

**UNIVERSITATEA „POLITEHNICA” DIN TIMIȘOARA
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALĂ ȘI INGINERIA
MEDIULUI**

**CARACTERIZAREA APELOR GEOTERMALE
INDIGENE ȘI MONITORIZAREA DEPUNERILOR CE
POT APĂREA ÎN CAZUL FOLOSIRII LOR**

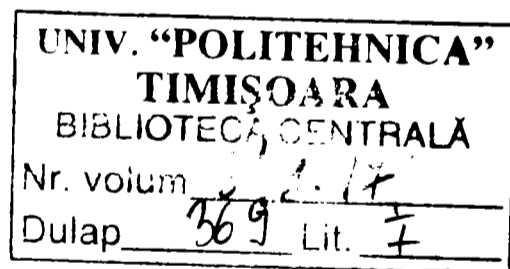
TEZA DE DOCTORAT

Conducător științific:

Prof.univ.dr.ing. AUREL IOVI

Doctorand:

Ing. MIOARA SEBEȘAN



2006

INTRODUCERE

Dintre sursele noi inepuizabile de energie în țara noastră pe primul loc se situează energia geotermală. Apa subterană care intră în schimb activ cu apele de suprafață, participând la cunoscutul schimb natural, este regenerabilă.

Pentru a îmbunătăți nivelul de trai al oamenilor trebuie găsite surse nepoluante de energie la prețuri cât mai accesibile majorității. Dezvoltarea economică în noul secol pare să fie limitată din cauza resurselor geologice în scădere. Creșterea prețului petrolului a făcut ca noile surse energetice regenerabile să devină competitive din punct de vedere economic cu sursele clasice. Energia eoliană și cea geotermală au luat amploare în ultimele două decenii. În viitor Consiliul Mondial al Energiei estimează o creștere cu 30-80 % a utilizării resurselor neconvenționale de energie în special a resurselor geotermale, care sunt în cantitate mare și totodată sunt foarte puțin poluante, conducând la o scădere a emiterii CO₂ în atmosferă.

În această teză se va prezenta situația actuală și de perspectivă de la patru sonde de apă geotermală situate în nord-vestul României. Ca urmare a potențialului geotermal ridicat în această parte a României, se pune un accent deosebit pe exploatarea cât mai intensă și rațională a apelor geotermale. Eficiența economică a instalațiilor de valorificare a apelor geotermale trebuie analizată pentru fiecare amplasament, nivelul de eficiență fiind determinat de debitul, temperatura și compoziția chimică a sursei.

Proprietățile chimice ale apelor geotermale determină în mare măsură utilizarea acestora. Compoziția chimică a apelor geotermale poate fi utilizată în estimarea temperaturii rezervorului geotermal. Problema principală care trebuie să fie rezolvată în cazul zăcămintelor de ape termale este determinarea cât mai exactă a debitelor ce se pot exploata în condițiile stabilității în timp a caracteristicilor cantitative și calitative ale zăcământului. Printr-o atentă analiză a tuturor datelor obținute, atât prin cercetare (geologică, hidrogeologică, chimică și izotopică și hidrodinamică), cât și prin a celor rezultate din urmărirea parametrilor de producție se constată că un fenomen frecvent întâlnit în exploatarea apelor geotermale este formarea crustelor în zona superioară a forajului, în conductele de distribuție și pe suprafețele de încălzire.

Este astfel, necesară o analiză chimică a depunerilor formate, prin modificarea solubilității unor minerale, ca urmare a variației temperaturii.

O estimare a problemelor de depuneri, este foarte eficientă în exploatarea apelor geotermale, deoarece este mult mai ușor de prevenit, decât de intervenit după ce fenomenul de încrustare a avut loc. În teză se prezintă o monitorizare a depunerilor ce pot să apară la utilizarea apelor geotermale provenite de la patru sonde din România (sonda 507 Livada; sonda 4699 de la Cighid; sonda 4777 de la Mădăras, situate în județul Bihor și sonda 4175 de la Tășnad, județul Satu-Mare).

Tot în cercetarea de față este prezentată analiza structurală a depunerilor formate la cele patru sonde. Prevenirea acestor depuneri de minerale în instalațiile cu apă geotermală se poate face prin tratarea cu inhibitori de crustă.

Utilizarea energiei din surse geotermale, elimină unele efecte nedorite ce apar în cazul folosirii energiei din surse clasice, de exemplu scăderea cantității de CO₂ din atmosferă înlătură producerea “efectului de seră” (prin absorbția radiației termice), în timp ce oxizii de sulf generează “ploile acide”, care au efecte negative asupra solului și asupra vegetației. În timp ce emisia de dioxid de carbon este de natură globală, ploile acide sunt o amenințare locală care trebuie luată în serios și urmărită cu maximă atenție.

PARTEA I

STUDII ASUPRA APELOR GEOTERMALE ȘI A UTILIZĂRII LOR

CAPITOLUI I

SURSE DE ENERGIE GEOTERMALĂ

1.1. Prezentarea perimetrului hidrogeotermal al României

Cercetarea zăcămintelor hidrogeotermale a început în România în anii 1962-1965 prin săparea primelor sonde în Câmpia de Vest: Oradea, Felix, Călacea și Timișoara. Până în prezent au fost forate și au dat indicații geotermale circa 250 de sonde. Punerea în producție și exploatarea experimentală a peste 100 de sonde geotermale în ultimii 15 ani, a permis evaluarea resurselor și a rezervelor exploatabile de căldură a sistemelor hidrogeotermale din România.

Puterea totală instalată - prin actualul parc de sonde și doar pentru utilizări energetice - este de peste 450 MWt (1256 GJ considerând o temperatură de referință de 30°C), din care - în prezent - se utilizează efectiv 130 MWt prin exploatarea a cca. 65 de sonde care produc apă cu temperaturi cuprinse între 55 și 115°C.

Operațiunile geotermice se desfășoară în 25 de localități din România, prin producerea a 60 de sonde care asigură o economie anuală de cca. 1465450 GJ [1,2] (peste 90% din energia extrasă se obține în regim artezian).

Resursele geotermale ale României (figura 1.1) au permis ca la începutul anilor '80 pe baza unei gândiri coerente și unitare, să se dezvolte o mini industrie care valorifică această energie, economia de combustibil depășind 2093500 GJ pe an.

Acviferul geotermal multistratificat cantonat în nisipurile grezoase din baza Panonianului Superior se întinde pe cca. 2500 km² de-a lungul frontierei de vest (de la Satu Mare în nord, la Timișoara și Jimbolia în sud), la adâncimi cuprinse între 800 și 2100 m; gradientul geotermic este cuprins între 45 și 55°C pe km, temperatura apei la

suprafață variază între 50-85°C, apele având (cu mici excepții) tendința de a depune cruste carbonatice. În plus, din apele geotermale se separă gaze combustibile (rația gaze-apă variază între 0,8 și 2,0 Nm³/m³) care pot fi utilizate (prin ardere în cazane), crescând producția de energie a respectivei sonde cu 15-20%.

În partea de sud a României au fost cercetate și sunt în exploatare două sisteme geotermale importante reprezentând 18% din rezervele exploatabile ale țării; în prezent asigură o economie anuală de 188415 GJ. Zăcămintul geotermal Otopeni [3] (situat în nordul Bucureștiului) este doar parțial delimitat (cca. 300km²), cele 12 sonde săpate până în prezent evidențiind un colector uriaș, cantonat în calcare și dolomite fisurate, aparținând structural Platformei Moesice, la adâncimi de 1900-2600m. Apa geotermală are o temperatură de 58-72°C, o mineralizație de 1,5-2,2 g/l dar cu un conținut ridicat de hidrogen sulfurat (peste 25 ppm).

Zăcămintul geotermal Cozia Călimănești (Depresiunea Getică) produce artezian cu 20-25 l/s și o presiune dinamică de 16-20 bar din gresiile fisurate senoniene de la adâncimea de 1900-2200m apă de 90-95°C cu mineralizație de 14 g/l (fără tendință de depunere), rația apă-gaze fiind de 2,0 Nm³/m³ (90% metan). Deși se exploatează de peste 10 ani nu se înregistrează nici interferență între sonde nici declin de presiune. Potențialul termic posibil de realizat prin cele trei sonde este de 18 MWt (din care 3.5 MWt din gaze), dar în prezent se utilizează efectiv cca. 8 MWt, realizându-se o economie anuală de cca. 104675 GJ [4].



Figura 1.1. Răspândirea resurselor geotermale pe teritoriul României.

1.2. Clasificarea zăcămintelor geotermale

Utilizarea energiei geotermale în anumite scopuri este determinată în principal de temperatură, de aceea se va face o clasificare a resurselor geotermale în funcție de acest parametru:

resurse cu temperatură înaltă, $>225^{\circ}\text{C}$, în care predomină lichidele sau vaporii; Acestea sunt în general zăcămintele vulcanice având temperaturi ridicate și concentrații mari de gaze vulcanice;

resurse cu temperatură medie ($125-225^{\circ}\text{C}$) în care predomină faza lichidă;

resurse cu temperatură joasă, $<125^{\circ}\text{C}$; aceste zăcămintele sunt în formă lichidă;

resurse din roci uscate fierbinți. Acestea sunt roci aflate la adâncimi accesibile forajului, care conțin apă în cantități reduse sau deloc. Apa e introdusă prin sonde de injecție și extrasă cu ajutorul sondelor de producție [5]. Temperatura rocilor trebuie să fie suficient de mare pentru a încălzi apa la o temperatură convenabilă utilizării ei;

resurse geopresurizate. Acestea se găsesc în bazine sedimentare adânci, unde au fost închise ca urmare a unui proces de sedimentare foarte rapid. Nu prezintă interes economic.

Primele trei categorii de resurse constituie zăcămintele hidrogeotermale care conțin în straturile de roci poros permeabile o cantitate mare de fluid ce poate fi extras prin sonde de producție sau ajunge la suprafață artezian datorită fisurilor sau fracturilor existente în formațiunile de rocă. Zăcămintele hidrogeotermale se clasifică în:

- Zăcămintele de entalpie ridicată (figura 1.2.), cu temperaturi mai mari de 150°C , la adâncimea de 1000 m. Acestea se găsesc în regiuni vulcanice active din zonele de contact dintre plăcile tectonice. Temperatura fluidului geotermal poate atinge valori de 400°C . Transmiterea căldurii în interiorul zăcămintului se face în principal prin convecție. Chiar dacă rocile vulcanice prezintă o porozitate mică, potențialul energetic al acestor zăcămintele e ridicat datorită temperaturilor mari. Fluidele geotermale provenite din astfel de zăcămintele au un conținut scăzut de solide dizolvate și o cantitate mare de gaze, în special hidrogen sulfurat.

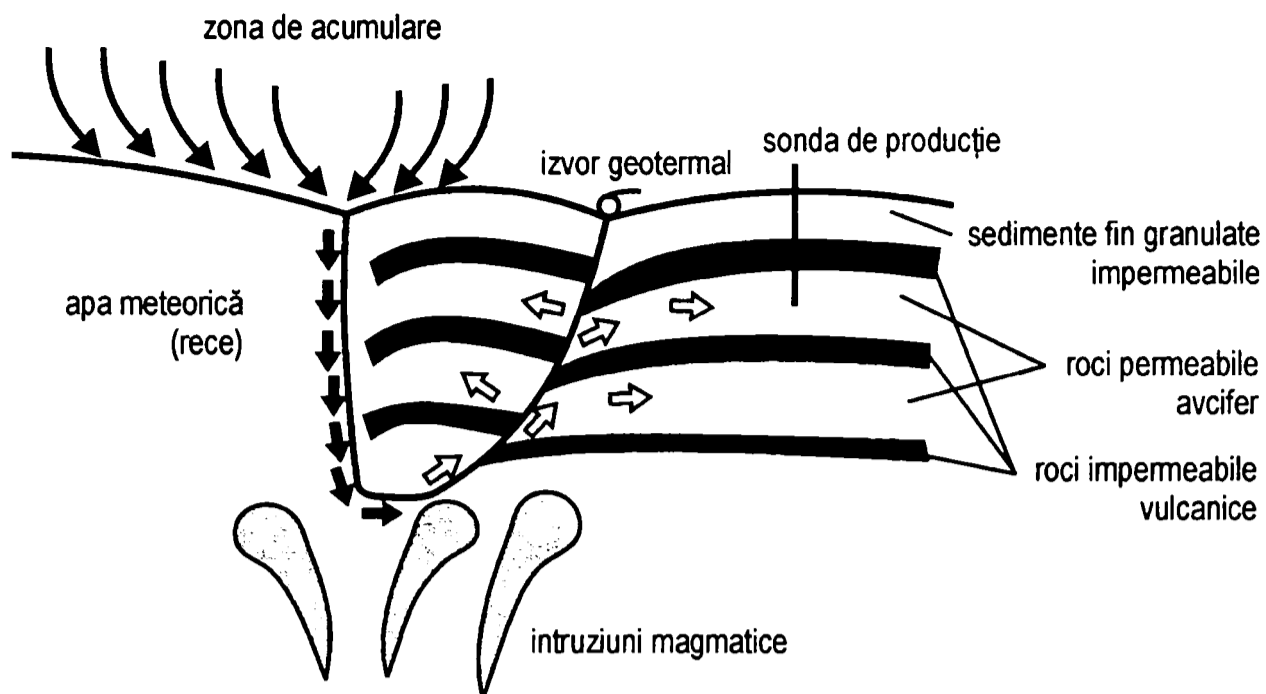


Figura 1.2. Zăcăminte geotermale de entalpie ridicată.

- Zăcăminte de entalpie scăzută (figura 1.3.), cu temperaturi mai mici de 150°C la adâncimea de 1000 m. Acestea sunt localizate în general în bazine sedimentare situate în apropierea marginilor plăcilor tectonice [6]. Aceste zăcăminte prezintă un potențial energetic ridicat datorită cantităților mari de apă conținută în rocile sedimentare cu porozitate mare. Fluidele geotermale prezintă un conținut ridicat de solide dizolvate și gaze, în special CO_2 și CH_4 . Pot exista dificultăți în exploatare datorită depunerilor și coroziunii.

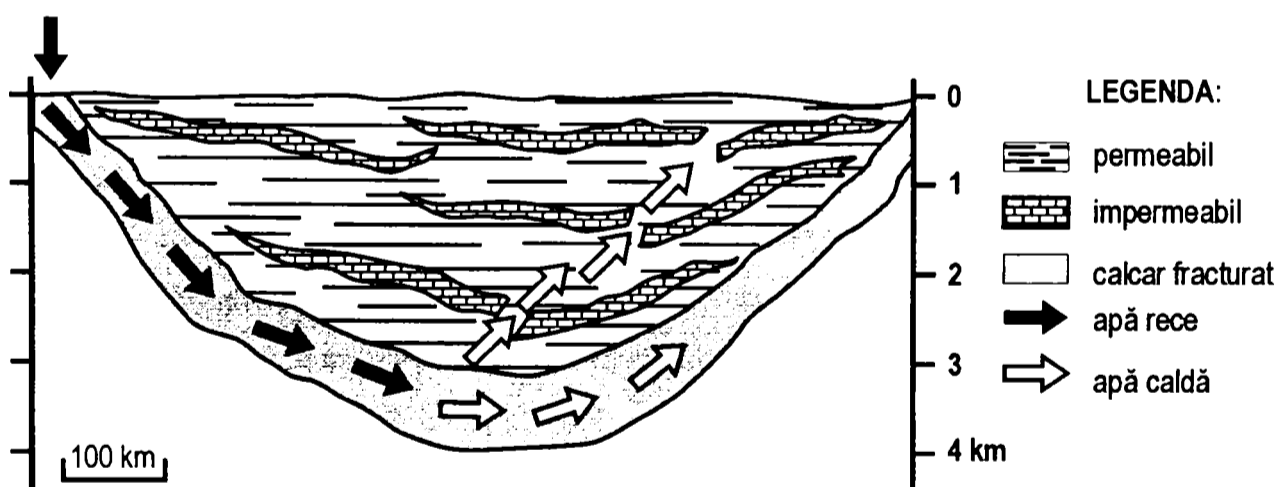


Figura 1.3. Zăcăminte geotermale de entalpie scăzută.

1.3. Prezentarea apelor geotermale din Vestul României [7]

Regiunea studiată face parte, din punct de vedere geologic din unitatea tectonică a Depresiunii Pannonice, constituind extremitatea sa sud-estică. Ea s-a format probabil în timpul neozoicului prin scufundarea unei întinse suprafețe din regiunea carpatică.

În această zonă apele geotermale sunt cantonate și în formațiuni antepannonice. Din punct de vedere hidrochimic, apele în general sunt clorosodice, bicarbonat-alkaline, cu o salinitate destul de ridicată [5].

Aceste ape se pare că provin din ape de infiltrație din rama vestică a Munților Apuseni, străbătând cea de a doua etapă a mecanismului clasic de încărcare minerală.

Toate aceste ape inițial au fost clorosodice (etapă finală a evoluției chimismului apelor). Acest chimism „final” s-a modificat însă pe parcurs sub influența rezervelor importante de CO₂ ce există în zonă și a sedimentelor argiloase care sunt capabile să joace rol de schimbători de ioni sau de site moleculare. Pentru a confirma sau infirma această ipoteză, pe viitor este necesar să se efectueze analize ale compoziției chimice din straturile argiloase locale comparativ cu argilele similare și de aceeași vârstă din alte zone ce nu au fost în contact cu ape clorosodice și CO₂.

Colectorul panonian este cel mai întins colector din România care cantonează o cantitate uriașă de apă geotermală. El se întinde din județul Satu-Mare până în Banat, practic pe toată suprafața Câmpiei de Vest a României.

În ce privește caracteristicile geotermice ale regiunii, interesant este modul deosebit prezentat de anomalia geotermică subcontinentală de pe teritoriul interarcului alpino-carpatic al Depresiunii Pannonice. Se știe astăzi că pe fondul anomaliilor geotermice subcontinentale se suprapun mai multe anomalii regionale, dintre care cea mai importantă se află axată în lungul văii Tisei. Această anomalie acoperă cu flancul său estic întregul teritoriu al Câmpiei de Vest a României. Aceste valori se traduc cu gradientul de temperatură realizat cuprinse în general între 50-70⁰ C/km [1].

Este de menționat faptul că, cu mici excepții, aproape toată regiunea este acoperită de un pachet gros de sedimente aparținând pliocenului cu caracteristici pannonice [5].

Ca o trăsătură generală a acestor ape este mineralizația destul de ridicată între 3-10 g/l fiind în cea mai mare parte ape salmastre bicarbonice. De asemenea, pe toată regiunea studiată apele geotermale sunt însoțite de o cantitate destul de însemnată de gaze, hidrocarburi, fenoli.

Apele geotermale din nordul Câmpiei de Vest a României cuprind regiunea dintre Valea Someșului și la sud Valea Crișului Repede.

Multe roci sedimentare sau depozite neconsolidate, coexistă în amestec cu roci metamorfice și intensive. Cum fiecare strat are propriul său amestec, chimismul apei va fi altul de la strat la strat și de la regiune la regiune.

