utilizată în testele de laborator. Acest procedeu are totuși dezavantajul de a produce impurificarea suprafețelor lustruite. Urmele de abrazivi pot constitui în microcatozi față de restul metalului, accelerând coroziunea, mai ales în cazul metalelor mai puțin dure sau puțin nobile (Mg, Al și aliajele lor). Pentru aceste metale este recomandată folosirea aluminei sau a oxidului de magneziu sub forma unei suspensii în apă. Pentru pregătirea epruvetelor din oțel prin lustruire, cel mai obișnuit material este pulberea de corindon (praful emeri). Hârtia abrazivă folosită trebuie să fie nouă, pentru a evita impurificarea.

Curățarea chimică a suprafețelor se execută în prima fază în vederea îndepărtării substanțelor grase ce ar putea acoperi cupoanele. Se folosesc în acest scop solvenți organici: benzen, toluen, xilen, tetracolorură de carbon, tricloretilenă, alcool izopropilic, acetonă. De obicei se utilizează o succesiune de solvenți, ultimul fiind cel miscibil cu apa. Se va evita utilizarea la întâmplare a unor fracțiuni petroliere, pentru a evita impurificarea suprafețelor cu sulf. În general, există în cazul tratării chimice posibilitatea ca substanțele folosite să interfereze cu reacțiile de coroziune, atacul fiind favorizat de prezența apei.

Tratamentul chimic se continuă în vederea îndepărtării stratului de oxizi prin imersarea probelor în soluție 6-12 % HCl, la o temperatură de 50-60 °C. Nu se recomandă introducerea de inhibitori (deoarece s-ar putea forma filme greu de îndepărtat și care ar denatura rezultatele).

După scoaterea din soluția acidă, cupoanele se spală sub jet de apă. Dacă sunt folosite imediat, nu mai este necesară uscarea și neutralizarea. În caz contrar, ele trebuie neapărat neutralizate prin introducerea într-o soluție 1 % NaOH, spălate și uscate.

Pentru pregătirea chimică a epruvetelor din diverse materiale există de fapt o serie de rețete. Astfel, epruvete din oțel se șlefuiesc cu hârtie abrazivă, se degresează și se introduc 1 minut într-o soluție proaspătă de HNO_3 1:3, se spală cu apă, se usucă cu acetonă și se șterg cu hârtie de filtru. Epruvetele din oțel carbon, cupru, alamă și aliaje cupru-nichel se degresează în benzen și uscate se introduc într-o soluție de HCl (1:4), timp de 30 minute, la temperatura camerei. Se spală apoi în trei băi succesive de apă, ultima conținând și un indicator de pH. Se mai spală apoi cu alcool izopropilic și se șterg cu hârtie de filtru.

Curățarea electrochimică se face prin introducerea epruvetelor într-o soluție de electrolit, legarea lor la catod, împreună cu introducerea unui electrod suplimentar (anod). Hidrogenul care se va degaja la catod, va reduce produșii de oxidare și va contribui la desprinderea depozitelor de pe epruvetă. Ca electrolit se folosește în general soluția H_2SO_4 1n, densitatea de curent necesară este 10-20 mA/cm², iar timpul 15-30 minute.

Există și posibilitatea tratării electrochimice a epruvetelor prin legarea acestora la anod. În acest caz epruvetele ce au fost supuse acțiunii substanțelor abrazive, se tratează astfel: 0,03 mg/cm², la 10 mA/cm² și o durată de 5-10 min. Electrolitul este o soluție de 10 % NaCl acidulată cu HCl sau H_2SO_4 . Tratamentul anodic este urmat de unul catodic, pentru eliminarea eventualelor straturi pasivatoare formate.

După tratamentul electrochimic operațiile de spălare și uscare sunt cele obișnuite.

Epruvetele sunt marcate prin cifre, litere sau găuri, puncte, creștături așezate sau grupate după un anumit cod, semne ce se fac cât mai spre extremitatea epruvetei, dacă este posibil în capătul ce este numai parțial imersat.

Dispozitivele de prindere sunt așezate la diferite nivele, pentru a permite fixarea epruvetelor în diferite condiții: complet imersate, parțial imersate sau plasate în spațiul cu vapori. Prinderea se realizează prin suspendare, sprijinire pe suporturi sau fixare pe dispozitive specifice. Se va evita contactul direct al epruvetei cu dispozitivul de prindere dacă acesta este tot metalic.

Drept mediu agresiv se va folosi apa geotermală cu compoziție chimică cunoscută. Raportul între volumul de lichid și suprafața epruvetei trebuie respectat și menționat la prezentarea rezultatelor. Pentru testele prin imersare totală se recomandă un raport de 250 cm³ soluție la 6,75 cm² suprafață de metal.

În ceea ce privește temperatura la care se fac experimentele, este necesar să se facă perechi de experiențe: una la temperatura maximă și alta la temperatură minimă, respectiv la temperatura de intrare în instalație și alta la temperatura de ieșire. Temperatura se menține constantă în cursul experienței prin termostatarea probelor.

Alegerea duratei de expunere a probelor depinde de o serie de factori. Variația vitezei de coroziune în funcție de timp poate urma o lege lineară, parabolică, exponențială, etc. Legea de variație furnizează informații asupra mecanismului de coroziune. De exemplu, producții de reacție rezultați în urma coroziunii oțelului în ape cu mineralizație mare și ioni Cl⁻, deși nu asigură o izolare bună față de mediul coroziv, îngreunează difuziunea agenților agresivi, ducând la scăderea vitezei de coroziune în timp [60].

Pentru viteze moderate de coroziune, durata unui experiment se poate hotărî din relația:

$$\text{Timp}_{\text{testare}}[\text{ore}] = \frac{50}{p} \quad 4.5$$

p = penetrația coroziunii, mm/an.

Viteza de coroziune măsurată depinde de durata experimentului datorită formării unor pelicule protectoare sau unor depozite de produse (CaCO₃, CaSiO₄, CaSO₄) specifice mediului geotermal din Nord-Vestul României. Pentru a stabili forma de variație a vitezei de coroziune în timp, este necesar un număr suficient de epruvete, scoase din mediul coroziv, la intervale bine stabilite. Pentru determinarea unei curbe de variații sunt necesare cel puțin 3 epruvete. Uneori

durata unui test se consideră suficientă dacă produsul: viteza de coroziune ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{zi}$) \times timpul de experimentare (h) $>$ 10.000. Totuși, durata testelor nu se poate stabili numai din calcul.

După scoaterea epruvetelor din mediu, operațiile sunt de obicei următoarele: fotografierea epruvetelor cu depuneri, în detaliu; uscarea la 100°C ; sortarea epruvetelor funcție de destinație; trimiterea unor epruvete spre analiză; curățarea chimică a epruvetelor alese; cântărirea.

Principala condiție la curățarea epruvetelor este îndepărtarea produșilor de coroziune, fără a îndepărta și din partea metalică necorodată. Epruvetele scoase din soluții apoase trebuie curățate cât mai repede posibil, pentru a evita unele reacții nedorite ale compușilor cu oxigenul.

În funcție de natura metalului și gradul de aderență a compușilor la suprafață, curățarea se face mecanic, chimic sau electrochimic.

Curățirea mecanică se efectuează prin răzuire, periere, frecare, uneori chiar utilizarea ultrasunetelor.

Curățarea chimică se face în funcție de natura materialelor, utilizând o serie de reactivi, prezentați în *tabelul 4.6*.

Tabelul 4.6. Metode de curățare chimică a produșilor de coroziune de pe epruvetele folosite

Materialul	Reactivii	Timpul	Temperatura	Observații
Fier și oțel	20 % NaOH, 200 g/l pulbere de zinc sau	5 minute	fierbere	evitarea contaminărilor cu cloruri
	HCl conc., 50 g/l SnCl_2 + + 20 g/l SbCl_3	până se curăță	rece	
Oțel inoxidabil	10 % HNO_3	până se curăță	60°C	

Curățarea electrochimică se face după o prealabilă curățare prin frecare sau răzuire a compușilor mai puțin aderenți aflați pe suprafață epruvetei. Epruveta metalică va fi legală la catod, iar drept anod se va folosi plumb sau grafit. Electrolit poate fi: sol. 5 % H_2SO_4 , soluție saturată de acid citric, sol. 10 % citrat de amoniu. Se va folosi un inhibitor organic, care nu trebuie să se descompună prin electroliză. Se folosesc timpi de 3-10 minute și densități de curent cuprinse între $1\text{-}20 \text{ A}/\text{dm}^2$, în funcție de electrolit.

După curățare, epruveta este cântărită (separat se cântăresc și produșii de coroziune) și se calculează pierderea de greutate și apoi indicele gravimetric și indicele de pătrundere.

4.3.1.2 Teste de coroziune fisurantă sub tensiune

Încercările se efectuează prin metode mecanice, electrochimice, optice sau acustice. Pentru determinări se pot utiliza o serie de standarde, cum ar fi viteza lentă de efort [59].

4.3.1.3 Metode electrochimice

Metode electrochimice uzuale sunt: metoda trasării curbei de polarizare, măsurarea rezistenței de polarizare sau a potențialului de echilibru. Există studii care consideră că, pentru mediile geotermale ce conțin hidrogen sulfurat utilizarea anumitor metode electrochimice: determinarea rezistenței de polarizare sau a impedanței chimice nu dă rezultate satisfăcătoare. Potențialul de coroziune este dependent de concentrația sulfurilor iar potențialele de echilibru pentru procesele catodice sau anodice sunt prea apropiate [60, 61]. Rezultate mai bune se obțin și prin trasarea dreptei Tafel [62-64].

4.3.2 Metode de detectare și măsurare a coroziunii în instalații aflate în funcțiune

În general rezultatele obținute în laborator oferă informații orientative asupra comportării unui metal la coroziune în mediul dat. Condițiile reale dintr-o instalație sunt mai greu de modelat, de aceea concluziile definitive pot fi trase numai după efectuarea unor măsurători pe teren.

Metodele de analiză utilizate în instalațiile aflate în funcțiune sunt în general aceleași cu cele din laborator, diferențe apărând în tehnologia de aplicare.

Metodele cele mai frecvent utilizate pe șantier sunt: supravegherea și controlul utilajelor eventual prin metode nedistructive, dozarea metalelor din mediul coroziv și analiza produșilor de coroziune, utilizarea de epruvete în vederea determinării pierderii de masă sau a modificării unor proprietăți mecanice, examinarea metalografică pentru evidențierea coroziunii intercrystaline, metode electrochimice și electrice [65].

Utilizarea epruvetelor în vederea determinării experimentale a pierderii de masă este cea mai simplă și răspândită metodă de determinare în condiții de șantier.

Confecționarea și pregătirea epruvetelor înainte de cântărirea inițială se face în mod similar cu operațiile prezentate pentru metoda aplicată în laborator. Rezultatele depind de calitatea materialului, de modul de pregătire și prelucrarea cupoanelor, de aceea toate acestea vor fi specificate. Trebuie specificat că, în cazul epruvetelor sub formă de plăci ele vor fi așezate

paralel cu direcția de curgere a fluidului. Intervalul de timp pentru menținerea probelor în instalații trebuie să fie suficient pentru a detecta o pierdere de masă. Unii cercetători consideră intervalul de timp de 60 de zile, suficient pentru a desprinde o concluzie [65].

Montarea epruvetelor în instalații (rezervoare, conducte, etc.) se face cu dispozitive special concepute în acest scop.

Punctele pentru determinarea vitezei de coroziune trebuie astfel alese încât să fie caracteristice pentru acțiunea distinctivă a mediului respectiv asupra instalației studiate. De asemenea trebuie să fie ușor accesibile și să nu necesite oprirea funcționării utilajului pentru montarea sau scoaterea epruvetelor. S-a constatat practic că există mult mai multe cazuri de coroziune a conductelor într-o instalație decât a utilajelor, de aceea de obicei se montează cupoanele cu precădere în aceste locuri.

După scoaterea epruvetei din instalație, operațiunile sunt aceleași ca și în cazul metodelor de laborator: se spală și se degresează cuponul, se usucă și se fac observații vizuale asupra modului în care s-a corodat epruveta și asupra aspectului produșilor de coroziune. Compușii se îndepărtează și se analizează prin metode fizico-chimice. Pentru îndepărtarea totală a produșilor se utilizează de obicei metode chimice, cum ar fi spălarea epruvetei în soluție de HCl în care se adaugă un inhibitor. După spălarea cu apă și acetonă, epruveta se usucă și se cântărește. Se raportează apoi scăderea de masă la suprafață și timp și se calculează viteza de coroziune.

Epruveta curățată poate fi supusă analizei microscopice pentru mai multe informații calitative.

În funcție de situația de pe teren se pot adopta și alte metode. Dacă perforațiile generate de coroziune favorizează amestecul apelor termale cu ape proaspete pot exista două metode de cercetare. Prima constă în analiza probelor de apă luate la capul de extracție. Aceasta ne permite să determinăm, pentru câteva specii chimice, proporția de amestec [66]. A doua metodă constă în monitorizarea la distanță a unor parametri ca: temperatura, debitul, presiunea apei [67,68].

4.4 Analiza produșilor de coroziune

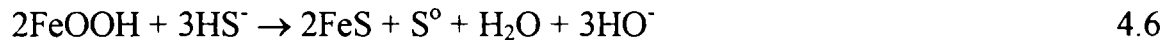
Determinarea compoziției produșilor de coroziune poate aduce o serie de lămuriri în ceea ce privește implicarea speciilor prezente în mediul geotermal în inițierea procesului de

coroziune. De asemenea, variația vitezei de coroziune în timp poate fi explicată prin natura și structura produșilor depuși pe suprafețele corodate.

Produșii rezultați în urma coroziunii pot fi analizați prin metode chimice clasice, prin difracție de raze X, metalografere, spectroscopie de dispersie atomică, etc. [69,70].

S-a constatat că, în multe din situațiile în care fluidul geotermal conține sulfuri, depozitele formate pe suprafața epruvetelor de oțel sunt alcătuite din două straturi. Primul strat, ce aderă pe suprafața metalică este alcătuit de obicei din oxizi ai fierului Fe_xO_y , oxihidroxizi ca goethita ($\alpha FeOOH$) și lepidocrocita ($\gamma FeOOH$), hidroxizi cu formula chimică $Fe(OH)_n$, hidroxiclururi de fier și cantități mici de sulfură feroasă (FeS), magnetită (Fe_3O_4), siderită ($FeCO_3$). Al doilea strat, mai ușor de desprins decât primul este un amestec de sulfuri de fier, siderită și calcită ($CaCO_3$). Sulfurile de fier constituie peste 70% din compușii acestui strat. Uneori, în cazul în care cantitatea de sulfuri este mare, (concentrație mai mare de 40mg/l sulfuri în fluid) cele două straturi nu sunt distincte. Când concentrația sulfurilor în lichid este mai mică de 3 mg/l compușii sunt prezenți într-un singur strat, de cele mai multe ori alcătuit din hidroxizi distribuiți pe suprafața metalului. În aceste cazuri coroziunea este de obicei uniformă [71].

Uneori formarea sulfurilor este în competiție cu formarea oxihidroxizilor de fier. Studiile arată că este mai degrabă o înlocuire treptată a oxihidroxizilor de către ionii HS^- care difuzează prin stratul poros, în conformitate cu următoarele reacții chimice [75]:



Uneori stratul format din oxihidroxid de fier alternează cu cel alcătuit din sulfuri. În cazul în care apare coroziunea în puncte a suprafeței metalice expusă mediului geotermal ciupitura este umplută de obicei cu oxihidroxid de fier, acoperită cu un strat de oxihidroxid de fier, acoperit la rândul lui cu un strat de sulfuri ale fierului [72].

Analiza depunerilor la diferite intervale de timp de expunere a epruvetelor arată că raportul S/ Fe crește cu creșterea duratei de expunere. În situațiile concrete în care există bacterii reducătoare de sulfat, în număr mic în mediul geotermal, ele se găsesc în număr mult mai mare în depuneri. Chiar în cazurile în care pentru prevenirea depunerilor de sulfuri se utilizează diverși surfactanți, numărul bacteriilor scade drastic în fluid dar se menține foarte mare în stratul de depuneri (10^3 - 10^4 bacterii/g) [73]. De asemenea, pe suprafața epruvetelor din oțel carbon numărul de bacterii este mult mai mare decât cel de pe suprafața epruvetelor din oțel inoxidabil.

În cazul apelor geotermale nu trebuie neglijată nici prezența ionilor clorură. Aceștia favorizează dizolvarea unor eventuale straturi protectoare. O crustă prelevată din mediul geotermal și analizată cu ajutorul razelor X a arătat cum concentrația în ioni clorură crește după cum ne deplasăm dinspre interfața crustă-soluție spre interfața crustă metal [74]. Aceasta confirmă rolul preponderent al clorurilor în activarea coroziunii. Stratul din interior este format din săruri de fier ca $\text{FeO}(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{FeCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, FeCO_3 și Fe_xS_y în cantitate mică. Cel de-al doilea strat este alcătuit în proporție de 80% din sulfură de fier sub formă de grătare (mackinawite). Există de asemenea și alte sulfuri cum ar fi pirita și marcasitul [75]. Anumite studii efectuate asupra comportării oțelurilor carbon și a oțelurilor inox propun chiar corelații de natură matematică între vitezele de coroziune (determinate prin metoda măsurării pierderii de masă) și concentrația ionilor clorură [77]. În general crustele formate, având potențial standard mai mare decât al metalului pot contribui la intensificarea cineticii coroziunii. Există studii care arată că sulfurile de fier sunt părți catodice ce influențează în primul rând descărcarea ionului de hidrogen [76]. Și concentrațiile ridicate de dioxid de carbon participă activ la procesul de coroziune. Producții de coroziune sunt foarte solubili (cazul bicarbonatului feros) sau mai puțin solubili, cazul carbonatului feros. Deoarece structura carbonatului feros nu este omogenă s-a observat formarea de cavități la limita de separare dintre acesta și suprafețele neacoperite [78,79]. În figura 4.1 sunt prezentate comparativ speciile determinate în depunerile recoltate de pe cupoane de oțel-carbon, pentru apele termale din bazinul Parisului [77].

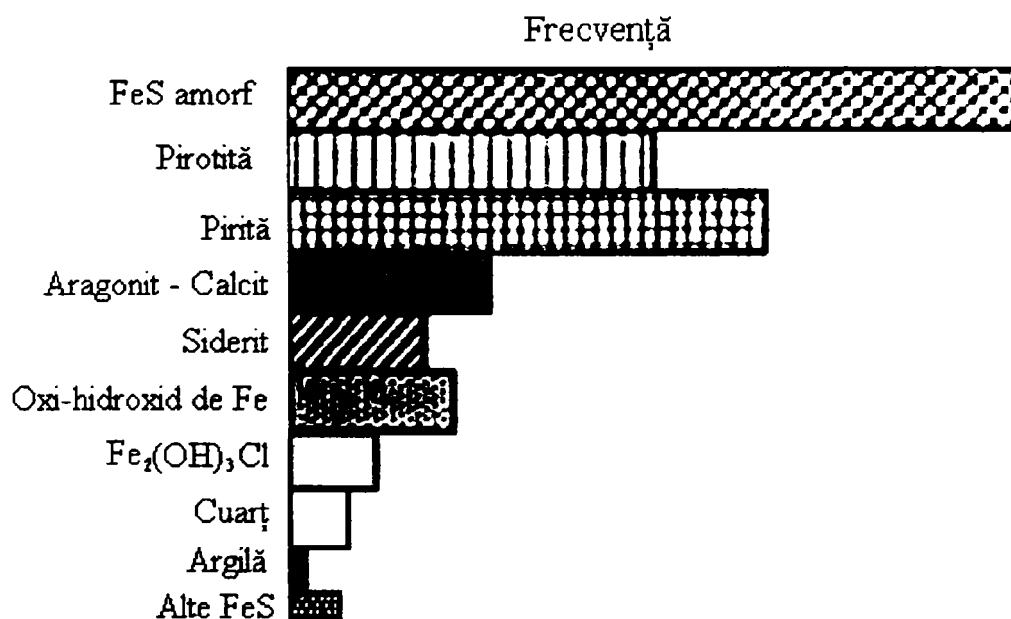


Figura 4.1 Componenta depunerilor recoltate din bazinul Paris

CAPITOLUL 5

Determinarea caracteristicile fizico-chimice ale apelor termale debitate de sondele aflate pe teritoriul județului Bihor

Determinarea caracteristicilor fizico-chimice ale fluidului geotermal extras este esențială deoarece ne oferă importante informații privitoare la: originea fluidului, determinarea echilibrului dintre fluid și minerale, estimarea temperaturii rezervorului în adâncime, evaluarea potențialului geotermal și proiectarea instalațiilor de exploatare și estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apelor termale [80,81].

Făcând un studiu asupra multitudinii de date existente privind caracteristicile fizico-chimice și hidrogeologice ale apelor geotermale din județul Bihor, suntem îndreptățiți să le încadrăm în 3 categorii: ape cantonate în colectorul Triasic, ape cantonate în colectorul Cretacic și ape cantonate în colectorul Panonian. Apele din același colector au caracteristici chimice comune. Parametrii ce diferențiază apa celor 3 colectoare din punct de vedere chimic sunt în principal mineralizația și ionii dominanți.

În vederea stabilirii caracterului chimic specific al apelor geotermale din cele trei colectoare s-au urmărit indicatorii: pH-ul, conductivitatea electrică, reziduul fix, substanțele organice, bioxidul de siliciu, fenolii, clorurile, azotiții, azotații, carbonații, bicarbonații, sulfații, fosfații, ionul amoniu, calciul, magneziul, sodiul, potasiul și fierul. Nu au fost făcute analize sistematice ale gazelor dizolvate (în perioada din care datează analizele ale căror rezultate sunt prezentate în tabele).

5.1 Metodele de conservare și analiză a probelor de apă termală

Pentru efectuarea analizelor am folosit metode clasice, ale căror principii sunt expuse în continuare [83-88].

Duritatea totală a apelor s-a determinat din proba de apă tamponată la un pH 10. Proba a fost titrată în prezență de indicator negru eriocrom T, cu o soluție a sării disodice a acidului etilen-diamino-tetraacetic.

Duritatea de calciu a fost determinată după tamponarea soluției la un pH 12-13, pentru precipitarea magneziului sub formă de hidroxid de magneziu. Titrarea se face cu o soluție a sării disodice a acidului etilen-diamino-tetraacetic în prezența indicatorului murexid.

Cantitatea de magneziu a fost determinată prin diferența dintre duritatea totală și duritatea de calciu.

Concentrațiile de sodiu și potasiu au fost determinate flamfotometric. Fotometrul cu flacără a fost alimentat cu amestec de ardere format din aer și propan. Proba de apă a fost pulverizată în flacăra flamfotometrului prevăzut cu filtrele specifice: 589 nm pentru sodiu și 768 nm pentru potasiu. Măsurarea deviațiilor acului galvanometrului, proporțională cu emisia ionilor căutați, a permis determinarea concentrațiilor acestora. Inițial a fost alcătuită o dreaptă de calibrare pentru cei doi ioni.

Clorurile au fost determinate prin metoda argentometrică. Proba de apă a fost adusă la un pH 8,3 și a fost titrată cu soluție de azotat de argint, în prezența cromatului de potasiu ca indicator.

Bicarbonații au fost determinați prin titrarea probelor cu soluție de acid clorhidric în prezență de metiloranj.

Carbonații au fost dozați în cazul în care s-a constatat că valoarea pH-ului $\geq 8,3$. Dozarea s-a făcut volumetric, prin titrare cu soluție de acid clorhidric în prezență de fenolftaleină.

Sulfații s-au determinat pe principiul gravimetric, după precipitarea lor în mediu de acid clorhidric, cu clorură de bariu, sub forma sulfatului de bariu.

Silicea s-a determinat prin metoda fotometrică. Silicea solubilă formează cu molibdatul de amoniu, în mediu acid, un complex silico-molibdenic. Acesta se reduce în prezența metolpirosulfidului la un complex de culoare albastră, ce poate fi fotometrat.

Substanțele organice(CCO) se conservă în proba de apă prelevată prin adăugare de acid sulfuric 1:3. Substanțele organice au fost determinate volumetric. Principiul metodei folosite constă în oxidarea lor cu permanganat de potasiu. Rezultatul este exprimat în mg/l permanganat de potasiu.

Fenolii sunt puțin stabili mai ales în apele ușor acide. Pentru a evita transformarea lor, în cazul în care determinările se fac la mai mult de 4 ore din momentul recoltării se tratează proba de apă prelevată prin adăugare de granule de hidroxid de sodiu, până la un pH ≈ 12 . În laborator concentrația de fenoli a fost determinată spectrofotometric, folosind acidul sulfanilic.

Ionul amoniu a fost determinat pe principiul spectrofotometric, prin tratarea probei cu reactiv Nessler. Acest reactiv se descompune în prezența azotului amoniacal în iodură amido-oxi- dimercurică, compus colorat.

Azotații și azotiții au fost determinați spectrofotometric. Azotații reacționează cu salicilatul de sodiu după tratare cu sare Seignette și hidroxid de sodiu, cu formarea unor săruri ale acidului nitrosalicilic, colorate în galben, care se pot fotometra. Azotiții reacționează cu acidul sulfanilic, în mediu puternic acid, cu formarea unor săruri de diazoniu. Acestea se cuplează cu α -naftilamina formând un colorant azoic, de culoare roșie purpurie.

5.2 Caracteristicile fizico-chimice ale apelor cantonate în colectorul Triasic

Cercetările desfășurate pe o durată de timp de peste 10 ani ne permit să prezentăm caracteristicile fizico-chimice ale apelor din cele trei colectoare.

Colectorul Triasic găzduiește două tipuri de ape cu caracteristici foarte diferite, situate în perimetrele Oradea și Borș. Caracterul net diferențiat al acestora se datorează separării lor printr-un compartiment ridicat, ce le împiedică comunicarea. Din același colector face parte și zăcămintul Beiuș. Luând în considerare datele obținute prin analize, privind compoziția apelor din zona municipiului Oradea observăm că acestea au drept caracteristici comune:

- mineralizație medie ce variază în jurul valorii de 1 g/l;
- caracter sulfato-bicarbonato-calco-magnezian.

În figura 5.1 se observă caracteristicile comune privind mineralizația și temperatura zăcămintelor cantonate în acest colector [13].

În *tabelele 5.1-5.6* sunt prezentate valorile concentrațiilor principalilor anioni și cationi ce caracterizează apele a șase foraje din zonă.

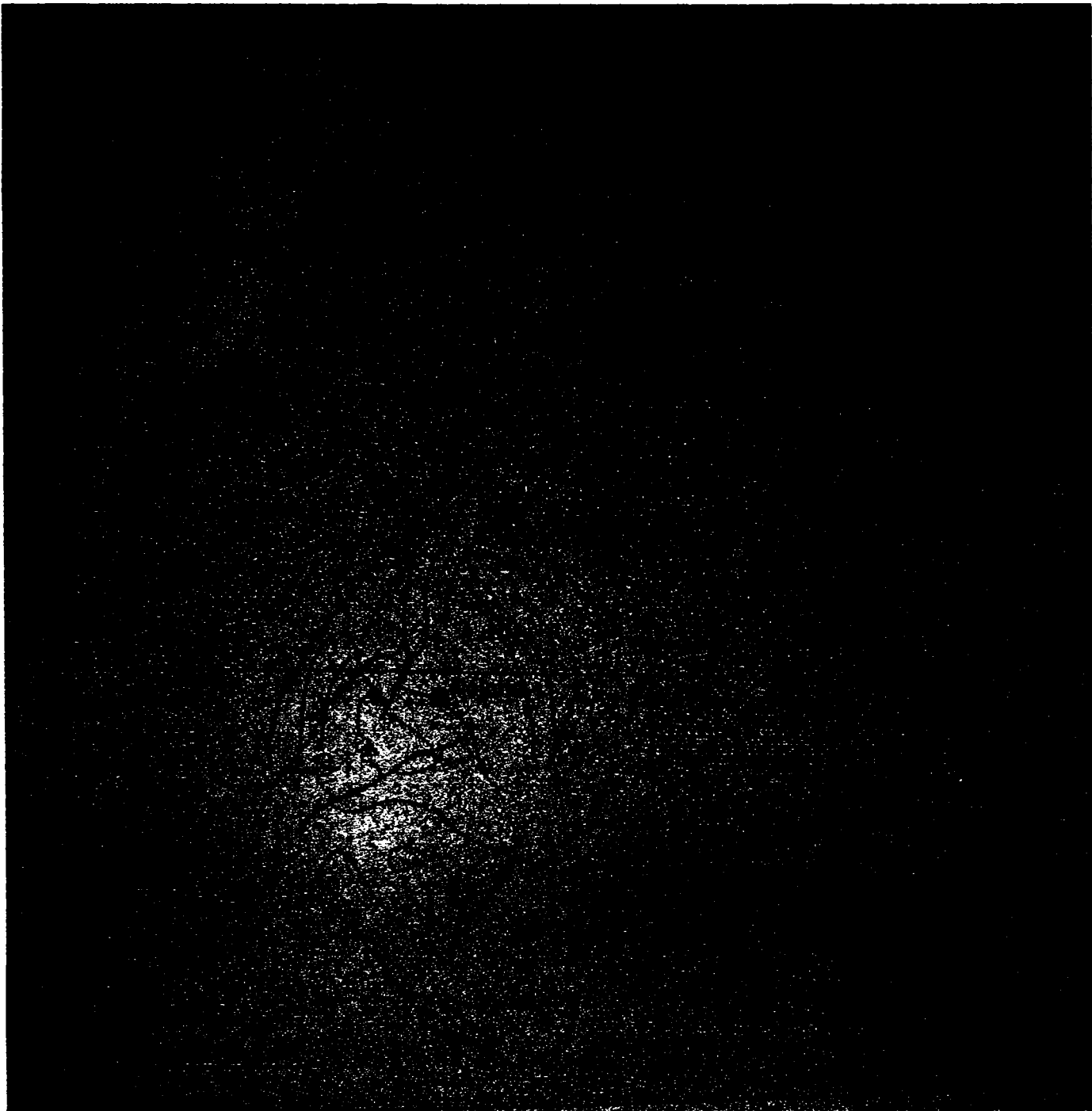


Figura 5.1 Temperatura și mineralizația apelor din Triasic



- roci vulcanice;



- afloriment cretacic;



- afloriment permian.