Pentru a urmări chimismul apelor naturale trebuie să ne referim la ionii majori a căror proporție depășește 90% din catitatea totală de ioni, ioni minori și microelemente:

- constituenți majori $>5\text{mg/l}$ HCO_3^- , Ca^{2+} , Cl^- , Mg^{2+} , SiO_2 , SO_4^{2-} și H_2CO_3 ;
- constituenți minori $0,01\text{-}10\text{ mg/l}$ BO_2^- , CO_3^{2-} , F^- , Fe^{2+} , NO_3^- , K^+ , Sr^{2+} , NO_2^- ;
- microelemente $< 0,1\text{mg/l}$ Al, Sb, As, Ba, Bi, Br, Cd, Cs, Cr, Co, C, Ga, Ge, Au, In, I, La, Pb, Li, Mo, PO_4^{3-} , Pb, Ra, Ru, Sc, Se, Ag, Tl, Th, Ti, W, U, Y, V, Zn, Zr, etc. [7].

Atât constituenții majori, cât și cei minori, și microelementele din apele geotermale sunt rezultate a trecerii acestora peste diferite roci în urma fenomenului de constrângere geochemică, care se manifestă prin procese reversibile de dizolvare și adsorbție guvernate de legi cinetice [7].

Compușii organici pot de asemenea deveni elemente constituente ale apelor geotermale având ca atom cheie carbonul. Toți compușii carbonului cu excepția speciilor HCO_3^- , CO_3^{2-} , H_2CO_3 și CO_2 sunt considerați ca și substanțe organice. Materialele organice dizolvate în apă ating uneori valoarea constituenților anorganici. Se cunoaște foarte puțin despre natura chimică a substanțelor organice dizolvate în apă. Aceste substanțe organice apar probabil prin dizolvarea acizilor humici, fulvici, microorganisme anaerobe sau în urma unui contact mai mult sau mai puțin îndelungat cu hidrocarburile.

Gazele posibile de a fi dizolvate în apă sunt H_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , sau H_2S . Primele trei pot proveni din atmosferă, probabil oxigenul dispare din cauza reactivității sale excesiv de mari. Metanul și hidrogenul sulfurat, de asemenea dioxidul de carbon și azotul, pot proveni din adâncime în urma unor procese nu destul de bine cunoscute. Pe lângă aceste gaze, apele geotermale pot fi asociate și cu gazele nobile: argon, heliu, cripton, neon și xenon. În unele zone poate să apară și radonul, izotopul 222, în urma dezintegrării radiului (^{222}Ra).

Atunci când apa vine în contact cu substanțele minerale începe procesul de dizolvare a acestora, proces care continuă până la atingerea echilibrului sau până ce întregul mineral a fost dizolvat.

Unul din procesele cele mai importante privind mecanismul de mineralizare a apelor geotermale este procesul de schimb ionic și de absorbție. Rocile poroase au în compoziția lor un apreciabil procentaj de particule coloidale care au proprietăți de schimbători de ioni sau de adsorbanți la suprafață [6].

Cu aproximație toate apele subterane își au originea din ape de infiltrație printr-un sistem de curgere în formațiuni geologice. Zona solului are o capacitate foarte ridicată de a modifica chimismul apei atât prin interacții chimice cât și biologice. În deplasarea lor, apele subterane își vor modifica de nenumărate ori chimismul prin diferite efecte și procese geochimice.

Chimismul apei din zona de sol se presupune a fi controlat în întregime de către bioxidul de carbon. Oricare dintre minerale se consideră a fi aici nesemnificative. În timpul infiltrării prin calcar, dizolvarea în sistem deschis a calcitei, la saturație, duce la creșterea pH-ului la 7,3. În această zonă apa achiziționează $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Când apa intră în stratul de gips, dizolvarea gipsului la saturație provoacă schimbarea structurii și anume Ca^{2+} și SO_4^{2-} devin ioni dominanți. În această fază, presupunerea că apa se suprasaturează în raport cu calcita, precipitarea calcitei neavând loc cu o viteză semnificativă. Efectul de suprasaturare cu calcită se datorește efectului ionului comun. Se face presupunerea că apoi apa trece prin nisip, unde precipitarea gradată a calcitei cauzează restabilirea echilibrului calcitei.

Gresia este compusă din cuarț și feldspat, acest mineral nu are un efect semnificativ asupra compoziției apei. Precipitarea calcitei cauzează scăderea pH-ului de la 7,3 la 6,7 și creșterea presiunii de la 10^{-2} la $10^{-1,6}$ bari. Concentrațiile de Ca^{2+} și HCO_3^- scad și din totalul de solide dizolvate rămân predominant ionii de Ca^{2+} și SO_4^{2-} . Cum apa curge din gresie în argilă montmorilomitică, schimbul cationic cauzează descreșterea concentrației Ca^{2+} la o valoare arbitrară de 20 mg/l, aceasta cauzează o creștere ușoară a mineralizației, dar nu schimbă pH-ul și concentrația ionului HCO_3^- . Pierderea de Ca^{2+} evoluează în sensul că apa devine nesaturată în ceea ce privește dizolvarea calcitei și a gipsului.

1.4. Proprietățile chimice ale apelor geotermale [8]

Proprietățile specifice ale fluidului geotermal reflectă caracteristicile sistemului hidrogeologic [9]. Datele chimice privind fluidul geotermal ne ajută în:

- evaluarea originii fluidului;
- determinarea echilibrului fluid-minerale estimarea temperaturii de adâncime în rezervor;

- evaluarea potențialului geotermal și proiectarea instalațiilor necesare exploatarea acestei surse de energie;
- prezicerea problemelor de depunere și coroziune.

Proprietățile ce se măsoară la fața locului sunt: debitul, temperatura, presiunea, pH-ul și în măsura posibilităților e preferabil ca și alcalinitatea și conductivitatea soluțiilor să se măsoare la gura sondei, dar dacă acest lucru nu este posibil atunci e indicat ca aceste analize să se efectueze în laborator în aceeași zi în care s-au luat probele.

Compoziții fluidului geotermal analizați în laborator se împart în 5 grupe:

- Compoziții majoritari: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} și SiO_2
concentrațiile acestora variază de la câteva mg/l la peste 10 g/l;
- Compoziții minoritari: Li^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , F, Br, NO_3^- și B;
concentrațiile acestora pot fi în jur de 100 spre câteva mg/l, uneori chiar zecimi de mg/l [10]. În situații particulare pot atinge concentrații comparabile cu cele ale compozițiilor majoritari;
- Compoziții dizolvați în urme, care sunt în concentrații foarte reduse, de ordinul mg/l. Incluz elemente ca: Rb, Cs, Ba, Sr, Zn, Cu, Pb, I, Mo, V, Cr și altele, depinzând de disponibilitățile tehnice de determinare [7]. Adesea acuratețea acestor analize depinde de procedura de prelevare a probelor, deoarece unii compoziții prezenți în urme pot fi în suspensie și se separă parțial prin filtrare și centrifugare;
- Compoziții gazoși: CO_2 , CO, SO_2 , H_2S , N_2 , O_2 , H_2 , NH_3 , He, Ar, Kr, Xe, Ne, CH_4 și alte hidrocarburi în fază gazoasă [11];
- Elemente radioactive sub formă de gaze dizolvate Rn și ioni dizolvați de U și Ra.

Pentru evaluarea originii, evoluției și comportării dinamice a unui sistem geotermal este necesară analiza izotopilor din compoziția fluidului geotermal și din mineralele ce compun rezervorul geotermal. Cunoașterea conținutului de izotopi radioactivi de tritium și ^{14}C permite estimarea vârstei fluidului și a rocilor rezervorului. Date privind izotopi stabili indică procese apă-rocă ce au avut loc, evaporare, fierbere, amestecare și alte procese, deoarece în urma acestor procese au loc schimburi de izotopi. Cele mai uzuale determinări sunt de ^{18}O în apă, ^{18}O în silicați, ^{34}S și ^{18}O în sulfati, ^{13}C în bicarbonați, în CO_2 gazos, raportul $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ în apă și rocă și $^3\text{He}/^4\text{He}$ în soluție apoasă și în faza gazoasă. Analiza izotopilor se face azi prin spectrometria de masă. Interpretarea rezultatelor este foarte dificilă, fiind necesară o muncă îndelungată de cercetare în acest domeniu.

O analiză corectă necesită în primul rând o prelevare corectă a apelor. S-a efectuat în teză analiza principalilor componenți prezenți în apa geotermală, stabilindu-se compoziția chimică, ceea ce servește pentru observarea tipului de apă geotermală, pentru estimarea mineralelor ce pot precipita în diferite condiții de exploatare și pentru evaluarea temperaturii zăcământului geotermal.

1.5. Descrierea sondelor luate în studiu

În figura 1.4 sunt localizate pe harta județului Bihor forajele geotermale luate în studiu.



Figura 1.4. Localizarea sondelor studiate pe teritoriul județului Bihor.

1.5.1. Forajul geotermal 4699 Cighid [12]

Este dispus în incinta căminului de copii cu handicap sever Cighid, situată la aproximativ 3,5 km sud-vest de localitatea Ghiorac și la 4 km est de comuna Ciumeghiu.

Regimul de lucru este de 24 ore pe zi, 7 zile pe săptămână, 365 zile pe an.

În zona Cighid, ca de altfel în tot sectorul estic al Depresiunii Panonice, se dezvoltă o hidrostructură regională complexă, având orizonturi acvifere multiple, care se întind - pe verticală - din partea mediană a panonianului inferior până în cuaternar și care, funcție de condițiile locale, prezintă variații importante privind parametrii termici, hidrodinamici și de debitare. Dezvoltarea complexului nisipos în partea terminală a panonianului inferior a determinat deschiderea lui în sondele din zona Cighid, zonă în care nisipurile din baza panonianului superior sunt dispuse într-o poziție izobatică destul de ridicată și au un pronunțat grad de impurificare cu particule fine, pelitice. Acviferul geotermal multistratificat din zona de interes face parte din sistemul hidrogeotermal regional al pliocenului inferior dispus în toată zona centrală a Câmpiei de Vest (Zerind, Ciumeghiu, Salonta, Tinca, Cefa) [7].

Energia de zăcământ al acestui tip de acvifer este dată de destinderea elastică a sistemului rocă-apă, coroborat cu efectul de termolift și gazlift care se manifestă în sondă când aceasta debitează.

Începând cu anul 1998 energia geotermală a fost utilizată la încălzirea complexului spitalicesc și la prepararea apei calde de consum menajer. O parte din apă este utilizată pentru balneafie într-un mic bazin descoperit.

1.5.2. Forajul geotermal 507 Livada [13]

Perimetrul Livada cuprinde o singură sondă, sonda 507, amplasată în partea de vest a municipiului Oradea, aparținând, din punct de vedere administrativ acestuia. Situația lui geologică diferă însă de cea a perimetrului învecinat (Oradea), ceea ce a dus la individualizarea lui ca perimetru de sine stătător.

Forajul 507 Livada a fost săpat în anul 1979, în anul 1980 a fost deschis, prin perforare - în zona calcarelor de vârstă cretacică inferioară și jurasic în intervalele 1800-1824 m și 2040-2180 m obținându-se, după stimulare acidă, un debit artezian de 12 l/s și o temperatură de 95°C în capul de exploatare.

În perioada 1985-2000 a fost utilizat ca sursă de apă pentru încălzire și preparare apă caldă menajeră în satul Livada, pentru apă tehnologică la crescătoria de puiet de pește, la încălzirea unei mici sere, la încălzirea unei hale de producție

industrială și la agrement într-un ștrand. În prezent apa geotermală este utilizată doar la încălzirea unor locuințe și a unor obiective social-economice, precum și la ștrand vara. Debitul maxim artezian este în prezent de 8 l/s cu o temperatură de 90°C.

1.5.3. Forajul geotermal 4175 Tășnad

Forajul 4175 Tășnad a fost executat în anul 1979 până la adâncimea de 1401 m și a fost tubat cu o coloană de 0,3 m de la 0 la 398 m cimentată la zi și coloană de 0,65 m de la 0 la 1376,5 m cimentată pe intervalul 0 – 917 m.

Deschiderea straturilor nisipoase, posibil productive s-a făcut pe intervalul 939 – 1354 m cu șlituri tăiate în coloana de 0,65 m, zonele filtrante fiind apoi matisate cu sită metalică. Au fost deschise 18 intervale, lungimea totală a acestora fiind de 90 de m.

La probele de producție au fost obținute următoarele rezultate: debit de 17 l/s, o temperatură de 70°C, nivel hidrostatic nestabilizat 5 atm, nivel hidrodinamic 0,1 atm.

Din punct de vedere geologic formațiunile cuaternare ale halocenului superior (sub formă de depozite aluvionare și de terasă) sunt dispuse în continuitate de sedimentare peste depozitele pleistocenului. Panonianul superior, dezvoltat sub adâncimea de 100 m are o grosime de cca. 1000 m fiind constituit dintr-o alternanță de argile și marne cu nisipuri de diverse granulații, uneori slab cimentate în porțiunea bazală. Panonianul inferior este constituit din marne, marne nisipoase cu intercalații de nisipuri și de gresii fine, cu ciment calcaros, slab consolidate. Forajul Tășnad s-a oprit cu talpa în panonianul inferior.

Formațiunile poros-permeabile ale cuaternarului și ale poliocenului constituie bune colectoare pentru apele subterane, care sub adâncimea de 600 m primesc un caracter termal generat de încălzirea stivei sedimentare, gradientul geotermic pentru zona Tășnad este de 5,5°C/100m.

Acviferul geotermal multistratificat din această zonă face parte din sistemul hidrogeotermal regional al poliocenului mediu dispus în toată zona de nord-est a Depresiunii Panonice.

Apa geotermală provenită de la forajul 4175 Tășnad, începând cu anul 1981, a fost folosită la agrement, într-un ștrand care funcționează și în prezent. Ulterior utilizarea s-a extins, energia geotermală fiind valorificată la încălzirea unui restaurant și a unui motel, la încălzirea unor sere și ca apă caldă pentru unitatea militară din vecinătate. În viitor se va stabili oportunitatea exploatării industriale a zăcământului.

1.5.4. Forajul geotermal 4777 Mădăras

Forajul geotermal 4777 Mădăras, este dispus în partea de nord a comunei, lângă ștrandul comunal. A fost săpat până la adâncimea de 1474 m, echipat și probat în anul 1976. Sonda produce din intervalul 580-948 m al acviferului multietajat din baza panonianului superior (poliocen mediu). Apa are o temperatură de aprox. 50°C, în anul 2001 s-a extras din zăcământul poliocen mediu un volum de aproape 30.000 m³, la o temperatură de 50°C, cu un debit mediu de 2l/s și o presiune dinamică de 0,5 bar.

Apa extrasă artezian din sondă este condusă în ștrandul termal și la cabinetele cu vane ale băii comunale. Se are în vedere continuarea cercetării prin exploatarea experimentală, care să permită stabilirea condițiilor tehnice, ecologice și economice care să facă durabilă exploatarea acestui zăcământ geotermal în scop energetic și de agrement.

CAPITOLUL II

UTILIZAREA APELOR GEOTERMALE

2.1. Utilizarea directă a energiei geotermale

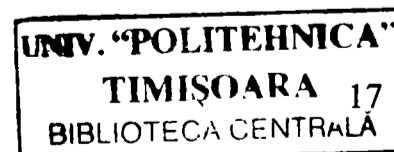
86 de țări din lume dispun de resurse geotermale [14]. Aceste resurse sunt însă valorificate doar în 52 de țării, în special din Europa și America. În 21 de țării resursele geotermale se folosesc la producerea curentului electric [15]. Producerea electricității folosind resurse geotermale are loc în țările dezvoltate, dar joacă un rol din ce în ce mai important și în țările în curs de dezvoltare.

Folosirea energiei geotermale prezintă avantaje față de utilizarea resurselor convenționale de energie. Constituie o sursă nepoluantă de energie, se găsește din abundență și se reface în timp. Apele geotermale se utilizează ca agent termic pentru încălzirea unor clădiri, a serelor, în anumite procese industriale [16]. Cele mai importante țări ce produc căldură folosind ape geotermale sunt: Islanda, Franța, Italia și Mexic. Principalele țări ce produc curent electric prin utilizarea resurselor geotermale sunt: Filipine, Mexic, Italia, E Salvador, Islanda, Kenya și Franța. Cu aproximativ 3 decenii în urmă a început exploatarea resurselor geotermale, la început fiind utilizate direct la încălzire, iar mai târziu și în diferite procese industriale și la producerea curentului electric. Rezervoarele de energie geotermală exploatabile în SUA se estimează a fi 1000000MW- secole de energie termică. Pentru utilizarea acestor rezervoare termale a fost necesară construirea unor centrale termice corespunzătoare. În SUA consumatori de energie geotermală sunt industria alimentară (care utilizează ape cu temperaturi mai scăzute pentru uscarea produselor și ape cu temperaturi mai ridicate pentru prepararea unor produse alimentare), procesul de uscare a cauciucului (care necesită o anumită temperatură pentru a-i imprima cauciucului anumite calități astfel încât acesta să nu se degradeze), industria chimică (rafinarea petrolului și pregătirea cimentului) [14].

În Noua Zeelandă energia geotermală se folosește ca agent de încălzire în procesele de uscare a lemnului și pentru aer condiționat în hoteluri [17,18].

În Islanda energia geotermală constituie cea mai importantă sursă de energie. În Islanda sunt ape geotermale cu temperaturi cuprinse între 14 –325°C. Aceste ape au

43.177
3697



multiple utilizări: încălzirea directă a clădirilor și apei proaspete sau folosirea direct a apei geotermale, în sere, piscine, în întreprinderi pentru unele procese tehnologice și în centrale electrice [16]. Aproximativ o treime din energia anuală consumată în țară este furnizată de resursele geotermale.

În ultima decadă s-au dezvoltat pescăriile în Islanda. Acestea utilizează apa relativ termală 10-20°C (apa subterană netermală în Islanda are 3-6°C). În prezent crescătoriile de pești folosesc 4000-5000l/s apă pentru creșterea somnului.

Energia geotermală este utilizată la recuperarea unor minerale din apa de mare sau din apa geotermală cu un conținut ridicat de săruri. Principalii componenți ai apei saline sunt recuperați prin cristalizare ca rezultat al concentrării sărurilor. Uneori procesul de concentrare este legat și de schimbările de pH sau adăusul altor săruri. Concentrarea se realizează solar sau prin evaporări succesive în evaporatoare. Componenți minori pot fi extrași din apa geotermală prin cristalizare, precipitare sau folosind schimbători de ioni.

Primul pas în procesul de recuperare [19] a mineralelor din apa sărată constă în extragerea speciilor chimice care se găsesc din abundență. Astfel din apele geotermale situate aproape de mare în Islanda se separă prin cristalizare sodiul, potasiul, calciul sub formă de cloruri. Procesele folosite pentru a separa fiecare component țin seama de solubilitatea diferitelor minerale. Implică o cunoaștere a solubilității clorurii de sodiu, a clorurii de potasiu și a clorurii de calciu la variația concentrației ionilor componenți ai acestor specii.

În cadrul fabricii de sare din Reykjanes se aplică procedeul extragerii sărurilor din apa de mare prin evaporări succesive, în procesele de evaporare utilizându-se apa geotermală de temperatură ridicată. În acest proces soluția este concentrată întâi pentru a extrage silica. Urmează apoi cristalizarea clorurii de sodiu, a clorurii de potasiu și obținerea bromului. În final clorura de calciu poate fi obținută, evaporând apa sub concentrația de saturație.

Exploatarea resurselor geotermale în Islanda face necesară geochimia. Aceasta se aplică întâi pentru a preconiza temperatura apei în interiorul pământului, pentru a observa dacă sunt posibile răcirii de apă datorită amestecării apelor geotermale de diferite temperaturi sau amestecării cu apele de mare. Geochimia estimează tendințele de depunere.

În faza de forare a zăcămintului geotermal, geochimia se folosește pentru evaluarea nivelului apei în sonde, a debitului de apă, a raportului inițial vapori: apă în

rezervoarele geotermale care fierb. În timpul exploatării geochimia se utilizează la estimarea infiltrării apei de mare în rezervor și a procesului de fierbere în rezervoare geotermale cu ape de temperaturi mari.

Principalele utilizări în România sunt: încălzire spații și preparare apă caldă menajeră, încălzire sere, uscarea lemnului, pasteurizarea laptelui, topirea inului și a cânepii, creșterea intensivă a peștilor etc.. Economia totală de energie realizată anual este de peste 1465450 GJ [1,3]: încălzire spații 36%, încălzire sere 23%, procese industriale 7%, piscicultură 2%, balneologie 32% (figura 2.1.). In scop balneoterapeutic sunt utilizate cca. 30 de sonde (cu un debit total de peste 360 l/s, apele având temperaturi cuprinse între 38-65°C) care asigură funcționarea a 16 stațiuni termale, în care se tratează peste 550000 persoane/an. Sunt în funcțiune de asemenea 24 de ștranduri și 7 piscine acoperite [20].

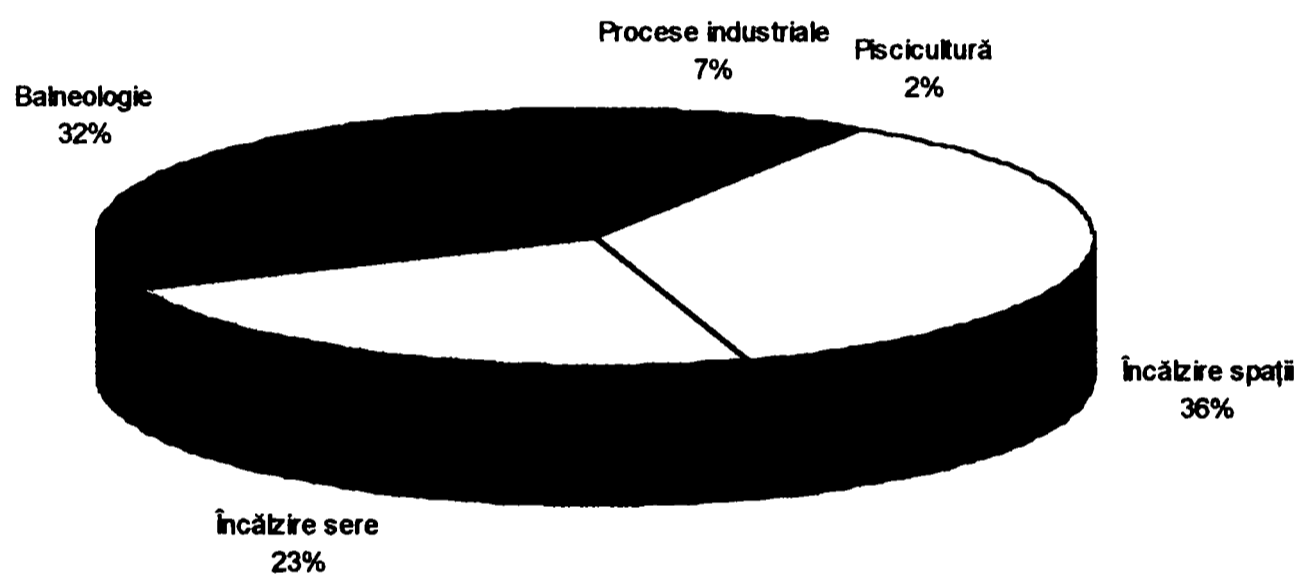


Figura 2.1. Distribuția pe categorii de utilizare a resurselor geotermale din România.

2.2. Valorificarea energiei geotermale pe plan mondial [16]

2.2.1. Încălzirea încăperilor și prepararea apei calde menajere

Încălzirea încăperilor și prepararea apei calde menajere; ținând cont de aspectele economice care apar la încălzirea încăperilor folosind combustibil clasic, precum și de criza energetică actuală, s-au dezvoltat aplicații ale utilizării apelor geotermale pentru încălzirea încăperilor și prepararea apei calde menajere.

Utilizarea în acest scop a apei geotermale se realizează în aproximativ 40 de țări, din care, 14 țări au fiecare o capacitate instalată de peste 100 MW_t (t = termic).

Capacitatea totală instalată, este de aproximativ 12.000MW_t.

Costul de producție pe kW_t în cazul acestui tip de utilizare este variabil dar, în mod obișnuit este sub 2 cențiUS/ kW_t .

De menționat că Universitatea din Oradea este printre cele 3 universități din lume care utilizează apa geotermală pentru încălzire și prepararea apei calde menajere, pentru întregul campus universitar (celelalte două sunt în Islanda și SUA) [21].

În multe zăcăminte geotermale de joasă entalpie nivelul lichidului este sub nivelul solului, pentru producție fiind necesară utilizarea pompelor imesate în sondă.

Aparatele termice utilizate pentru încălzirea încăperilor pot fi de tip convectiv (calorifere de diverse tipuri) care necesită agent termic cu temperatură mai mare (70-90°C), sau panouri radiante (serpentine sau fascicule de țevi încastrate în pereți sau planșee), care necesită agent termic cu temperatură mai mică (40-50°C).

Dacă fluidul geotermal nu prezintă pericol de coroziune sau de depunere, sau dacă acestea pot fi prevenite ușor și ieftin prin aditivare chimică, acesta poate fi utilizat direct ca agent termic în sistemul de încălzire.

2.2.2.Încălzirea serelor

Încălzirea serelor cu apă geotermală are o largă aplicabilitate atât în varianta de utilizare a apei de zăcământ, cât și a utilizării în cascadă [16]. Dezvoltarea și diversificarea folosirii serelor în domeniul agro-horticol a antrenat după sine un necesar ridicat de energie pentru încălzirea acestora. Energia apelor geotermale constituie un potențial energetic și economic. Folosirea în acest scop a apei geotermale a început în Islanda în 1920 și mai târziu zeci și chiar sute de hectare de sere au fost încălzite în țări precum SUA, Ungaria, Italia și Macedonia.

Printre argumentele utilizării apei geotermale pentru încălzirea serelor se pot aminti:

- posibilitatea amplasării serelor în apropierea sondelor geotermale;
- apa geotermală nu implică utilizarea unor sisteme complicate și scumpe;
- în majoritatea cazurilor, încălzirea serelor cu apă geotermală este mai economică decât încălzirea cu alte surse de căldură.

Soluțiile constructive adoptate pentru sistemele de încălzire variază într-un spectru larg de complexitate tehnologică, de la instalații simple cu reglaj manual, cu conducte sau saltele din material plastic prin care circulă apă geotermală cu temperatură scăzută (pentru solarii) până la instalații complet automatizate controlate de calculatoare electronice, care asigură o condiționare totală a aerului (inclusiv umiditate și conținutul de CO_2 și O_2).

O exploatare rațională a unui zăcământ geotermal trebuie proiectată astfel încât să se extragă cantitatea maximă posibil de energie termică conținută de roca gazdă, într-o perioadă propusă, în general 20-25 de ani.

2.2.3. Piscicultura și acvacultura [3]

Creșterea consumului de pește și de alte specii acvatice, precum și considerente economice au determinat crearea de unități de producție specializate.

Necesitățile de temperatură pentru speciile acvatice exotice, precum și cercetările efectuate pe speciile autohtone au impus realizarea unor bazine cu temperatura controlată a apei, cuprinsă între 20 și 30°C.

S-a constatat că, în condițiile în care temperatura din bazine este controlată, crește substanțial reproducția și, implicit productivitatea speciilor piscicole autohtone, precum și obținerea, în condiții variate de climă, a speciilor acvatice exotice.

Creșterea speciilor acvatice precum și cultivarea plantelor acvatice alimentare (alge cu conținut ridicat de proteine) se realizează în general în bazine cu suprafață mare și adâncime mică situate în aer liber. Pierderile de căldură depind mai ales de viteza vântului și de diferența de temperatură dintre apă și aerul atmosferic.

Orice metodă de reducere a valorilor acestora ar reduce semnificativ necesarul de energie termică. Acoperirea suprafeței bazinului cu flotoare sau împrejmuirea acestuia cu paravane sunt metode foarte eficiente de reducere a consumului de energie termică, dar nu sunt considerate practice pentru aplicațiile comerciale.

Implicațiile tehnice pe care le impune utilizarea în piscicultură și acvacultură a apei geotermale sunt minore, fiind legate doar de dimensionarea bazinului funcție de caracteristicile forajului și de compensarea pierderilor de temperatură.

2.2.4. Balneologia [22,23]

Efectele terapeutice ale apelor geotermale au fost descoperite încă din antichitate; astfel în Roma antică, observându-se efectele benefice ale apelor geotermale asupra afecțiunilor reumatismale, au fost construite “termele romane”, care s-au bucurat de o largă aplicabilitate.

În prezent, cercetarea științifică a efectelor medicale ale apelor geotermale este încă în plină dezvoltare atât în țară cât și în străinătate, punându-se accentul pe efectele fiziologice benefice pe care acestea le determină și pe programe diversificate de hidrokinetoterapie.

Se studiază intens interdependența între natura afecțiunilor și compoziția apelor geotermale în scopul eficientizării tratamentului.

Cercetările românești în domeniu ocupă un loc important, România dispunând de 16 stațiuni balneoclimaterice, unde se tratează, anual peste 500.000 bolnavi [5,7].

2.2.5. Utilizarea energiei geotermale în industrie

Energia termică a apei geotermale poate fi utilizată și în unele procese tehnologice. Aplicațiile industriale pot include procese de uscare, încălzire, evaporare sau distilare [21]. Astfel apa geotermală poate fi folosită pentru uscarea cherestelei, uscarea unor produse alimentare vegetale, deshidratarea legumelor și fructelor, desalinizarea apei marine, spălarea și albirea lânii, topirea inului și a cânepii, pasteurizarea laptelui, a berii și a băuturilor răcoritoare, recuperarea unor substanțe chimice [19].

Pentru a fi atractivă ca sursă de energie în industrie, energia geotermală trebuie să îndeplinească următoarele condiții:

- costul energiei geotermale pe unitate de produs să fie mai mic decât al energiei utilizate în prezent;
- calitatea energiei geotermale să fie egală sau mai bună decât a celei utilizate în prezent;
- energia geotermală să fie disponibilă pe toată durata proiectată de funcționare a fabricii.

În unele cazuri, fluidul geotermal (abur sau lichid) este utilizat ca agent primar în schimbătoarele de căldură pentru încălzirea agentului termic utilizat în procesul tehnologic. Atunci când compoziția chimică a fluidului geotermal nu are o influență negativă asupra procesului tehnologic sau a produsului, este preferată utilizarea directă a acestuia ca agent termic. Această soluție este evident cea mai favorabilă din punct de vedere economic, necesitând investiția minimă [15]. De exemplu spălarea lânii și topirea inului și a cânepii – se poate face utilizând direct apă geotermală – cea ce duce la reducerea timpului de desfășurare a procesului și la ridicarea calității produsului.

Cele mai semnificative realizări de utilizare industrială a energiei geotermale sunt:

- extragerea mineralelor din fluidele geotermale – operație cunoscută de pe vremea etruscilor, când acidul boric a fost extras din izvoarele ferbinți ale străvechiului oraș Velatri în Italia, fiind folosit pentru producerea smalțului, cu care aceștia își decorau vasele;
- extragerea sării din apa de mare, folosind izvoarele geotermale este cunoscută în Islanda din secolul XVIII, iar în prezent se extrage într-o instalație având o capacitate de 18000 tone/an.

Fabrica de cherestea , celuloză și hârtie de la Kaweran, Noua Zeelandă, este cea mai mare întreprindere industrială care utilizează apă geotermală. Fabrica este alimentată cu abur geotermal de la patru sonde de producție, la presiunile de 16,5 bar și 8 bar și având un debit masic total de aproximativ 320 kg/s. [17,18].

O parte din aburul geotermal este utilizat de o turbină cu contra presiune, aburul evacuat din turbină și restul aburului furnizat de sonde fiind utilizat ca abur tehnologic pentru spălare, uscare, antrenarea unor mașini și producerea aburului curat necesar în procesul de fabricare a hârtiei. Energia geotermală furnizează aproximativ 30% din necesarul de abur tehnologic și 4% din consumul de energie electrică. Fabrica de dehidratare a legumelor de la Brady Hot Springs, Nevada-S.U.A, produce în principal ceapă uscată cu diferite granulații. Fluidul geotermal asigură întregul necesar de energie termică al fabricii, atât pentru încălzirea încăperilor cât și pentru încălzirea aerului din tunelurile de uscare. Fabrica utilizează un debit masic de 47 l/s de fluid geotermal cu temperatura de 154°C și presiunea de 13,5 bar. Presiunea este menținută permanent deasupra valorii de saturație pentru a menține fluidul în stare lichidă. Se evită astfel problema depunerilor în conducte și schimbătoarele de căldură.

Fluidul geotermal este evacuat la temperatura de 42°C și presiunea de 2,8 bar.

Printre avantajele utilizării sistemului de încălzire geotermal se pot enumera:

- eliminarea consumului de combustibil convențional, eliminarea pericolului de incendiu;
- evitarea contaminării și colorării produsului finit, dacă nu există produse de ardere în curentul de aer.

În România apa geotermală este utilizată în procese industriale [20]:

- Oradea: uscarea lemnului la două fabrici de mobilă, pasteurizarea laptelui, spălare la abator;
- Săcuieni, județul Bihor: uscarea lemnului și uscarea cerealelor;
- Palota, județul Bihor: spălarea lânii și topirea inului și a cânepii;
- Jimbolia, județul Timiș: uscarea ceramicii, topirea inului și a cânepii.

2.2.6. Conversia în energie electrică

Una din posibilitățile de valorificare a potențialului geotermal o constituie conversia energiei fluidului geotermal în energie mecanică, apoi prin intermediul unui generator electric în energie electrică.

Conversia în energie mecanică se poate realiza direct prin intermediul unor agregate prin care circulă fluid geotermal sau indirect prin intermediul unui fluid secundar de lucru care evoluează după un ciclu termodinamic motor, în care fluidul geotermal reprezintă sursa caldă a ciclului.

În străinătate, prima instalație industrială de prelucrare a energiei electrice din energie geotermală a fost realizată în 1931 la Larderello, în Italia [24]. Aceasta folosea o turbină pentru destinderea aburului supraîncălzit furnizat de o sondă de extracție.

Prima instalație industrială care folosea pentru producerea energiei electrice aburul saturat uscat, separat la suprafață din aburul produs de zăcământ, a fost dată în folosință în 1958 la Wairakei, în Noua Zeelandă [5].

În străinătate, centralele electrice care utilizează un fluid de lucru secundar, numite centrale electrice binare, folosesc ca sursă caldă, fluide geotermale cu temperaturi între 80-150°C, și ca fluid de lucru: n-heptan, izobutan și freon. Primele două au dezavantajul că prezintă pericole de explozie, iar freonul are impact ecologic negativ prin distrugerea stratului de ozon.

La Universitatea din Oradea, centrala electrică binară din cadrul campusului universitar folosește ca sursă caldă, apa geotermală cu temperaturi de 85°C [15].

Bioxidul de carbon (CO₂), utilizat ca fluid de lucru, elimină dezavantajul celorlalte fluide de lucru, nefiind nociv.

Astăzi energia electrică este obținută din energie geotermală în 21 de țări capacitatea instalată fiind de aproximativ 6600 MW_e (e=electric).

Patru țări în curs de dezvoltare produc peste 10% din totalul de energie electrică necesar, folosind resurse geotermale. Producerea energiei electrice prin acest mod are un cost de aproximativ 4 cenți/kW_e [25].

CAPITOLUL III

DEPUNERI SOLIDE FORMATE LA UTILIZAREA APELOR GEOTERMALE

3.1. Depuneri solide – Tipuri de depuneri [26, 27]

Depunerile se constituie într-o manta formată predominant din materiale anorganice. Se formează ca urmare a suprasaturării apei geotermale cu aceste minerale.

Apele geotermale pot fi considerate soluții chimice stabile în condițiile de presiune și temperatură din mediul de formare. Deschiderea și punerea în funcțiune a sondelor determină trecerea acestora de la regimul static de formare la un regim dinamic de curgere prin mediul poros spre gaura de sondă și instalațiile de suprafață.

Depunerile minerale dure, aderente la metale, numite cruste iau naștere din însăși sărurile aflate în stare solubilă în apă dacă intervin modificări de mediu capabile să deranjeze echilibrul chimic inițial. Principalii factori care determină aceste modificări sunt: scăderea presiunii, creșterea sau scăderea temperaturii, schimbarea compoziției mineralogice și venirea în contact cu fluide incompatibile.

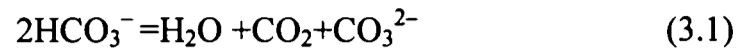
3.1.1. Depunerile de carbonat de calciu și hidroxidul de magneziu

Dintre cele mai comune depuneri întâlnite în instalațiile de ape geotermale din România sunt depunerile de carbonat de calciu și hidroxidul de magneziu care pot apărea atât în interiorul sondei cât și în construcțiile de la suprafață, silicatul de magneziu, care apare în rețelele de distribuție, la fel și silicatul de zinc, oxidul feric și sulfura feroasă, ce se pot forma atât în interiorul sondei, cât și la suprafață. Dintre depunerile nealcaline sulfatul de calciu este principala depunere întâlnită în instalațiile geotermale. Foarte rar se formează sulfat de bariu.

Depunerile de materiale constituie o mare problemă atât în sonde, cât și în conductele și instalațiile de la suprafață prin care e distribuită apa geotermală direct la consumatori sau în schimbătoarele de căldură în cazul în care apa geotermală este utilizată la încălzirea apei proaspete. Depunerile formate pe suprafața schimbătoarelor de căldură îngreunează transferul termic. Depunerile cauzează reducerea debitului.

Pentru o bună funcționare a instalațiilor va fi nevoie de o intervenție mecanică sau chimică.

Principalele depuneri alcaline, carbonatul de calciu și hidroxidul de magneziu rezultă ca urmare a descompunerii ionului bicarbonat prezent în apă.



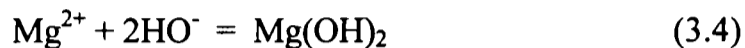
Ionii de calciu prezenți în apă pot reacționa cu ionii carbonat, formând carbonatul de calciu:



Ionii carbonat rezultați în reacția (3.1) pot reacționa cu apa și în următorul fel:



Ionii hidroxil rezultați pot reacționa cu ionii de magneziu prezenți în apă, rezultând hidroxidul de magneziu.



Precipitarea CaCO_3 are loc când produsul ionic $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ depășește produsul de solubilitate K al acestei sări. Suprasaturarea cu carbonat de calciu poate fi generată de creșterea temperaturii, deoarece echilibrul reacției (3.1) se deplasează spre dreapta, reducând valoarea lui K . Suprasaturarea atinge maximum curând după începerea fieberii. La acest maximum apa e complet degazată. Dacă fierberea e adiabatică gradul de suprasaturare de obicei atinge maximum după o răcire cu $10\text{--}40^\circ\text{C}$.