Tabelul 5.1. Caracteristicile chimice ale SONDEI 4767 (CARTIERUL IOȘIA)

Indicatori principali	U.M	ANUL	
		2001	2003
Mineralizație	mg/l	836,0	915,0
Duritate	°D	25,0	35,0
Cloruri	mg/l	44,0	24,0
Bicarbonați	mg/l	213,0	219,0
Sulfati	mg/l	360,0	410,0
Sodiu	mg/l	52,0	42,0
Potasiu	mg/l	11,0	15,0
Calciu	mg/l	118,0	145,0
Magneziu	mg/l	38,0	60,0

Tabelul 5.2. Caracteristicile chimice ale SONDEI 4795 (SÂNTANDREI)

Indicatori principali	U.M	ANUL	
		2001	2003
Mineralizație	mg/l	1131,0	973,0
Duritate	°D	39,0	28,0
Cloruri	mg/l	39,0	22,0
Bicarbonați	mg/l	258,0	178,0
Sulfati	mg/l	508,0	504,0
Sodiu	mg/l	100,0	74,0
Potasiu	mg/l	7,0	9,0
Calciu	mg/l	194,0	166,0
Magneziu	mg/l	25,0	20,0

Tabelul 5.3. Caracteristicile chimice ale SONDEI 4797 (CARTIER NUFĂRUL)

Indicatori principali	U.M.	ANUL			
		2001	2002	2003	2004
Mineralizație	mg/l	1542,0	1473,0	1672,0	1503,5
Duritate	°D	55,0	53,5	55,0	53,6
Cloruri	mg/l	42,0	42,5	44,0	17,0
Bicarbonați	mg/l	159,0	152,5	296,0	134,8
Sulfati	mg/l	940,0	920,0	916,0	940,0
Sodiu	mg/l	27,0	22,0	40,0	27,5
Potasiu	mg/l	-	-	10,0	12,2
Calciu	mg/l	296,0	276,0	296,0	296,6
Magneziu	mg/l	78,0	60,0	70,0	75,4

Tabelul 5.4. Caracteristicile chimice ale SONDEI 1717(CARTIER IOȘIA)

Indicatori principali	U.M.	ANUL	
		2001	2003
Mineralizație	mg/l	1145,0	1141,0
Duritate	°D	35,0	35,0
Cloruri	mg/l	22,0	23,0
Bicarbonați	mg/l	300,0	300,0
Sulfați	mg/l	507,0	509,0
Sodiu	mg/l	75,0	68,0
Potasiu	mg/l	3,0	3,0
Calciu	mg/l	210,0	210,0
Magneziu	mg/l	28,0	28,0

Tabelul 5.5. Caracteristicile chimice ale SONDEI 4004 (PARC DACIA)

Indicatori principali	U.M.	ANUL	
		2001	2003
Mineralizație	mg/l	1041,0	1194,0
Duritate	°D	39,0	40,0
Cloruri	mg/l	18,0	18,0
Bicarbonați	mg/l	203,0	204,0
Sulfați	mg/l	547,0	690,0
Sodiu	mg/l	30,0	30,0
Potasiu	mg/l	2,0	3,0
Calciu	mg/l	179,0	189,0
Magneziu	mg/l	62,0	60,0

Tabelul 5.6. Caracteristicile chimice ale SONDEI 4005 (CALEA ARADULUI)

Indicatori principali	U.M.	ANUL	
		2001	2003
Mineralizație	mg/l	1195,0	1233,0
Duritate	°D	46,0	47,0
Cloruri	mg/l	18,0	16,0
Bicarbonați	mg/l	168,0	205,0
Sulfați	mg/l	702,0	690,0
Sodiu	mg/l	21,0	28,0
Potasiu	mg/l	12,0	10,0
Calciu	mg/l	244,0	230,0
Magneziu	mg/l	30,0	54,0

Studiind comparativ compoziția apelor din perimetru se constată că există anumite diferențieri în ce privește chimismul lor, fapt explicabil prin tectonizarea avansată a regiunii, ce a determinat fragmentarea perimetrului în 3 zone: - un compartiment central, ridicat în medie cu

300 m față de cel de nord și de sud, fără a determina însă ruperea continuității colectorului [89].

Restul parametrilor importanți ai apelor variază în următoarele limite:

- pH = 6,5 ÷ 7,4;
- conductivitatea [$\mu\text{s/cm}$] = 1500 ÷ 2500;
- reziduul fix la 105⁰C [g/l] = 0,7 ÷ 1,2;
- silicea [mg/l] = 30 ÷ 60;
- substanțele organice [mg/l] = 1 ÷ 15;
- fenoli = abs;
- ionul amoniu = abs;

Apele sunt însoțite de gaze dizolvate în cantitate redusă. Predomină bioxidul de carbon și există cantități mici de oxigen. Deși au duritate mare, apele din municipiul Oradea depun cantități mici de cruste, nefiind necesară tratarea lor cu inhibitori. Acest lucru se explică probabil prin faptul că ionul SO_4^{2-} aflat în cantitate mare, menține ionul de Ca^{2+} în soluție, nelăsându-l să se depună sub formă de carbonat de calciu [90]. Crustele, depuse în cantitate mică sunt formate în majoritatea lor din carbonat și sulfat de calciu.

Un caracter complet diferit îl au apele din zona Borș, cantonate în același colector. Mineralizația acestora depășește fără excepție 10 g/l, comparativ cu 1 g/l pentru perimetrul Oradea. Din punct de vedere chimic apele sunt puternic clorurice și slab bicarbonatice. În privința cationilor, predomină Na^+ .

Compoziția chimică a apei forajului 3001 Beiuș, cantonată în dolomitele triasice este prezentată în *tabelul 5.7*.

Comparând apa cu cea din perimetrul Oradea constatăm că ea este mult mai puțin mineralizată, iar anionul majoritar este bicarbonatul, urmat de sulfat.

Zăcământul este însoțit de cantități mici de gaze cum ar fi oxigenul, dioxidul de carbon și hidrogenul sulfurat.

Tabelul 5.7. Compoziția chimică a apei forajului 3001 Beiuș

Indicatori principali	U.M.	ANUL	
		2001	2003
Mineralizație	mg/l	443,7	406,7
Duritate	^o D	16,0	14,7
Cloruri	mg/l	18,0	7,0
Bicarbonați	mg/l	238,0	223,7
Sulfați	mg/l	70,0	79,8
Sodiu	mg/l	24,0	3,2
Potasiu	mg/l	6,4	12,0
Calciu	mg/l	56,1	42,9
Magneziu	mg/l	31,2	38,1

5.3 Caracteristicile fizico-chimice ale apelor cantonate în colectorul Cretacic

Apele cantonate în colectorul Cretacic (aria Băile Felix, Băile 1 Mai), aflate la adâncimi cuprinse între 50-650 m se caracterizează prin:

- mineralizație destul de scăzută, cuprinsă între 0,5-0,9 mg/l;
- caracter general bicarbonato-sulfato-calo-magnezian, apropiat de caracterul apei din Triasic, dar cu inversarea ponderii principalilor anioni.

Studiind chimismul tuturor forajelor din zonă se constată o diferențiere pe 4 subtipuri de apă. Primul subtip are drept caracteristică valoarea de 1,3 a raportului $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$. Aceste ape au și temperaturile cele mai ridicate găsindu-se probabil în zona de alimentare a colectorului. La al doilea subtip raportul $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ este în jur de 1,8. La subtipul al treilea raportul $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ este de 2,9 și se manifestă la forajele din partea vestică a perimetrului. Ultimul subtip are un raport $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ de 5,5 și se abate destul de mult de la caracteristicile generale ale colectorului.[86] În ceea ce privește compoziția cationică, fără excepție apele au drept cation dominant ionul calciu, urmat de ionul magneziu. Deosebit la chimismul acestor ape este apariția sporadică a anionilor PO_4^{3-} și NO_2^- , ca urmare a împrăștierei de îngrășăminte pe terenurile agricole. În acest perimetru există posibilitatea apariției unor infiltrații, având în vedere adâncimea mică a rocilor magazin și permeabilitatea mare a stratului de sol de deasupra acviferului [91].

Valorile concentrațiilor principalilor anioni și cationi, determinate în anul 2002 sunt prezentate în *tabelele 5.8 și 5.9*.

Tabelul 5.8. Caracteristicile chimice ale sondelor din zona Băile-Felix

Indicatori principali	U.M.	4012	4768	4003	4011	4087	4013	F2 Rontău
Mineralizație	mg/l	636,9	583,5	1022,2	859,8	755,0	687,7	779,1
Sulfati	mg/l	69,1	76,8	199,6	262,9	99,8	75,3	185,5
Bicarbonati	mg/l	408,7	353,8	585,6	359,9	445,3	433,1	384,7
Cloruri	mg/l	10,7	7,1	7,0	15,9	21,3	10,6	21,0
Sodiu	mg/l	2,9	16,1	16,9	31,8	19,2	37,7	15,9
Potasiu	mg/l	0,4	4,8	6,7	5,6	5,2	4,7	1,3
Calciu	mg/l	113,0	102,6	165,9	144,3	138,7	96,1	164,3
Magneziu	mg/l	32,1	22,3	38,9	39,4	25,5	30,6	22,3
pH	unit.	7,0	6,5	7,0	7,0	6,5	7,0	7,1

Tabelul 5.9. Caracteristicile chimice ale sondelor din zona Băile 1 Mai

Indicatori principali	U.M.	4769	4770	4775	4012	4011	Balint I	4003	Fp2	Fp1
Mineralizație	mg/l	716,2	741,2	708,1	663,63	797,51	1003,11	913,41	700,332	660,05
Sulfati	mg/l	134,4	59,5	122,9	51,9	122,2	164,2	102	72,6	77,1
Bicarbonati	mg/l	329,4	378,3	353,8	414,8	439,2	542,6	548,8	725,7	390,4
Cloruri	mg/l	35,5	21,3	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2	14,2
Sodiu	mg/l	8,5	5,2	34	23,5	21,7	54,2	49,4	16	7,7
Potasiu	mg/l	4,9	3,7	3,9	2,5	3	5	3	2,5	3
Calciu	mg/l	121,4	104,2	108,2	110,6	138,5	153,9	141	117,8	120,2
Magneziu	mg/l	32,3	30,6	21,9	21	28,1	33	28,1	28,2	25,3
pH	unit.	5,5	5,4	7	7,8	7,5	6,7	7,5	6,8	7,3

5.4 Caracteristicile fizico-chimice ale apelor termale cantonate în colectorul Pannonian

Apele geotermale din bazinul Panonian prezintă următoarele caracteristici generale:

- mineralizație ridicată, cu valori cuprinse în intervalul 3-10 g/l;
- remarcabilă constanță a apelor din punct de vedere al compoziției cationice: toate apele au drept cation major Na^+ ;
- diferențe apreciabile apar în compoziția anionică, apele pendulând între foarte puternic carbonatice și foarte puternic clorurate;
- la toate sondele ionul SO_4^{2-} apare în cantități foarte mici;
- în toată zona apare sistematic acidul metaboric, spre deosebire de apele din Triasic și Cretacic;
- apele sunt însoțite de gaze: CH_4 , CO_2 , H_2S , uneori gaze rare: Ar, Kr, He;
- prezența substanțelor organice în cantități apreciabile dovedește contactul apelor cu straturi petrolifere;
- apele conțin în general cantități suficient de mari de fenoli, încât să creeze probleme la deversare, prin depășirea concentrației maxim admise în normativele în vigoare [32,33].

Pentru exemplificare am ales numai apele din perimetrul Săcuieni, respectiv sonda 4691. Valorile principalilor indicatori sunt prezentate în *tabelul 5.10*.

Tabelul 5.10. Caracteristicile chimice ale SONDEI 4691 SĂCUIENI

Indicatori principali	U.M.	ANUL	
		2002	2004
Sodiu	mg/l	1439,0	669,0
Calciu	mg/l	7,8	2,9
Magneziu	mg/l	1,6	Abs.
Cloruri	mg/l	649,20	612,0
Sulfați	mg/l	24,0	7,0
Bicarbonați	mg/l	2695,2	2659,0
Carbonați	mg/l	Abs.	Abs.
pH	unit.	7,8	7,3
Mineralizație	mg/l	4824,6	3957,2

Apele din perimetru sunt așadar de tip bicarbonato-clorosodic, mineralizația lor este în jur de 4g/l, duritatea este mică. Apele conțin substanțe cu caracter poluant: ioni amoniu, fenoli, acid boric și substanțe organice.

Gazele ce însoțesc apele geotermale sunt alcătuite în principal din CH₄, dar s-au semnalat prezențe de O₂, N₂, gaze rare. Apele conțin de asemenea cantități considerabile de hidrogen sulfurat, între 5-28 mg/l.

CAPITOLUL 6

Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apelor, determinarea vitezei de coroziune și identificarea mecanismului acesteia, pentru sondele luate în studiu

6.1 Obiectivele propuse și metodele alese pentru experiment

Studiul de față are ca obiectiv stabilirea influenței caracteristicilor fizico-chimice ale fluidului geotermal asupra mecanismului, tipului și vitezei de coroziune a oțelurilor carbon, utilizate pentru obținerea schimbătoarelor de căldură și a țevelor pentru transportul apei termale.

Este cunoscut faptul că oțelurile carbon se corodează în mediile geotermale, uneori cu viteze ce le fac neeconomice. Acest tip de oțeluri rămâne totuși materialul cel mai mult folosit pentru domeniul geotermal deși prezintă și un alt dezavantaj: țevele se corodează și în partea exterioară în special când sunt îngropate în soluri umede [92].

Astăzi există o serie de metode de estimare a caracterului, respectiv agresivității mediilor asupra materialelor metalice. Abordarea predictivă a acestei probleme necesită cunoașterea proprietăților metalelor și înțelegerea chimismului coroziunii. Cu ajutorul experimentelor se dorește și urmărirea gradului de aplicabilitate și predictibilitate a formulelor de estimare a caracterului încrustant sau agresiv al apei, la apele termale studiate.

În vederea atingerii scopurilor propuse s-a considerat oportună studierea apelor din cele două colectoare importante: Pannonian și Triasic, ca urmare a faptului că apele sunt diferite din punct de vedere al compoziției. În cadrul aceluiași colector sondele luate în studiu au fost alese ținând cont de informațiile avute despre comportarea efectivă a apelor, respectiv tendința lor de a depune cruste sau de a coroda materialele metalice. Au fost alese numai sonde la care depunerile nu sunt considerabile, cunoscut fiind faptul că cele două efecte sunt, cel puțin la un moment dat, antagonice. Alegerea sondei 4797 Oradea și 3001 Beiuș s-a făcut din necesitatea de a elucida problemele apărute pe parcurs în funcționarea dubletului și din dorința de a monitoriza caracteristicile noului foraj de la Beiuș, în vederea mai buneii lui cunoașteri. Sonda 4691 Săcuieni a fost aleasă deoarece este interesantă având în vedere că zăcămintul de apă

termală este însoțit de cantități însemnate de hidrogen sulfurat, presupus a fi implicat în procesul de coroziune.

Materialele metalice studiate au fost alese ținând cont de frecvența cu care sunt folosite pentru construcția instalațiilor de transport a apelor termale.

În vederea estimării caracterului încrustant sau agresiv al apei s-au calculat indicii de saturație și stabilitate cu ajutorul expresiilor matematice :

$$I_s = \text{pH}_{\text{măs}} - \text{pH}_{\text{ech}} \quad 6.1$$

$$I_{\text{stab}} = 2\text{pH}_{\text{ech}} - \text{pH}_{\text{măs}} \quad 6.2$$

Pentru calculul valorii pH-ului de echilibru s-a folosit formula [47]:

$$\text{pH}_{\text{ech}} = (\text{pK} - \text{pK}_s) + \text{pCa} + \text{pAlc} - \text{lgf}_+ - \text{lgf}_- \quad 6.3$$

Valorile constantelor pK și pK_s se calculează folosind următoarele relații matematice:

$$\text{pK} = 2902,39/T + 0,02379T - 6,494 \quad 6.4$$

$$\text{pK}_s = 11,78 - 830/T - \text{lg}4,8 \quad 6.5$$

unde:

$$T = \text{temperatura, } ^\circ\text{K.}$$

Pentru obținerea unor rezultate cât mai exacte s-a considerat necesară efectuarea câte unei analize fizico-chimice pentru fiecare din cele trei sonde, chiar la începutul experimentelor. S-au determinat principalii anioni și cationi ce intervin în calculele de estimare a caracterului apei și s-au determinat sau fixat la fața locului și ulterior analizat gazele dizolvate: oxigen, bioxid de carbon și hidrogen sulfurat.

Pentru identificarea speciilor care se reduc, a depolarizanților din procesul de coroziune, s-au efectuat analize fizico-chimice calitative și cantitative clasice asupra produșilor depuși pe epruvetele metalice. Pentru o mai bună identificare au fost realizate analize prin difracție de raze X și analize termogravimetrice. Produșii au fost examinați cu microscopul metalografic de suprafață, iar suprafețele corodate au fost examinate cu microscopul metalografic pentru structuri [98].

Pentru determinarea comportării la coroziune a materialelor metalice ce vin în contact cu apele termale în instalațiile de transport și stocare ale acestora am ales metoda testării în instalații aflate în funcțiune. Aceasta a fost preferată metodelor de simulare în laborator deoarece fluidul geotermal își modifică foarte mult caracteristicile odată ce sistemul devine,

inevitabil, deschis. Apa transportată în laborator diferă de apă de la fața locului, tocmai prin parametrii direct implicați asupra acțiunii corozive sau încrustante.

Metoda cantitativă aleasă a fost cea a pierderii de masă, având în vedere că aceasta oferă rezultate destul de exacte, iar condițiile de teren nu permit folosirea unor metode electrochimice ce implică aparatură electronică. De asemenea, metodele electrochimice oferă valori ale vitezelor de coroziune, la un moment dat, extrapolările în timp fiind afectate de erori. Viteza de coroziune a fost exprimată cu ajutorul indicelui gravimetric și a indicelui de penetrație. Indicele gravimetric se calculează raportând pierderea de masă a metalului în mediul studiat, la suprafața epruvetelor expusă mediului geotermal și la numărul de zile de menținere a epruvetei în mediu,

folosind formula:

$$v_{\text{cor}} = \frac{m_{\text{cor}}}{S \cdot t} \quad 6.6$$

unde:

m_{cor} = pierderea de masă a metalului, g;

S = suprafața metalică expusă mediului agresiv, m^2 ;

t = timpul de expunere, zile.

Indicele de penetrație se calculează cu formula:

$$I_p = \frac{V_{\text{cor}}}{2,74 \cdot \rho} \quad 6.7$$

unde :

I_p = indicele de penetrație, mm/an;

V_{cor} = viteza de coroziune exprimată prin indicele gravimetric, $g/m^2 \cdot zi$;

ρ = densitatea metalului, g/cm^3 .

6.2 Descrierea modului de desfășurare a experimentelor

Ca materiale metalice s-au ales pentru testare patru tipuri de oțeluri folosite curent ca materiale pentru construcția conductelor și schimbătoarelor de căldură. Acestea sunt: OLT 35 K, OLT 45 K, OLT 35 R, OLT 45 R. Caracteristicile chimice ale acestor oțeluri conform STAS 10382-1988 sunt prezentate în *tabelul 6.1*.

Tabelul 6.1. Caracteristicile chimice ale tipurilor de oțel folosit în experiment

Clasa de rezistență	C%	Mn%	Si%	P _{max} %	S _{max} %	Al%
OLT 35 K	Max. 0,17	0,40-0,90	0,15-0,35	0,040	0,040	0,02-0,045
OLT 45 K	Max. 0,23	0,40-1,20	0,15-0,35	0,040	0,040	0,02-0,045
OLT 35 R	Max. 0,16	Min. 0,40	0,15-0,35	0,035	0,035	0,02-0,06
OLT 45 R	Max. 0,23	Min. 0,45	0,15-0,35	0,035	0,035	0,02-0,06

Epruvetele folosite în cadrul experimentului au forma unor inele. Ele au fost tăiate din țevi din oțel, neprotejate, fără sudură, trase la rece. Probele supuse coroziunii au următoarele dimensiuni: diametrul exterior = 20 mm, diametrul interior = 16 mm, înălțimea inelelor = 10 mm, grosimea peretelui = 2 mm. S-au confecționat 36 de inele, câte 12 din fiecare tip de oțel. Ele au fost dispuse, pentru fiecare sondă pe trei tronsoane, astfel încât să poată fi extrase din dispozitiv la intervale diferite de timp. Intervalele alese au fost de aproximativ una, două și trei luni. Inelele au fost așezate pe o țevă de tip Henko, în care s-a introdus un miez metalic. Între inele au fost fixate garnituri dintr-un material inert, astfel încât inelele să nu vină în contact unele cu celelalte, evitând apariția coroziunii galvanice. Cele 12 inele de la o sondă au fost introduse într-o manta exterioară prin care trece fluidul geotermal, prevăzută cu filet la ambele capete, astfel încât întreg ansamblul să poată fi fixat la locul ales în instalație. Racordurile s-au făcut astfel încât punerea probelor și scoaterea lor secvențială să nu stânjenească buna circulație a fluidului geotermal în instalația la care s-au atașat. Pe timpul experimentului instalația a fost permanent plină cu apă, aflată în circulație. Instalația utilizată în cursul experimentelor este prezentată în figura 6.1, a și b.



Figura 6.1 a Dispozitivul cu manta

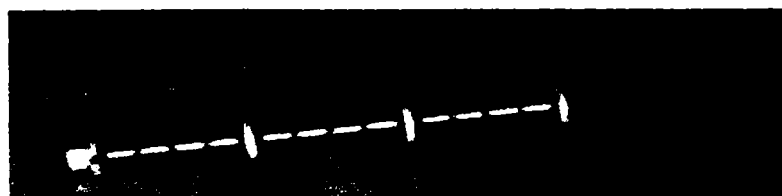


Figura 6.1 b Epruvete metalice în formă de inel

Înainte de introducerea în mediul agresiv, epruvetele metalice au fost pregătite astfel: inelele au fost curățate cu hârtie abrazivă foarte fină, au fost șterse și apoi degresate cu alcool izopropilic. După degresare epruvetele au fost spălate cu apă distilată, uscate la 105⁰C, răcite și apoi cântărite la balanța electronică. Epruvetele au fost introduse cu dispozitivul prezentat anterior, în mediul geotermal. Probele au fost scoase din lună în lună. După extragerea lor din dispozitiv probele au fost uscate în etuvă, cântărite, observate cu lupa și cu microscopul metalografic de suprafață CITIVAL, pentru macrosecțiuni, apoi curățate de produșii de depunere și recântărite. Produsele depuse pe suprafața inelelor expusă mediului coroziv au fost îndepărtate mecanic (prin răzuire cu perie de plastic) și apoi chimic. Soluția folosită la curățare este obținută din 100 cm³ acid clorhidric cu densitatea de 1,16 g/cm³, 2 grame oxid de stibiu și 2 grame clorură stanoasă. Epruvetele se imersează în soluția care se agită. Timpul optim de curățare este de aproximativ 25 minute. Se lucrează la temperatura ambiantă. Oxidul de stibiu inhibă coroziunea iar clorura stanoasă reduce clorura ferică la clorură feroasă, mai puțin corozivă. Soluția este considerată epuizată atunci când culoarea ei devine galbenă datorită clorurii de fier. După curățarea în soluția de acid inelele au fost imersate în două băi consecutive de alcool izopropilic, șterse cu hârtie de filtru și recântărite, apoi observate cu lupa și la microscop.

Pentru fiecare tip de oțel a fost efectuată o probă martor pentru curățare. Aceasta a constat în imersarea în soluția de curățare prezentată anterior a unor inele prelucrate identic cu cele depuse în mediul geotermal, însă nefolosite la experimentele de pe teren. Inelele au fost cântărite înainte și după imersarea în soluția de curățare. Diferențele de masă au indicat pierderea de metal la curățare. Aceste valori au fost scăzute din pierderea de masă a epruvetelor, evitând astfel apariția erorilor ca urmare a curățării chimice.

Probele au fost ținute în soluția de curățare timp de 30 de minute. Pierderea procentuală de masă ca urmare a curățării chimice este prezentată în *tabelul 6.2*

Tabelul 6.2. Pierderea procentuală de masă datorată curățării chimice a epruvetelor

Tipul oțelului	Masa inițială a inelelor (g)	Masa inelelor după menținere în acid (g)	ΔM_c (%)
OLT 35K	15,0484	15,0454	0,0199
OLT 35R	15,1349	15,1329	0,0132
OLT 45K	14,1999	14,1987	0,0008
OLT 45R	14,5522	14,5486	0,0247

Ținând cont de diferențele de masă ale epruvetelor, înainte și după expunerea în mediul termal s-au calculat indicii gravimetrice și apoi cei de penetrație.

Pierderea de masă a epruvetelor în mediul geotermal a fost calculată ținând cont de pierderea de masă a epruvetelor supuse acțiunii soluției de curățare. Calculul s-a efectuat după următorul algoritm:

Pierderea de masă a epruvetei prin curățare s-a determinat cu relația:

$$\Delta M_c = M_i \times p/100 \quad 6.8$$

Pierderea de masă a epruvetei datorată numai acțiunii mediului geotermal s-a determinat cu relația:

$$\Delta M_{M.G.} = (M_i - M) - M_i \times p/100 \quad 6.9$$

unde:

ΔM_c = pierderea de masă datorată curățării, g;

$\Delta M_{M.G.}$ = pierderea de masă datorată mediului geotermal, g;

M_i = masa epruvetei înainte de introducerea în mediul geotermal, g;

M = masa epruvetei după curățarea ei de produși, g;

p = pierderea procentuală de masă în urma curățării chimice, %.

Pentru o corectă interpretare a caracterului apelor studiate s-au făcut determinări cantitative ale unor gaze dizolvate și ale unor ioni [84-88].

Pentru determinare oxigenului dizolvat a fost folosită metoda iodometrică. Oxigenul dizolvat în apă oxidează în mediu alcalin de iodură hidroxidul manganos la oxihidroxid de mangan și manganită de mangan. Aceasta, în mediu de acid sulfuric eliberează iodul din iodura de potasiu. La locul recoltării probei a fost fixat oxigenul dizolvat prin tratarea probei prelevate cu soluție alcalină de iodură și sulfat manganos.

Determinarea conținutului de hidrogen sulfurat a fost făcută prin determinarea conținutului de sulfuri coroborată cu măsurarea pH-ului probei de apă. Conținutul de sulfuri s-a determinat prin metoda iodometrică. În momentul prelevării probei sulfurile sunt conservate prin tratarea cu soluție de hidroxid de sodiu de concentrație 4% (pH>12). Sulfurile, inclusiv hidrogenul sulfurat și sulfurile acide se precipită cu acetat de zinc sau plumb. Hidrogenul sulfurat este eliberat din probă prin acidulare cu acid clorhidric și oxidat cu o soluție de iod în exces. Excesul de iod se titrează cu o soluție de tiosulfat, în prezența amidonului ca indicator. Se obține astfel cantitatea de sulfuri totale. Pentru determinarea hidrogenului sulfurat nedisociat se determină pH-ul probei în momentul recoltării, înainte de conservare, cu ajutorul pH-metrului.

Bioxidul de carbon a fost determinat prin titrare la fața locului cu soluție de hidroxid de sodiu, în prezența tartratului dublu de sodiu și potasiu și în prezența indicatorului fenolftaleină. Inițial s-a efectuat o probă orientativă.

pH-ul probelor a fost determinat la fața locului prin metoda potențiometrică, cu ajutorul pH-metrului electronic HACH EC10.

Bicarbonații au fost dozați prin titrarea probei cu soluție de acid clorhidric. Indicatorul utilizat a fost metil oranjul, deci punctul de echivalență a fost determinat vizual.

Conținutul de cloruri a fost determinat prin metoda Mohr, respectiv prin titrare cu azotat de argint, în prezența cromatului ca indicator.

Conținutul de sulfati s-a determinat spectrofotometric, la lungimea de undă de 420 nm [94]. Ionii de calciu și magneziu s-au dozat prin titrare complexometrică.

Prođușii colectați de pe epruvetele metalice au fost supuși mai multor tipuri de analiză. Prođușii chimici depuși pe tronsonul II au fost supuși unei analize fizico-chimice ce a avut drept scop identificarea unor anioni și cationi presupuși prezenți și determinarea concentrației lor în materialul prelevat. Pentru identificarea speciei sau speciilor ce funcționează ca depolarizanți s-a considerat suficientă analizarea unei singure probe, prelevată întotdeauna din tronsonul II, pentru toate cele trei sonde. Analizele fizico-chimice au constatat în determinări de natură volumetrică, spectrofotometrică și spectrometrie atomică de absorbție.

Pentru analiza metalografică, inelele corodate prelevate din tronsonul III și inelele martor au fost înglobate în rășină și prelucrate metalografic prin șlefuire cu hârtie abrazivă și lustruire mecanică până la luciul oglindă, pe pâslă cu pulbere de diamant de un micron. Probele au fost examinate cu ajutorul microscopului metalografic, mai întâi microscopic, pentru evidențierea unor eventuale modificări geometrice. Probele au fost în continuare atacate cu Nital (soluție de acid azotic în alcool) pentru evidențierea microstructurii și a zonelor marginale. Aceste observații au oferit informații asupra tipului de coroziune: uniformă, în puncte sau intercrystalină și informații privind intensitatea fenomenului.

Probele uscate și mojarate au fost analizate și cu ajutorul difracției de raze X. Analiza a fost executată pe Difractometru DRON-3. Difracția s-a efectuat folosind radiația cuprului ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), utilizând un filtru de nichel. Indexarea spectrului s-a făcut cu ajutorul legii Bragg, a cărei expresie matematică este:

$$2r \sin\theta = n \lambda \quad 6.10$$

unde:

r = distanța dintre două planuri de atomi ale rețelei cristaline;

θ = unghiul de incidență al radiației X;

n = număr întreg;

λ = lungimea de undă a radiației X.

Prođușii colectați de pe epruvete au fost supuși apoi unei analize termogravimetrice utilizând derivatograful de tip C-MOM. Pentru fiecare probă s-a trasat curba termogravimetrică, derivata termogravimetrică și curba de analiză termică diferențială.

6.3 Experimentele efectuate la SONDA 4797 Oradea [93]

Dubletul geotermal Nufărul se află amplasat în perimetrul geotermal Oradea, unul din cele mai studiate și intens valorificate perimetre din județul Bihor. Din punct de vedere chimic apele din perimetru sunt sulfato-bicarbonato-calco-magneziene și au o mineralizație cuprinsă între 983,8 și 1446,7 mg/l. Nu s-a semnalat existența unor substanțe toxice.

Ținând cont de experiența internațională în domeniu și de condițiile concrete ale exploatării, în 1992 a fost dat în funcțiune dubletul geotermal situat în cartierul orădean Nufărul. Apa geotermală, extrasă prin sonda 4797 este degazată și apoi vehiculată prin pompaj la stația termică geotermală. Aici este utilizată ca agent termic în vederea producerii apei calde menajere. După trecerea prin schimbătoarele de căldură apa este colectată și trimisă către sonda de reinjecție 4081, unde este stocată și ulterior reinjectată în zăcământ. Instalația este proiectată pentru a funcționa automat, corelând debitul de apă termală cu temperatura și consumul de apă caldă menajeră.

Exploatarea apelor termale în stații geotermale, utilizând sisteme dublet are o serie de avantaje. Astfel: crește randamentul de utilizare a energiei termice, ca urmare a utilizării unor schimbătoare de căldură performante; traseul apei geotermale de la sondă la stația termală este mic, evitându-se pierderile de căldură și corodarea conductelor; preluarea apei uzate la ieșirea din schimbătoarele de căldură și reintroducerea ei în zăcământ reduce la zero posibilitățile de poluare a mediului; livrarea de apă caldă menajeră se face în funcție de necesarul beneficiarilor; presiunea din stratul acvifer se menține la valori apropiate de cele inițiale.

La debitul actual de producție de 15 l/s și la temperatura fluidului de 60°C, puterea este de 2,4 Gcal/h. Apa caldă menajeră ajunge la 7000 persoane iarna și la 8000 persoane vara. Randamentul de transfer al căldurii este de 88% (temperatura efluentului uzat este de 30°C).

Stația geotermală care deservește cartierul orădean este prezentată în *figura 6.2*.

6.3.1 Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apei din sonda 4797 [95, 96]

Pentru a putea estima caracterul agresiv sau încrustant al apei extrase prin sonda 4797 și a compara rezultatele obținute din datele analitice ale apei, cu rezultatele experimentale, s-a considerat necesar ca, înainte de începerea experimentelor să se execute o analiză a apei. Rezultatele analizei sunt prezentate în *tabelul 6.3*.

Tabelul.6.3. Valorile principalilor indicatori determinate în cursul experimentului

Indicatori principali	U.M.	Valoare
pH	unit.	7,2
Bicarbonați	mg/l	153,80
Cloruri	mg/l	10,30
Sulfați	mg/l	664,60
Calciu	mg/l	296,60
Magneziu	mg/l	21,90
Sulfuri totale	mg/l	2,31
Hidrogen sulfurat	mg/l	0,55
Oxigen dizolvat	mg/l	3,39
Bioxid de carbon liber	mg/l	7,29

Mărimile necesare calculării pH-ului de echilibru pentru apa sondei 4797, a cărei temperatură este 60°C (333°K) sunt prezentate în *tabelul 6.4*.

Tabelul 6.4. Mărimile de calcul ale pH-ului de echilibru

pK	pK _s	pCa	pAlc	μ	-lgf ₊	-lgf ₋
10,1440	8,6088	2,1308	2,6021	0,0318	0,3885	0,0971

pH de echilibru calculat este:

$$pH_{ech} = (pK - pK_s) + pCa + pAlc - lgf_+ - lgf_- = 6,75$$

pH-ul măsurat la fața locului, prin metoda potențiometrică, este pH = 7,2.

Indicele de saturație calculat este:

$$I_{sat} = pH_{măsurat} - pH_{ech} = 7,2 - 6,75 = 0,45$$

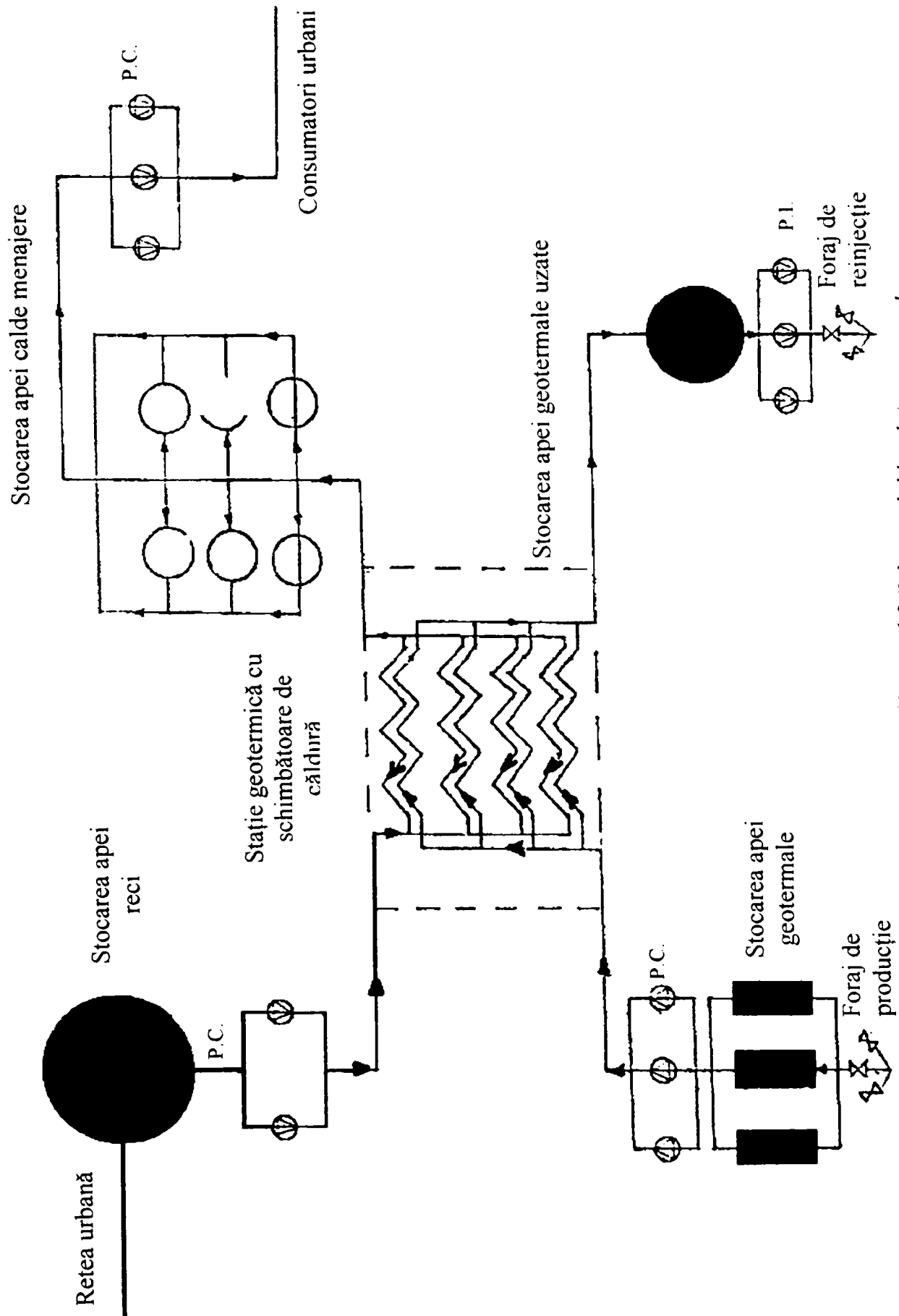


Figura 6.2 Schema dubletului geotermal

Indicele de stabilitate calculat este:

$$I_{\text{stab}} = 2\text{pH}_{\text{ech}} - \text{pH}_{\text{măsurat}} = 13,5 - 7,2 = 6,3$$

Rezultă că, la un indice de saturație pozitiv, apa are un caracter încrustant. La o valoare a indicelui de stabilitate cuprinsă între 6 și 7, apa depune un ușor strat protector.

Din experiența utilizatorilor de apă termală, în perimetrul Oradea s-a constatat că apele termale nu prezintă depuneri, în cantități importante. Același tip de comportament îl prezintă și forajul studiat, a cărui apă nu prezintă depuneri importante pe pereții interiori ai conductelor. Depunerile apar numai în zonele în care apa vine în contact cu atmosfera. S-au sesizat însă importante prejudicii cauzate de coroziunea conductelor.

6.3.2 Rezultatele experimentale ale măsurărilor vitezei de coroziune în cazul sondei 4797

Pentru a studia fenomenelor ce se petrec în realitate în sistemele de transport ale apei termale, am intercalat dispozitivul experimental pe un tronson al țevii ce conduce apa termală de la degazoare, prin pompare, la intrarea în schimbătoarele de căldură, după cum se observă în *figura 6.3*.



Figura 6.3 Poziționarea dispozitivului experimental in instalație

Pe timpul experimentului dispozitivul a fost plin cu apă, aflată în circulație.

Tronsoanele au fost scoase la intervale diferite de timp și analizate.

Tronsonul I

Tronsonul I a fost scos după o perioadă de 32 de zile de la imersare. Atât cu ochiul liber cât și cu lupa s-a observat că inelele erau acoperite de un strat subțire, discontinuu de produși de culoare maro-roșcat, specifică ruginii. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în *tabelele 6.5 - 6.7*, unde:

M_D = masa depunerilor, g;

ΔM_T = pierderea totală de masă, g;

ΔM_C = pierderea de masă datorată curățării chimice, g;

ΔM_{GT} = pierderea de masă datorată acțiunii mediului geotermal, g.

Notațiile se mențin pentru toate tabelele ce conțin acest tip de determinări.

Valorile calculate ale vitezelor de coroziune sunt prezentate în *tabelul 6.8*.

Tabelul 6.5. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,3534	14,0968	14,0518
OLT 35R	14,5358	14,4825	14,4514
OLT 45K	14,2979	14,1989	14,1554
OLT 45R	14,3427	14,2081	14,1737

Tabelul 6.6. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,0450
OLT 35R	0,0311
OLT 45K	0,0435
OLT 45R	0,0344

Tabelul 6.7. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,3016	0,0029	0,2987
OLT 35R	0,0844	0,0019	0,0825
OLT 45K	0,1425	0,0001	0,1424
OLT 45R	0,1690	0,0035	0,1655

Tabelul 6.8. Vitezele de coroziune ale celor patru tipuri de oțeluri după 32 zile de imersare

Tipul oțelului	Viteza de coroziune (g/m ² ·zi)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	14,863	0,753
OLT 35R	4,105	0,208
OLT 45K	7,085	0,359
OLT 45R	8,235	0,417

Tronsonul II

Inelele au fost scoase din mediul coroziv după 69 de zile (32+37). La scoaterea epruvetelor din mediul geotermal s-a observat că acestea erau acoperite de un strat mult mai gros de produși de culoare maro-roșcat. Privit cu lupa stratul pare să acopere complet suprafața expusă a inelelor. Stratul este neuniform, prezentând denivelări sub forma unor cratere. Se observă ușoare diferențe de culoare, de la galben la brun-roșcat. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în *tabelele 6.9 – 6.11*, iar valorile calculate ale vitezelor de coroziune sunt redată în *tabelul 6.12*.

Tabelul 6.9. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M _D
OLT 35K	0,4659
OLT 35R	0,4574
OLT 45K	0,5357
OLT 45R	0,4449

Tabelul 6.10. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,9705	14,8934	14,4275
OLT 35R	14,8298	14,7934	14,3360
OLT 45K	14,3552	14,4365	13,9008
OLT 45R	14,5749	14,5142	14,0693

Tabelul 6.11. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,5473	0,0030	0,5400
OLT 35R	0,4938	0,0020	0,4818
OLT 45K	0,4544	0,0011	0,4533
OLT 45R	0,5056	0,0036	0,5020

Tabelul 6.12. Vitezele de coroziune ale celor patru tipuri de oțeluri după 69 zile de imersare

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	12,461	0,632
OLT 35R	11,349	0,575
OLT 45K	10,461	0,530
OLT 45R	11,584	0,587

Tronsonul III

A fost scos din instalație după 101 zile (32+37+32). Inelele sunt acoperite cu un strat gros de produs maro-roșcat, neaderent la peretele metalic. Rezultatele măsurătorilor sunt prezentate în *tabelele 6.13– 6.15*, iar valorile calculate ale vitezelor de coroziune sunt redată în *tabelul 6.16*.

Tabelul 6.13. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,3660	14,2240	13,7212
OLT 35R	14,0571	13,7422	13,2829
OLT 45K	14,2042	13,5502	13,1753
OLT 45R	14,4342	13,9445	13,2083

Tabelul 6.14. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,5028
OLT 35R	0,4593
OLT 45K	0,3749
OLT 45R	0,7362

Tabelul 6.15. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,6448	0,0029	0,6419
OLT 35R	0,7742	0,0019	0,7723
OLT 45K	1,0289	0,0011	1,0278
OLT 45R	1,2259	0,0036	1,2223

Tabelul 6.16. Vitezele de coroziune ale celor 4 tipuri de oțeluri după 101 zile de imersie

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	10,120	0,513
OLT 35R	12,176	0,617
OLT 45K	16,204	0,821
OLT 45R	19,270	0,977

Vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri, la diferite intervale de timp sunt prezentate în *tabelele 6.17- 6.20*.

Tabelul 6.17. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 35K, pentru cele trei intervale de timp

Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (mm/an)
14,963	32	0,753
12,461	69	0,632
10,12	101	0,513

Tabelul 6.18. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 35R, pentru cele trei intervale de timp

Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (mm/an)
4,105	32	0,208
11,349	69	0,575
12,176	101	0,617

Tabelul 6.19. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 45K, pentru cele trei intervale de timp

Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (mm/an)
7,085	32	0,359
10,461	69	0,530
16,204	101	0,821

Tabelul 6.20. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 45R, pentru cele trei intervale de timp

Viteza de coroziune (g/m ² ·zi)	Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (mm/an)
8,235	32	0,417
11,584	69	0,587
19,270	101	0,977

Se observă că în cazul oțelului OLT 35K are loc o scădere a vitezei de coroziune în timp, acest oțel făcând excepție de la comportamentul celorlalte. În cazul oțelurilor OLT 35R, OLT 45K și OLT 45R viteza de coroziune crește în timp.

Masele depunerilor și vitezele de coroziune, exprimate prin indicele de penetrație, pentru cele 4 tipuri de oțeluri, în funcție de timp, sunt prezentate în *tabelele 6.21 - 6.24*.

Tabelul 6.21. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 35K

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
32	0,0450	0,753
69	0,4659	0,632
101	0,5028	0,513

Tabelul 6.22. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 35R

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
32	0,0311	0,208
69	0,4574	0,575
101	0,4593	0,617

Tabelul 6.23. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 45K

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
32	0,0435	0,359
69	0,5357	0,530
101	0,3749	0,821

Tabelul 6.24. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 45R

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
32	0,0344	0,417
69	0,4449	0,587
101	0,7362	0,977

Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune, în funcție de timp, pentru cele patru oțeluri este reprezentată grafic în figurile 6.4 – 6.7.

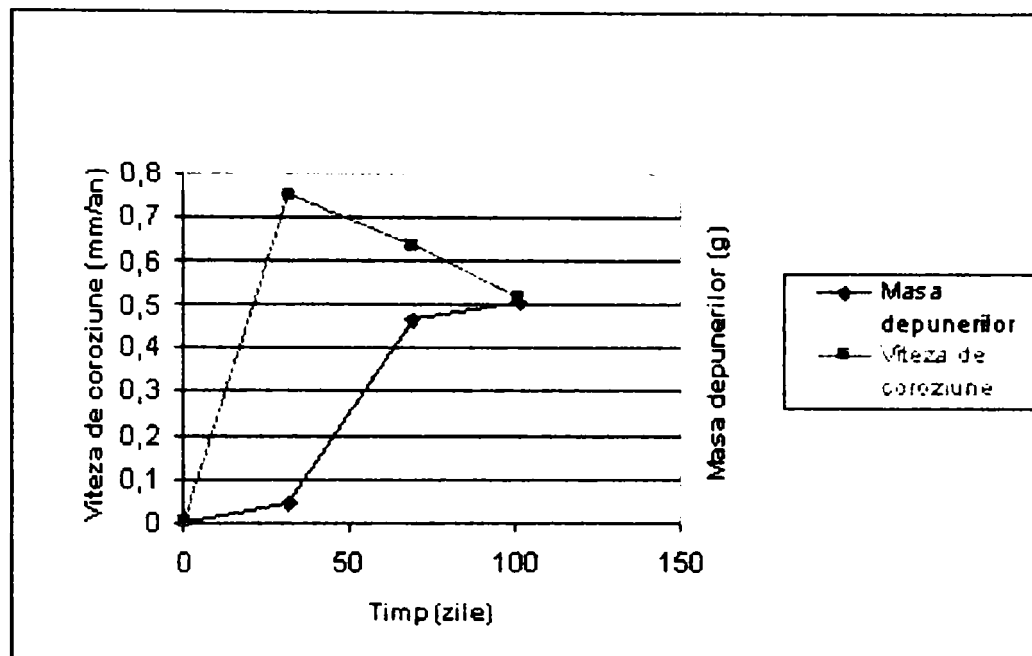


Figura 6.4 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 35K pentru sonda Nufărul

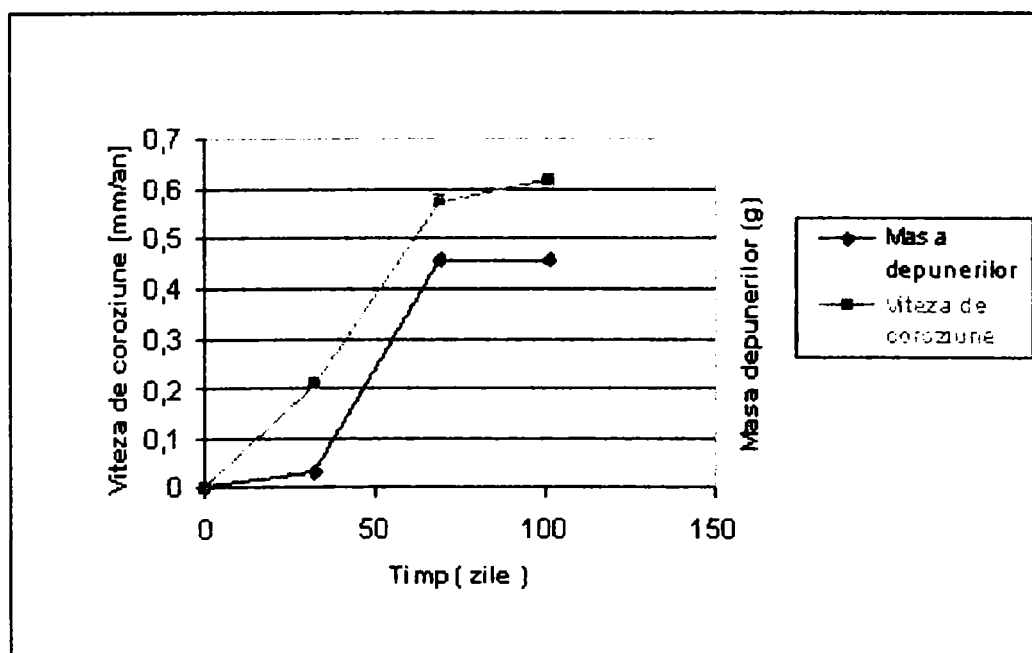


Figura 6.5 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 35R pentru sonda Nufărul

Se observă că, în cazul oțelului OLT 35K viteza de coroziune scade continuu în timp, de la 0,753 mm/an, după 32 de zile, la 0,513 mm/an, după un interval de timp de 101 zile. Viteza de coroziune maxima permite încadrarea oțelului în categoria celor stabile, bine utilizabile pentru rezervoare, conducte, corpuri de ventile. Scăderea vitezei de coroziune îl fac utilizabil în condițiile mediului respectiv.

În cazul oțelului OLT 35 R viteza de coroziune crește în timp pentru cele 101 zile de studiu, de la 0,208 mm/an, la 0,617 mm/an. Oțelul se încadrează ca și precedentul în aceeași clasă, a oțelurilor stabile, bine utilizabile pentru rezervoare, conducte, corpuri de ventile. Cantitatea de depuneri crește de asemenea continuu. În ciuda stratului destul de important cantitativ de compuși chimici, depus pe suprafața epruvetei, acesta nu reușește să asigure o scădere a vitezei de coroziune. Acest fapt se datorează probabil porozității stratului care nu poate acționa ca o barieră capabilă să izoleze suprafața metalică de mediul coroziv. Sub stratul de compuși coroziunea se desfășoară în continuare.

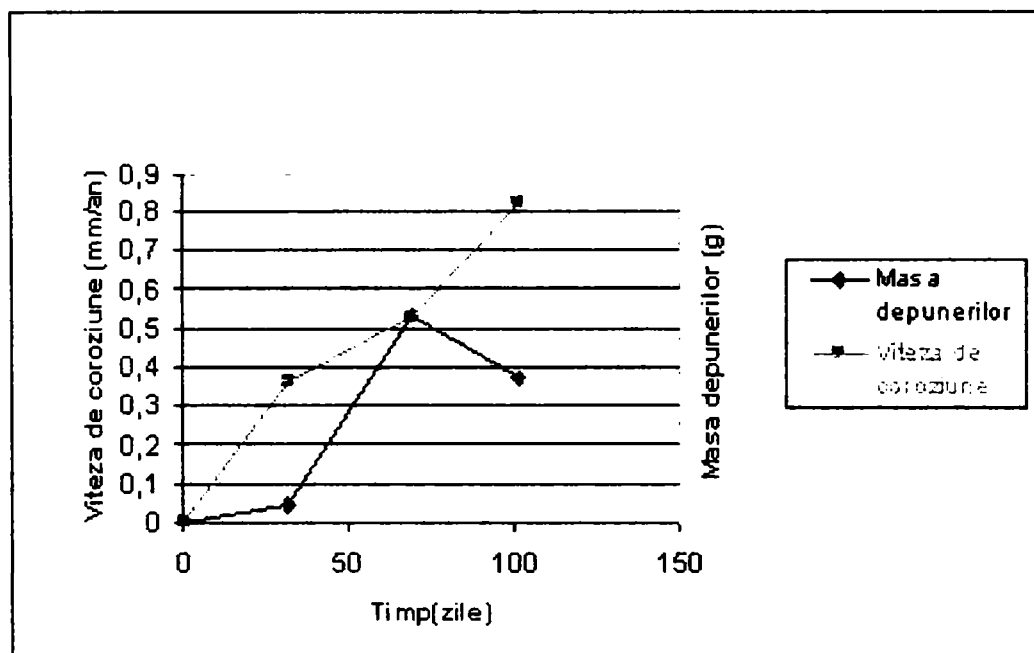


Figura 6.6 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 45K pentru sonda Nufărul

Viteza de coroziune a oțelului OLT 45R crește continuu pe perioada de efectuare a experimentului, de la valoarea minima înregistrată după 31 de zile, 0,359 mm/an, la 0,821 mm/an. Aceasta valoare permite încadrarea oțelului în aceeași clasă de rezistență cu oțelurile OLT 35K și OLT 35R.

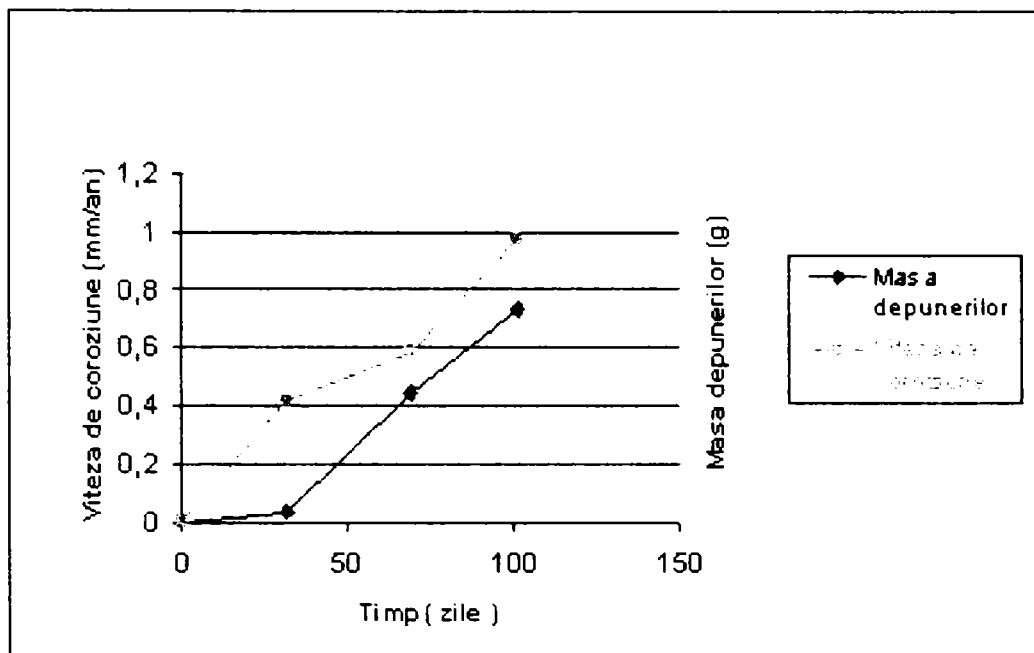


Figura 6.7 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 45R pentru sonda Nufărul

Viteza de coroziune a oțelului OLT 45R crește continuu de la 0,417 mm/an la primul tronson, până la 0,977mm/an, după 101 zile, apropiindu-se de limita de trecere spre clasa următoare de rezistență, care include oțeluri puțin stabile. Stratul de compuși depuși pe suprafața epruvetei este în continuă creștere pe timpul experimentului, fără a asigura însă protecția necesară împotriva coroziunii, probabil din cauza porozității sale.