Solubilitatea carbonatului de calciu este influențată de natura speciilor dizolvate în apele geotermale și ca urmare de reacțiile chimice și echilibrele ce se stabilesc în sistemul geotermal. Principalii factori de care depinde solubilitatea CaCO_3 sunt: presiunea parțială a CO_2 , pH-ul, temperatura apei și concentrația sărurilor dizolvate.

În tabelul 3.1 se prezintă dependența logaritmului produsului de solubilitate K de temperatură.

Tabelul 3.1. Logaritmii constantelor de echilibru pentru diferite structuri ale carbonatului de calciu funcție de temperatura apelor geotermale [28].

Temperatura apei geotermale		log.K			
$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	Calcit (1)	Calcit (1')	Aragonit	Vaterită
20	293	-8,452	-8,456	-8,305	-7,872
30	303	-8,509	-8,526	-8,368	-7,955
40	313	-8,579	-8,614	-8,444	-8,050
50	323	-8,661	-8,718	-8,534	-8,156
60	333	-8,757	-8,837	-8,635	-8,273
70	343	-8,866	-8,969	-8,750	-8,403
80	353	-8,987	-9,114	-8,876	-8,543
90	363	-9,120	-9,270	-9,014	-8,694

Cu ajutorul datelor din tabelul s-a reprezentat grafic (figura 3.1) dependența de temperatură a logaritmulor constantelor de echilibru pentru calcit, aragonit și vaterită.

Solubilitatea carbonatului de calciu descrește cu creșterea temperaturii. În sistemul geotermal se observă o suprasaturație a carbonatului de calciu, în special de vaterită. La temperaturi cuprinse între 20-40°C calcitul este la echilibru, dar la creșterea temperaturii solubilitatea acestuia scade, deci pot să apară depuneri de calcit. Suprasaturarea cu vaterită este cea mai ridicată, observându-se chiar la temperatura de 20°C.

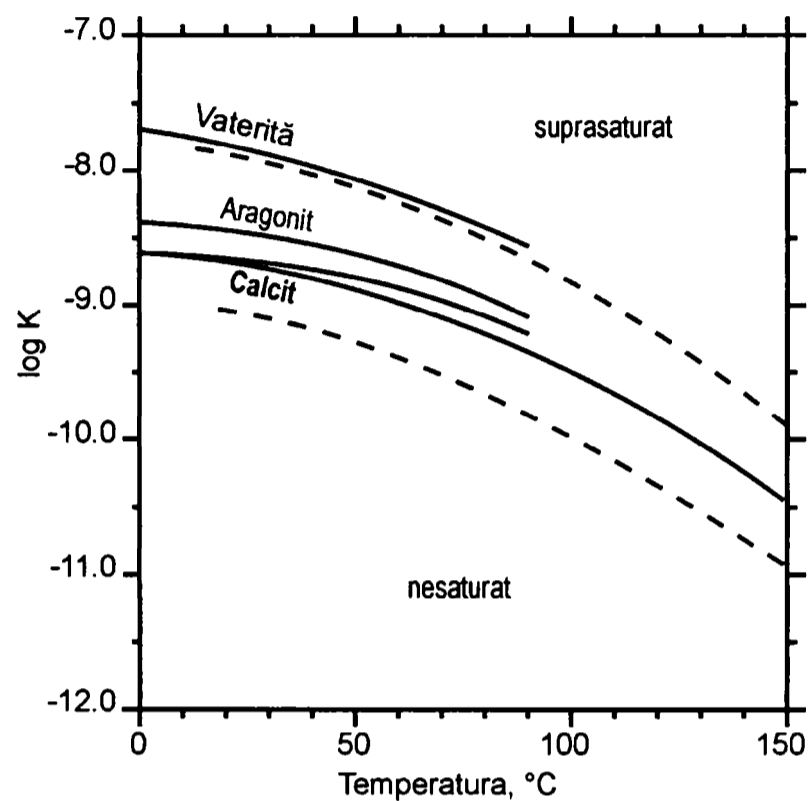


Figura 3.1. Dependența log K pentru calcit, aragonit și vaterită de temperatură.

Pierderea CO₂ din soluție ca urmare a fierberii fluidului va conduce la trecerea ionului bicarbonat în carbonat datorită creșterii pH-ului.

Suprasaturarea și precipitarea Mg(OH)₂ poate avea loc numai în ape de temperaturi foarte ridicate, iar mecanismul nu este bine definit.

Formarea depunerilor de CaCO₃ și Mg(OH)₂ depinde de temperatură, pH, concentrația ionilor bicarbonat, gradul de eliberare a dioxidului de carbon din apă, concentrația ionilor de calciu și magneziu din apa geotermală și totalitatea solidelor dizolvate.

Carbonatul de calciu se formează în majoritate la 90°C, iar la 95-100°C se poate forma hidroxidul de magneziu. Aceasta datorită creșterii concentrației HO⁻ prin

creșterea temperaturii, conform reacției (3.3). Solubilitatea carbonatului de calciu și a hidroxidului de Mg scade cu creșterea temperaturii.

3.1.2. Depunerile pe bază de siliciu

Apar frecvent în ape geotermale de temperaturi ridicate. Se pot forma cruste în bazine, pe robinete și racorduri. Depunerile de silicați apar în echipamentele de suprafață și cele de reinjecție [29].

Silicea există atât în formă cristalină, cât și amorfă. Exemple pentru silicea în stare amorfă sunt: gelul de silice preparat artificial care conține 20-30% apă, silice coloidală dizolvată, opal natural care conține mai puțin de 12% apă, sticla de silice numită și silice vitroasă obținută prin răcirea rapidă a topiturii de silice [30].

Dioxidul de siliciu curat apare în natură sub forma a două modifiții importante: cuarț și cristobalit. Transformările între cuarț și cristobalit se produc la temperaturi ridicate, deoarece este necesară ruperea legăturilor și rearanjarea tetraedrilor de SiO_4 , pe când între formele α și β ale cuarțului trecerea se face ușor, deoarece ele reprezintă simple deformări. Densitatea cuarțului este $2,65 \text{ g/cm}^3$, mai mare decât a cristobalitului, $2,2 \text{ g/cm}^3$. O a treia modifiție ce se atribuie formei cristaline a siliceii este tridimitul, care se consideră astăzi drept o soluție solidă de mineralizatori și dioxid de siliciu.

Formele cristaline de silice sunt redate în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2. Forme cristaline de silice, temperaturi de tranziție și proprietăți, la 1 atm și 25°C.

Forma cristalină	Temp. de tranziție °C	Densitate g/cm^3	Structura cristalină
Cristobalit		2,334	Cubică
Tridimit	1470	2,265	Hexagonală
Cuarț β	867	2,648	Hexagonală
Cuarț α	473	2,648	Trigonală

Silicea în mod natural este prezentă în general sub formă de cuarț, iar silicea amorfă este forma care precipită din soluție la temperatură și presiune obișnuită. Echilibrul dintre cuarț și silicea dizolvată se obține rapid la temperaturi mai mari de 150°C. În figura 3.2. sunt redate curbele de solubilitate pentru formele solide de silice.

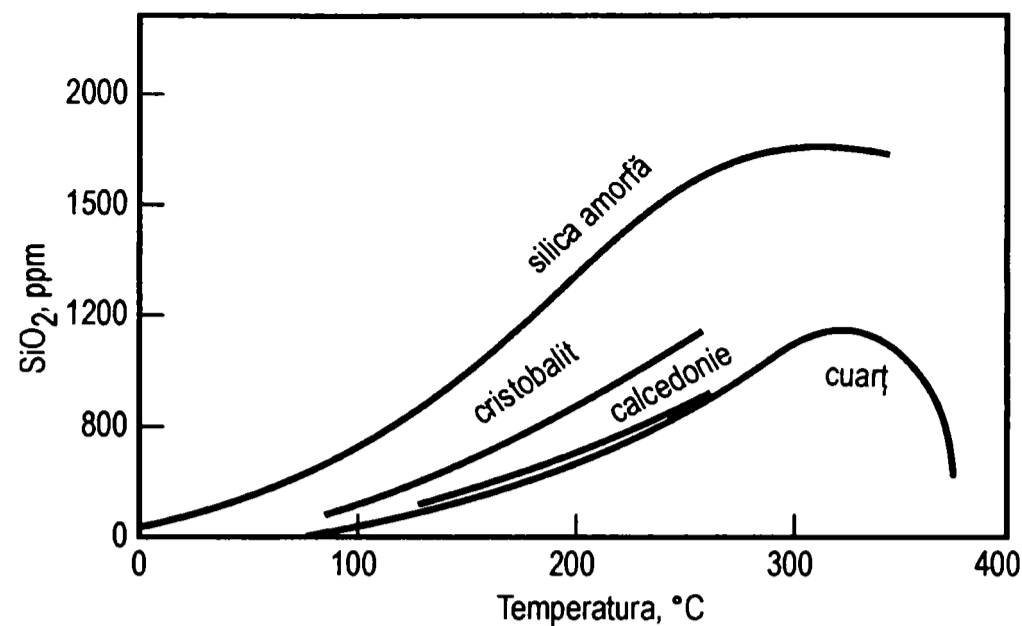


Figura 3.2. Curbele de solubilitate pentru silica amorfă, cristobalit, calcedonie, și cuarț.

Structura și forma silicaților este variată datorită faptului că oricare din cei 4 atomi de oxigen din aranjamentul tetraedric poate forma o punte între doi atomi de siliciu, iar atomul de siliciu poate fi substituit de un atom de aluminiu, ceea ce conduce la un exces de sarcini negative în structură. Acestea vor fi neutralizate prin legături ionice cu alți cationi intercalați, cum sunt calciul, magneziul, fierul, sodiul, potasiul.

3.2. Mecanisme de formare a depunerilor

Intensitatea depunerii este determinată de nivelul de suprasaturare al speciilor ce formează depunerea. Condițiile de suprasaturare sunt atinse când o soluție este concentrată peste limita de solubilitate a unuia sau mai multor constituenți, ceea ce rezultă în general prin modificarea temperaturii.

3.2.1. Mecanisme propuse

a. Se consideră că depunerile solide se formează în două etape: o acoperire a suprafeței metalice cu primul strat subțire și apoi o creștere a grosimii stratului de depunere.

- Formarea stratului inițial de depunere

Mecanismul fundamental implicat în inițierea stratului subțire de depunere constă într-un proces de nucleere eterogenă la suprafață. Timpul până la apariția primului strat ce poate fi detectat experimental se numește perioadă de inducție, t_{ind} . Perioada de inducție este invers proporțională cu rata nucleării eterogene J :

$$t_{ind} = \frac{C_1}{J} = C_2 \exp \frac{C_3 \sigma^3 f(\theta)}{T^3 (\ln S)^2} \quad (3.5)$$

unde:

T - temperatura la suprafață;

σ - energia la suprafața cristalului de depunere;

S - rata suprasaturării;

θ - unghiul de contact al cristalului cu suprafața;

C_1, C_2, C_3 - constante depinzând de natura depunerilor.

O perioadă mare de inducție apare ca urmare a unei suprasaturări scăzute, o temperatură la suprafață scăzută și totodată indică o suprafață care nu este bine udată datorită unghiului de contact θ foarte mic. Rugozitatea suprafeței afectează și ea nucleerea la suprafață și morfologia cristalelor. Aparent rugozitatea îmbunătățește procesul de udare al suprafeței, contribuind astfel la inițierea primilor nuclei de cristal la suprafață. Un efect important pe care-l prezintă rugozitatea constă în creșterea considerabilă a tenacității depunerii solide. De exemplu tenacitatea crustei este cam de 30 de ori mai mare în cazul depunerilor formate pe o suprafață de oțel rugoasă față de una netedă. Experimental s-a constatat că în cazul polizării suprafeței de oțel crește perioada de inducție și scade tenacitatea depunerii, o suprafață metalică netedă a conductei având un efect benefic în reducerea formării depunerilor în instalații [26].

- Creșterea în grosime a depunerii solide

Odată ce stratul inițial s-a format depunerea este facilitată. Mecanismul formării stratului de depunere la trecerea apei prin țevă este ilustrat în figura 3.3.

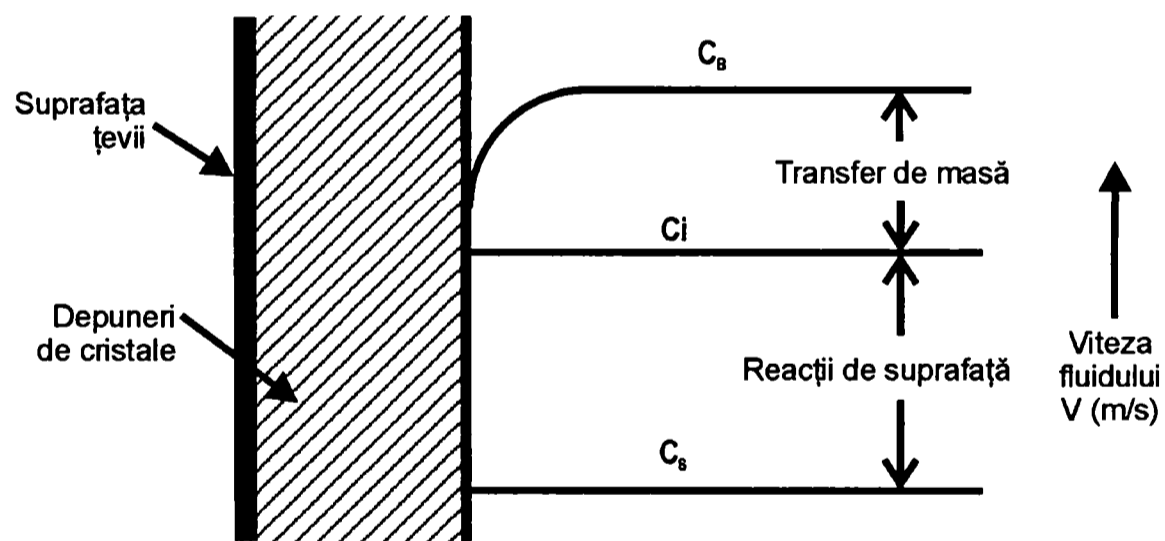


Figura 3.3. Creșterea în grosime a depunerii

Semnificația notațiilor din figură este următoarea:

C_i - concentrația la interfața cristal-soluție;

C_B - concentrația în masa cristalelor;

C_s - concentrația la saturație a speciilor care cristalizează.

Creșterea stratului de depunere implică difuzia constituenților care cristalizează din soluție la interfață, urmată de un proces de cristalizare la suprafață. Forța totală ce generează suprasaturarea este $C_B - C_s$, forța ce conduce transportul de masă al speciilor difuzate este $C_B - C_i$, iar forța care conduce reacțiile la suprafață este reprezentată de $C_i - C_s$.

Creșterea cristalelor poate fi explicată prin 3 modele ale reacțiilor de suprafață: modelul produsului ionic, modelul geometric [31] și legea vitezei. Ultimul presupune că rata reacției la suprafață este funcție de diferența concentrațiilor. În absența îndepărtării depunerilor, rata depunerii (depunere specifică) m [kg/s.m^2] corespunzătoare unei viteze a creșterii cristalelor dx/dt [m/s] se obține egalând rata transportului constituenților la suprafața de cristalizare cu rata procesului de cristalizare.

$$m = \rho_s \frac{dx}{dt} = k_D (C_B - C_i) = k_R (C_i - C_s)^2 \quad (3.6)$$

unde:

x - grosimea stratului;

ρ_s - densitatea depunerii solide;

k_D - coeficientul transferului de masă;

k_R - coeficientul cinetic al reacției la suprafață (constanta de viteză).

În cazul unei curgeri turbulente a fluidului prin țeava coeficientul transferului de masă poate fi calculat din relația:

$$\frac{k_D}{V} = 0,023 \text{Re}^{-0,17} \text{Sc}^{-2/3} \quad (3.7)$$

în care:

Re - numărul lui Reynolds;

Sc - numărul lui Schmidt.

Constanta de viteză a reacției la suprafață se calculează cu ajutorul ecuației lui Arrhenius:

$$k_R = k_0 e^{-E/RT} \quad (3.8)$$

unde:

E - energia de activare a reacției de cristalizare.

Impuritățile prezente în sistem diminuează valoarea constantei de viteză k_R . Pe acest lucru se bazează folosirea inhibitorilor, care reduc procesul de cristalizare.

Rata maximă a depunerii se calculează:

$$m_{\max} = \rho_s \left(\frac{dx}{dt} \right)_{\max} = k_D (C_B - C_S) \quad (3.9)$$

Valoarea k_D este de ordinul 10^{-5} m/s. Rata maximă a depunerii ce se poate forma dacă ΔC este de ordinul ppm și va fi de câțiva microni pe zi:

$$\left(\frac{dx}{dt} \right)_{\max} = 0,1 \Delta C, \quad [\text{microni/zi}] \quad (3.10)$$

b. Al doilea mecanism propus [32], care controlează cinetica depunerii este puțin diferit de cel anterior. S-a definit timpul de inducție τ . Acesta corespunde timpului necesar formării nucleilor, adică până la detectarea primei formațiuni cristaline. Acest timp este invers proporțional cu rata nucleării și ținând seama de teoria clasică a procesului de nucleere se poate folosi următoarea relație de calcul:

$$\log \tau = A + \frac{B \gamma_s^3}{(2,303kT)^3 \log S} \quad (3.11)$$

unde:

A, B - constante;

k - constanta lui Boltzman;

γ_s - energia la suprafața particulelor ce se formează, a nucleilor.

Odată ce se formează nucleii din soluția suprasaturată ei cresc, formând cristale de o anumită dimensiune. În ce măsură se dezvoltă cristalele se poate calcula măsurând viteza de creștere a unei fețe a cristalului față de un punct fix (de referință) al cristalului. În cazul depunerilor policristaline această afirmație nu este suficientă. Experimental rata creșterii pe un substrat al suprafeței totale SA poate fi exprimată ca număr de moli de depunere:

$$R_g = \frac{1}{SA} \frac{dm}{dt} \quad (3.12)$$

unde:

- m reprezintă numărul de moli de depunere solidă pe un substrat aflat în contact cu soluția suprasaturată, de exemplu numărul de moli ce se pot depune pe o conductă, în interiorul schimbătoarelor de căldură, pe "cristale însămânțate";

- A este aria substratului.

Etapele implicate în dezvoltarea cristalelor (figura 3.4) [33] sunt:

- transportul ionilor spre suprafața metalică prin convecție;
- difuzia ionilor la suprafață însoțită de deshidratare;
- adsorbția în trepte pe suprafața cristalului.

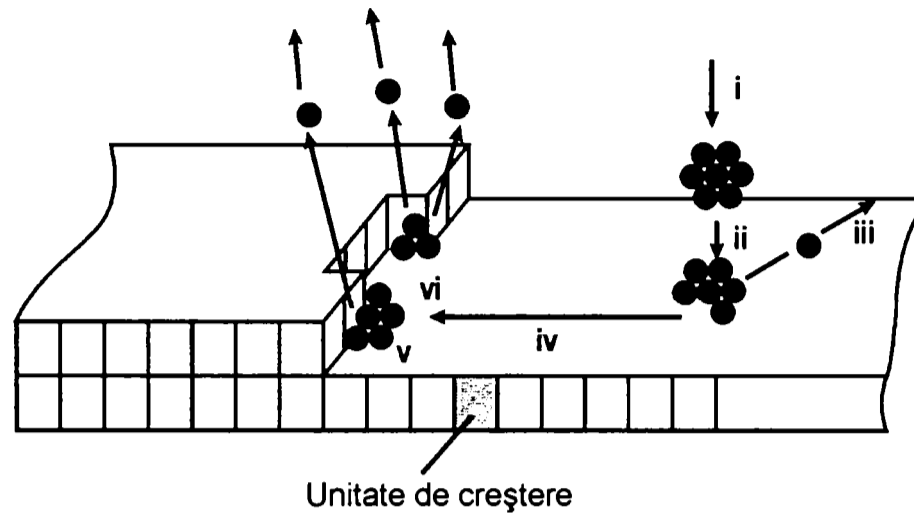


Figura 3.4. Etapele formării cristalelor din soluție.