6.3.3 Rezultatele analizei produșilor chimici depuși pe epruvetele scoase din mediul geotermal și estimarea mecanismului de coroziune

Produșii de coroziune au fost observați cu microscopul metalografic de suprafață CITIVAL, pentru macrosecțiuni. Imaginea obținută este prezentată în figura 6.8.

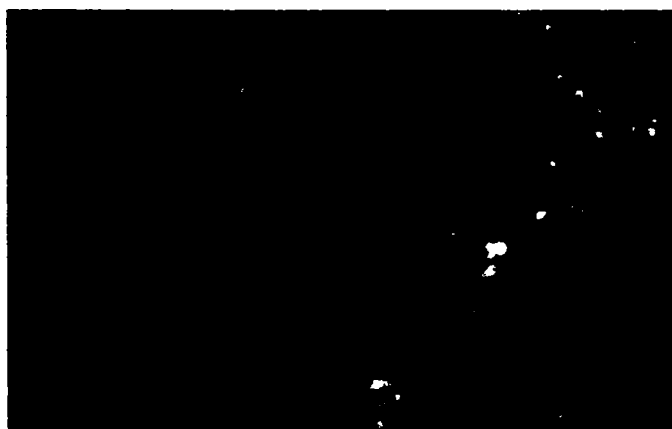


Figura 6.8 Aspectul suprafeței acoperite cu produși de coroziune

Prođușii chimici depuși pe tronsonul II au fost supuși unei analize fizico-chimice ce a avut drept scop identificarea unor anioni și cationi presupuși prezenți și determinarea concentrației lor în materialul prelevat.

Prin răzuire cu o perie de plastic s-a colectat de pe cele 4 inele o proba pentru analiză, în greutate de 580 mg. Ținând cont de compoziția chimică a apei și de aspectul produșilor de coroziiune, ce păreau să indice o compoziție majoritară în oxizi ai fierului, ne-am propus să dozăm: carbonatul, sulfatul, sulfurile, fierul, calciul și magneziul.

Instalația de determinare a constat dintr-un tren de vase barbotoare, având ca gaz purtător argonul. Sulfurile și carbonații au fost solubilizați prin tratare cu sol. acid clorhidric 1:3. Hidrogenul sulfurat a fost reținut prin tratare cu acetat de zinc, iar bioxidul de carbon a fost reținut într-o soluție de hidroxid de bariu, de concentrație 0,15%. Conținutul barbotorului în care se găsește acetatul de zinc a fost titrat direct cu soluție de iod N/1000, în prezență de amidon. Hidrogenul sulfurat nu este prezent în probă peste limita de detecție a metodei.

Cantitatea de bioxid de carbon a fost determinată în următorul barbotor. Soluția rămasă după preluarea bioxidului de carbon s-a reluat la cald cu acid azotic 1:1, s-a filtrat, după care s-au dozat prin spectroscopie atomică de masă calciul, magneziul și fierul. Sulfatul s-a determinat prin metoda turbidimetrică. Reziduul rămas de la filtrare a fost uscat, calcinat în creuzet de platină și tratat cu acid fluorhidric pentru determinarea bioxidului de siliciu.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în *tabelul 6.25*.

Tabelul 6.25. Rezultatele analizei fizico-chimice a produșilor depuși pe epruvete

Indicatorul	Cantitatea (mg)	% masă
Fe _{tot}	350,00	60,34
Ca ²⁺	26,00	4,48
Mg ²⁺	3,00	0,52
CO ₃ ²⁻	8,18	1,41
SO ₄ ²⁻	7,00	1,20
SiO ₂	70,00	12,07
Total	464,18	80,02

Analiza chimică arată prezența majoritară a fierului, acesta reprezentând 60,34% din proba supusă analizei. Alți cationi prezenți sunt cei de calciu și magneziu. Fixarea acestora se face sub formă de sulfați și carbonați. Compușii majoritari sub care se găsește fierul par a fi oxihidroxizii de tipul FeOOH x nH₂O. Se remarcă de asemenea fixarea în crustă a SiO₂ din

impuritățile ce însoțesc apa. Analiza comparativă a apei și a crustei arată faptul că sulfatii se regăsesc alături de carbonați existând de asemenea un proces oxidativ puternic al fierului din epruvete, indus în principal de oxigenul dizolvat prezent în apă.

Diferența de procente până la 100% pentru analiza depunerilor este reprezentată de apa din cristalohidrați și de oxigenul prins în oxihidroxizi. De asemenea, analiza termică diferențială arată prezența unui efect exoterm și a unei ușoare pierderi de masă pe intervalul de temperatură 125-475°C, care poate fi atribuită prezenței unor substanțe organice din apă, adsorbite în crustă.

Diagrama analizei termogravimetrice prezentată în *figura 6.9* indică o pierdere de masă de 15,58% în cursul transformărilor.

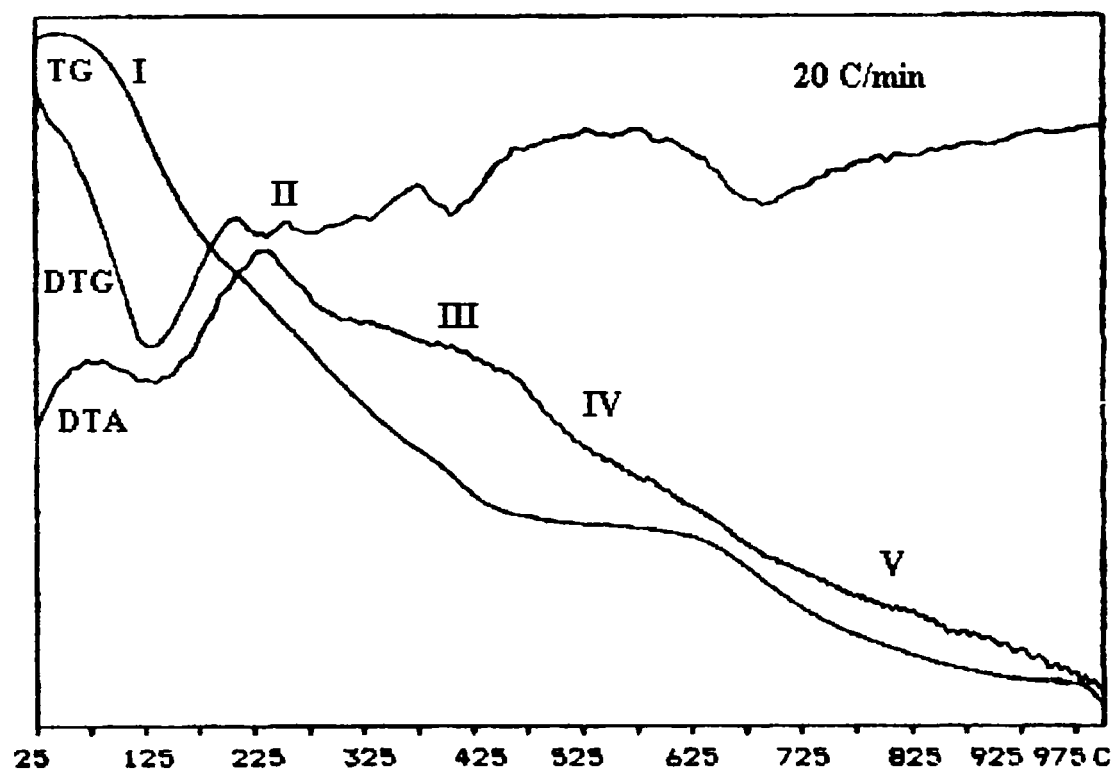


Figura 6.9 Diagrama analizei termogravimetrice

Diagrama poate fi împărțită în cinci zone. Pe prima porțiune considerăm că se desfășoară un proces de uscare și eliminare de apă de cristalizare, posibil din oxihidroxizii hidratați ai fierului. Pe porțiunea următoare se desfășoară un proces exoterm, posibil de descompunere a unor substanțe organice și de asemenea un proces de pierdere de apă de cristalizare. Porțiunea a treia conține descompunerea substanțelor organice și pierdere de apă din cristalohidrați. Penultima porțiune este o zonă intermediară între descompunerea cristalohidraților și a carbonaților de calciu și magneziu. Pe această porțiune are loc și descompunerea eventualului

carbonat feros. Ultima transformare constă în descompunerea carbonaților de calciu și magneziu, care începe la 625°C și se termină la aproximativ 900°C.

Analiza de raze X arată în primul rând, gradul înalt de amorfizare al compușilor chimici din crustă. Acesta se explică prin temperaturile joase de formare și vechimea scăzută a crustei. Singura formă cristalizată decelabilă pe aparatul DRON este faza Fe_2O_3 rezultat din procesul de oxidare a fierului din materialul metalic al epruvetei. Pentru o mai bună interpretare proba a fost calcinată la 1000°C și răcită lent după curba liberă de răcire a cuptorului. Această operație urmată de o nouă analiză prin difracție de raze X ne confirmă prezența preponderentă în probă a compușilor de tipul FeOOH hidratați. Aceștia trec după calcinare la 1000°C în Fe_2O_3 , indiferent de forma cristalochimică sub care sunt prezenți în probă. Eventualii oxizi de calciu și magneziu rezultați din calcinarea carbonaților nu se regăsesc pe diagrama RX din cauza concentrației lor reduse în probă și a faptului că prin calcinare la această temperatură este posibil ca gradul de cristalizare să nu-i facă decelabili cu aparatul pe care s-a lucrat. În *figura 6.10* este redată analiza prin difracție de raze X a probei necalcinate, iar în *figura 6.11* analiza prin difracție de raze X a probei calcinate până la 1000°C. Fazele cristaline decelate în proba calcinată sunt prezentate în *tabelul 6.26*, unde :

- θ = unghiul de reflexie;
- d = distanța inter planară;
- hkl = indici Miller.

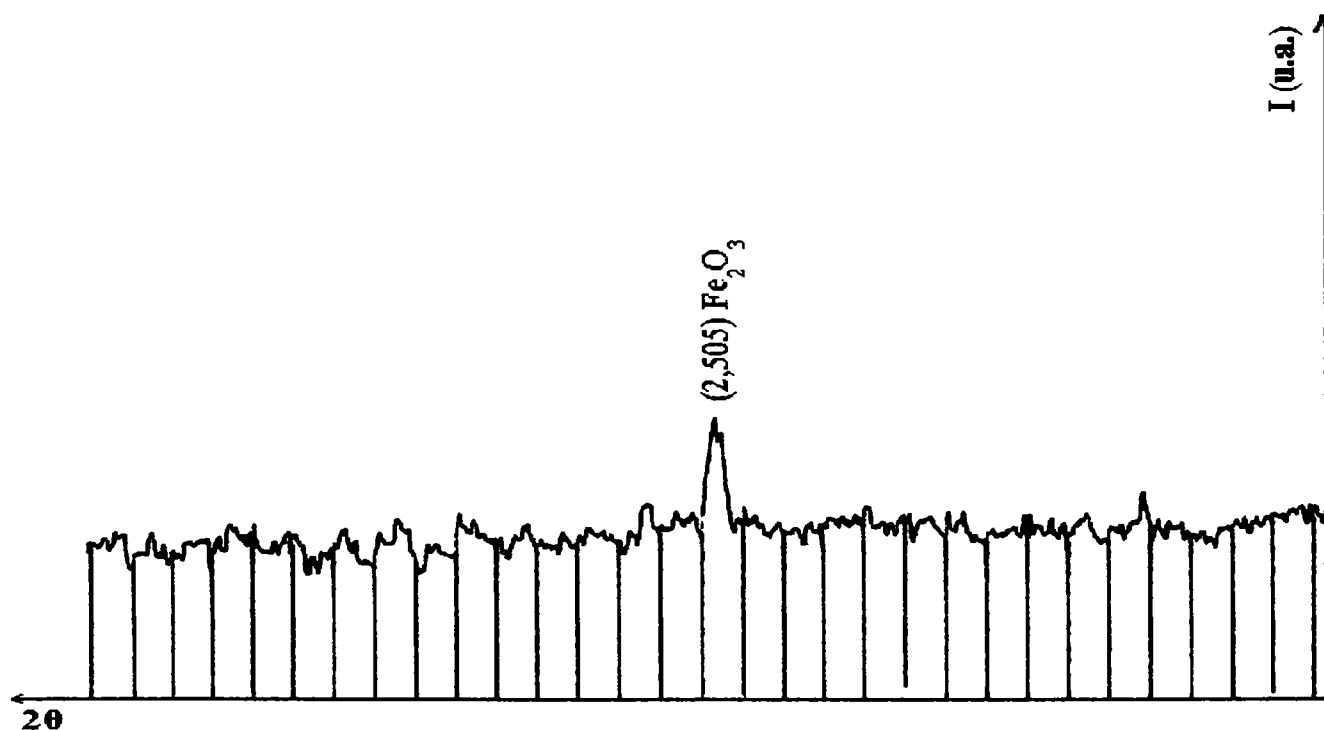


Figura 6.10 Diagrama de raze X pentru proba necalcinată

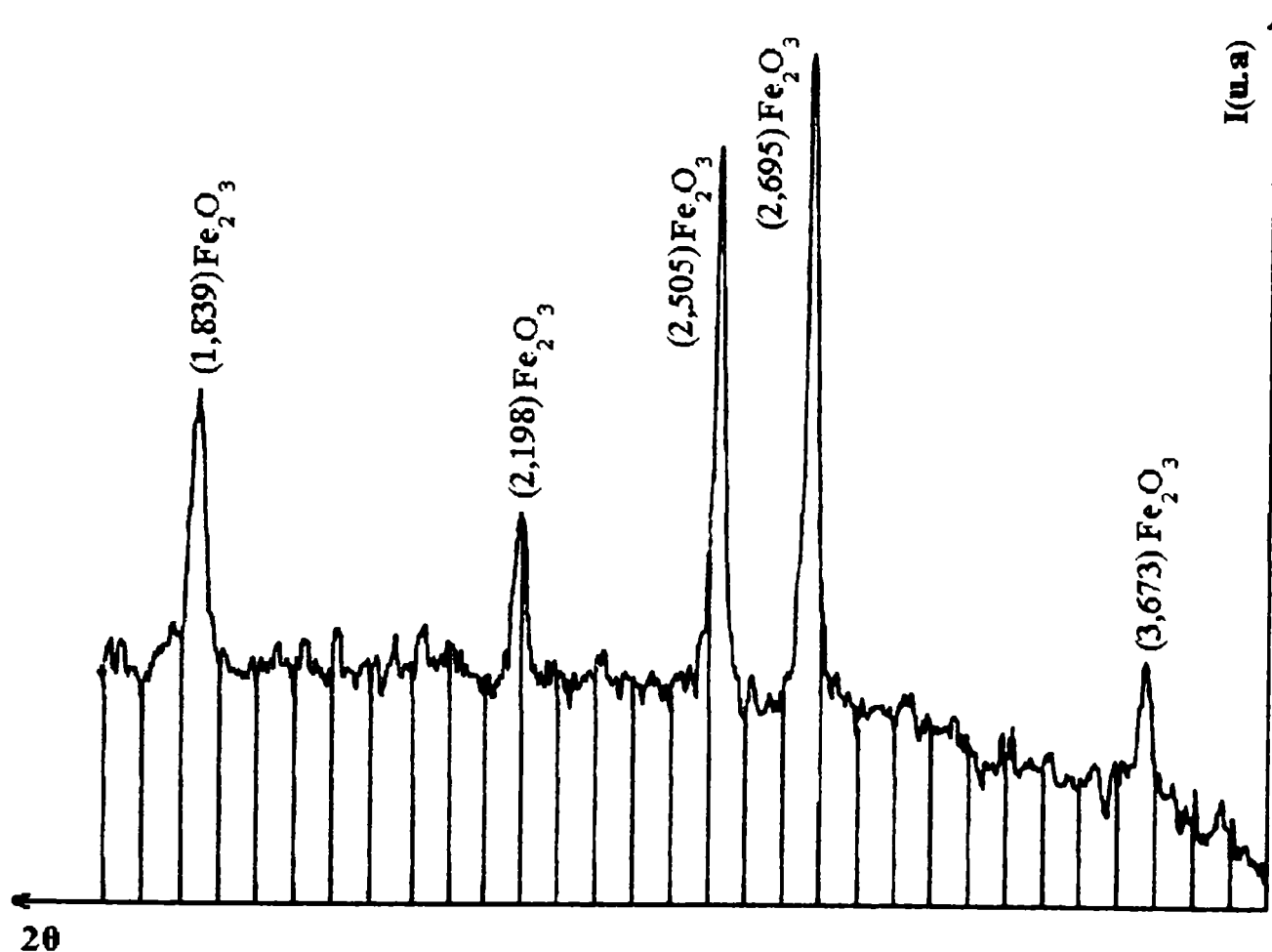


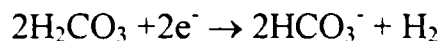
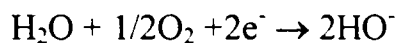
Figura 6.11 Diagrama de raze X pentru proba calcinată

Tabelul 6.26. Compoziția fazală determinată prin difracție de raze X

Nr.crt	2θ	d (Å)	hkl	Compusul
1	24,2	3,673	101	Fe ₂ O ₃
2	33,2	2,695	112	Fe ₂ O ₃
3	35,8	2,505	101̄	Fe ₂ O ₃
4	41,0	2,198	102	Fe ₂ O ₃
5	49,5	1,839	202	Fe ₂ O ₃

Ținând cont de rezultatele acestor analize, de aspectul produșilor depuși pe epruvete în cursul experimentelor și de compoziția apei determinate la începutul experimentului, în primul rând prezența oxigenului dizolvat și bioxidului de carbon, putem concluziona că speciile ce

funcționează ca depolarizanți catodici sunt oxigenul și în cantitate mai mică, acidul carbonic, (prin ionul H^+) conform reacțiilor:



În majoritatea rezervoarelor termale oxigenul nu este prezent, cu atât mai mult cu cât în aceeași apă este pusă în evidență prezența hidrogenului sulfurat. Se întâmplă în practică însă ca cele două gaze să coexiste ca urmare a faptului că, prin sistemul de pompare poate pătrunde aer în conducte. Același efect îl poate avea amestecul fluidului termal cu ape din acvifere aflate în straturile superioare ale solului. În ciuda cantităților mari de depozite depuse pe suprafața epruvetelor viteza de coroziune este importantă. Acest fapt se datorează posibilității desfășurării coroziunii chiar și sub depozite. Acestea nu sunt aderente la suprafața metalului și din acest motiv coroziunea poate fi chiar accentuată ca urmare a diferențelor de mediu cu care părțile metalice vin în contact. Aceste diferențe generează diferențe între potențialele diferitelor suprafețe. Pe suprafețele descoperite este favorizată intensificarea reacțiilor de reducere iar pe suprafețele acoperite, intensificarea reacției de oxidare. Coroziunea în prezența depozitelor se desfășoară foarte aproape de descrierea făcută în figura 6.12 [97].

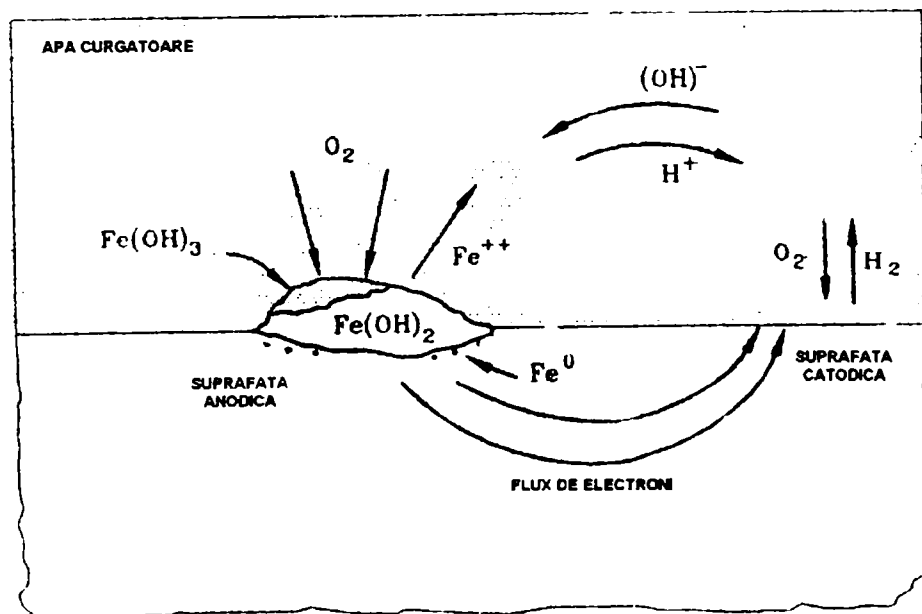


Figura 6.12 Schema procesului de coroziune în prezența depozitelor

Materialul metalic care a atins viteza cea mai mare de corodare în apa sondei 4797 este OLT 45 R. Epruveta tronsonului III alcătuită din acest material a fost observată cu ajutorul

microscopului metalografic. Din *figura 6.13* rezultă că nu au apărut modificări geometrice ale epruvetei în cursul experimentului.



Figura 6.13 Forma geometrică a epruvetei înainte și după experiment

Prin atacarea epruvetei cu soluție 1% Nital s-a evidențiat microstructura zonelor marginale. Structurile metalografice sunt ferito-perlitice cu ferita majoritară. Granulația oțelului este 0,02 mm. În urma analizei metalografice se constată că în zona de margine a început un proces de coroziune prin ciupituri, pe adâncime de până la 0,1 mm (*figura 6.14*).

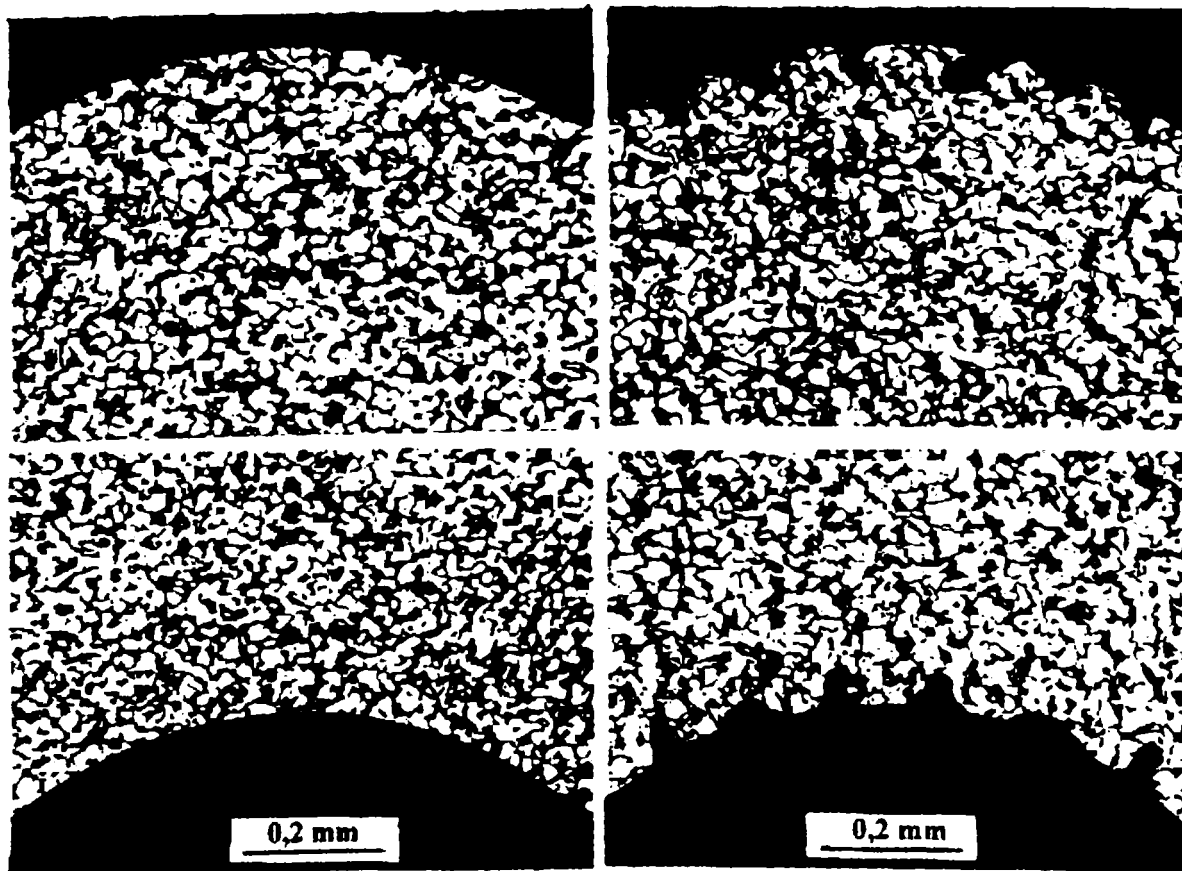


Figura 6.14 Imaginea coroziunii în puncte

-- / / --

Estimarea teoretică a caracterului apei efectuată la începutul experimentului a evidențiat caracterul ușor încrustant al acesteia, ce permite formarea unui strat protector de carbonat de calciu, pe suprafețele metalice expuse mediului termal. Analiza fizico-chimică și cea termogravimetrică au pus în evidență prezența unor cantități mici de carbonați, cu structuri amorfe. Aceștia nu au însă o bună aderență la suprafața metalică și în loc să ofere acesteia protecție, dimpotrivă, măresc intensitatea de desfășurare a proceselor de oxidare și reducere. În conformitate cu rezultatele experimentelor practice putem afirma mai degrabă că apa are un caracter agresiv (coroziv) moderat și că deși există un strat relativ consistent de depuneri acesta nu asigură protecția împotriva coroziunii. Mecanismul de coroziune este unul eterogen cu depolarizare mixtă de oxigen și hidrogen. Compușii chimici formați în urma coroziunii metalului sunt de tipul oxizilor și oxihidroxizilor de fier hidratați la care se adaugă și carbonatul feros. Tipul de coroziune este prin ciupituri.

6.4 Experimentele efectuate la SONDA 3001 Beiuș [95, 96]

Perimetrul geotermal Beiuș este cel mai recent perimetru dat în folosință. Forajul 3001 are un caracter de referință pentru cercetarea geologică și hidrogeologică din zona centrală a bazinului Beiuș.

Rezervorul geotermal a fost pus în evidență la nivelul dolomitelor triasice, asemănătoare dolomitelor din zona Oradea, prezentând un grad avansat de fisurare și un potențial acvifer însemnat. Rezervele de căldură probabile calculate sunt estimate la 54223,524 Gcal/an.

Punerea în evidență a rezervorului geotermal Beiuș a deschis perspectiva folosirii energiei geotermale pentru obținerea agentului termic și a apei calde menajere în orașul Beiuș, oraș cu 25000 locuitori. În momentul actual utilizarea apei se face în scopul preparării agentului termic și al apei calde menajere pentru un număr de 3000 locuitori ai orașului.

Fluidul geotermal extras din sondă este trimis spre trei puncte termice pentru prepararea în prima fază a agentului termic. Transferul de căldură are loc în schimbătoare cu plăci. Temperatura de intrare a agentului primar este de 85°C, iar temperatura de ieșire este de 55°C. Cu această temperatură agentul pătrunde în cel de-al doilea schimbător în care are loc prepararea apei calde menajere. Temperatura de evacuare a agentului primar uzat este de 30°C, temperatură cu care poate fi evacuat la canalizarea orașului. Debitul actual de extracție este de 40 l/s. La un

debit de 90 l/s rezerva de apă termală ajunge pentru 250 de ani, ceea ce permite racordarea întregului oraș la sistemul geotermal.

Din punct de vedere al compoziției chimice, anionii dominanți sunt bicarbonatul, urmat de sulfat, iar cationii dominanți sunt calciul și magneziul. Comparând apa cu cea de la sonda 4797 Oradea constatăm că ea este mult mai puțin mineralizată.

6.4.1 Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apei debitate de sonda 3001

Pentru calculul estimativ al caracterului apei din sonda 3001 Beiuș s-a considerat necesară determinarea concentrațiilor ionilor dominanți și a gazelor dizolvate: bioxid de carbon, oxigen și hidrogen sulfurat, înainte de începerea experimentelor în vederea determinării vitezei de coroziune. Metodele de analiză sunt cele prezentate în capitolul 6.2. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în *tabelul 6.27*.