- i -transportul ionilor din soluție; ii - aderarea la suprafață;
- iii -dizolvare; iv-difuzia la suprafață;
- v -aderarea la treapta de creștere;
- vi - încorporarea în unitatea de creștere.

Viteza de cristalizare poate fi exprimată prin următoarea ecuație cinetică:

$$R_g = k_g f(S) \sigma^n \quad (3.13)$$

în care:

k_g - constanta de viteză a procesului de cristalizare;

$f(S)$ - funcție ce depinde de părțile disponibile din cristal pe care poate avea loc creșterea cristalului;

n - ordinul de reacție al cristalizării.

Dacă etapa determinantă de viteză a procesului de cristalizare este transportul ionilor atunci:

$$R_d = k_d \sigma \quad (3.14)$$

unde:

k_d - constanta de viteză a procesului de transport al ionilor.

Dacă presupunem că procesul de cristalizare este determinat de adsorbția din soluție pe suprafața cristalului și considerăm că adsorbția se face pe un singur strat:

$$R_g = k_{ad} \sigma \quad (3.15)$$

unde:

k_{ad} - constanta procesului de adsorbție.

Creșterea cristalelor implică prezența unor scări [34] pe suprafața rețelei cristaline, scări ce se presupune a-și avea originea în imperfecțiuni ale rețelei cristaline. Pe aceste scări se găsesc centri activi ce inițiază cristalizarea. La suprafața acestor centri activi se dezvoltă depunerile cristaline în straturi mono, ocupându-se întâi toate spațiile unei trepte, apoi trecându-se la treapta următoare, dezvoltarea cristalului având loc atâta timp cât există centri activi.

c. Cercetătorii Burton, Cabrera și Frank [32] au dezvoltat o teorie BCF considerând că mecanismul dezvoltării cristalelor corespunde creșterii în spirală, astfel viteza de creștere a cristalelor este:

$$R_{BCF} = A' \sigma^2 \tanh\left(\frac{B'}{\sigma}\right) \quad (3.16)$$

unde:

A și B sunt constante ce depind de temperatură și de spațiile treptelor.

Pe măsură ce suprasaturarea crește dependența dintre viteza creșterii cristalelor și suprasaturarea soluției trece de la forma parabolică spre o dependență liniară. La o suprasaturare ridicată e posibil ca mecanismul creșterii cristalelor să nu fie doar mononuclear, ci polinuclear, deci adsorbția ionilor să se facă în diferite trepte în același timp. Rezultă relația de calcul a vitezei de creștere a cristalelor:

$$R_p = k_p f(S) \exp\left(-\frac{k_p}{\ln S}\right) \quad (3.17)$$

unde :

k_p - constanta de viteză corespunzătoare mecanismului polinuclear de cristalizare ;

$$f(S) = S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \quad (3.18)$$

Ultimele două relații sunt valabile în cazul formării depunerilor după un mecanism polinuclear în spirală.

Mecanismul formării depunerilor diferă în funcție de natura cristalelor. În cazul carbonatului de calciu s-a presupus un mecanism polinuclear în spirală.

3.2.2. Mecanismul formării depunerii de sulfat de calciu [35 - 37]

Depunerile nealcaline sub formă de sulfat de calciu sunt mai solubile decât carbonatul de calciu și hidroxidul de magneziu. Se formează când apa este suprasaturată cu sulfat de calciu. Marshall și Slusher au determinat solubilitățile celor trei forme de

sulfat de calciu la diferite temperaturi și diferiți factori de concentrație ai apei. Acest lucru este deosebit de util pentru a cunoaște condițiile până la care o sondă poate produce înainte ca depunerea de sulfat de calciu să devină o problemă. Concluzia acestor cercetători este că depunerea de sulfat de calciu poate fi prevenită prin controlul temperaturii și al concentrației. Temperatura maximă până la care nu este pericol de precipitare este 120°C, iar factorul de concentrație 2. Cu creșterea temperaturii solubilitatea sulfatului de calciu în oricare din cele 3 forme descrește, aceasta constituind o cauză a formării depunerilor în schimbătoarele de căldură. Precipitarea sulfatului de calciu pe suprafața schimbătoarelor de căldură reduce capacitatea lor de funcționare și face necesară curățirea lor, ceea ce implică în general scoaterea sondei din funcțiune o anumită perioadă. Sulfatul de calciu e aproape insolubil în acizi și baze. De aceea eliminarea acestor depuneri e utilă în vederea încercării reducerii acestui proces.

În figura 3.5. se observă depunerea de sulfat de calciu pe suprafața schimbătorului de căldură. Fiecare față a unui cristal de sulfat de calciu prezintă un mod de dezvoltare diferit, ținând seama de reguli proprii de creștere.

În stadiul inițial apariția primilor centri de cristalizare și creșterea cristalelor are loc separat, după care ele se dezvoltă împreună formând un strat compact de depunere de sulfat de calciu. Viteza de formare a depunerii e rezultatul creșterii tuturor cristalelor de sulfat de calciu într-un strat al depunerii. De aceea pentru a înțelege mecanismul cristalizării sulfatului de calciu trebuie întâi studiat mecanismul creșterii fiecărui cristal în mod singular.

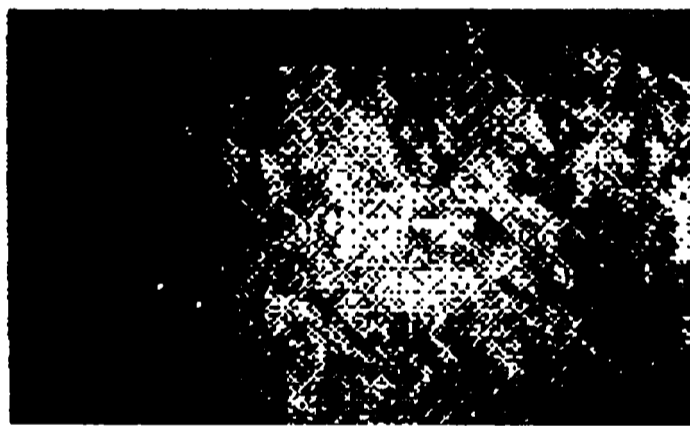


Figura 3.5. Depuneri de sulfat de calciu

Efectul diferiților factori asupra intensității procesului de precipitare a sulfatului de calciu a fost mult studiat, dar mecanismul formării și creșterii cristalelor a fost recent cercetat folosind investigații microscopice performante.

Prin metoda microscopiei optice s-a studiat apariția unui centru de cristalizare și dezvoltare a cristalului de gips pe suprafața metalică. Forma obișnuită a cristalului de ghips este redată în figura 3.6.

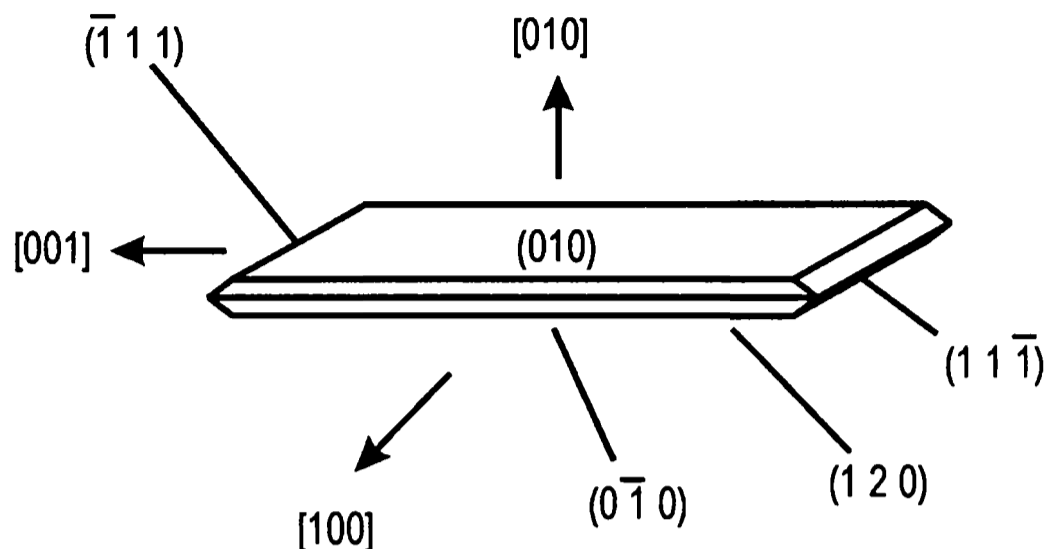


Figura 3.6. Structura morfologică a cristalului de ghips.

Viteza de creștere a cristalului pe fețele 120 și 111 a fost măsurată folosind microscopia optică. Cristalele prezintă elongația maximă pe direcția 001 , fața 111 . Nu se observă o coliziune a cristalelor ce se dezvoltă. Prin scăderea suprasaturării și a temperaturii se formează preferențial cristale singulare și dublete. Are loc tranziția de la forma aciculară la cea plană. Relația dintre dimensiunile fețelor 111 și 120 se schimbă, ceea ce constituie o indicație a unei diferite dependențe a vitezei de creștere în funcție de suprasaturare.

3.2.3. Mecanismul formării centrilor de cristalizare ai sulfatului de calciu [38].

Există două mecanisme posibile: o inițiere directă pe un substrat sau o inițiere a centrilor de cristalizare prin adsorbția centrilor activi la suprafața metalului.

a. Cinetica creșterii cristalelor de sulfat de calciu pe substrat

Datele experimentale au arătat că cea de-a doua posibilitate nu predomină, ca urmare se consideră că formarea cristalelor de sulfat de calciu are loc direct. Viteza de formare a cristalelor J e descrisă de ecuația:

$$J = B_1 \frac{C^2}{R^2 T^2 \ln^2(C/C_0)} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi N_A \Omega^2 \sigma_{ef}^3}{3R^3 T^3 \ln^2(C/C_0)}\right) \quad (3.19)$$

în care:

B_1 - factor preexponențial; C , C_0 - concentrația și solubilitatea sării în soluție, în mol/l;

E_1 - energia de activare a procesului, J/mol; σ_{ef} - energia suprafeței specifice, J/m²;

Ω - volumul molar al CaSO_4 , $7,421 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Pentru oțel inox s-au găsit: $B_1=4,771 \cdot 10^{28}$; $E_1=100,9 \pm 15,6 \text{ KJ/mol}$; $\sigma_{ef}=4,98 \pm 2,05 \text{ J/m}^2$. Relația (3.19) definește un mecanism tridimensional de apariție a centrilor de cristalizare. Studiile microscopice au arătat că simultan cu formarea unui nucleu de cristalizare pe suprafața metalului câteva cristale cresc. Acest fenomen numit și "despicarea cristalelor" în cazul de față s-a considerat că începe imediat după formarea unui nucleu de cristalizare pe suprafața metalului. Nucleul de cristalizare devine imediat un centru de cristalizare, pe care câteva cristale cresc simultan. Un număr mediu de cristale m ce se dezvoltă pe un centru de cristalizare se poate descrie cu ajutorul ecuației:

$$m = B_2 \frac{C^2}{R^4 T^4 \ln^4(C/C_0)} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a\pi N_A \Omega \sigma^2}{R^2 T^2 \ln(C/C_0)}\right) \quad (3.20)$$

unde:

B_2 - factor preexponențial; $8,111 \cdot 10^{39}$ pentru oțel inox;

a - parametru specific pentru cristalul de gips, $a = 4,75 \cdot 10^{-10} \text{ m}$.

Din ecuație se observă că valoarea lui m depinde de suprasaturarea și temperatura soluției.

b) Cinetica creșterii cristalelor de sulfat de calciu pe o suprafață metalică

În urma unor măsurători experimentale pentru cristale de gips, considerând direcția 100 și fața 120 a cristalului s-a determinat relația de calcul a vitezei de creștere a acestei fețe a cristalului:

$$V_{120} = B_3 (C - C_0)^2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (3.21)$$

în care:

V_{120} - viteza creșterii feței 120 a cristalului;

B_3 - factor preexponențial;

E_2 - energia de activare a procesului de creștere, J/mol.

S-a procedat în la fel considerând direcția 001 și fața 111 a cristalului, obținându-se:

$$V_{111} = B_4 \frac{C^2}{R^2 T^2 \ln^2(C/C_0)} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a\pi N_A \Omega \sigma^2}{R^2 T^2 \ln(C/C_0)}\right) \quad (3.22)$$

în care:

V_{111} - viteza creșterii feței 111;

B_4 - factor preexponențial;

E_3 - energie de activare a procesului de creștere, în J/mol.

Expresia (3.22) corespunde mecanismului mononuclear de creștere prin formarea a doi nuclei pe fața cristalului. $B_4 = 3218 \cdot 10^{12}$; $E_3 = 70,6 \pm 13$ [kJ/mol]; $\sigma = 17,3 \pm 1,9$ [J/m²]. Energia de activare a procesului de creștere a feței **111** a cristalului coincide practic cu cea a creșterii feței **120** și e mai scăzută decât energia de activare a procesului de nucleere (100 kJ/mol).

3.2.4. Factori ce influențează formarea depunerilor

Dintre factorii care influențează formarea depunerilor cei mai importanți sunt: concentrația și compoziția constituenților depunerii, viteza de curgere a fluidului, temperatura și modul în care se realizează transferul de căldură [39,40].

a. Concentrația și compoziția constituenților depunerii [41]

Cu cât concentrația în fluid a compușilor ce pot cristaliza e mai mare cu atât suprasaturarea e mai mare, ca urmare fiind posibilă o intensificare a procesului de cristalizare. Stratul de depuneri e mai slab aderent atunci când mai mult de o sare precipită pe suprafața conductei.

b. Viteza fluidului

Constituie un factor important ce poate mări sau micșora fenomenul de depunere [42]. Din ecuațiile (3.7) și (3.9) rezultă că o creștere a vitezei duce la intensificarea transferului de masă, ceea ce face ca rata depunerii să crească. Totuși creșterea vitezei

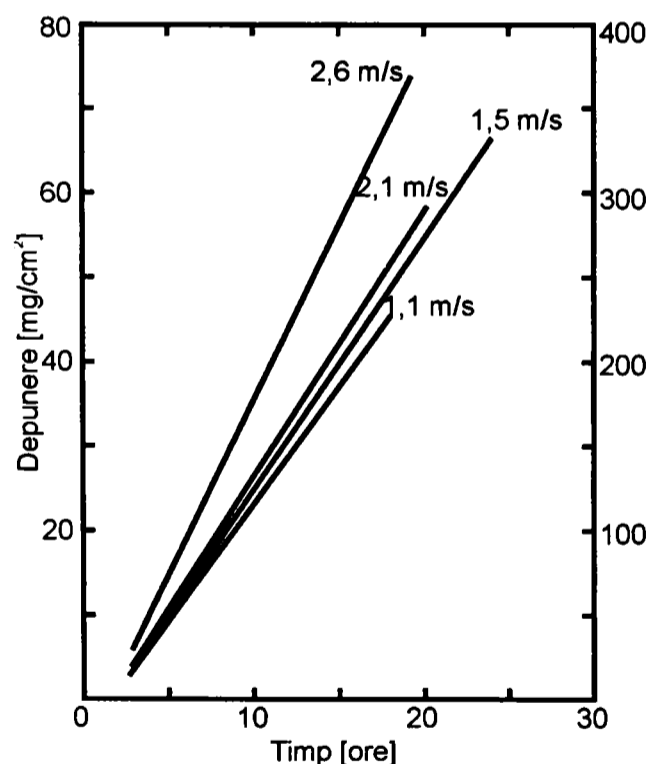


Figura 3.7. Dependența de timp a depunerii de calcit la diferite viteze de curgere ale apei geotermale.

fluidului intensifică tensiunea la suprafața depunerii, măbind forțele de adeziune, ceea ce conduce la încorporarea de noi materiale în structura depunerii (figura 3.7). Dacă depunerea e constituită numai din calcit CaCO_3 sau din gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ atunci depunerea crește liniar în timp. Acest lucru presupune însă ca depunerea să se formeze la o viteză constantă a fluidului, la o compoziție constantă a acestuia, o suprafață cu proprietăți identice și o temperatură a fluidului constantă.

O creștere a vitezei de curgere a fluidului conduce la o creștere a ratei depunerii datorită mării coeficientului de transfer de masă. Acest fenomen este ilustrat în figura 3.7 pentru depunerea de calcit dintr-o soluție suprasaturată de compoziție constantă.

Datele din figura 3.7 corespund și modelului „produsului ionic” pentru transferul de masă ce controlează dezvoltarea cristalelor [43].

În practica industrială în general depunerile solide nu sunt formate dintr-un singur fel de cristale, putem spune că sunt impure (figura 3.8). Grosimea depunerilor pure crește liniar în timp (curba 1). În prezența impurităților [44], curba depunerii crește asimptotic (curba 2). Dacă se adaugă inhibitor rezultă o creștere a perioadei de inducție, ceea ce face ca creșterea grosimii depunerilor să tindă asimptotic spre o valoare mult mai mică (curba 3) [45].

c. Temperatura și modul de transfer de căldură [46]

O creștere a temperaturii conduce la creșterea ratei depunerii datorită creșterii constantelor de viteză k_D (ca urmare a scăderii vâscozității) și k_R (ceea ce rezultă din

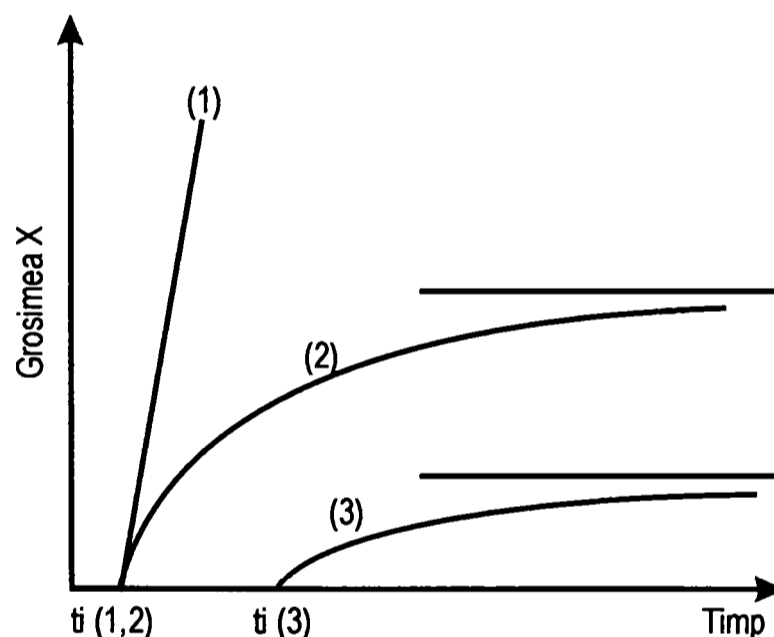


Figura 3.8. Dependența grosimii depunerilor de timp.