Tabelul 6.27. Valorile principalilor indicatori determinate în timpul experimentului

Indicatori principali	Unități	Valoare
pH	unități	6,5
Bicarbonați	mg/l	209,9
Sulfat	mg/l	47,00
Calciul	mg/l	65,50
Magneziu	mg/l	12,22
Sulfuri totale	mg/l	1,74
Hidrogen sulfurat	mg/l	0,97
Oxigen	mg/l	2,09
Dioxid de carbon	mg/l	11,25

Mărimile necesare calculării pH-ului de echilibru pentru apa sondei 3001, a cărei temperatură este 85°C (358°K) sunt prezentate în *tabelul 6.28*.

Tabelul 6.28. Mărimile de calcul ale pH-ului la echilibru

pK	pK _s	μ	-lg f ₊	-lg f ₋
9,035	8,78	0,0069	0,1932	0,0483

Se calculează pH-ul de echilibru:

$$pH_{ech} = (pK - pK_s) + pCa + pAlc - l_{gf+} - l_{gf-} = 6,86$$

pH-ul măsurat la fața locului, prin metoda potențimetrică, este $pH = 6,5$.

Indicele de saturație este:

$$I_{sat} = pH_{măsurat} - pH_{ech} = 6,5 - 6,86 = -0,36$$

Indicele de stabilitate este:

$$I_{stab} = 2pH_{ech} - pH_{măsurat} = 13,72 - 6,5 = 7,22$$

Un indice de saturație negativ semnifică o apă cu caracter agresiv asupra carbonatului de calciu și posibil și asupra materialului metalic al instalației. Un indice de stabilitate cu valoarea cuprinsă între 7 și 9 indică o apă cu caracter ușor coroziv. Experimentele prezentate în continuare au scopul de a arăta în ce măsură predicțiile teoretice sunt susținute de rezultatele practic obținute.

Epruvetele metalice așezate în dispozitiv au fost plasate în punctul termic numărul 1 din localitatea Beiuș.

6.4.2 Rezultatele experimentale ale măsurătorilor vitezei de coroziune în cazul sondei 3001 Beiuș

Tronsonul I

A fost scos după o perioadă de 33 de zile. La observarea inelelor cu lupa și ochiul liber se constată că ele sunt acoperite de un strat discontinuu, foarte fin, de produși de culoare neagră. Rezultatele determinărilor sunt prezentate în *tabelele 6.29 – 6.31*.

Valorile calculate ale vitezelor de coroziune pentru cele patru oțeluri sunt redată în *tabelul 6.32*.

Tabelul 6.29. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,0708
OLT 35R	0,0211
OLT 45K	0,0256
OLT 45R	0,0713

Tabelul 6.30. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,4701	14,3970	14,3262
OLT 35R	14,3424	14,2818	14,2607
OLT 45K	14,4313	14,3841	14,3585
OLT 45R	14,4461	14,4130	14,3417

Tabelul 6.31. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,1439	0,0029	0,1410
OLT 35R	0,0817	0,0019	0,0798
OLT 45K	0,0728	0,0001	0,0727
OLT 45R	0,1044	0,1044	0,1008

Tabelul 6.32. Vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri după 33 de zile

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	6,803	0,345
OLT 35R	3,850	0,195
OLT 45K	3,509	0,178
OLT 45R	4,863	0,246

Tronsonul II

A fost scos din instalație după o perioadă de 91 de zile. La observarea inelelor cu lupa se constată că inelele sunt acoperite de o crustă neuniformă alcătuită din trei feluri de depuneri: negre mate, brun-roșcate și negru-gri strălucitoare, cu aparență cristalină. Rezultatele experimentale sunt prezentate în *tabelele 6.33 - 6.35*. Valorile calculate ale vitezelor de coroziune pentru cele patru oțeluri sunt redate în *tabelul 6.36*.

Tabelul 6.33. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,2574	14,0575	13,9822
OLT 35R	14,5215	14,2712	14,1684
OLT 45K	14,4474	14,1501	14,0464
OLT 45R	14,4813	14,2628	14,1839

Tabelul 6.34. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,0753
OLT 35R	0,1028
OLT 45K	0,1037
OLT 45R	0,0789

Tabelul 6.35. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,2752	0,0028	0,2724
OLT 35R	0,3531	0,0019	0,3512
OLT 45K	0,4010	0,0001	0,4009
OLT 45R	0,2974	0,0036	0,2938

Tabelul 6.36. Vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri după 91 de zile

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	4,766	0,242
OLT 35R	6,145	0,312
OLT 45K	7,015	0,356
OLT 45R	5,141	0,261

Tronsonul III

A fost menținut în mediul geotermal timp de 126 zile. Inelele extrase din mediul geotermal sunt acoperite de un strat fin de produși de culoare neagră. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în *tabelele* 6.37 – 6.39, iar vitezele de coroziune calculate sunt redată în *tabelul* 6.40.

Tabelul 6.37. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,1037
OLT 35R	0,1313
OLT 45K	0,1116
OLT 45R	0,1136

Tabelul 6.38. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,3533	14,1462	14,0425
OLT 35R	14,4764	14,1863	14,0550
OLT 45K	14,2998	14,0629	13,9513
OLT 45R	14,2834	14,0255	13,9119

Tabelul 6.39. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,3108	0,0029	0,3079
OLT 35R	0,4214	0,0019	0,4195
OLT 45K	0,3485	0,0001	0,3484
OLT 45R	0,3715	0,0035	0,3680

Tabelul 6.40. Vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri după 126 de zile

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	3,891	0,197
OLT 35R	5,301	0,269
OLT 45K	4,402	0,223
OLT 45R	4,650	0,236

Așadar vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri, la diferite intervale de timp sunt prezentate în tabelele 6.41 – 6.44.

Tabelul 6.41. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 35K pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	6,803	0,345
91	4,766	0,242
126	3,891	0,197

Tabelul 6.42. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 35R pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	3,850	0,195
91	6,145	0,312
126	5,301	0,269

Tabelul 6.43. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 45K pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (g/m ² ·zi)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	3,509	0,178
91	7,015	0,356
126	4,402	0,223

Tabelul 6.44. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 45R pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (g/m ² ·zi)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	4,863	0,246
91	5,141	0,261
126	4,650	0,236

Vitezele de coroziune și masa depunerilor pentru cele patru oțeluri sunt prezentate în tabelele 6.45 – 6.48.

Tabelul 6.45. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 35K

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	0,0708	0,345
91	0,0753	0,242
126	0,1037	0,197

Tabelul 6.46. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 35R

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	0,0211	0,195
91	0,1028	0,312
126	0,1313	0,269

Tabelul 6.47. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 45K

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	0,0256	0,178
91	0,1037	0,356
126	0,1116	0,223

Tabelul 6.48. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru OLT 45R

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
33	0,0713	0,246
91	0,0789	0,261
126	0,1136	0,236

Variația maselor de compuși depuse pe cele 12 epruvete și a vitezelor de coroziune, în timp este prezentată în figurile 6.15 - 6.18.

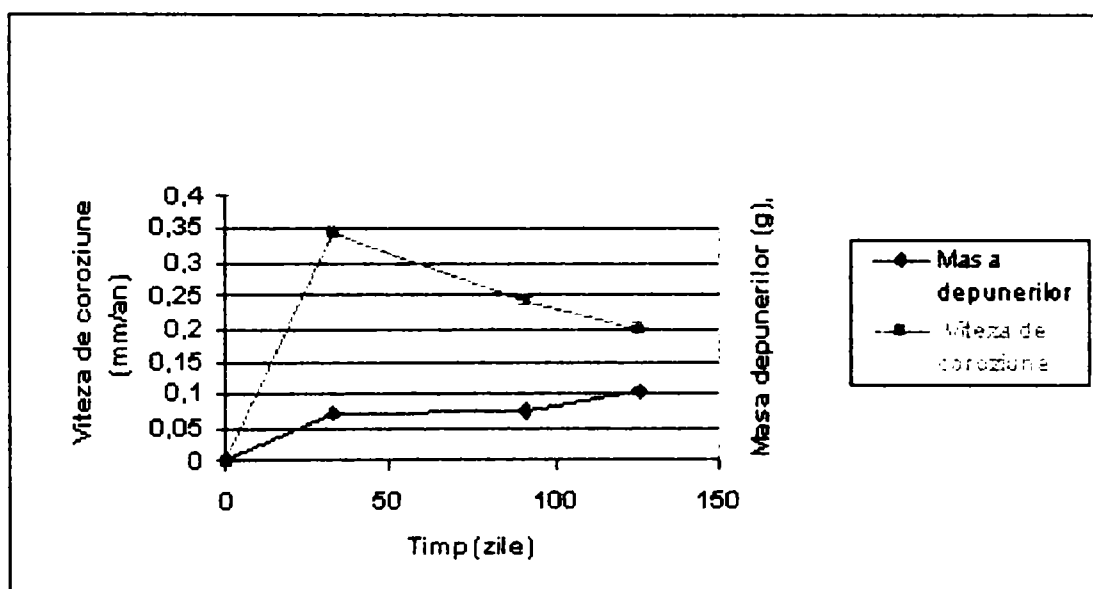


Figura 6.15 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 35K pentru sonda Beiuș

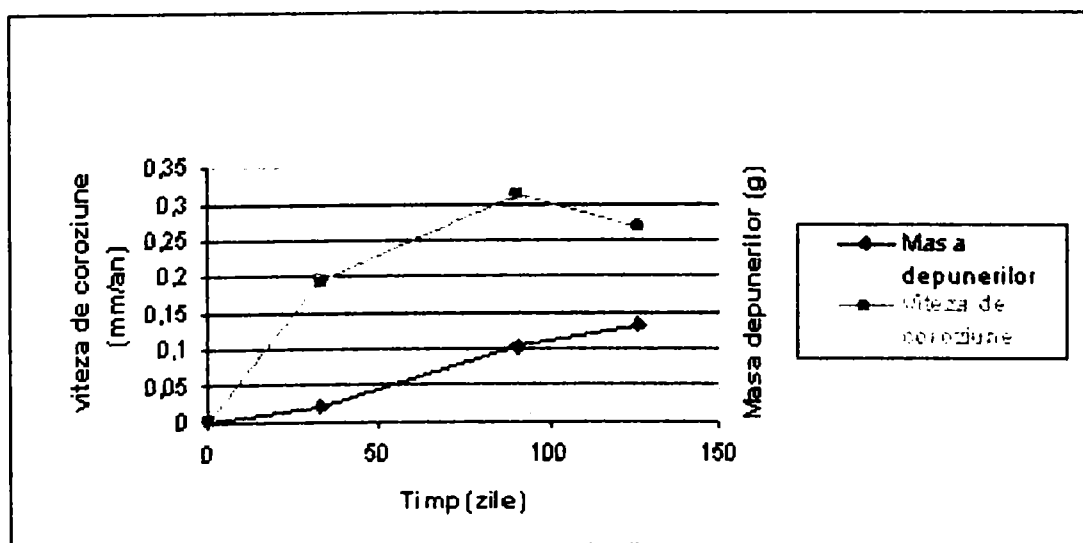


Figura 6.16 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 35R pentru sonda Beiuș

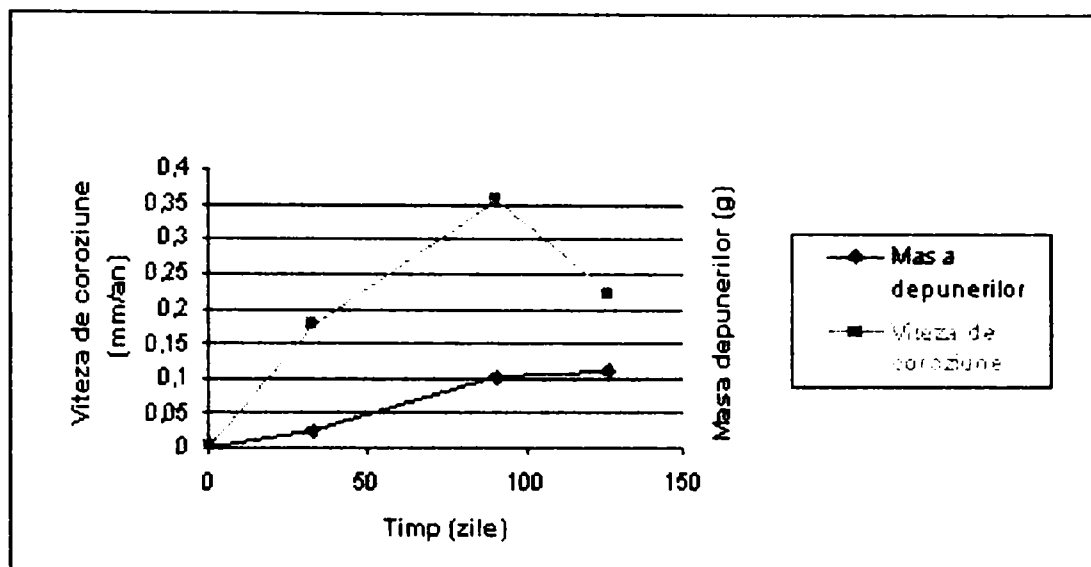


Figura 6.17 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 45K pentru sonda Beiuș

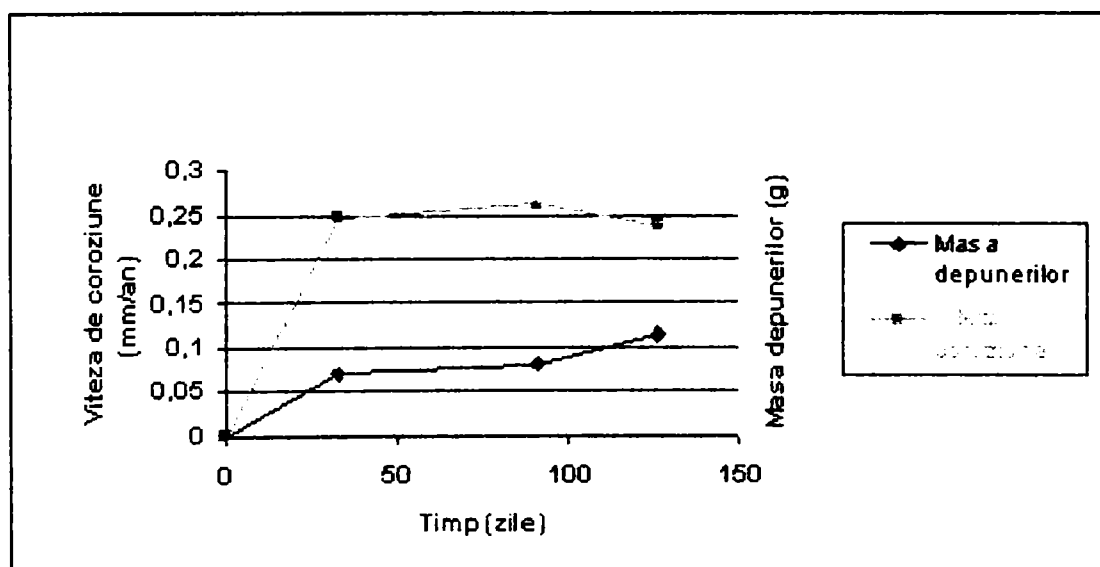


Figura 6.18 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 45R pentru sonda Beiuș

În cazul sondei 3001 Beiuș constatăm un comportament unitar al epruvetelor metalice la coroziune, în cazul celor patru tipuri de oțeluri. Se constată că viteza de coroziune scade după 91 de zile de la începerea experimentului în cazul oțelurilor OLT 35R, OLT 45K și OLT 45R și după 33 de zile în cazul oțelului OLT 35K.

Cantitatea de depuneri este în creștere continuă și ușoară. Deși stratul de compuși depuși este subțire se pare că asigură protecția metalului împotriva mediului geotermal.

6.4.3 Rezultatele analizei produşilor chimici depuşi pe epruvetele scoase din mediul geotermal şi estimarea mecanismului de coroziune

Produşii de coroziune au fost observaţi cu microscopul metalografic de suprafaţă CITIVAL, pentru macrosecţiuni. Imaginea obţinută este prezentată în *figura 6.19*.

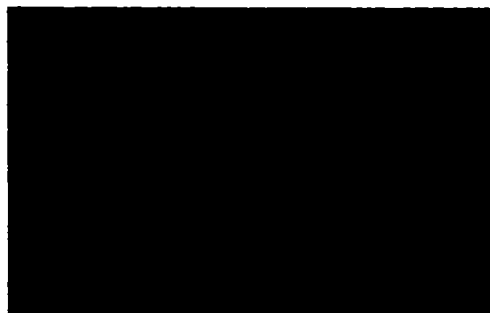


Figura 6.19 Aspectul suprafeţei acoperite cu produşi de coroziune

Depunerile îndepărtate de pe inelele tronsonului II au fost supuse analizei fizico-chimice. Crusta a fost îndepărtată de pe inele prin radere cu o periuşă din plastic. Cantitatea totală de crustă obţinută a fost: 56,2 mg. Această cantitate de crustă a fost transferată într-un sistem de determinare a sulfurilor şi carbonaţilor format dintr-o fiolă ce conţine 20 ml acid clorhidric 0,2 N, urmată de două baloane de reacţie cu volum de 100 ml. În vasul barbotor cu frită se introduc 10 ml clorură de cadmiu, de concentraţie 0,5%, acidulată la pH 3, cu acid clorhidric. După asamblare, prin sistem se circulă bioxid de carbon pentru îndepărtarea aerului, apoi se transferă conţinutul fiolei cu acid în balonul de reacţie. Perioada de reacţie este de 30 minute, după care se determină prin titrare directă cu indicare fotometrică, cantitatea de sulfură formată. Titrantul este soluţia de iod N/1000, iar indicatorul de culoare este amidonul. Adăosul soluţiei de iod este de 100 µl, adăugaţi dintr-o biuretă cu piston, direct în vasul barbotor. Fierul şi calciul au fost determinate prin spectroscopie de absorbţie atomică. O determinare calitativă a pus în evidenţă prezenţa sulfatului. Cantităţile determinate prin analiză sunt prezentate în *tabelul 6.49*.

Tabelul 6.49. Compoziția crustelor determinată prin analiză fizico-chimică

Indicatorul	Cantitatea (mg)	% masă
Fe _{tot}	22,00	39,15
Ca ²⁺	5,60	9,90
CO ₃ ²⁻	4,03	7,17
S ²⁻	0,40	0,71
Mg ²⁺	0,46	0,81
Total	32,49	57,74

Deoarece s-a reușit numai îndepărtarea parțială a crustei, cele patru inele au fost introduse în balonul de reacție și s-a urmat aceeași procedură pentru determinarea conținutului de sulfuri, calciu și fier. Evident că valorile obținute pentru fier în acest caz includ și fier dizolvat din inelul metalic. Rezultatul analizei este: sulfură – 0,43 mg, calciu – 2,04 mg, fier – 225 mg.

Se pare că produșii depuși pe epruvetă conțin cantități de carbonat și probabil sulfat de calciu. Conținutul de sulfuri este mic, iar ele sunt prezente în cantitate mai mare pe inel decât în crustă. Acest fapt pare să indice un atac al metalului de către hidrogenul sulfurat, urmat de acoperirea cu un strat de sulfuri de fier, carbonat și sulfat de calciu. Evident, cantitatea de fier provine din coroziune, așa cum arată și pierderea de masă a epruvetelor. Stratul de compuși astfel format este suficient de compact și aderent încât să se comporte ca o barieră ce împiedică desfășurarea proceselor de oxidare și reducere.

Analiza fizico-chimică arată prezența majoritară a ionului de fier, rezultat în urma procesului de coroziune, urmat de ionii calciu și carbonat. Procentele care nu se regăsesc în urma analizei ar putea fi puse pe seama unor cantități de compuși hidratați de tipul oxihidroxizilor de fier sau a oxizilor de fier.

Diagrama rezultată din analiza termogravimetrică a depunerilor (*figura 6.20*) a pus în evidență o pierdere de masă de 36,66% în cursul transformărilor.

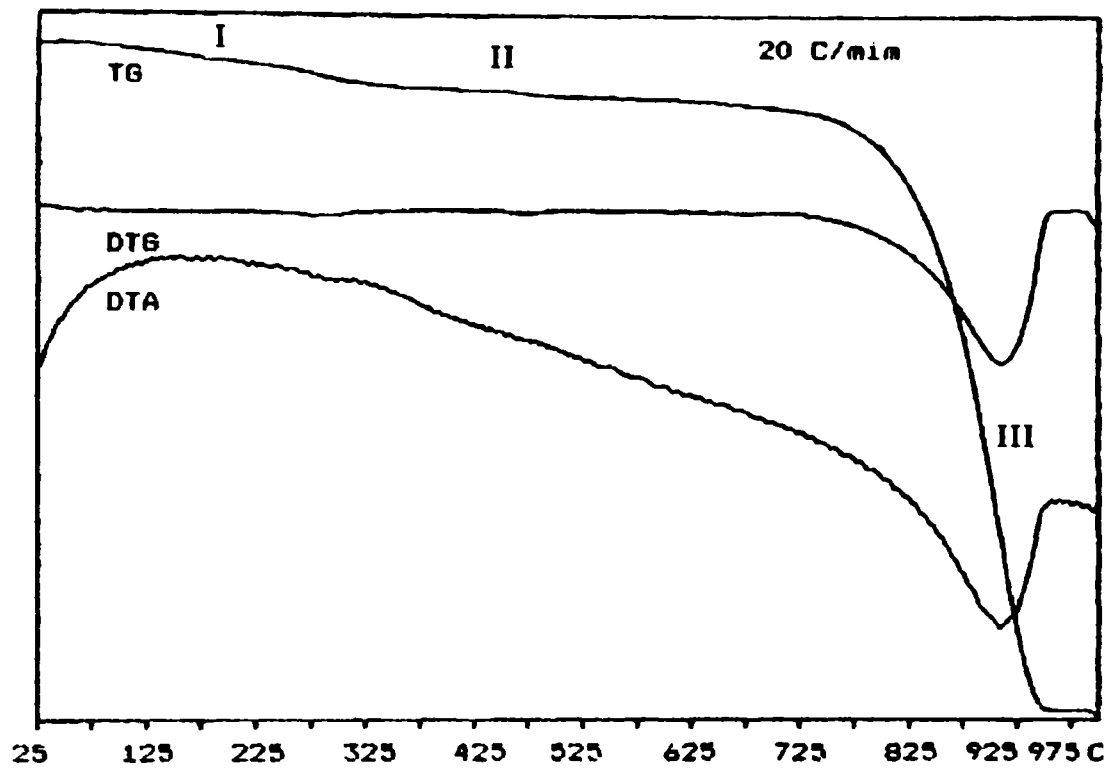


Figura 6.20 Diagrama analizei termogravimetrice

Aceste transformări constau în uscare și pierdere de apă din cristalohidrați, pentru porțiunea I a diagramei și descompunere de carbonați în etapa III. Etapa intermediară II nu pune în evidență modificări ale masei probei de analiză.

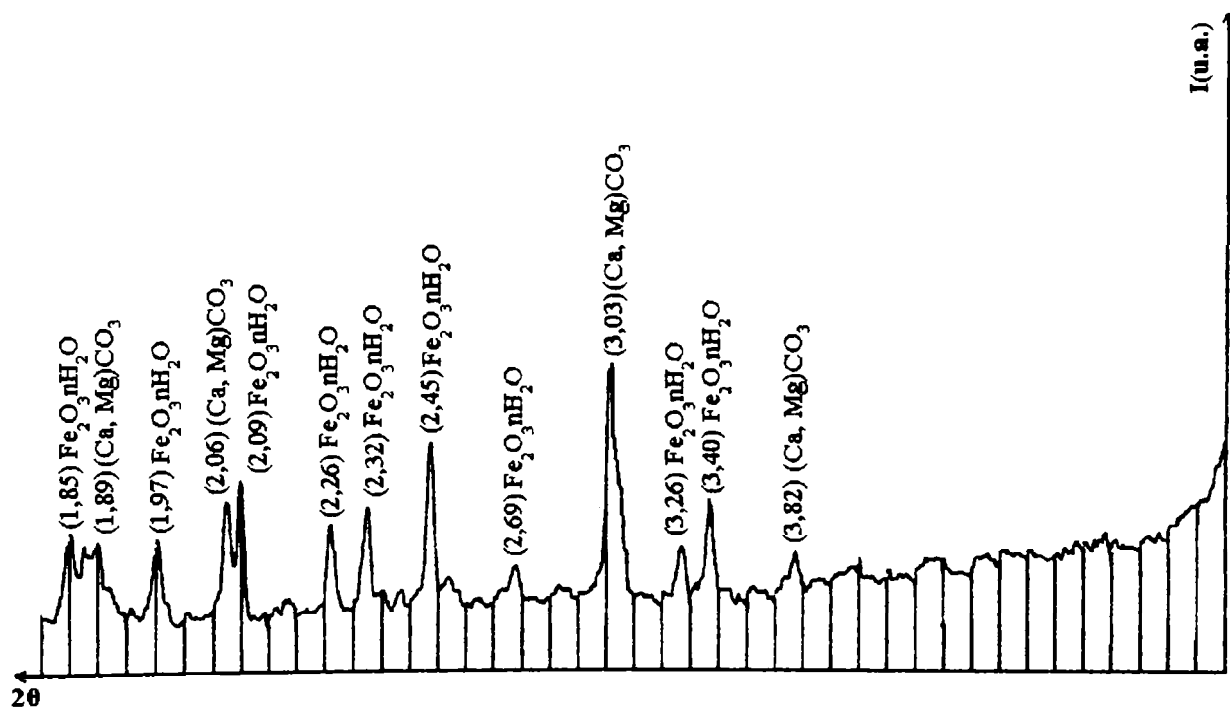


Figura 6.21 Diagrama de raze X

Analiza de raze X, prezentată în *figura 6.21* confirmă existența carbonatului de calciu și magneziu cu linia $d = 3,03 \text{ \AA}$, $d = 2,06 \text{ \AA}$ și $d = 1,89 \text{ \AA}$, precum și a oxizilor de fier. Componentii din probă sunt prezentați în *tabelul 6.50*.

Tabelul 6.50. Compoziția fazală determinată prin difracție de raze X

Nr. Crt.	2θ	$d (\text{ \AA })$	Compusul
1	23,35	3,82	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$
2	26,25	3,40	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
3	27,3	3,26	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
4	29,5	3,03	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$
5	33,2	2,69	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
6	36,5	2,45	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
7	38,6	2,32	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
8	39,85	2,26	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
9	43,12	2,09	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
10	43,8	2,06	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$
11	46,0	1,97	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n \text{H}_2\text{O}$
12	47,0	1,89	$(\text{Ca, Mg})\text{CO}_3$

Ținând cont de aportul de informații adus de analizele efectuate asupra produșilor de depunere, asupra compoziției apei și de aspectul produșilor putem concluziona că fenomenul de coroziune se desfășoară cu depolarizare mixtă de oxigen și hidrogen, acesta din urmă rezultat din reducerea ionului H^+ provenit din ionizarea acidului carbonic și acidului sulfuric.

Dintre cele patru oțeluri folosite, viteza maximă de coroziune a fost determinată pentru tipul de oțel OLT 45K. Epruveta din acest material, corespunzătoare tronsonului III a fost supusă analizei metalografice (*figura 6.22*).

În cursul experimentelor nu au fost observate modificări geometrice ale epruvetei. Prin atacare zonelor marginale cu Nital s-au observat aceleași structuri ferito-perlitice ca și în cazul oțelului OLT 45R. În zonele studiate s-a observat dezvoltarea unui proces de coroziune prin ciupituri. Adâncimea acestora a fost mai mică de 0,1 mm.

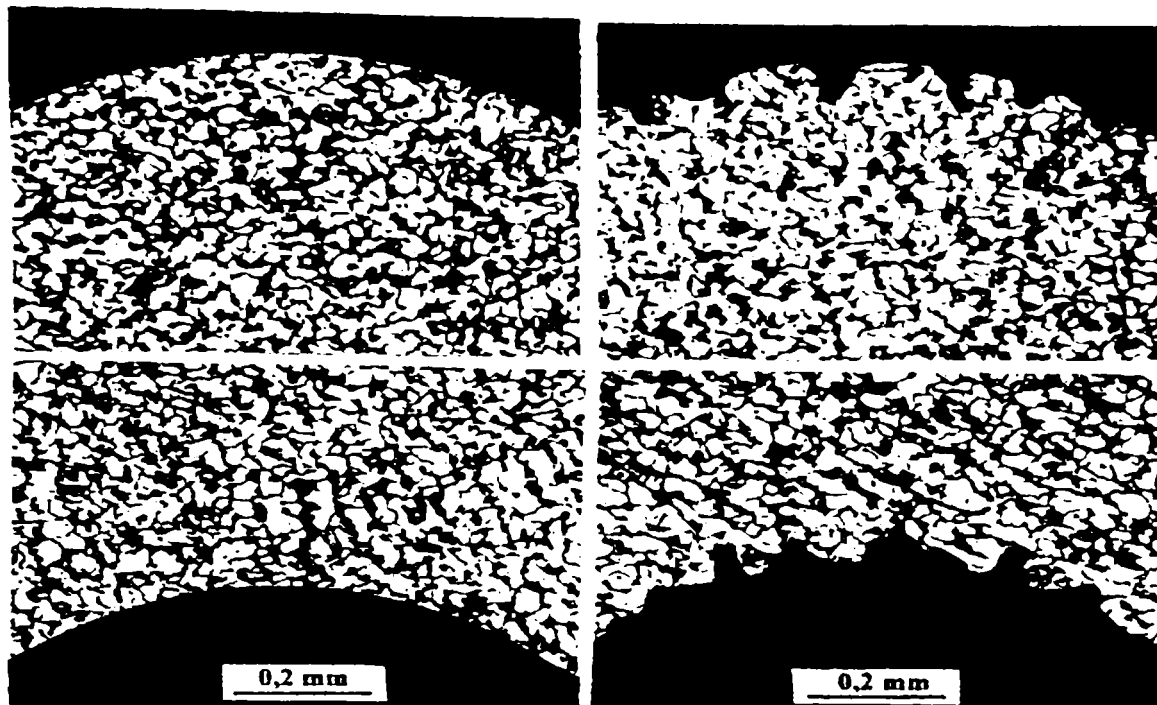


Figura 6.22 Imaginea coroziunii în puncte

-- / / --

Estimarea inițială a caracterului apei sondei 3001 Beiuș a dus la concluzia că apa are un ușor caracter agresiv asupra carbonatului de calciu și posibil asupra materialului metalic al instalației. Rezultatele obținute în urma experimentului nu sunt în perfectă concordanță cu aceste estimări deoarece s-a constatat existența unor cantități de carbonat de calciu și magneziu în depunerile prelevate de pe epruvete, iar vitezele de coroziune ale oțelurilor au fost mici și în toate cazurile au scăzut după 2 luni de observații. Acest fapt poate fi explicat prin protecția mai bună a formelor cristaline de carbonați depuse pe epruvete, dar și prin protecția asigurată de stratul aderent de sulfuri de fier format. Coroziune se desfășoară după un mecanism eterogen, cu depolarizare mixtă de oxigen și hidrogen. Deși fierul este majoritar în crustă el nu depășește 39,15%. Tipul de coroziune este prin ciupituri.

6.5 Experimentele efectuate la SONDA 4691 Săcuieni

Perimetrul geotermal Săcuieni exploatează apele cantonate în rocile complexului Pannonian superior, situate la o adâncime medie de 1400 m. Din cele 7 sonde forate, singurele ce continuă să producă sunt 1704 și 4691. Ultima a fost studiată în cadrul acestui experiment. Temperatura la gura acesteia este de 85°C, iar debitul exploatat este 2,2 l/s.

6.5.1 Estimarea caracterului încrustant sau agresiv al apei debitate de sonda 4691

Pentru calculul estimativ al caracterului apei din sonda 4691 Săcuieni am considerat necesară determinarea concentrațiilor ionilor dominanți și a gazelor dizolvate: bioxid de carbon, oxigen și hidrogen sulfurat. În afara parametrilor determinați pentru sondele din Oradea și Beiuș, în acest caz a fost necesară și determinarea concentrațiilor ionilor sodiului și potasiului. Acestea au fost determinate prin metoda emisiei atomice în flacără. Flamfotometrul folosit a fost Sherwood 410. Valorile determinate ale indicatorilor cercetați sunt prezentate în *tabelul 6.51*.

Tabelul 6.51. Valorile principalilor indicatori determinate în cursul experimentului

Indicatori principali	Unitate de măsură	Valoare
pH	unități	7,1
Cloruri	mg/l	731,52
Bicarbonați	mg/l	2410,20
Sodiu	mg/l	1300,00
Potasiu	mg/l	19,00
Sulfuri totale	mg/l	5,5
Hidrogen sulfurat	mg/l	1,6
Oxigen	mg/l	Absent
Bioxid de carbon	mg/l	28,53

Pentru temperatura apei de 85°C (358°K), valorile mărimilor necesare calculului pH-ului de echilibru sunt prezentate în *tabelul 6.52*.

Tabelul 6.52. Mărimile de calcul ale pH-ului de echilibru

pK	pK _s	pCa	pAlc	μ	-lgf ₊	-lgf.
9,0350	8,7800	4,1549	1,4034	0,0587	0,5633	0,1408

Se calculează pH-ul la echilibru:

$$pH_{ech} = (pK - pK_s) + pCa + pAlc - l_{gf+} - l_{gf-} = 7,61$$

Indicele de saturație este:

$$I_{sat} = pH_{măsurat} - pH_{ech} = 7,1 - 7,61 = -0,5$$

Indicele de stabilitate este:

$$I_{stab} = 2pH_{ech} - pH_{măsurat} = 15,2 - 7,1 = 8,1$$

Conform valorii indicilor de saturație și stabilitate apa este corozivă. Experimentele prezentate în continuare au scopul de a arăta în ce măsură predicțiile teoretice sunt susținute de rezultatele practic obținute. Dispozitivul a fost poziționat pe o ramificație a conductei ce transportă apa de la sondă la utilizatori, după degazoare. Acest lucru este evidențiat în *figura 6.23*.



Figura 6.23 Poziționarea dispozitivului la sonda 4691 Săcuieni

Tronsonul I

Primul tronson a fost extras din mediul geotermal după 31 de zile. Inelele sunt acoperite de un strat relativ subțire, neuniform (cu mici excrescențe) de produși de culoare neagră. La observarea inelelor cu lupa se constată că în strat există incluziuni de produși de culoare maro-roșcat. La o observare mai atentă, produșii maro-roșcat nu par incluși în strat ci mai degrabă depuși peste stratul negru. Este posibil ca acești produși să rezulte din oxidarea produșilor inițiali ca urmare a contactului cu atmosfera în momentul manipulării probelor.

În primele 30 de zile ale experimentului apa sondei a fost tratată cu tripolifosfat de sodiu, soluție 7mg/l, introdusă cu ajutorul pompei, la 64 m adâncime, în interiorul sondei. Tratarea s-a

făcut pentru prevenirea crustelor de carbonat de sodiu. Rezultatele determinărilor experimentale sunt prezentate în *tabelele 6.53 – 6.55*. Vitezele de coroziune calculate sunt prezentate în *tabelul 6.56*.

Tabelul 6.53. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,2901	14,2925	14,2610
OLT 35R	14,3604	14,3618	14,3306
OLT 45K	14,0696	14,0614	14,0251
OLT 45R	14,3515	14,3470	14,3096

Tabelul 6.54. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,0315
OLT 35R	0,0312
OLT 45K	0,0363
OLT 45R	0,0374

Tabelul 6.55. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,0291	0,0028	0,0263
OLT 35R	0,0298	0,0019	0,0279
OLT 45K	0,0445	0,0001	0,0444
OLT 45R	0,0419	0,0035	0,0384

Tabelul 6.56. Vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri după 31 de zile

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	1,350	0,0684
OLT 35R	1,433	0,0726
OLT 45K	2,280	0,1155
OLT 45R	1,972	0,0999

Tronsonul II

A fost extras din instalație după 63 de zile. Inelele sunt acoperite cu cantități mari de produs negru, moale, vâscos. În timp apar produși de culoare brun-roșcat. La observarea cu lupa se evidențiază multiple incluziuni de material de culoare gri, cu luciu metalic. Rezultatele

experimentale sunt prezentate în *tabelele 6.57 – 6.59*. Valorile calculate ale vitezelor de coroziune sunt redată în *tabelul 6.60*.

Tabelul 6.57. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,6988	14,7964	14,5875
OLT 35R	14,7886	14,9531	14,6899
OLT 45K	14,1671	14,3031	14,0044
OLT 45R	14,4098	14,4443	14,2768

Tabelul 6.58. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,2089
OLT 35R	0,2632
OLT 45K	0,2987
OLT 45R	0,1675

Tabelul 6.59. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,1113	0,0029	0,1084
OLT 35R	0,0987	0,0019	0,0968
OLT 45K	0,1627	0,0001	0,1626
OLT 45R	0,1330	0,0036	0,1294

Tabelul 6.60. Vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri după 63 de zile

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($g/m^2 \cdot zi$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	2,739	0,1388
OLT 35R	2,446	0,1239
OLT 45K	4,109	0,2082
OLT 45R	3,270	0,1657

Tronsonul III

A fost extras din instalație după 93 de zile. Inelele sunt acoperite de un strat foarte subțire de produși, de culoare gri-neagră. Rezultatele experimentelor sunt prezentate în *tabelele 6.61 – 6.63*. Vitezele de coroziune calculate sunt prezentate în *tabelul 6.64*.

Tabelul 6.61. Masele epruvetelor: inițiale, cu depuneri și curățate de depuneri

Tipul oțelului	Masa inițială (g)	Masa epruvetei cu depuneri (g)	Masa epruvetei fără depuneri (g)
OLT 35K	14,2901	14,5431	14,4213
OLT 35R	14,5137	14,5660	14,4446
OLT 45K	14,4666	14,4796	14,4351
OLT 45R	14,4021	14,4201	14,3653

Tabelul 6.62. Masa depunerilor

Tipul oțelului	M_D
OLT 35K	0,1218
OLT 35R	0,1214
OLT 45K	0,0445
OLT 45R	0,0548

Tabelul 6.63. Pierderile de masă suferite de epruvete în cursul experimentului și curățării

Tipul oțelului	ΔM_T	ΔM_C	ΔM_{GT}
OLT 35K	0,0707	0,0029	0,0678
OLT 35R	0,0691	0,0019	0,0672
OLT 35R	0,0315	0,0001	0,0314
OLT 45R	0,0368	0,0035	0,0333

Tabelul 6.64. Vitezele de coroziune ale celor patru tipuri de oțeluri după 93 de zile

Tipul oțelului	Viteza de coroziune ($\text{g/m}^2 \cdot \text{zi}$)	Viteza de coroziune (mm/an)
OLT 35K	1,160	0,0588
OLT 35R	1,150	0,0583
OLT 45K	0,537	0,0272
OLT 45R	0,570	0,0289

Vitezele de coroziune pentru cele patru tipuri de oțeluri, la diferite intervale de timp sunt prezentate în *tabelele 6.65 – 6.68.*

Tabelul 6.65. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 35K pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune ($\text{g/m}^2 \cdot \text{zi}$)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	1,350	0,0684
63	2,739	0,1388
93	1,160	0,0588

Tabelul 6.66. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 35R pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (g/m ² ·zi)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	1,433	0,0726
63	2,446	0,1239
93	1,150	0,0583

Tabelul 6.67. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 45K pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (g/m ² ·zi)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	2,280	0,1155
63	4,109	0,2082
93	0,537	0,0272

Tabelul 6.68. Vitezele de coroziune ale oțelului OLT 45R pentru cele trei intervale de timp

Intervalul de timp (zile)	Viteza de coroziune (g/m ² ·zi)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	1,972	0,0999
63	3,270	0,1657
93	0,570	0,0289

Masa depunerilor și vitezele de coroziune exprimate prin indicele gravimetric, pentru cele 4 tipuri de oțeluri sunt prezentate în *tabelele 6.69 – 6.72*.

Tabelul 6.69. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru oțelul OLT 35K

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	0,0315	0,068
63	0,2089	0,139
93	0,1218	0,059

Tabelul 6.70. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru oțelul OLT 35R

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	0,0312	0,073
63	0,2632	0,124
93	0,1214	0,058

Tabelul 6.71. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru oțelul OLT 45K

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	0,0363	0,115
63	0,2987	0,208
93	0,0445	0,027

Tabelul 6.72. Masa depunerilor și vitezele de coroziune pentru oțelul OLT 45R

Intervalul de timp (zile)	Masa depunerilor (g)	Viteza de coroziune (mm/an)
31	0,0374	0,0999
63	0,1675	0,1657
93	0,0548	0,0289

Variația masei depunerilor și vitezelor de coroziune pentru cele patru oțeluri este reprezentată grafic în figurile 6.24 - 6.27.

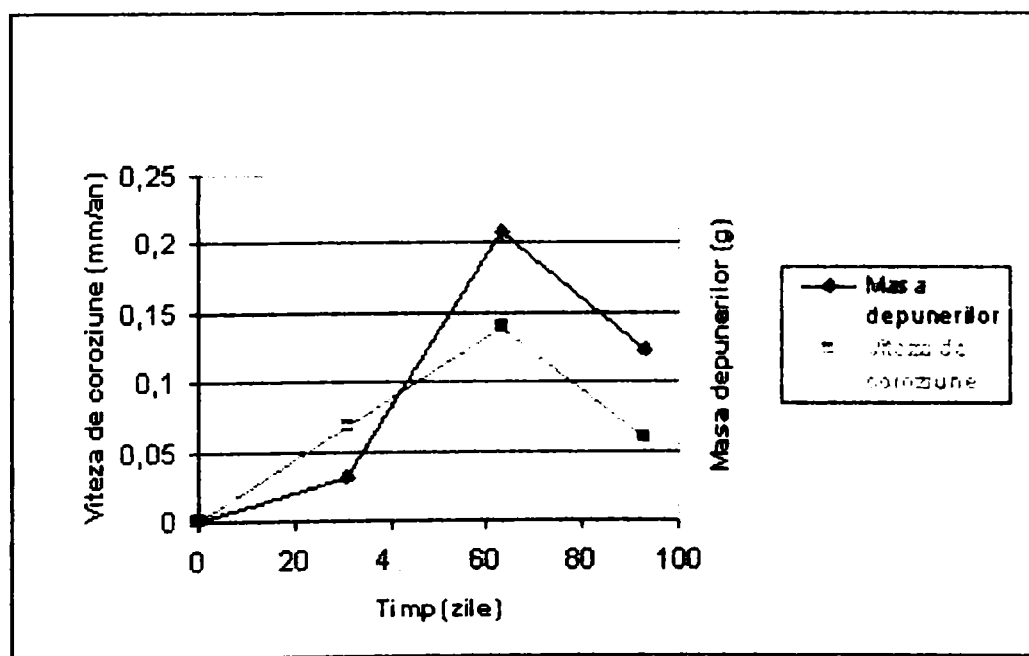


Figura 6.24 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 35K pentru sonda Săcuieni

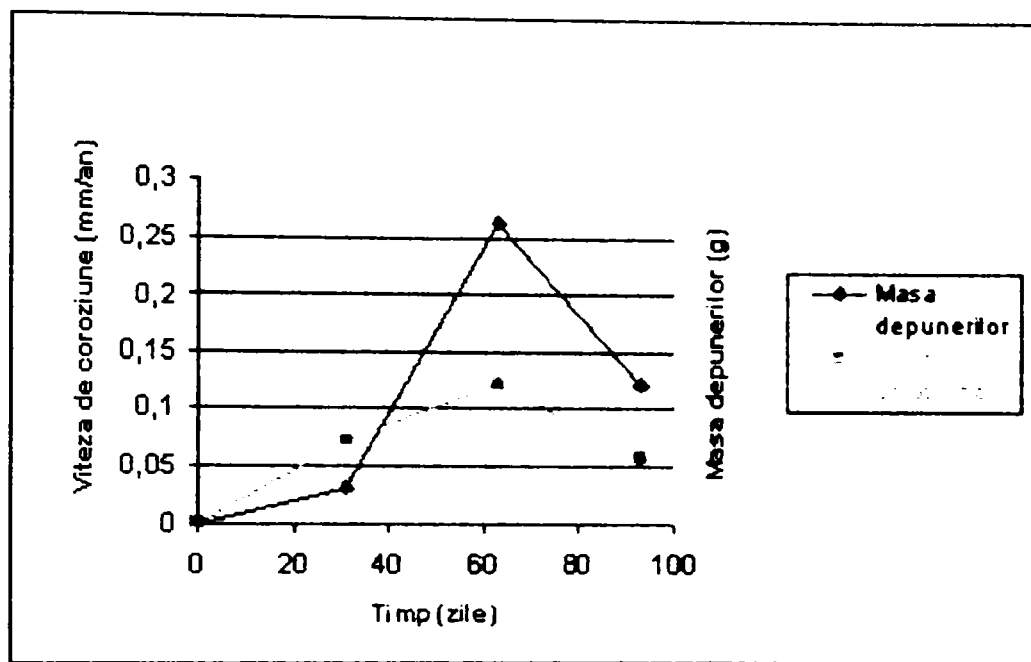


Figura 6.25 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 35R pentru sonda Săcuieni

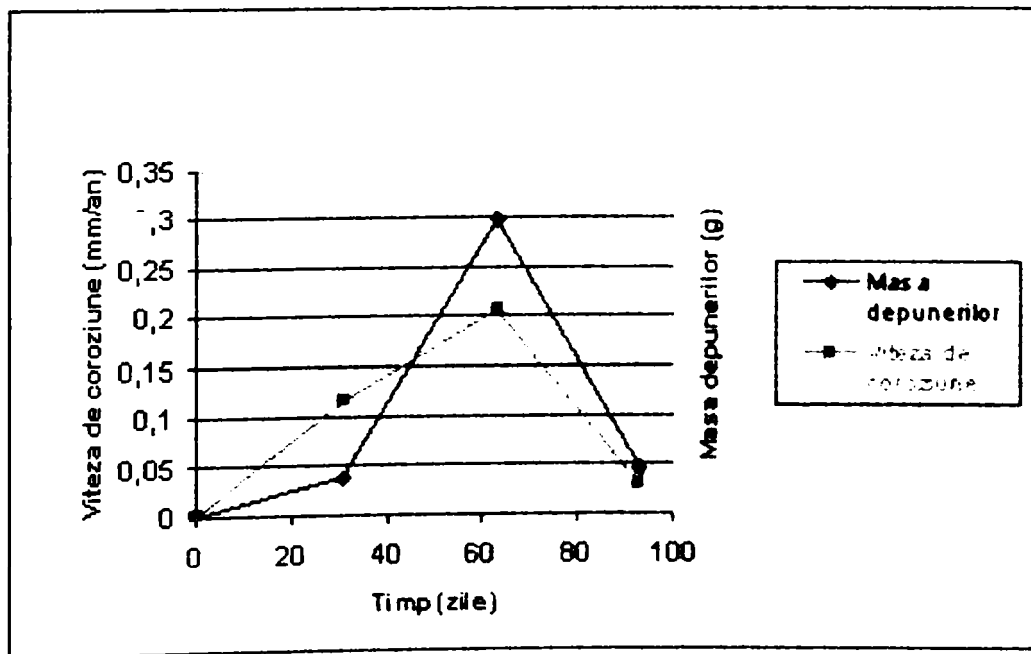


Figura 6.26 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 45K pentru sonda Săcuieni

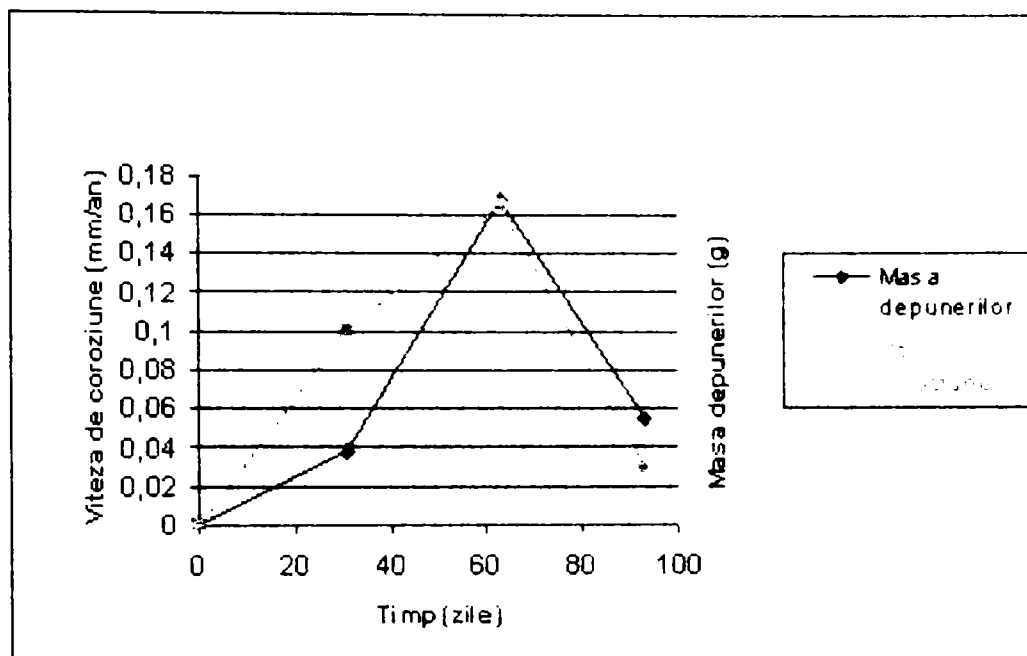


Figura 6.27 Variația masei depunerilor și a vitezei de coroziune în timp pentru OLT 45R pentru sonda Săcueni

Se observă că pentru toate oțelurile viteza de coroziune crește în timp. Comparând valorile determinate experimental cu valorile din "scara în grade zecimale a rezistenței la coroziune" constatăm că oțelurile se încadrează în categoria celor stabile și relativ stabile

6.5.2 Rezultatele analizei produșilor chimici depuși pe epruvetele scoase din mediul geotermal

Produșii de coroziune au fost observați cu microscopul metalografic de suprafață CITIVAL, pentru macrosecțiuni. Imaginea obținută este prezentată în figura 6.28.



Figura 6.28 Aspectul suprafeței acoperite cu produși de coroziune

Depunerile prelevate de pe tronsonul II au fost supuse analizei fizico-chimice. Cantitatea de probă luată în lucru a fost de 376,7 mg. În vederea analizei s-a realizat un montaj compus din

vas barbotor cu acid clorhidric, vas de reacție cu probă, vas barbotor cu clorură de cadmiu, soluție 1% și vas de reacție cu hidroxid de bariu. Prin aceste vase s-a circulat un curent de argon, cu debit de 50 ml/min. După evacuarea aerului s-a transferat acidul în vasul cu probă. S-a continuat barbotarea până la terminarea degajării de hidrogen sulfurat. S-a determinat cantitatea de sulfură de cadmiu prin titrare directă cu soluție de iod 0,01n. Proba parțial dizolvată a fost supusă unui tratament cu acid azotic concentrat. S-au determinat fierul, calciul și magneziul prin absorbție atomică, după diluare corespunzătoare. Conținutul de sulfat s-a determinat pe principiul turbidimetric. Rezultatele analizei sunt prezentate în tabelul 6.5.23.

Tabelul 6.73. Compoziția crustelor determinată prin analiză fizico-chimică

Indicatorul	Cantitatea (mg)	% masă
Fe _{tot}	144,25	38,30
Ca ²⁺	12,01	3,18
Mg ²⁺	1,95	0,52
SO ₄ ²⁻	20,60	5,46
CO ₃ ²⁻	90,22	23,95
S ²⁻	2,34	0,62
Total	271,37	72,03

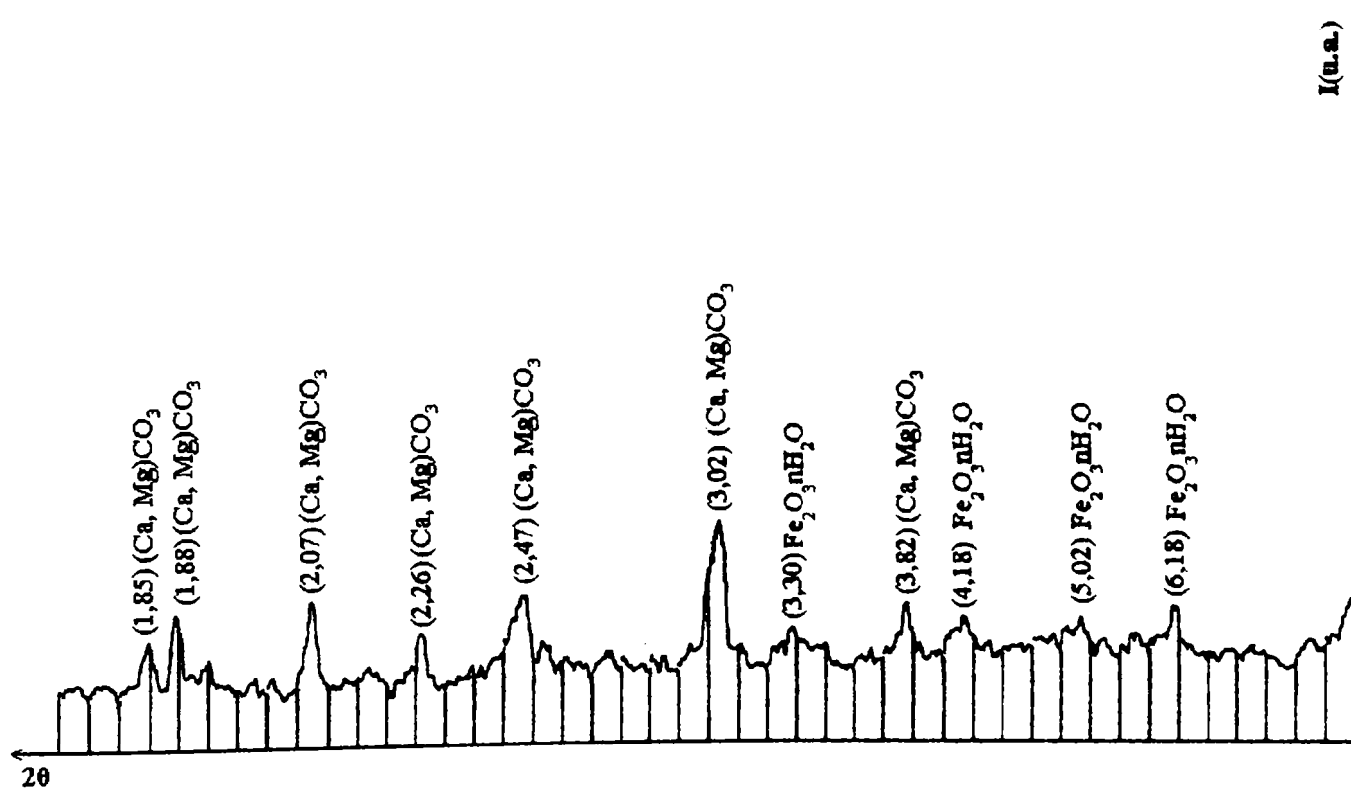
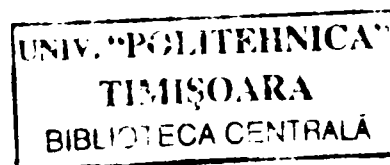


Figura 6.29 Diagrama de raze X

În tabelul 6.74 sunt prezentate compozițiile fazale ale spectrului de raze X ale probei Săcuieni.



Tabelul 6.74. Compoziția fazală determinată prin difracție de raze X

Nr. crt.	2θ	d (Å)	Compusul
1	14,3	6,18	Fe ₂ O ₃ · n H ₂ O
2	17,65	5,02	Fe ₂ O ₃ · n H ₂ O
3	21,25	4,18	Fe ₂ O ₃ · n H ₂ O
4	23,2	3,82	(Ca, Mg)CO ₃
5	27,0	3,30	Fe ₂ O ₃ · n H ₂ O
6	29,5	3,02	(Ca, Mg)CO ₃
7	36,25	2,47	(Ca, Mg)CO ₃
8	29,85	2,26	(Ca, Mg)CO ₃
9	43,7	2,07	(Ca, Mg)CO ₃
10	48,15	1,88	(Ca, Mg)CO ₃
11	49,1	1,85	(Ca, Mg)CO ₃

Analiza de raze X efectuată pe probă și prezentată în figura 6.29 arată prezența preponderentă a carbonatului de calciu și magneziu precum și a unei complexe compoziții fazale de tipul Fe₂O₃ · nH₂O.