Pentru ape de temperaturi ridicate mecanismul formării depunerilor este oglindit în figura 3.9. Dacă o bulă de gaz se formează la suprafața de schimb termic, atunci zona uscată în contact cu această bulă va duce la creșterea temperaturii.

...aș.a 3. ... a s ... s ...
 că viteza reacțiilor la suprafață crește exponențial). Referitor la modul transferului de căldură se deosebesc două situații: apă la fierbere sau la temperatură sub 100°C. În primul caz rata depunerii este de câteva ori mai mare decât în condiții fără fierbere [47].

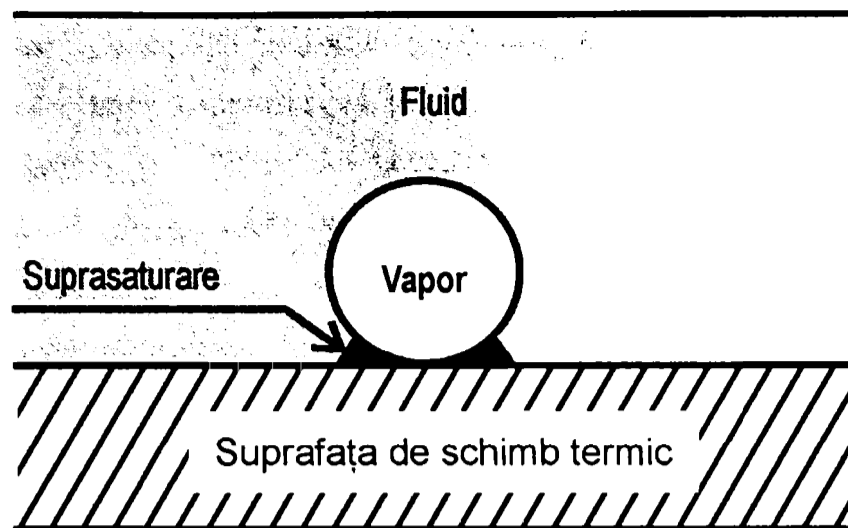


Figura 3.9. Mecanismul formării depunerilor în cazul transferului de căldură la ape de temperaturi mari.

Astfel o concentrație mai mare a substanței ce se poate depune se creează în lichid în jurul vaporilor. Precipitarea are loc rapid. Bula este îndepărtată, rămânând un inel de depunere. Aceste inele de depunere se suprapun în timp, ajungând să acopere întreaga suprafață de schimb termic cu o depunere serioasă.

3.2.5. Studiul factorilor ce influențează depunerile alcaline [48,49]

a. Influența pH-ului asupra solubilității carbonatului de calciu

Echilibrul ionilor carbonat și bicarbonat este controlat de pH-ul apelor geotermale. Concentrația ionilor carbonat crește cu creșterea pH-ului, ceea ce înseamnă că o creștere a pH-ului poate cauza depuneri de carbonat de calciu. În figura 3.10 este redată în funcție de pH, distribuția speciilor (carbonat, bicarbonat și dioxid de carbon liber).

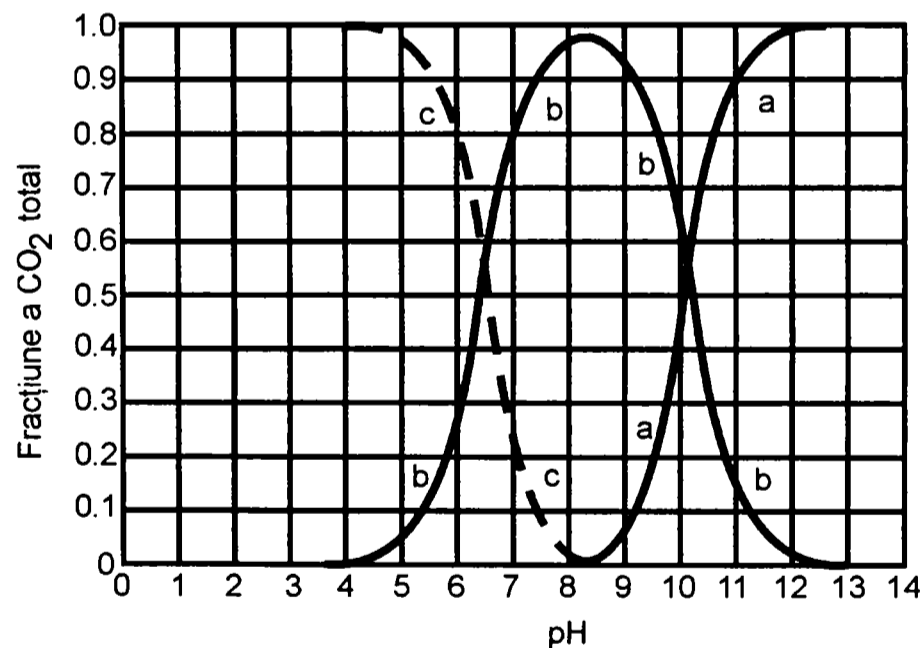


Figura 3.10. Distribuția în funcție de pH a speciilor (carbonat, bicarbonat și dioxid de carbon liber) .

a- CO_3^{2-} sau CO_2 legat; b- HCO_3^- ; c- H_2CO_3 sau CO_2 liber.

Rezultă că odată cu modificarea pH-ului se modifică fracțiunile dioxidului de carbon total. Deoarece pH-ul fluidelor geotermale este cuprins între 6 și 8 se poate observa din figură că dioxidul de carbon este prezent sub formă de bicarbonat.

Începând cu $\text{pH} = 4$ crește conținutul în bicarbonat în apă, atingând maximum la $\text{pH} = 8-9$, după care scade din nou. Odată cu scăderea conținutului în ioni bicarbonat începe să crească conținutul în ioni carbonat, la pH bazic fiind favorizate depunerile de carbonat de calciu. Pe măsură ce dioxidul de carbon liber iese din sistem este favorizată depunerea carbonatului [28].

b. Efectul suprasaturării asupra formării depunerii de carbonat de calciu [28,50]

Rata suprasaturării este definită prin:

$$S = \left[\frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_{sp}} \right]^{1/2} \quad (3.23)$$

unde:

(Ca^{2+}) , (CO_3^{2-}) – activități;

K_{sp} - produsul de solubilitate al calcitului.

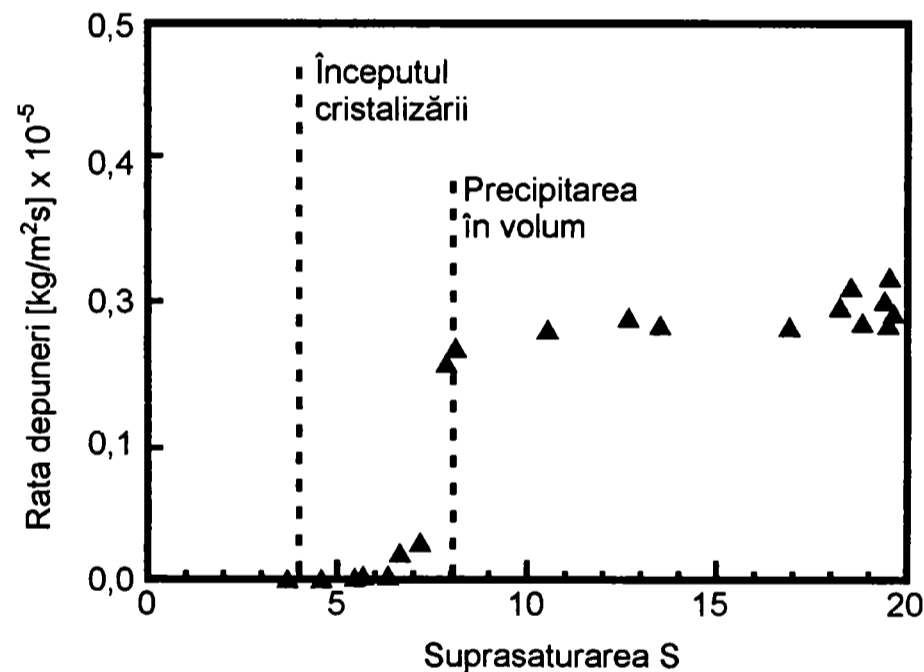


Figura 3.11. Viteza de depunere în funcție de rata suprașaturării.

Pentru a se forma depunere de CaCO_3 pe pereții conductei trebuie ca $S > 7$ (figura 3.11). La valori ale suprașaturății $S < 7$ ($S = 7$ reprezintă valoarea critică a suprașaturății) viteza de depunere e relativ mică și tinde să crească lent cu creșterea suprașaturății. La $S = 7$ se observă o creștere bruscă a vitezei de depunere, iar la $S > 7$ viteza de depunere se menține la o valoare ridicată, dar relativ constantă. Rezultă că

fenomenul de depunere e inițiat printr-o nucleere heterogenă pe substrat urmată de o creștere a cristalelor izolate, acestea aglomerându-se.

c. Efectul vitezei de curgere a fluidului în formarea depunerii de carbonat de calciu

La o suprasaturare mult mai mare decât valoarea critică $S=15$, la un pH constant, la o temperatură constantă a fluidului se înregistrează o creștere a ratei formării depunerii în timp odată cu mărirea vitezei de curgere a fluidului [50]. Cu cât viteza de curgere a fluidului este mai mare cu atât depunerea este mai compactă, iar suprafața depunerii devine mai netedă.

d. Efectul temperaturii asupra depunerii de carbonat de calciu [51]

Temperatura influențează forma de cristalizare a carbonatului de calciu: calcit sau aragonit. La temperaturi sub 30°C se formează numai calcit, în principal cristale prismatice [52]. Peste 35°C aragonitul e forma stabilă, formând cristale dendritice [28]. Totuși în timp, chiar și la temperaturi mari apar și cristale mici de calcit, care tind să formeze un strat ce aderă bine la suprafața metalică, pe care se dezvoltă cristale dendritice de aragonit. Acestea din urmă au o aderență și tenacitate slabă, o densitate mică, iar la viteze mari ale fluidului pot fi îndepărtate (în special dacă sunt bine dezvoltate) [44].

3.2.6. Studiul factorilor ce influențează depunerile nealcaline

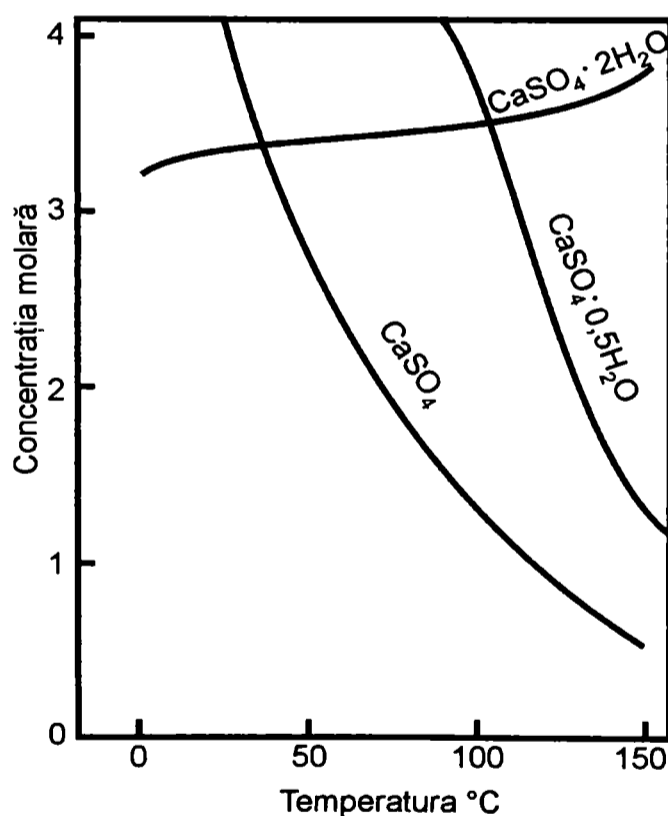


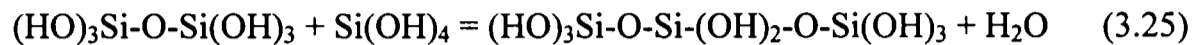
Figura 3.12. Diagrama de solubilitate a sulfatului de calciu în funcție de temperatură.

Cea mai des întâlnită depunere nealcalină este sulfatul de calciu, care poate cristaliza în trei forme diferite: CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ și $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [53]. Dependența solubilității sulfatului de calciu de temperatură este redată în figura 3.12 [53]. Din punct de vedere termodinamic anhidritul este cel mai puțin solubil [54], ca urmare cristalele de CaSO_4 sunt cele mai stabile. Diagrama de solubilitate ne permite să stabilim în funcție de condiții care din formele cristaline ale sulfatului de calciu se vor depune.

3.2.7. Studiul factorilor ce influențează depunerile cu conținut de siliciu

Silicea există în soluții apoase ca acid mono sau polisilicic. Acidul ortosilicic H_4SiO_4 este un monomer.

Acesta poate polimeriza, formând inițial un dimer și în final un polimer având o masă moleculară mare.



Experimental nu s-a găsit o anumită limită superioară a masei polimerului. În soluție se va forma silicea coloidală. Structurile gelatinoase pot apărea sub formă de fioculi de silice, sub formă de gel într-o soluție concentrată sau ca gel solid de silice care conține 20-30% apă. Deoarece viteza polimerizării este mică la temperatură obișnuită starea de echilibru în sistem nu se va menține un timp îndelungat [55]. Experimental s-a dovedit că starea de echilibru poate persista cel mult câteva luni. Echilibrele ce se pot stabili în sistemul silice-silicați-apă sunt redată în tabelul 3.3.

Tabelul 3.3. Echilibre în sistemul silice-silicați-apă, la 25°C.

Nr.	Tipul	Reacția	Constanta de echilibru
1.	Solubilizare	$\text{SiO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	$K_m = \text{H}_4\text{SiO}_4$
2.	Disociere	$\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}^+$	$K_1 = (\text{H}^+)(\text{H}_3\text{SiO}_4^-) / (\text{H}_4\text{SiO}_4)$
3.	Disociere	$\text{H}_3\text{SiO}_4^- = \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$K_2 = (\text{H}^+)(\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}) / (\text{H}_3\text{SiO}_4^-)$
4.	Disociere	$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}^+ = \text{H}_5\text{SiO}_4^+$	$K_3 = (\text{H}_5\text{SiO}_4^+) / (\text{H}^+)(\text{H}_4\text{SiO}_4)$
5.	Polimerizare	$2\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$	
6.	Polimerizare	$n\text{H}_4\text{SiO}_4 = \text{H}_{2n+2}\text{Si}_n\text{O}_{3n+1} + (n-1)\text{H}_2\text{O}$	
7.	Hidroliză	$\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HSiO}_4^- + \text{HO}^-$	
8.	Hidroliză	$\text{HSiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_4 + \text{HO}^-$	

Solubilitatea totală a silicei aflată sub formă monomerică este egală cu concentrația acidului silicic sub formă moleculară plus concentrația ionilor de silicat. Între silicea dizolvată și pH există o relație bine definită (figura 3.13).

În soluții suprasaturate acidul silicic polimerizează cu formarea în primă fază a dimerului și progresiv se formează polimeri cu masă moleculară tot mai mare. Specia care precipită din soluție la presiunea ambiantă este totdeauna silicea amorfă. Reacțiile petrecute în sistemul silice-apă sunt complexe [56]. Monomerii de silice în apă reacționează lent la temperatura camerei pentru a forma polimeri și silice coloidală, dar reacționează rapid la temperaturi mai mari.

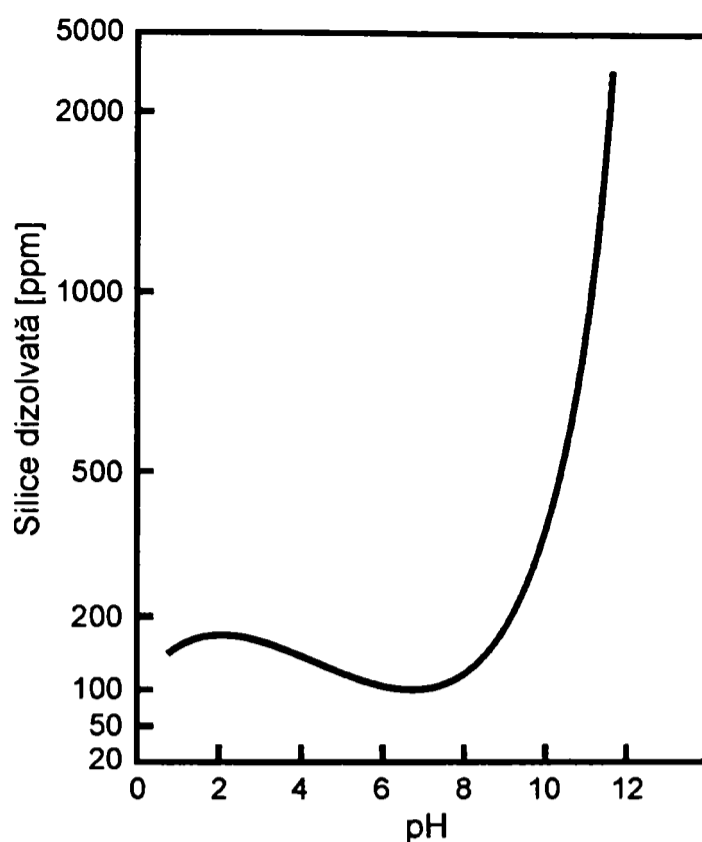


Figura 3.13. Dependenta solubilității silicei monomerică de pH, la 25°C.

Stabilitate maximă înseamnă o tendință minimă de precipitare dintr-o soluție suprasaturată de acid silicic. Grad maxim de gelificare apare la pH cuprins între 6 și 9 și depinde de concentrația silicei [60].

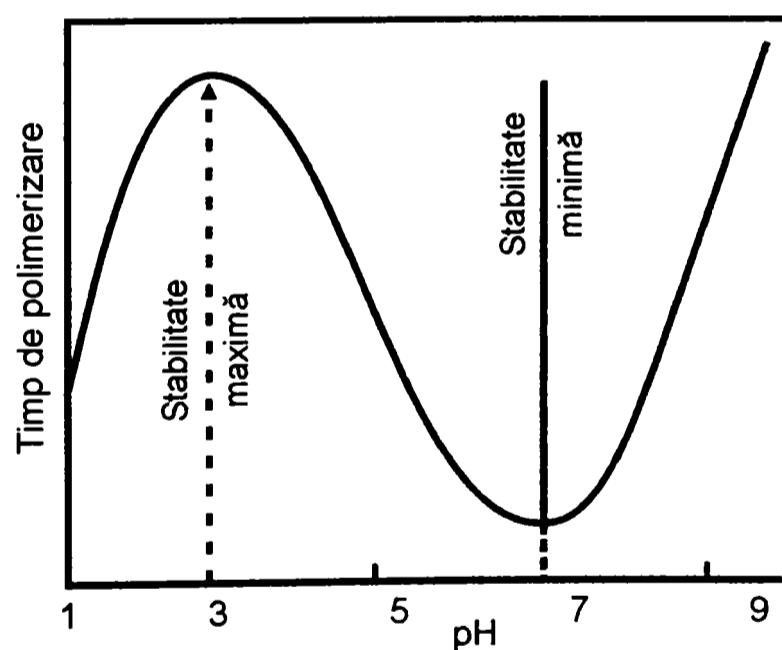
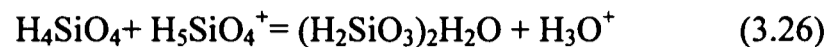
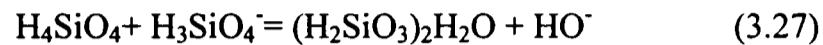


Figura 3.14. Dependenta gradului de polimerizare a silicei de pH.