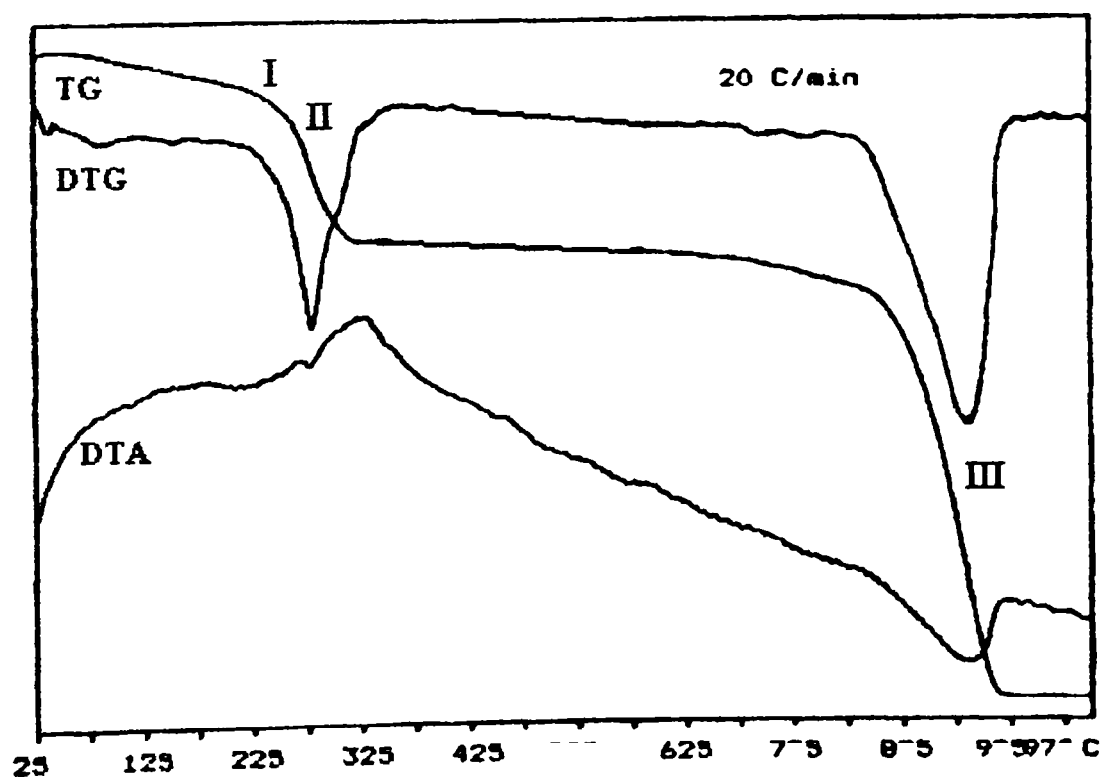


Figura 6.30 Diagrama analizei termogravimetrice

Analiza derivatografică a probei prezentată în figura 6.30 arată:

I – pe intervalul de temperatură 200-325°C se observă un proces de descompunere endotermă care corespunde eliminării apei legate chimic din faza Fe₂O₃ · nH₂O;

II – un proces proces exoterm care începe la aproximativ 250°C și continuă până la 350°C ce poate fi atribuit oxidării substanțelor organice ce însoțesc apele analizate și zăcământul;

III – un proces puternic de descompunere care începe la aproximativ 800°C și se termină la aproximativ 925°C, care este atribuit descompunerii carbonaților de calciu și magneziu.

Pierderea totală de masă în cursul procesului este de 31,73%.

Dintre cele patru oțeluri folosite, viteza maximă de coroziune a fost determinată pentru tipul de oțel OLT 45K. Epruveta din acest material, corespunzătoare tronsonului III a fost supusă analizei metalografice (*figura 6.31*).

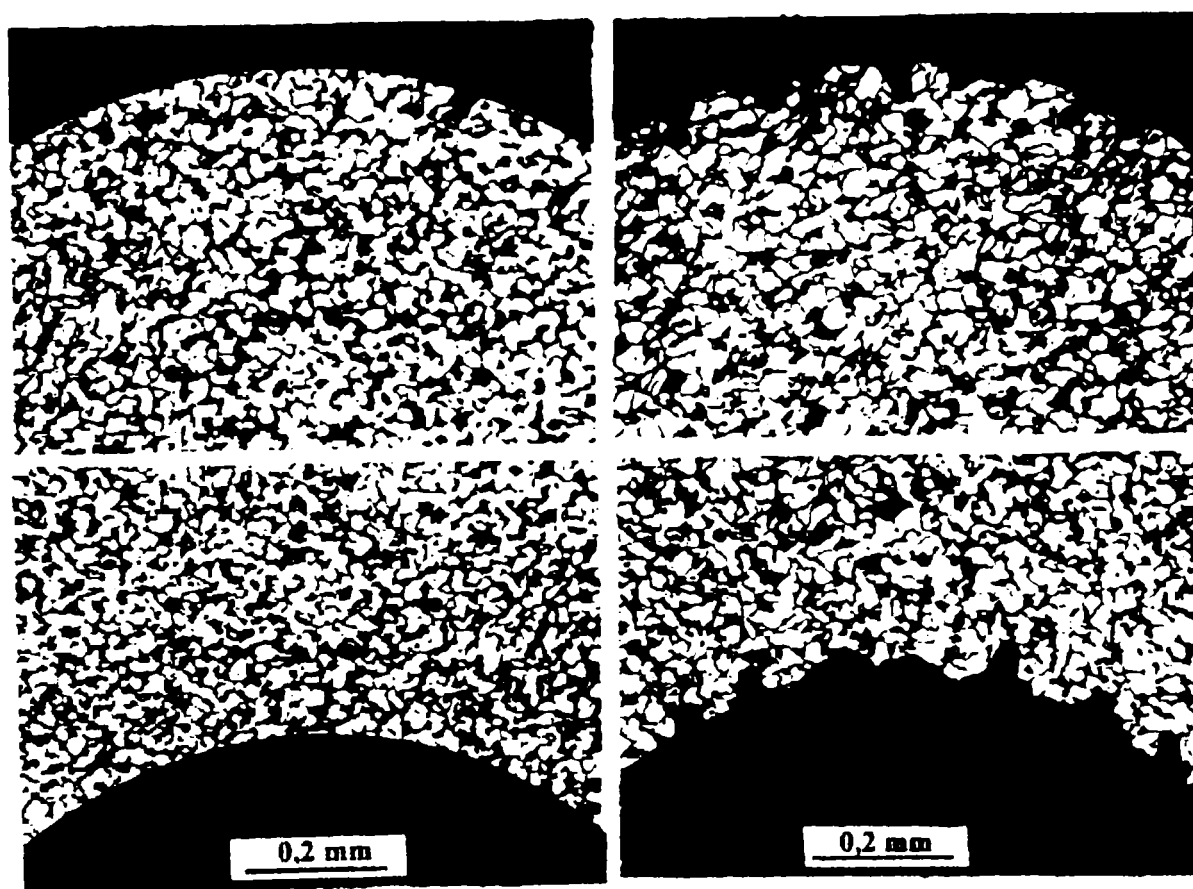
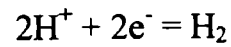
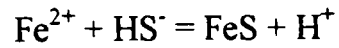
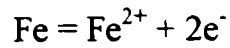
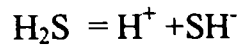
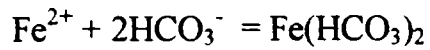
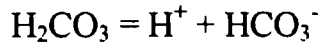
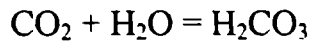


Figura 6.31 Imaginea coroziunii în puncte

În cursul experimentelor nu au fost observate modificări geometrice ale epruvetei. Prin atacare zonelor marginale cu Nital s-au observat aceleași structuri ferito-perlitice ca și în cazul oțelului OLT 45R. În zonele studiate s-a observat dezvoltarea unui proces de coroziune prin ciupituri. Adâncimea acestora a fost mai mica de 0,1 mm.

Mecanismul de coroziune și formare a produșilor de coroziune în acest caz este foarte asemănător cu cel prezentat în *figura 6.32* [98]:



Formarea depozitelor FeS

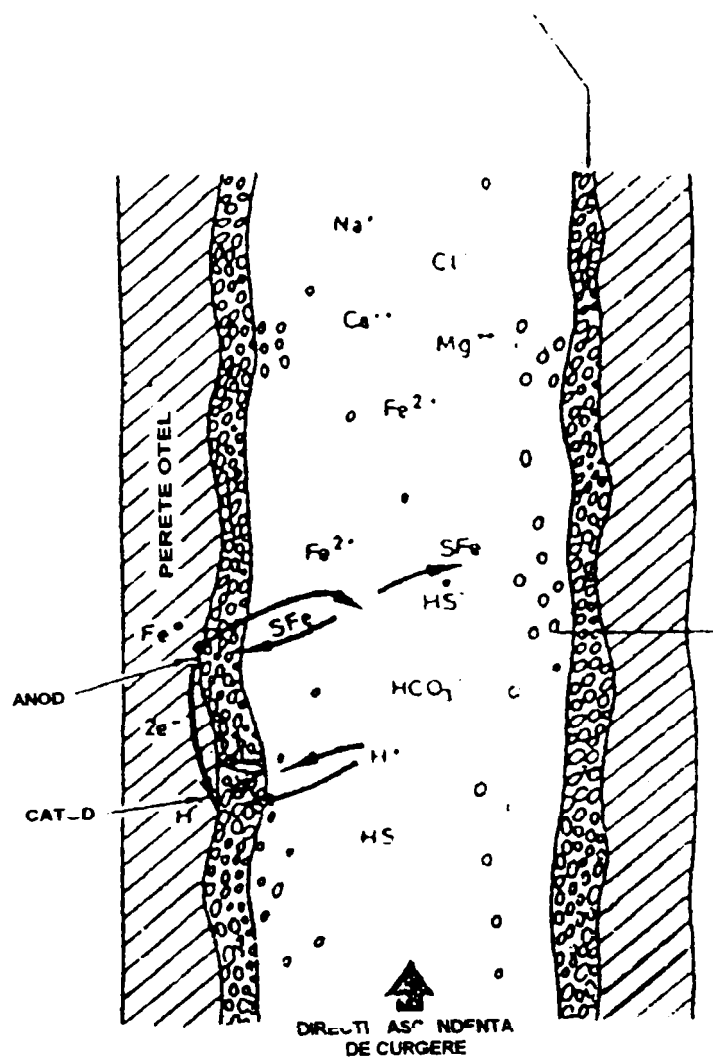


Figura 6.32 Schema procesului de dizolvare a fierului și precipitare a sulfurilor în prezența H_2S și CO_2 în fază apoasă

Ionii feroși reacționează cu ionul sulfură acidă fie în soluție fie pe suprafața metalului corodat, cu formare de sulfuri de fier, de obicei amorfe. Formulele lor chimice sunt de cele mai multe ori de tipul: $Fe_{1-x}S_x$. Depunerile pot fi considerate alcătuite din două straturi: stratul dinspre metal este alcătuit din substanțele cele mai solubile, cum ar fi: $FeO(OH)$, $Fe(OH)_n$, $FeCl_2$, iar stratul dinspre soluție este alcătuit din cele mai insolubile substanțe: sulfurile de fier. Pentru început se formează sulfurile, care se depun la interfața soluție/metal ($pK_s FeS = 17,7$). Prin stratul de sulfuri pot difuza anionii din apă, în sensul dinspre soluție spre metal și ionii de fier alimentați de desfășurarea procesului de coroziune, dinspre metal spre soluție [102]. La contactul ionilor feroși cu anionii ia naștere o serie de substanțe insolubile care se formează în ordinea inversă a solubilității speciilor minerale, începând probabil cu carbonatul feros ($pK_s FeCO_3 = 10,45$). Ionii de calciu și magneziu sunt fixați sub forma carbonaților [99-102].

-- // --

În conformitate cu valorile indicilor de saturație și stabilitate calculație pe baza informațiilor analitice pentru apa sondei din Săcuieni putem estima că aceasta prezintă un caracter agresiv asupra carbonatului de calciu și asupra instalațiilor metalice. Vitezele de coroziune determinate în cursul experimentelor au avut însă valori scăzute pentru toate cele patru tipuri de oțeluri. Valorile lor au scăzut în toate cazurile după două luni de la imersarea în mediu geotermal. În același timp, cantitățile de depuneri au fost moderate. Acestea conțin compuși de tipul carbonaților de calciu și magneziu (unii cu structuri cristaline), oxizilor de fier hidratați, sulfurilor de fier și probabil carbonatului feros. Mecanismul de coroziune este unul eterogen cu depolarizare de hidrogen. Ionul este provenit din disocierea acidului carbonic și hidrogenului sulfurat ambii existenți în apa forajului. În proba de apă oxigenul a fost absent. Putem concluziona din acest fapt, că nu există cantități mari de oxizi de fier (majoritatea celor totuși existenți s-au format ulterior prin contactul sulfurilor cu oxigenul, în cursul manipulării și uscării probelor). Stratul de produși, deși destul de subțire este compact și aderent, deoarece izolează bine suprafețele metalice. Tipul de coroziune este prin ciupituri.

6.6 Studiu comparativ privind rezultatele experimentelor pentru cele trei sonde și cele patru tipuri de oțeluri analizate

Valorile maselor de produși depuși pe epruvete și ale vitezelor de coroziune, rezultate în urma experimentelor, pentru sondele alese sunt prezentate în figurile 6.33- 6.40 .

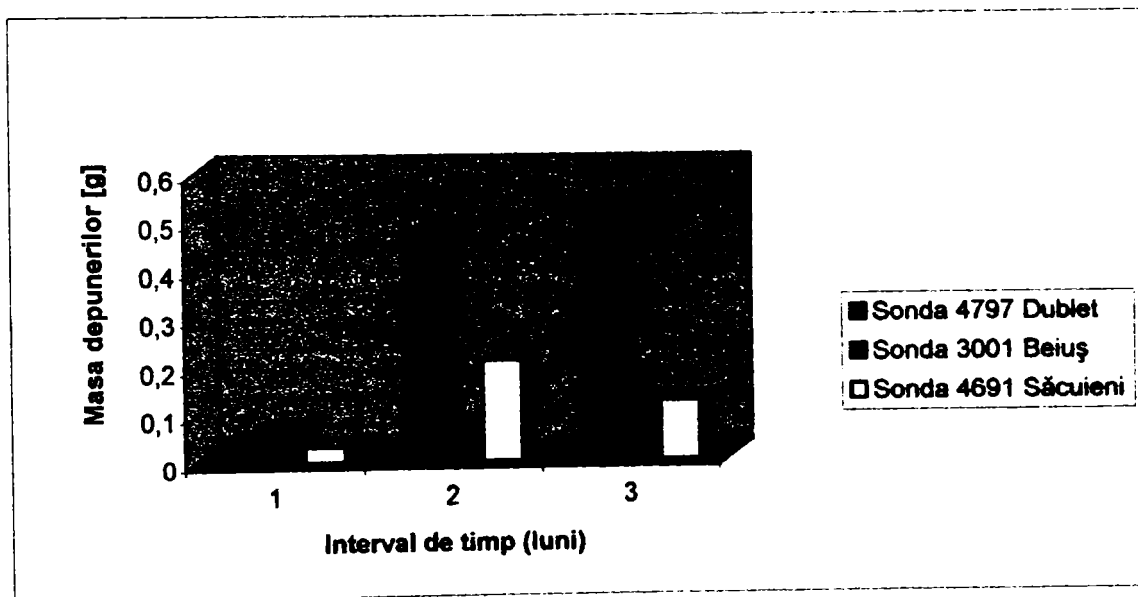


Figura 6.33 Variația masei de depunere pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 35K

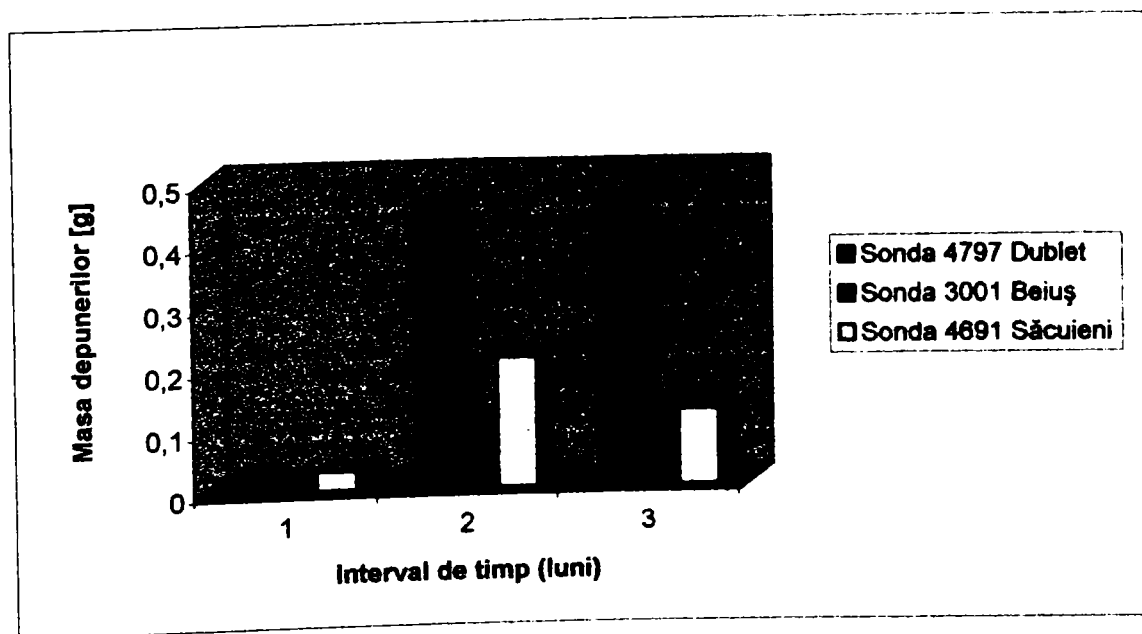


Figura 6.34 Variația masei de depunere pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 35R

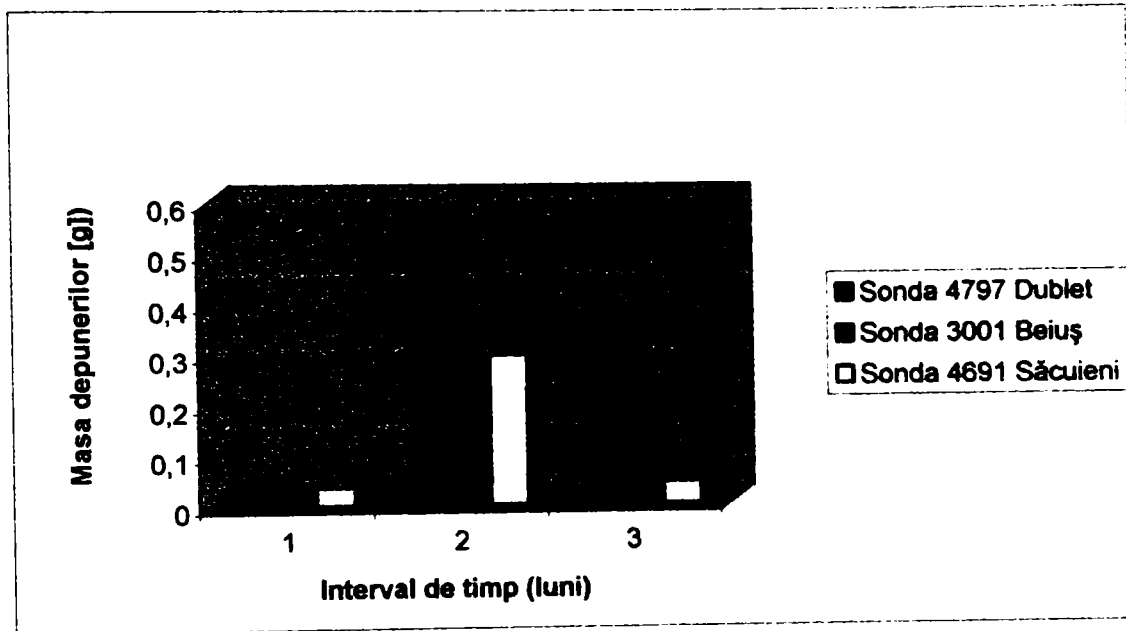


Figura 6.35 Variația masei de depunere pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 45K

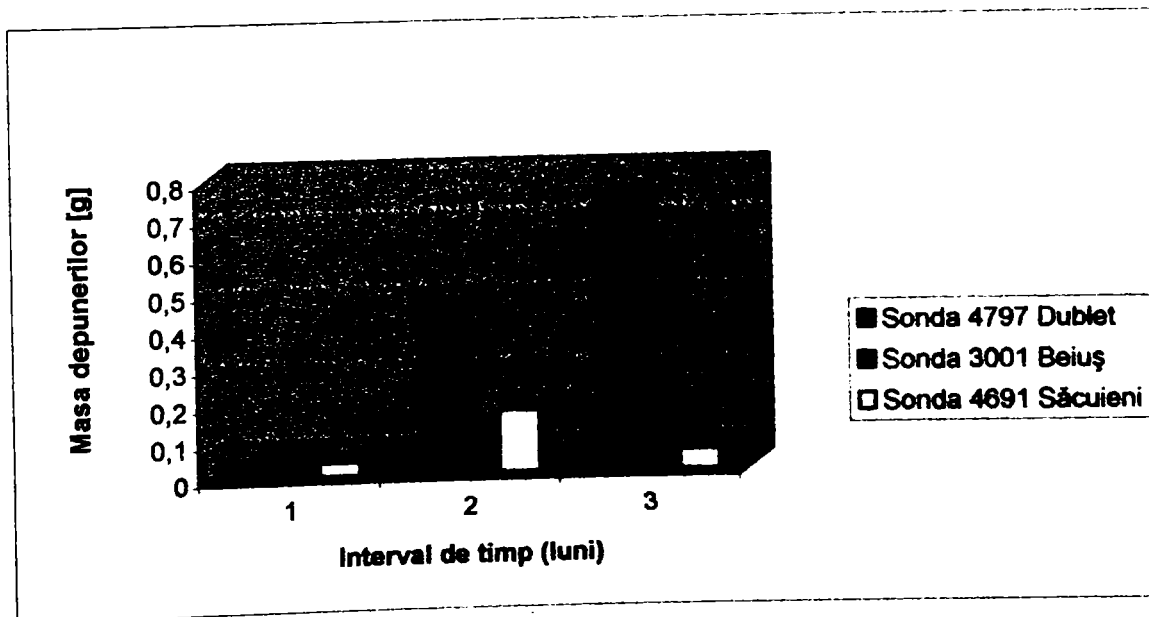


Fig. 6.36 Variația masei de depunere pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 45R

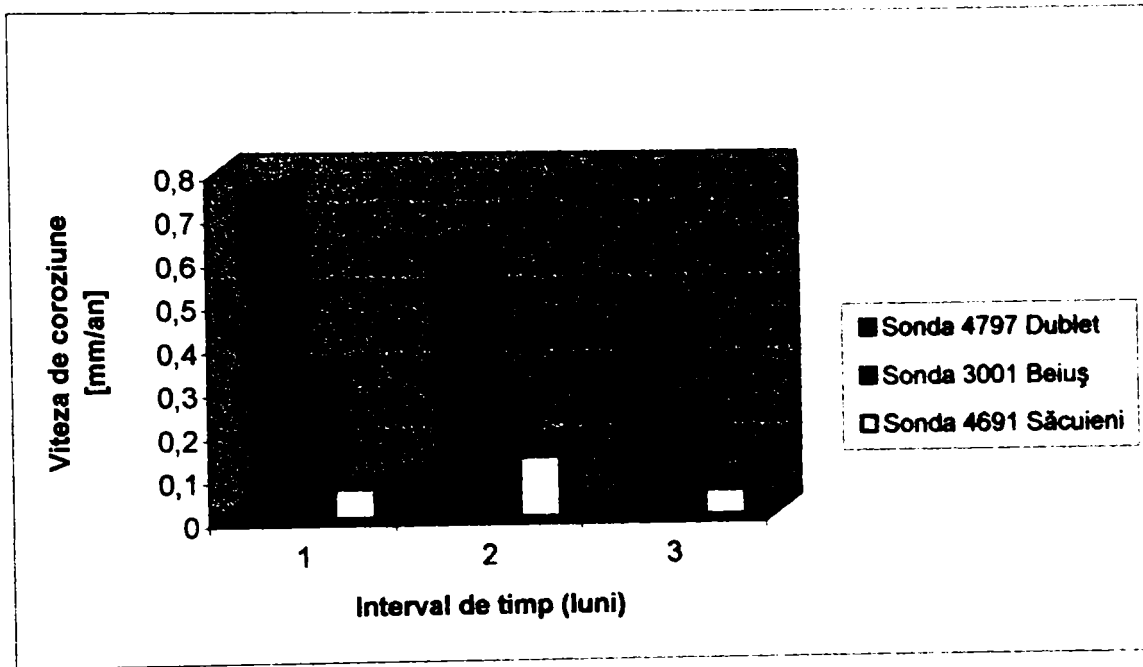


Figura 6.37 Variația vitezei de coroziune pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 35K

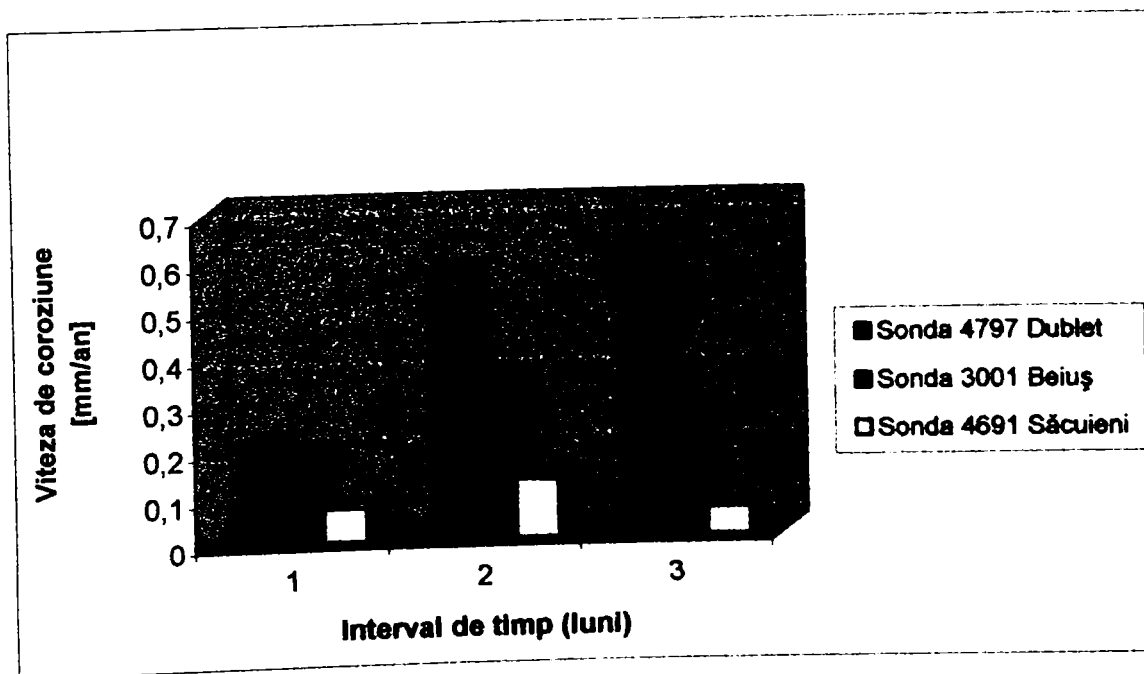


Figura 6.38 Variația vitezei de coroziune pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 35R

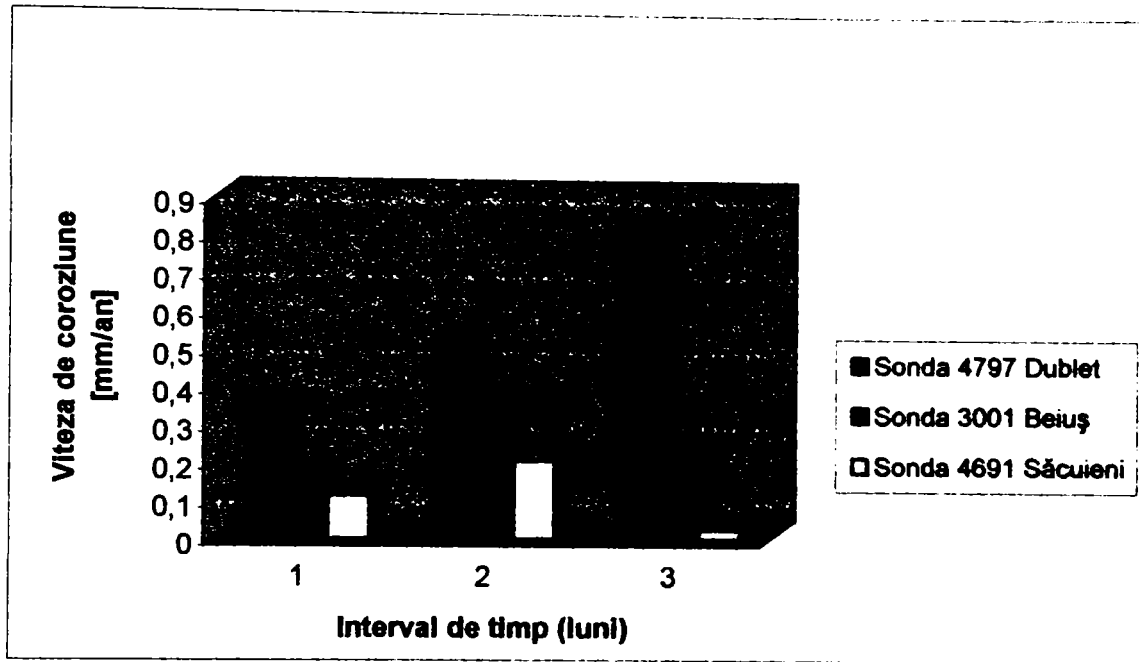


Figura 6.39 Variația vitezei de coroziune pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 45K

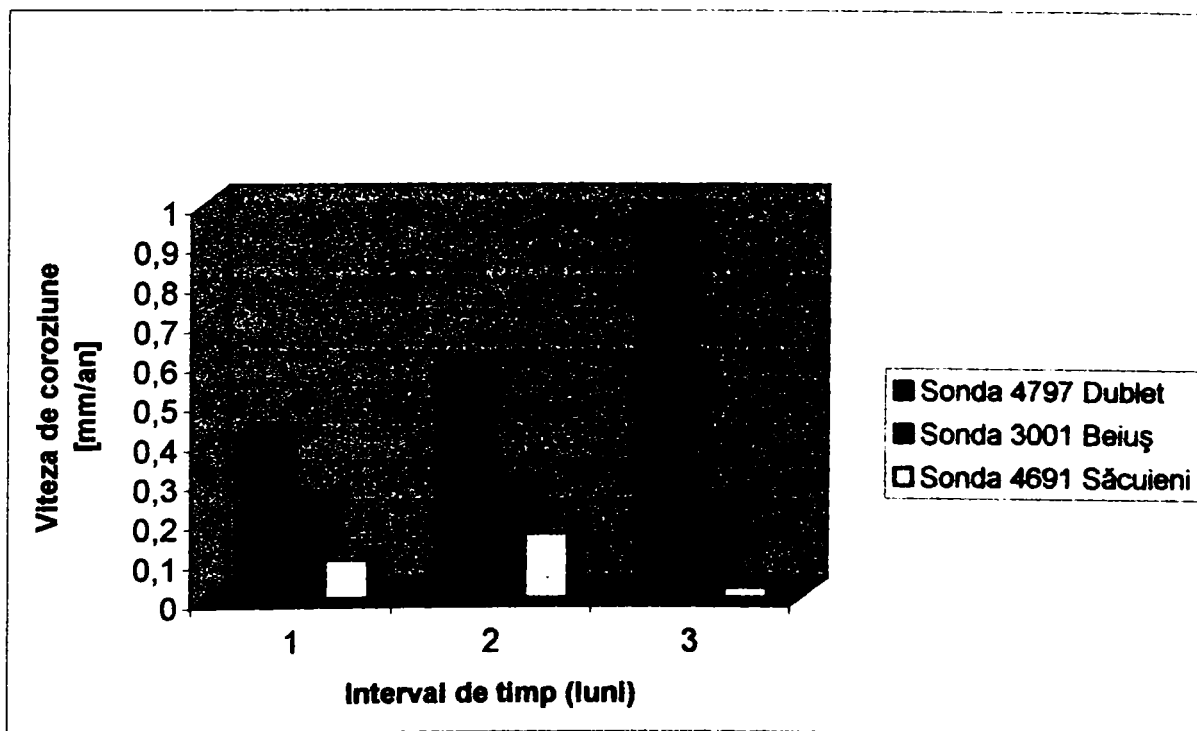


Figura 6.40 Variația vitezei de coroziune pentru cele 3 sonde studiate aferente OLT 45R

Studiind diagramele constatăm că pentru toate cele patru tipuri de oțeluri analizate, cele mai mari viteze de coroziune se înregistrează în cazul fluidului sondei 4797 Oradea. Viteza de coroziune în cazul oțelului OLT 45R, după 101 zile de imersie depășește valoarea de 0,9 mm/an, peste care, conform scării în grade zecimale a rezistenței la coroziune, oțelurile sunt considerate puțin stabile. Este probabil ca această valoare să fie chiar depășită cu creșterea timpului de imersie deoarece pe parcursul experimentului viteza de coroziune a crescut continuu în cazul acestui fluid (excepție face oțelul OLT 35K).

Cele mai mici viteze de coroziune, pentru toate tipurile de oțeluri au fost înregistrate în cazul fluidului sondei 4691 Săcuieni.

Constatăm că, pentru toate cele patru tipuri de oțeluri, după aproximativ o lună de imersare cele mai mari viteze de coroziune se înregistrează pentru aceeași sondă 4796 Oradea, iar cele mai mici pentru 4681 Săcuieni (cantitățile de depuneri sunt neînsemnate în această etapă a experimentului). În același sens scade și concentrația oxigenului dizolvat în apă, dar crește concentrația hidrogenului sulfurat. Putem considera că, în situația de față specia cea mai agresivă în inițierea coroziunii este oxigenul, care se reduce în mediul geotermal la O^{2-} , concomitent cu ionizarea fierului la ion feros. Acesta se găsește în cea mai mare concentrație (3,39 mg/l) la sonda din Oradea și este absent în cazul sondei Săcuieni. În cazul acestei ultime sonde prezența hidrogenului sulfurat nu este foarte agresivă pentru peretele metalic, atâta timp cât gazul este menținut în soluție. La toate ieșirile apei din instalații, în momentul degazării hidrogenului sulfurat din sistem, coroziune capătă o amploare mult mai mare, lucru vizibil pe teren. Cantitatea mare de bioxid de carbon dizolvat în apa aceluiași foraj pare a fi sub cea de echilibru, ținând cont de cantitatea mare de bicarbonați.

După inițierea procesului, un rol important în viteza cu care se desfășoară coroziunea îl are natura produșilor depuși pe suprafețele metalice. Informațiile avute anterior au fost confirmate de rezultatele analizelor efectuate în cadrul experimentului. Ponderea majoră a combinațiilor chimice prezente în produșii depuși pe epruvete nu este deținută de carbonatul sau sulfatul de calciu sau magneziu, ci de compușii fierului, de tipul oxizilor și oxihidroxizilor. După cum rezultă din datele experimentale stratul de produși depuși pe epruvetele imersate în apa sondei 4797 Oradea nu asigură protecția peretelui metalic. Produșii, în cantitate mare, sunt destul de poroși astfel încât pe zonele acoperite se desfășoară în continuare reacția de oxidare a fierului iar pe cele unde există un acces relativ bun al apei se desfășoară reacțiile de reducere. Diferența de potențial existentă între zonele libere și cele acoperite este un motor ce întreține desfășurarea coroziunii. Faptul că produșii au o consistență poroasă favorizează desprinderea lor de pe

peretii metalici ca urmare a curgerii fluidului. Aceste aspecte sunt susținute de creșterea continua a vitezei de coroziune pentru apa forajului, după cum reiese din diagrame. În cazul sondelor din Beiuș și Săcuieni produșii depuși sunt în cantitate mult mai mică. Prezența lor este însă eficientă pentru izolarea peretelui metalic față de speciile agresive. Depunerile sunt alcătuite din carbonați de calciu și magneziu în cantități moderate, cu forme relativ bine cristalizate, sulfuri amorfe ale fierului și compuși oxigenați ai acestuia, în forme hidratate. Produșii au aspectul unui film compact, aderent, bun izolator, iar vitezele de coroziune scad în timp după două luni de la imersare.

Rezultatele experimentale nu sunt în concordanță cu estimările teoretice privind modul de comportare a fluidului termal în timpul utilizării. Conform acestora, apa forajului din Oradea ar trebui să prezinte un ușor caracter încrustant, apa din Beiuș un foarte slab caracter agresiv, iar cea din Săcuieni un caracter agresiv ceva mai puternic. Aceste inadvertențe se pot explica prin faptul că în cazul acestor formule se iau în calcul numai speciile implicate în formarea straturilor izolatoare de tip carbonat. Nu se iau în considerare speciile (de obicei în stare gazoasă) care pot iniția coroziunea și formarea unor produși ce nu au capacitatea de a se interpune eficient între peretele metalic și mediul agresiv.

În ceea ce privește o ierarhizare a tipurilor de oțeluri din punctul de vedere al rezistenței este mai greu de făcut în cazul apei sondei 4797Oradea. Pe timpul derulării experimentului viteza de coroziune crește și nu avem date care să ne permită extrapolarea acestor valori. Cum în mod neașteptat la oțelul OLT 35K viteza de coroziune scade în timp, iar valoarea minimă se înregistrează pentru oțelul OLT 35R, acestea sunt mărcile ce par recomandabile. Pentru apa forajului 3001 Beiuș, ce nu pare să ridice probleme majore nici în ce privește caracterul încrustant, nici cel coroziv este recomandat oțelul OLT 45R, iar pentru Săcuieni marca OLT 35K.

CONCLUZII

Utilizarea energiei apelor geotermale în județul Bihor este axată cu precădere pe domeniul încălzirii locuințelor, instituțiilor, serelor și pentru prepararea apei calde menajere. Alte domenii care beneficiază, pe scară largă de această resursă naturală sunt balneologia și agrementul.

După cum am văzut, orice tentativă de utilizare a apelor termale are de rezolvat câteva probleme, legate de depunerile de cruste, care obturează conductele și înrăutățesc transferul termic sau de apariția fenomenului de coroziune care poate, funcție de anvergură, solicita cheltuieli materiale importante și întreruperi în funcționarea instalațiilor. Ținând seama de cele două posibile caracteristici ale apelor și neajunsurile provocate utilizatorilor devine necesară o abordare predictivă a celor două aspecte. Abordarea predictivă este posibilă numai după cunoașterea compoziției chimice a fluidului geotermal, din punct de vedere al ionilor și gazelor dizolvate.

În lucrarea de față au fost prezentate principalele caracteristici fizico-chimice ale apelor termale, clasificate în funcție de proprietățile comune în trei categorii, corespunzătoare celor trei colectoare geotermale în care se găsesc cantonate: Pannonian, Cretacic și Triasic.

Apele din Pannonian sunt acumulate în complexe acvifere situate la adâncimi mari: 2000-3000 m, au temperaturi cuprinse între 25-80°C și sunt puternic mineralizate. Din punct de vedere al compoziției se remarcă constanța apelor în ceea ce privește ponderea cationilor: toate apele au drept cation majoritar sodiul. În ceea ce privește anionii apele sunt sau foarte puternic bicarbonatice sau foarte puternic clorurate. Se remarcă concentrația foarte mică a ionului sulfat. Apele conțin cantități apreciabile de fenoli, ceea ce ridică probleme de conservare a calității emisarilor în care apele geotermale uzate termic sunt deversate. Apele sunt însoțite de cantități relativ mari de gaze dizolvate: bioxid de carbon, hidrogen sulfurat și metan.

Apele colectorului Cretacic se află cantonate în acvifere calcaroase, la adâncimi relativ mici: 50-650 m și au temperaturi cuprinse între 33-49°C. Mineralizația este relativ scăzută, cuprinsă între 0,5-0,9 g/l. Anionii dominanți sunt bicarbonații și sulfații, într-un raport ce variază pe diferite subtipuri, de la 1,3 la 5,5, iar cationul dominant este calciul. Apa nu conține poluanți (excepție fac sporadice apariții ale azotiților și fosfaților, ca urmare a permeabilității

rocilor din zonă, la apele ce spală terenurile agricole fertilizate). Apa conține bioxid de carbon și oxigen dizolvat.

Colectorul Triasic găzduiește ape termale acumulate în calcare, în compartimentul nordic și în calcare și dolomite în compartimentul sudic. Adâncimea orizonturilor productive este cuprinsă între 2000-3000 m. Temperatura apei variază între 74-110°C. Apele au în compartimentul sudic o mineralizație medie de 1g/l și un caracter sulfato-bicarbonato-calco-magnezian. Apele conțin bioxid de carbon, cantități modeste de hidrogen sulfurat și oxigen. Compartimentul nordic este mult mai mineralizat, iar din punct de vedere chimic predomină anionul clorură și cationul sodiu.

Ținând cont de încadrarea sondelor din județ în una din cele trei categorii și de faptul că apele din colectorul Cretacic au fost studiate anterior din punct de vedere al corozivității s-a considerat oportună studierea, din punct de vedere al agresivității, a apelor unor sonde din colectorul Triasic și Pannonian. Motivația introducerii sondelor 4797 Oradea, 3001 Beiuș și 4691 Săcuieni în experiment a fost legată de informațiile deja existente din practica utilizării. La începutul experimentelor s-a efectuat o analiză fizico-chimică a apelor celor trei sonde. Analiza a avut ca scop determinarea concentrațiilor ionilor și gazelor implicate în stabilirea caracterului încrustant sau agresiv al apei, pe baze teoretice. Analizele au fost urmate de estimări ale posibilităților de evoluție a fluidului termal în timpul utilizării. Următoarea etapă a constat în determinarea efectivă a vitezelor de coroziune a patru tipuri de oțeluri, frecvent folosite în domeniul geotermal. Metoda folosită a fost cea a determinării pierderii de masă. Identificarea tipului de coroziune s-a făcut prin utilizarea microscopiei metalografice. Producții depuși pe epruvetele metalice au fost analizați utilizând o serie de metode: analize fizico-chimice, termogravimetrie, difracție de raze X. Rezultatele acestor analize au permis identificarea speciilor ce formează straturile acoperitoare, ale căror proprietăți influențează creșterea sau scăderea vitezei de coroziune în timp.

Caracterul încrustant sau agresiv al apelor, estimat pe baze teoretice, nu a fost în concordanță cu rezultatele experimentale. Viteza de coroziune maximă s-a calculat pentru dubletul geotermal Oradea, iar cea minimă pentru sonda din Săcuieni. Acest fapt este confirmat și de ponderea fierului în depunerile prelevate de pe epruvete. Aceasta este aproape dublă în cazul Oradei față de Săcuieni. Cele mai mari cantități de depuneri s-au măsurat pentru sonda din Oradea, iar cele mai mici pentru sonda din Beiuș.

Mecanismul de coroziune este pentru toate sondele unul eterogen, iar speciile care funcționează ca depolarizanți sunt oxigenul și ionul de hidrogen, pentru sondele Oradea și Beiuș

și ionul de hidrogen pentru Săcuieni. Specia cea mai agresivă în ceea ce privește inițierea coroziunii pare a fi oxigenul. Pentru toate cele trei sonde, cantitățile de depuneri sunt mici după o lună de experiment, iar vitezele cele mai mari se înregistrează, pentru această perioadă, pentru apele ce conțin și oxigen.

Între vitezele de coroziune și cantitățile de produși depuși pe suprafețele epruvetelor nu există un raport invers proporțional. Depozitele consistente prelevate și analizate de la sonda orădeană, formate din oxihidroxizi ai fierului, carbonat de fier și carbonați și sulfati de calciu și magneziu, în majoritate amorfi, nu izolează eficient suprafața metalică. Ceea ce deosebește compoziția depozitelor prelevate din zona Oradea de compoziția celor prelevate din Săcuieni și Beiuș este existența sulfurilor de fier și formele ceva mai bine cristalizate ale compușilor oxigenați ai fierului, carbonaților de calciu și magneziu. Aceste depuneri sunt mult mai aderente și mai puțin afânate față de primele. Proprietățile respective evită apariția de zone cu potențiale diferite pe suprafața metalică, potențiale ce întrețin desfășurarea reacțiilor de oxidare și reducere.

Sonda din Beiuș și cea din Săcuieni aparțin la două colectoare diferite: colectorul Triasic, respectiv Pannonian. Apele extrase au caracteristici chimice diferite, dar, cu toate acestea, în ceea ce privește comportarea la coroziune și încrustare ele se manifestă în mod similar: cantități mici de depuneri și viteze mici de coroziune pentru oțelurile obișnuite. Comportarea lor se deosebește de cea a apei din sonda orădeană, deși între aceasta și apa sondei din Beiuș există similarități ale compoziției.

În urma studiilor efectuate putem recomanda utilizarea oțelurilor OLT 35K și OLT 35R și evitarea mărcilor Olt 45K și OLT 45R, pentru sonda din Oradea. Pentru celelalte sonde toate mărcile de oțel studiate sunt considerate rezistente. Recomandăm de asemenea mai eficienta etanșizare a circuitului apei în instalațiile de utilizare pentru a nu suplimenta cantitatea de oxigen deja prezentă în apele sondelor.

BIBLIOGRAFIE

1. Barbier, E., *Course Text Book, International Summer School on Direct Application of Geothermal Energy*, Macedonia, 1997, p.11.
2. Stefansson, V, *Geothermal Training in Iceland 20th Anniversary Worksshop*, Reykjavik, 1998. p. 111.
3. Antics, M.A., *Project report*, Geothermal Institute, University of Auckland, New Zealand, 1999.
4. Antal, C., Gavrilescu, O. ș. a., *Utilizarea energiei geotermale. Conversia energiei geotermale în energie electrică*, Editura Universității din Oradea, 2000.
5. Roșca, M., *Geotermalism și centrale geotermale*, Editura Universității Oradea, 1999.
6. Lindal, B., *Geothermal Energy*, UNESCO, France, 1973, p. 135.
7. Cohut, I., Arpasi, M., *Proceedeingof the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p. 381.
8. Crețu, I. ș a., *Bulletin of Geological and Geophysical Institute*, România, 1984, p. 381.
9. Țenu, A., *Zăcămintele de ape hipertermale din nord-vestul României*, Editura Academiei, București, 1981.
10. Săndulescu, M., *Geoteconica României*, Editura Tehnică București, 1984.
11. Cineti, A., *Resursele de ape subterane ale României*, Editura Tehnică, București, 1990.
12. Boldizar, T., Korim, K., *Proceedings of the Second United Nations Symposium on the Developments and Use of the Geothermal Resources*, San Francisco, U.S.A. 1975, p. 297.
13. *** *Atlas of Geothermal Resources in Europe*, Leibnitz Institute for Geosciences, Euopean Comission, Hannover, Germany, 2002.
14. Plaviță, R., Cohut, I., *Geothermal Resources Council Transactions*, Hawaii, 1990, p. 953.
15. Paal, G., *Documentație de calculul rezervelor de ape subterane termominerale din cretacicul de la Băile Felix-1 Mai la data de 01.01.1979*, Raport, Arhiva Universității din Oradea.
16. Albu, M., Enăchescu, D. *Procese nestaționare de redistribuirea energiei în crusta terestră*, București, 1985.
17. Roșca, M., *U.N.U: Geothermal Training Programme*, Report 13, Reykjavik, Iceland, 1993.

18. Cohut, I., *Course Text-Book, International Summer School on Direct Applications of Geothermal Energy*, Oradea, România, 1994, p. 132.
19. Cohut, I., Bendea, C., *Proceedings of the World of the Geothermal Congress*, Japan, 2000, p. 147.
20. **Romocea, T.**, *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Protecția Mediului, 2001, p. 131.
21. Josan, N., **Romocea, T.** ș. a., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Protecția Mediului, 1999, p. 25.
22. Arnorsson, S., *C.D. Proceedings of World Geothermal Congress*, Japan, 2000, 81.
23. Gavrilescu, O., Gabor, G., Bococi, D., *Analele Universității din Oradea*, 2002, p.77.
24. Nistor, S., **Romocea, T.**, ș. a., *Les Actes du 6^e Colloque International des Specialistes Francophones en Evaluation d'Impacts*, Benin, 2001, p. 309.
25. Armannson, H., Kristmannsdottir, H., *Geothermics*, 21, 1992, p. 869.
26. Lesmo, R., *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995. p. 2763.
27. Benson, S., M., *Proceedings of the 8th Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, 1982, p.165.
28. Bodvarsson, G. S., Lai, C.H., *Transaction of the Geothermal Resources Council*, 1980, p. 245.
29. O' Sullivan, M. J., Prues, K., *Transaction of the Geothermal Resources Council*, 1980, vol.4, p. 401.
30. Cohut, I., Tomescu, A., *Proceedings of the International Seminar on Environmental Protection by the use of Geothermal Energy*, Zakopane, Poland, 1999, p. 331.
31. **Romocea, T.** ș. a., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Protecția Mediului, 1998, p. 123.
32. Tomescu, A., **Romocea, T.**, *Analele Institutului de Subingineri Oradea*, 1988, p. 37.
33. **Romocea, T.**, Erdely D., *Analele Universității din Oradea*, Fascicola Protecția Mediului, 1999, p. 89.
34. Pauwels, H., Foulliac, C., Vuata, F., *Applied Geochemistry*, vol. 12, 1997, p. 411.
35. Maimoni, A.: *Geothermics*, 44, 1982, p. 1063.
36. Bjornsson, G., Steingumsson, B.: *Reports of U.N.U. Geothermal Training Programm Orkustofnun*, Grensavegur, 9, Reykjavik, Iceland, 1995.
37. Gilău, L. Stănășel, O., *CD Proceedings, Twenty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California, 2002, 103.

38. Stănășel, O., Gilău, L., *Proceedings 24th Worksop Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California, 1999, p. 402.
39. Yldirim, N., *Course Text Book, International Summer School on Direct Applicaton of Geothermal Energy*, Macedonia, 1997, p. 91
40. Ungemach, P., *Course Text Book, International Summer School on Direct Applicaton of Geothermal Energy*, Macedonia, 1997, p. 102
41. Videla, H.A., C.D. *Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Granada, Spania, 2002, 63.
42. El-Dahshan, M.E., Taj, El-Din, A. M., Haggag, H.H., C.D. *Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Granada, Spania, 2002, 130.
43. Bacon, L., Jordan, J., Pearson, W., *Proceedings gof the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p. 2387.
44. Giggenbach, W.F., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol 45, 1981, p.393.
45. Todaka, H. ș. a., *Reports of U.N.U. Geothermal Training Programm Orkustofnun*, Grensavegur, 9, Reykjavik, Iceland, 1995, p. 1163.
46. Arnorsson, S., *Geothermics*, vol.18, 1989, p 33.
47. Tillmans, J., *Die Chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser*, W. K. Halle, 1936.
48. Langelier, W. F., *J. Am. Water Works Assoc.* vol. 28, 1936.
49. Cocheci, V., Petca, Gh., *Utilizarea apelor geotermale, Schimb de experiență*, Timișoara, 1982, p.31.
50. Ryznar, I. W., *Journal of the American water Works Association*, aprilie 1994.
51. Loewenthal, R. E., Marais, G.R., *Carbonate Chemistry of Acvatic System*, Ann. Arbor Science, 1982.
52. Powwell, S., Bacon, H., Lill, J., *Am. Water Works Assoc.* vol. 38, 1946.
53. Uhlig, N. H., *Corrosion et protection*, Editura Dunod, Paris, 1970
54. Legrand, L., Poirier, G., *Les équilibres carboniques et l'équilibre calcocarbonique dans les eaux naturelles*, Eyrolles, Paris, 1981.
55. Petca, Gh., Bodor, K., *Buletinul AGIR*, nr 1/2001.
56. Ellis, A.I., *Reports of U.N.U. Geothermal Training Programm Orkustofnun*, Grensavegur, 9, Reykjavik, Iceland, 1995, p. 1089.
57. Rădoi, I., *Introducere în coroziumea și protecția metalelor și aliajelor*, Ed. Facla, Timișoara, 1982.
58. Constantinescu, Al., *Detectarea și măsurarea coroziumii*, Ed. Tehnică, București, 1976.

59. Lopez, D. A., de Sanchez, S. R., Simison, S., C.D. *Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Granada, Spania, **2002**, 685
60. Amend, J.P. ş.a., *Proceedings of the Annual Meeting of the Geological Society of America*, Cincinnati, **1992**.
61. Mercado, S., *Corrosion*, NACE Publication, **1980**.
62. Lichiti, K.A. ş. a., *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**. p.2731.
63. Richter, S., Thorarinsdottir, R. I., C.D. *Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Granada, Spania, **2002**, 646.
64. Amalhay, M., Cotiche, C., Ignatiadis, I., *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995** vol 4, p. 2369.
65. Kato, H., Furuya, K., Yamashita, M., C.D. *Proceedings of the World of the Geothermal Congress*, Japan, **2000**, 80.
66. Kurata, I., ş.a., *Proceeding of the New Zealand Geothermal Workshop*, **1992**, p. 209.
67. Besson, J.: *Precis de thermodynamique et cinetique electrochimiques*, Paris, **1984**.
68. Afif, A., Ignatiadis, I., Lesueur, H., *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**, vol 4, p. 2397.
69. Gallup, D.L., *Geothermics*, **1989**, p. 7.
70. Gallup, D.L., *Geothermics*, **1993**, p. 21.
71. Amalhay, M., Akar, A., Ignatiadis, I., *Reports of U.N.U. Geothermal Training Programm Orkustofnun*, Grensavegur, 9, Reykjavik, Iceland, **1995**, p. 2497.
72. Ungemach, P., Roque, C., *International Workshop on Deposition of Solids in Geothermal System*, Reykjavick, **1988**, p. 253.
73. Kudo, S., Yano, T., C.D. *Proceedings of the World of the Geothermal Congress*, Japan, **2000**, 77.
74. Harmandas, N., Konstrekos, P.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**, p. 3125.
75. Appelo, C.A.J., Postma, D., *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, A.A. Balkema, Rotterdam, Brookfield, **1994**, p. 288.
76. Andritsos, N., Karabelas, A. J., *Colloid Interface Sci.*, **1994** p. 301.
77. Culivicchi, G. ş.a., C.D. *Proceedings of the World of the Geothermal Congress*, Japan, **2000**, 307.

78. Andritsos, N., Karabelas, A. J. *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, vol 4, p. 2469.
79. Monticelli, C., Zucchi, F., Brunoro, G., *Journal of Applied Electrochemistry*, 27, 1997, p. 325.
80. Capasso, G., Inguaggiato, S., *Applied Geochemistry*, 13, 1998, p. 631.
81. Ungemach, P., *International Workshop on Products and Technologie for low Temperature Geothermal Industrie*, Oradea, 1994, p. 31.
82. Davison, R. M., Redmond, I. P., *Materials performance*, 1988
83. Holynsa, B., Olko, M., Ostakovics, B., *Fresenius J. Anal. Chem.* 362, 1998, p 94.
84. Liteanu, C., *Chimie analitică cantitativă*, Editura Didactică și Pedgogică, București, 1985.
85. Mănescu, S., Cucu, M., Diaconescu, M. L., *Chimia Sanitară a Mediului*, Editura Medicală, București.
86. Pătroescu, C., Gănescu, I., *Analiza Apelor*, Scrisul Românesc, Craiova, 1980.
87. Rodière, J., *L'analyse de l'eau*, Editura Dunod, Paris, 1975.
88. Pietrzyk, D., Frank, C., *Chimia Analitică*, Editura Tehnică, București, 1989.
89. Gilău, L., *Caracterizarea chimică a apelor geotermale din Câmpia de vest a României*, Teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1997.
90. Gilău, L. ș. a. *Proceedings 24th Worksop Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford, California, 1999, p. 368.
91. Diaconu, M., Lungu, P., *Proceeding of Inter-Hydrogeological Sympostum*, Constanța, România, 1994.
92. Firoiu, C., Ionescu, O., *Revista de coroziune*, 1971, vol. 1
93. Romocea, T., *Sesiunea Internațională de Comunicări Științifice*, Oradea, România, 2003, p. 189.
94. *** *Standards Methods for Examination of Water and Waste Water*, 1965.
95. Romocea, T., *C.D. Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Granada, Spania, 2002, 785.
96. Romocea, T., Rădoi, I., *Buletinul Științific al Universității " Politehnica " Timișoara, Seria "Chimie și Ingineria Mediului"*, 43, 1999, p. 47.
97. Tarquini, B., *International Workshop on Products and Technologie for low Temperature Geothermal Industrie*, Oradea, 1994, p. 41.
98. Nobouru, K. ș. a., *C.D. Proceedings of the 15th International Corrosion Congress*, Granada, Spania, 2002, 650.

99. Kononov, V.I., Dvorov, I.M., *Resources Council Transactions*, 14, 1990, p. 775.
100. Boisdet, A. ş. a., *Scientific Report*, 1990-1991, p.167.
101. Halldor, A., Hrefna, K., *Geothermics*, vol.21, 1992, p. 869.
102. Afif , A., A., Ignatiadis, I., *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, vol 4, p. 2491.