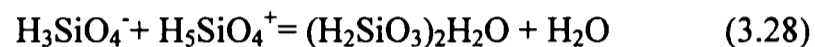
În soluție acidă un ion de hidrogen va ataca un ion hidroxil din acidul silicic formând o soluție cationică conform reacției de echilibru 4 din tabelul 4.2. În această soluție acidă are loc polimerizarea dintre acidul silicic și cationul acidului silicic, rezultând în prima fază un dimer:



În soluții neutre sau ușor alcaline acidul silicic va exista în principal sub formă de monomer de acid silicic și într-o mică concentrație ca anion H_3SiO_4^- . Va avea loc polimerizarea între aceste două specii:



Silicea sub formă de cation și de anion ce ar putea exista în soluții slab alcaline poate da o reacție de polimerizare de tipul:



În soluții puternic acide concentrația acidului silicic scade, iar concentrația cationului de silice crește. În soluțiile cele mai acide are loc descreșterea concentrației acidului silicic capabil să polimerizeze. În soluții puternic alcaline, la $\text{pH} > 10$, concentrația anionului H_3SiO_4^- va crește semnificativ, astfel rămânând în soluție mai puțin acid silicic care să polimerizeze [61]. Coeficientul de temperatură a ratei de gelificare a acidului silicic și energia de activare a reacțiilor de polimerizare a acidului silicic (tabelul 3.4.) sunt dependente de pH.

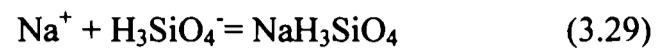
Tabelul 3.4. Dependența energiei de activare a reacțiilor de polimerizare ale acidului silicic de pH.

pH	Energia de activare, kJ/mol
0,7	$39,77 \cdot 10^{-9}$
4,6	$67,40 \cdot 10^{-9}$
5,5	$64,90 \cdot 10^{-9}$
5,6	$63,64 \cdot 10^{-9}$
8,2	$39,35 \cdot 10^{-9}$
8,5	$40,19 \cdot 10^{-9}$
10,5	$61,12 \cdot 10^{-9}$

Viteza de reacție variază cu temperatura, în intervalul de temperatură 25-90°C, observându-se depuneri în urma procesului de polimerizare și precipitare în diferite intervale de timp [62].

Rata de precipitare depinde de natura cationilor existenți în apă [63]. Pentru apele geotermale cu $\text{pH} < 9$ și conținut de $\text{NaCl} < 1\%$ solubilitatea silicei este independentă

de concentrația în Na^+ . În soluții cu pH mai mare sodiul va determina creșterea solubilității silicei datorită formării NaH_3SiO_4 conform reacției de echilibru:



Prezența aluminiului și a fierului determină scăderea solubilității silicei. În general silicații insolubili formați într-un sistem de sare-silicați-apă vor avea o natură complexă, constând în distribuția în funcție de pH a hidraților de silice, a silicaților metalici și a hidroxizilor [64].

Temperatura, pH-ul și compoziția chimică sunt factori de control ai formării depunerilor de silicați.

3.3. Prevenirea și combaterea depunerilor

3.3.1. Metode de prevenire și combatere a depunerilor

Problema înregistrată la utilizarea apelor geotermale constă în depunerile ce se pot forma în interiorul sondei și în instalații, ceea ce conduce la o scădere a eficienței de producție. Fără un control al depunerilor aceasta ar conduce la necesitatea închiderii sondei în vederea curățirii conductelor și instalațiilor. Eliminarea sau reducerea constituenților de depunere ar fi metoda cea mai eficace de rezolvare a problemei depunerilor. Pentru a controla depunerile se propun următoarele metode:

a. Prevenirea depunerilor alcaline prin tratament acid [65]

Adăosul de acid în apă face ca dioxidul de carbon prezent în apă sub formă de bicarbonat să treacă în dioxid de carbon, care se degajă, conform reacției:



Această metodă prezintă însă multe dezavantaje. Este necesară o cantitate mare de acid (conform stoechiometriei), ceea ce ar putea conduce la probleme de coroziune. Totodată ar rezulta un volum foarte mare de dioxid de carbon, ceea ce ar necesita o aparatură adecvată pentru îndepărtarea acestui produs. Datorită precauțiilor necesare la mânăuirea acidului și faptului că există riscul coroziunii conductelor acest tratament acid nu este preferat.

b. Nanofiltrarea

Membranele nanofiltrante rețin ionii divalenți din apă, reducându-se astfel concentrația ionilor implicați în precipitarea CaCO_3 și CaSO_4 . Metoda implică costuri ridicate și necesită o răcire în prealabil a apei geotermale, așa încât nu se utilizează la scară largă.

c. "Însămânțarea" unor particule în soluție

Principiul pe care se bazează această metodă constă în menținerea în soluție a particulelor ce ar putea precipita prin „însămânțarea” unor particule. Este însă greu de controlat cât de multe particule trebuie introduse încât soluția să fie suprasaturată, dar să nu aibă loc aglomerarea particulelor pentru a evita depunerile. În jurul acestor particule trebuie să înceapă CaCO_3 să cristalizeze și să se mențină, fără să se depună pe pereții conductelor [66].

d. Curățarea depunerilor cu mingi [67]

Este o metodă brevetată în Germania. Se aplică apelor cu temperaturi până la 120°C . În conducte se introduc mingi cu durități 3-5 în funcție de natura depunerilor. Este foarte importantă viteza mingilor pentru a nu se aglomera în conducte, blocându-le și totodată mărimea lor, diametrul fiind ales puțin mai mare decât diametrul conductei. Se aplică în cazul depunerilor mai puțin aderente încât acestea să se desprindă ca urmare a loviturilor mingilor. Frecvența cu care acestea lovesc pereții conductelor este de asemenea importantă. Datorită acestor factori ce trebuie permanent controlați, metoda nu este suficient de eficientă pentru a înlocui tratarea apelor cu acizi sau inhibitori.

e. Curățarea mecanică

Aceasta presupune oprirea producției pe perioada necesară curățării instalațiilor, ceea ce conduce la cheltuieli financiare foarte ridicate.

f. Suprimarea depunerilor prin folosirea inhibitorilor [68,69]

Avantajul folosirii inhibitorilor constă în faptul că previne formarea depunerilor la dozaje foarte mici de inhibitor, sub 10 mg/l , ceea ce înseamnă costuri scăzute. Are loc adsorbția inhibitorului pe suprafața de cristalizare, ceea ce inhibă procesul de nucleere, reducându-se rata precipitării. Totodată poate avea loc distorsionarea structurilor cristaline, a căror tenacitate scade, eventualele depuneri formate au o aderență slabă la suprafața de schimb termic.

Unii inhibitorii pot controla inițierea procesului de cristalizare, ceea ce înseamnă că mențin ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} în soluție, deci în formă solubilă, nepermițând aglomerarea în vederea precipitării. Alți inhibitori reduc procesul de creștere a cristalelor sau modifică unele proprietăți legate de structura cristalelor. Mecanismul după care acționează inhibitorii diferă de la un inhibitor la altul. Există unii aditivi care au efect asupra comportării cristalului, acționând atât în sensul stopării creșterii acestuia, cât și al distorsionării. Cristalele a căror structură e modificată au o capacitate mai redusă de a se lega unele de altele și de suprafața metalului.

Aditivi de tipul polimerilor acidului policarboxilic prezintă un avantaj în plus de dispersare a carbonatului de calciu, $Mg(OH)_2$ și nămolurilor. O concentrație crescută a rezidului fix poate cauza blocajul pompelor. Reziduul fix în cantitate mare sub formă de suspensii solide se poate combina cu $CaCO_3$ sau $Mg(OH)_2$, formând depuneri mixte. În această situație trebuie folosiți inhibitori care să adere la acest reziduu printr-un proces de adsorbție.

Inhibitorii chimici utilizați în mod curent (polifosfați, fosfonați, polimeri ai acidului maleic) prezintă una sau mai multe din proprietățile menționate mai sus. Acești aditivi se utilizează singuri sau în asociație cu curățirea mecanică (metoda cu mingi). Polifosfații sunt mai puțin folosiți deoarece pot cauza depuneri adiționale sub formă de fosfat de calciu sau depuneri mixte, care aderă foarte bine la suprafața metalică, greu de îndepărtat.

3.3.2. Studii privind mecanismul de acțiune al inhibitorilor

Procesul de precipitare/cristalizare a carbonatului de calciu e foarte complex. Inițial în apă se găsesc dizolvate particule amorfe ale sării anorganice cu dimensiuni sub 100 nm. Aceste nanoparticule fie se depun pe suprafața metalică, fie se agregă între ele sau se dizolvă din nou. În oricare din aceste situații are loc o recristalizare finală într-o formă cristalină care corespunde celei mai stabile stări din punct de vedere termodinamic - calcit [70, 71].

Folosirea inhibitorilor (copolimer acrilic-maleic și un polimer maleic) determină reducerea și prevenirea depunerii conform următoarelor mecanisme: previn recristalizarea datorită înfășurării nanoparticulelor în interiorul inhibitorului, respectiv blochează creșterea suprafețelor cristalului de calcit.

Copolimerul acrilic-maleic se adsorbe semnificativ mai puternic la fețele calcitului comparativ cu polimerul oligo-maleic. Aceasta se datorează unei energii de interacțiune mai mari inhibitor-substrat și a unui număr mai mare de contacte între grupele carboxil ale inhibitorului și Ca^{2+} față de polimerul oligomaleic.

Inhibitorii pot dispersa $CaCO_3$ în apă. Capacitatea de dispersie a $CaCO_3$ de către inhibitori e mai mare la copolimerul acrilic-maleic.

Eficiența acțiunii acestor inhibitori conform mecanismelor menționate depinde de structura chimică a policarboxilatului utilizat, având unități monomerice de tipul: acid acrilic, acid maleic, acid aspartic.

Modelul molecular simulat pe calculator poate fi utilizat pentru a desena inhibitorul potrivit ca structură [72], care să interacționeze cu cristalul, mai exact cu fața

sau fețele cristalului care se dezvoltă și astfel să stopeze creșterea cristalelor. Metoda presupune găsirea formei geometrice [73] a unor molecule care ar opri dezvoltarea cristalelor ce se depun în conducte. Modelul posibilului inhibitor utilizat este simulat pe calculator, după care urmează să se găsească substanța reală care prezintă această configurație sau una foarte apropiată. Astfel s-au stabilit inhibitori pentru depunerile de: CaCO_3 , CaSO_4 , $\text{CaPO}_3(\text{OH})$ și $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [74].

Cei mai eficienți inhibitori sunt cei pe bază de acizi policarboxilici și fosfonați. Mecanismul de acțiune al acestora constă în menținerea Ca^{2+} în formă solubilă și întârzierea cristalizării CaCO_3 la suprafața metalului. Toți inhibitorii pot controla procesul de depunere de CaCO_3 , dar mecanismul după care acționează este diferit.

Inhibitorii policarboxilici acționează foarte bine și asupra $\text{Mg}(\text{OH})_2$ și asupra depunerilor mixte de carbonat de calciu și hidroxid de magneziu [75]. Cel mai eficient inhibitor pentru sulfatul de calciu îl constituie homopolimerul acidului polimaleic [76].

PARTEA II

CERCETĂRI EXPERIMENTALE

CAPITOLUL IV

STABILIREA COMPOZIȚIEI CHIMICE A FLUIDELOR GEOTERMALE

4.1 Mod de lucru

4.1.1. Prelevarea și stabilizarea probelor

Analiza chimică a apelor geotermale, în perioada 2000-2005 s-a efectuat la sondele: 4699 Cighid, 507 Livada, 4175 Tășnad și 4777 Mădăras prin prelevare de probe de apă. Prelevări de ape, respectiv analiza acestora s-a făcut de 2 ori pe an. Probele de apă necesare analizei cationilor au fost acidulate cu acid azotic concentrat (4 ml HNO₃/l de apă) la fața locului. Analizele s-au efectuat într-un interval de 2-3 săptămâni după colectare.

4.2. Metode de analiză folosite

4.2.1. Analiza sodiului și potasiului [77]

a. Analiza flamfotometrică a sodiului și potasiului

Determinările cantitative se efectuează după curba de etalonare prin metoda soluției etalon, care constă în introducerea consecutivă a soluției etalon și a soluției de analizat în flacăra arzătorului. Apa geotermală de analizat se aduce la o concentrație care să se încadreze în limitele corespunzătoare curbei etalon. Soluția se introduce în dispozitivul de pulverizare al flamfotometrului cu flacăra. Se citește indicația obținută pe scala aparatului și din curba etalon se stabilește concentrația ionului de sodiu. Probele de ape cu conținut scăzut de sodiu se colectează în sticle de plastic.

Analiza sodiului se face la lungimea de undă de 589 nm, la o sensibilitate de 100 mg Na/l.

Determinarea flamfotometrică a potasiului parcurge aceleași etape ca și analiza sodiului. Se prepară soluții etalon de potasiu. Probele se agită puternic, se

pulverizează în flacăra unui arzător, se interpune un filtru roșu cu $\lambda = 767$ nm și se examinează transmitanța sau absorbanta. Citirile se efectuează față de o probă martor care nu conține potasiu. Se trasează graficul de etalonare .

Existența ionilor Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^- , pot să deranjeze citirea, slăbind intensitatea luminoasă a liniei potasiului; dacă raportul $\text{Na}:\text{K} > 5:1$, raportul $\text{Ca}:\text{K} > 10:1$ și dacă $\text{Mg}:\text{K} > 100:1$, atunci acești cationi influențează citirea la flamfotometru pentru potasiu.

b. Determinarea colorimetrică a potasiului [78]

Metoda colorimetrică de dozare a potasiului constă în precipitarea ionilor de K^+ sub forma unui complex nitrocobaltic. Precipitatul brun de cobaltnitrit de sodiu și potasiu este adus în soluție și dozat utilizând un fotocolorimetru la $\lambda = 590$ nm.

4.2.2. Analiza calciului și magneziului [79]

Calciul și magneziul s-au determinat complexometric. Soluția cu conținut de calciu se titrează cu o soluție de complexon III 0,1M în mediu alcalin (pH=12-13) în prezența indicatorului murexid până are loc virajul de la roșu la violet net. Determinarea calciului se poate efectua și în prezența magneziului. Soluția cu un conținut de cel mult 250 mgMg/l se tratează cu soluție tampon (NH_4Cl și NH_3) până la atingerea pH-ului 10. Proba de apă supusă analizei se titrează cu complexon III 0,1 M în prezență de indicator eriocrom negruT până are loc virajul de la roșu la albastru clar.

a. Determinarea magneziului prin titrare cu complexon III

Soluției cu un conținut de cel mult 250 mg Mg/l, i se adaugă soluție tampon (NH_4Cl și NH_3) până la atingerea pH-ului 10. Soluția tampon se prepară astfel : 54g NH_4Cl , 350 ml NH_4OH 25% și apă distilată până la 1l.

Proba de apă supusă analizei se titrează cu complexon III 0,1 M în prezență de indicator eriocrom negru T până la viraj de la roșu la albasrtu clar.

b. Determinarea complexometrică a calciului

Calciul se titrează în mediu alcalin(pH=12-13) cu complexon III în prezența indicatorului murexid.

În proba de analizat se adaugă hidroxid de sodiu până se atinge pH-ul dorit. Se introduce un vârf de spatulă de murexid (amestec solid de murexid cu NaCl în raport de 1:100) și se titrează cu complexon III 0,1 M până la viraj de la roșu la violet net.

Determinarea se poate efectua și în prezența magneziului. O cantitate prea mare de magneziu se titrează parțial împreună cu calciul. Fierul și manganul, eventual prezenți, se pot masca cu etanolamină.

4.2.3. Analiza fierului [77]

Determinarea fierului din apele geotermale s-a realizat spectrofotometric. Proba de apă cu conținut de fier se stabilizează cu acid clorhidric. Fierul trivalent din soluție este redus la Fe^{2+} prin fierbere cu acid și hidroxilamină și tratare cu 1,10-fenantrolină la $\text{pH}=3,2-3,3$. Trei molecule de fenantrolină formează cu ionul feros un complex de culoare roșu-portocalie. Fierberea cu acid înlătură interferența fosfaților și nitriților eventual prezenți, iar adaosul de hidroxilamină elimină erorile cauzate de concentrațiile prea mari ale agenților oxidanți. Se folosește fenantrolină în exces pentru a îndepărta unele metale ce ar putea și ele complexa. Extincția se citește la $\lambda=510$ nm folosind cuve de 5 cm pentru concentrații în fier mai mici de 100 μg sau cuve de 1 cm pentru concentrații de 100-500 μg .

a. Determinarea permanganometrică a fierului (III) sau a cantității totale de fier (II) și fier (III)

Fierul trivalent se reduce la fier bivalent cu clorură stanoasă apoi se dozează ca și în metoda anterioară. În soluția ferică se adaugă HCl concentrat și se încălzește până aproape de fierbere. Se adaugă picătură cu picătură soluție de clorură stanoasă (125g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100ml HCl conc. și 10g Sn metalic, se introduc în balon și se completează la 1l cu apă distilată) până la decolorare și o picătură în exces. După răcire excesul de SnCl_2 se oxidează cu o soluție de HgCl_2 5%. Se adaugă 25ml soluție sare manganoasă și se titrează cu permanganat până la roz persistent.

4.2.4. Analiza amoniacului din sărurile de amoniu [78]

Reactivul Nessler (iodo-mercuriatul de potasiu) în prezența amoniacului se descompune sub formă de iodură aminodimercurică, de culoare galben-portocalie, care ne permite dozarea colorimetrică a ionului NH_4^+ . Extincția se citește la 420 nm.

4.2.5. Analiza silicei [80]

S-a utilizat metoda spectrofotometrică bazată pe reacția silicei cu ionii molibdat la $\text{pH}=1,2-1,5$. Complexul silico-molibdenic format este de culoare galbenă.

4.2.6. Analiza dioxidului de carbon [81]

Dioxidul de carbon poate fi:

- liber - agresiv, ca CO_2 ;
- echilibrant, ca H_2CO_3 ;
- salifiat - semicombinat, în bicarbonați (HCO_3^-);
- combinat, în carbonat (CO_3^{2-});
- total.

Determinarea CO_2 agresiv se bazează pe faptul că CO_2 liber agresiv transformă carbonatul în bicarbonat, care se titrează cu o soluție de acid clorhidric în prezență de metilorange.

Bioxidul de carbon (din acidul carbonic) aflat în apă se neutralizează cu un exces cunoscut dintr-o soluție de NaOH în prezență de fenolftaleină până la colorație roz persistent. Excesul de NaOH se titrează cu acid clorhidric până la decolorarea soluției. Tratarea probei de apă cu excesul de NaOH se efectuează în prezență de sare Seignette, care constituie un tampon, eliminându-se astfel acidificările locale și precipitarea hidroxidului feric.

CO_2 din carbonați s-a determinat prin titrare volumetrică. Metoda se bazează pe neutralizarea carbonaților cu acid clorhidric până la treapta de bicarbonate, utilizând fenolftaleina ca indicator.

Determinarea CO_2 din bicarbonați se determină prin titrare cu o soluție de HCl 0.1N în prezență indicatorului metilorange până la virarea culorii de la galben la galben-portocaliu. Împreună cu bicarbonații se determină însă și carbonații. De aceea rezultatele se corectează prin scăderea carbonaților determinați ca în metoda anterioară.

CO_2 total s-a analizat tot prin titrare volumetrică. Proba de apă se tratează cu un acid mineral, iar CO_2 liber și cel eliberat din carbonați și bicarbonați este antrenat cu ajutorul unui curent de aer și absorbit într-o soluție de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.02N. După filtrarea precipitatului excesul de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ se titrează cu acid clorhidric 0.02N în prezență de fenolftaleină.

4.2.7. Analiza clorurilor [82]

Determinarea Cl^- s-a făcut prin titrare cu azotat de argint în prezență de cromat de potasiu ca indicator (metoda Mohr). Se utilizează soluție de azotat de argint 0.0141M, soluție de NaOH 1N și ca indicator K_2CrO_4 5%. Ionii clorură se titrează cu soluția de azotat de argint în prezență indicatorului de cromat de potasiu, culoarea schimbându-se de la galben la brun. Se păstrează o probă martor netitrată și una titrată pentru a se putea compara culoarea cu a celorlalte soluții.

4.2.8. Analiza sulfaților [81]

Concentrația sulfaților în apele geotermale s-a determinat prin titrare cu o soluție de perclorat de bariu, folosind thorin ca indicator.

Ionul sulfat în mediu alcoolic, în prezență de sulfat de bariu și în condiții controlate de aciditate, este titrat cu soluție de clorură de bariu, folosind thorin ca indicator.

Cationii interferenți sunt îndepărtați prin trecerea probei de apă printr-o coloană schimbătoare de ioni. Precizia metodei este de 0.5 mg/l pentru domeniul 5-100 mg SO_4^{2-} /l și de 0.7 mg/l pentru conținuturi de peste 100 mg SO_4^{2-} /l.

4.2.9. Analiza hidrogenului sulfurat

Determinarea H_2S s-a făcut prin titrare cu acetat de mercur în prezență de ditizonă, ca indicator. Titrarea se consideră încheiată atunci când are loc virajul de la galben, culoarea ditizonei în soluție alcalină, la roșu, culoarea ditizonatului de mercur. Dacă concentrația H_2S este ridicată apa va deveni brună sau chiar neagră, în timpul titrării. Acest lucru cauzat de apariția precipitatului, care face ca virajul să nu fie concludent, de aceea se va proceda întâi la diluarea probei de apă luată spre analiză.

4.2.10. Analiza fosfaților [78]

Determinarea ionului PO_4^{3-} din apele geotermale s-a făcut prin tratare cu molibdat de amoniu. Metoda se bazează pe proprietatea fosfaților prezenți în soluție de a reacționa cu molibdatul de amoniu în mediu acid. Fosfomolibdatul de amoniu format, se reduce cu acid ascorbic la un complex albastru, a cărui extincție se măsoară la $\lambda = 608 \text{ nm}$.

4.2.11. Analiza compușilor fenolici din apele geotermale [78]

Soluția foarte diluată de fenol se descompune foarte rapid, de aceea după 6 ore de la prelevare, proba de apă trebuie conservată cu 1 g de sulfat la litru.

Dozarea colorimetrică a fenolilor s-a făcut astfel: în mediu alcalin ($\text{pH} = 9.4$) după extracția cu eter, fenolii și omologii săi imediat superiori (crezoli, naftoli etc.) dau cu 2-6 dibromochinonă-cloroimidă, indofenoli care pot fi analizați colorimetric. Extincția se citește la 625 m μ .

4.2.12. Analiza azotaților și azotiților [78]

a. Determinarea azotiților cu acid sulfanilic

Dozarea colorimetrică a azotiților se bazează pe proprietatea ionilor NO_2^- de a forma cu acidul sulfanilic și cu fenol în mediu puternic acid un complex de culoare galbenă.

Extincția se citește la o lungime de undă, $\lambda = 435 \text{ m}\mu$.

b. Determinarea azotatului cu salicilat de sodiu, spectrofotometric

Ionul azotat în mediu de acid sulfuric și tartrat de sodiu și potasiu formează cu salicilatul de sodiu săruri colorate în galben ale acidului nitrosalicilic. Intensitatea colorației soluției se măsoară la $\lambda = 410 \text{ nm}$. Prin diluarea corespunzătoare a probelor de apă se pot determina concentrații de azotați mai mari de 40 mg NO_3^- /l.

4.2.13. Analiza conținutului total de solide dizolvate [83]

S-a realizat gravimetric prin evaporare.

4.3. Compoziția chimică a apelor geotermale

Datele experimentale privind compoziția chimică a apelor geotermale, luate în studiu, sunt redate în tabelele 4.1 – 4.8 [84].

Tabelul 4.1. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 4699 Cighid, în anii: 2000, 2001, 2002 (concentrațiile ionilor în mg/l)[12].

Nr crt.	Caracteristici chimice	2000	2001	2002
1.	pH	8,65	8,6	7,7
2.	Na ⁺	1188,0	1242,8	1183,6
3.	K ⁺	-	28,55	35,77
4.	Ca ²⁺	20	16,82	13,47
5.	Mg ²⁺	5	5,11	12,67
6.	Cl ⁻	245	260	236
7.	SO ₄ ²⁻	56	55	48,1
8.	HCO ₃ ⁻	2745	2905	2829,0
9.	SiO ₂	42	38	40
10.	Fe ²⁺	0,455	0,192	0,118
11.	NH ₃	-	-	0,433
12.	CO ₂	2200	1900	2080
13.	NO ₂ ⁻	-	-	0,009
14.	NO ₃ ⁻	0,395	0,298	0,466
15.	Mineralizație	4269,45	2928,0	4360,18
16.	H ₂ S	2,04	-	-
17.	Fenoli	-	-	-

Tabelul 4.2. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 4699 Cighid, în anii: 2003, 2004, 2005 (concentrațiile ionilor în mg/l)[12].

Nr crt.	Caracteristici chimice	2003	2004	2005
1.	pH	6,5	6,5	7.0
2.	Na ⁺	1157,8	1042	1217,44
3.	K ⁺	19,0017	53,2	29,88
4.	Ca ²⁺	14,34	15,41	16,22
5.	Mg ²⁺	11,682	6,33	6,02
6.	Cl ⁻	190	154,2	231,5
7.	SO ₄ ²⁻	39,91	18	49
8.	HCO ₃ ⁻	2822,0	2641,0	2901,11
9.	SiO ₂	41	36	43
10.	Fe ²⁺	0,356	0,110	0,119
11.	NH ₃	-	0,311	-
12.	CO ₂	2090	2100	2300
13.	NO ₂ ⁻	0,011	0,248	-
14.	NO ₃ ⁻	0,489	-	0,495
15.	Mineralizație	4800,02	4264,6	4287,3
16.	H ₂ S	1,90	-	-

Tabelul 4.3. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 507 Livada, în anii: 2000, 2001, 2002 (concentrațiile ionilor, mg/l) [13].

Nr crt.	Caracteristici chimice	2000	2001	2002
1.	pH	6,00	6,5	7,0
2.	Na ⁺	94,8	105,8	99,8
3.	K ⁺	40,3	44,1	34,5
4.	Ca ²⁺	187,4	201,5	175,2
5.	Mg ²⁺	89,5	65,8	88,2
6.	Cl ⁻	180	255,5	172
7.	SO ₄ ²⁻	205	171	218
8.	HCO ₃ ⁻	756	642,5	710,4
9.	SiO ₂	115	98,3	101,1
10.	Fe ²⁺	0,354	0,466	0,505
11.	NH ₄ ⁺	0,452	-	0,322
12.	CO ₂	860	910	705
13.	Reziduu fix	890	-	-
14.	NO ₃ ⁻	2,693	-	1,935
15.	Mineralizație	1870,20	1560,6	1780,5
16.	H ₂ S	-	-	-
17.	Fenoli	0,003	-	-

Tabelul 4.4. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 507 Livada, în anii: 2003, 2004, 2005 (concentrațiile ionilor, mg/l) [13].

Nr crt.	Caracteristici chimice	2003	2004	2005
1.	pH	6.0	6.5	6.5
2.	Na ⁺	102,7	86,19	97,1
3.	K ⁺	42,7	59,6	39,2
4.	Ca ²⁺	108,4	194,4	114
5.	Mg ²⁺	95,5	-	98,76
6.	Cl ⁻	169	176	175,15
7.	SO ₄ ²⁻	188	194	208
8.	HCO ₃ ⁻	590	600,1	610
9.	SiO ₂	131	125,2	120
10.	Fe ²⁺	-	0,687	0,020
11.	NH ₄ ⁺	-	0,410	-
12.	CO ₂	742	788	815
13.	Reziduu fix	960	-	1008
14.	NO ₃ ⁻	-	-	-
15.	Mineralizație	1630,0	1750,1	1801,0
16.	Fenoli	0,002	-	0,004

Tabelul 4.5. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 4175 Tășnad, în anii: 2000, 2001, 2002 (concentrațiile ionilor, mg/l).

Nr. crt.	Caracteristici chimice	2000	2001	2002
1.	pH	7,3	7,5	7,6
2.	Na ⁺	4000,0	4010,0	4238,6
3.	K ⁺	36,0	41	50,2
4.	Ca ²⁺	55,5	60,2	52,4
5.	Mg ²⁺	29,2	28,0	20,8
6.	Fe ²⁺	0,22	0,28	0,19
7.	NH ₄ ⁺	10,5	14,0	15,2
8.	NO ₃ ⁻	0,80	-	0,501
9.	CO ₂	1500	1410	1460,2
10.	SO ₄ ²⁻	6,0	10,1	7,1
11.	SiO ₂	38	36,2	40,1
12.	H ₂ S	0,61	0	0
13.	Cl ⁻	5486,3	5603,0	5910,0
14.	HCO ₃ ⁻	1510,8	1240,0	1380,9
15.	PO ₄ ³⁻	0,22	0,55	-
16.	CO ₃ ²⁻	980,5	-	-
17.	Mineralizație	10976,9	11095,1	11280,0
18.	Rez. Fix	13100	13500	12900

Tabelul 4.6. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 4175 Tășnad, în anii: 2003, 2004, 2005 (concentrațiile ionilor, mg/l).

Nr crt.	Caracteristici chimice	2003	2004	2005
1.	pH	8	7,8	7,5
2.	Na ⁺	4450,2	4246,0	4210,0
3.	K ⁺	90	40,7	38,5
4.	Ca ²⁺	40,2	62,0	24,0
5.	Mg ²⁺	16	48,7	30,2
6.	Fe ²⁺	0,18	1,19	0,26
7.	NH ₄ ⁺	18,2	16,2	10,8
8.	NO ₃ ⁻	0,492	0,98	-
9.	CO ₂	1060,1	1350	1220
10.	SO ₄ ²⁻	7,8	19	6,0
11.	SiO ₂	16,5	36,9	59
12.	H ₂ S	0	0,8	0,9
13.	Cl ⁻	6020	5947,5	4875,75
14.	HCO ₃ ⁻	1820,0	1521,8	2946,2
15.	PO ₄ ³⁻	0-	0,51	-
16.	CO ₃ ²⁻	-	1091,2	-
17.	Fenoli	0,036	0,51	-
18.	Mineralizație	11301,1	10980,0	10045,5
19.	Rez. Fix	12500	12800	13400

Tabelul 4.7. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 4777 Mădăras, în anii: 2000, 2001, 2002 (concentrațiile ionilor, mg/l).

Nr crt.	Caracteristici chimice	2000	2001	2002
1.	pH	7,6	7,4	7,2
2.	Na ⁺	341	340,0	339,0
3.	K ⁺	3,8	3,5	5,0
4.	Ca ²⁺	6,0	5,8	5,4
5.	Mg ²⁺	4,1	2,9	3,5
6.	Fe ²⁺	0,52	0,40	0,35
7.	NH ₄ ⁺	2,81	2,02	3,15
8.	NO ₃ ⁻	0,12	-	-
9.	CO ₂	15	47	80
10.	SO ₄ ²⁻	13	16,59	9,42
11.	SiO ₂	28,8	30,0	32,1
12.	H ₂ S	0,11	0	0,3
13.	Cl ⁻	72,0	70,9	58,2
14.	HCO ₃ ⁻	840,0	834,0	844,2
15.	PO ₄ ³⁻	1,21	0,31	-
16.	Mineralizație	1301,0	1290,0	1320,0
17.	Rez. Fix	855,0	850	849,0

Tabelul 4.8. Caracteristicile chimice prezentate de apa geotermală produsă prin sonda 4777 Mădăras, în anii: 2003, 2004, 2005 (concentrațiile ionilor, mg/l).

Nr crt.	Caracteristici chimice	2003	2004	2005
1.	pH	8	8.3	8.2
2.	Na ⁺	355	340	338
3.	K ⁺	3,80	4.0	4.5
4.	Ca ²⁺	5,9	3.31	3.9
5.	Mg ²⁺	4,6	4.77	4.89
6.	Fe ²⁺	0.56	0.77	0.79
7.	NH ₄ ⁺	3.22	3.63	3.82
8.	NO ₃ ⁻	0.18	0.21	-
9.	CO ₂	25	35	30
10.	SO ₄ ²⁻	11,8	11,0	12,9
11.	SiO ₂	66,5	29,75	29,04
12.	H ₂ S	0	0,9	0,4
13.	Cl ⁻	78,0	76,5	76,5
14.	HCO ₃ ⁻	830,4	829,0	824,9
15.	PO ₄ ³⁻	2,40	1,41	0,68
16.	Fenoli	0,98	2,97	0,75
17.	Mineralizație	1410,0	1578,4	1504,0
18.	Rez. Fix	910,5	853,1	850

4.4. Caracterizarea chimică a apelor geotermale analizate

Evaluarea inițială a potențialului geotermal dintr-o anumită zonă, este posibilă pe baza informațiilor obținute cu ajutorul unui constituent dat și într-un mod cu privire la viitor. Aceste proceduri necesită frecvent o evaluare a corelațiilor ce există între constituenți diverși, o sarcină preluată de obicei prin folosirea diagramelor triunghiulare [85]. Giggenbach (1988) a experimentat anumite tehnici de derivare a geoindicatorilor Na – K – Mg – Ca. Considerând Na, K, Mg ca exemplu, o diagramă triunghiulară ce poate fi folosită (figura 4.1.) pentru a putea distinge apele echilibrate de cele parțial echilibrate sau mixte și de apele imature. Acest lucru permite ca măsurarea echilibrării și combinării apelor de mare adâncime să poată fi realizată pe baza mai multor eșantioane. Evaluarea simultană facilitează de asemenea descrierea tendințelor și a grupărilor dintre scurgerile de ape și din acestea, a variațiilor în natură și intensitatea proceselor ce pot afecta ascensiunea apelor. Realizarea diagramei se bazează esențial pe dependența temperaturilor din cele două reacții:



și:

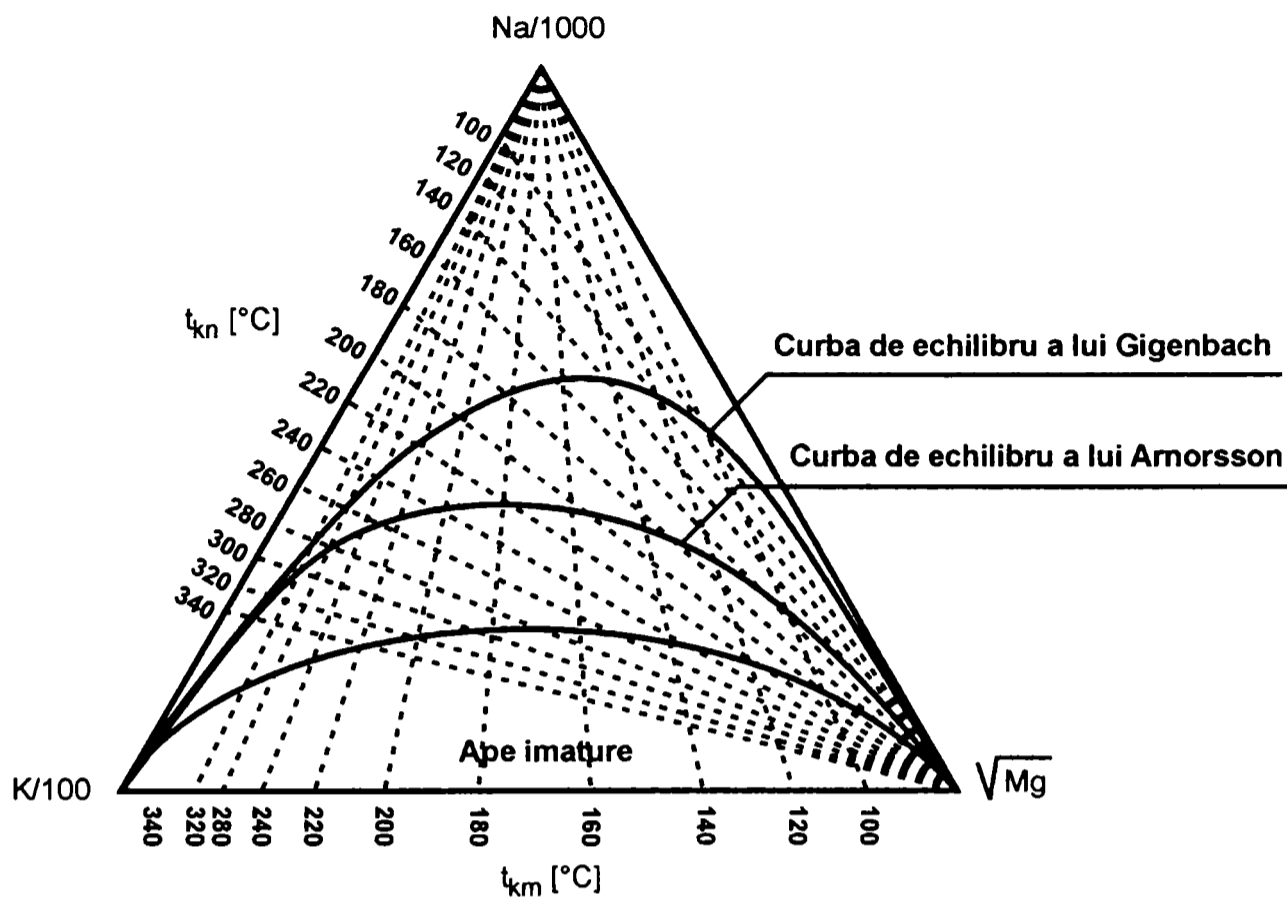
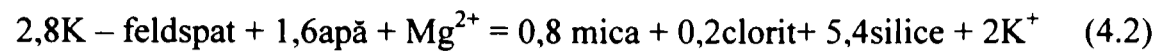


Figura 4.1. Diagrama ternară Na – K – Mg pentru apele geotermale.

Concentrațiile de Na, K și Mg a apelor în echilibru împreună cu asamblarea de mai sus sunt supuse la evaluări riguroase. Temperatura teoretică ce depinde de corespondența coeficienților ai concentrațiilor poate fi folosită pentru elaborarea a 2 geotermometre :

$$t_{k_n} = \left(\frac{1390}{1,75 - L_{k_n}} \right) - 273 \quad (4.3) \quad \text{și} \quad t_{k_m} = \left(\frac{4410}{14,0 - L_{k_m}} \right) - 273 \quad (4.4)$$

$$\text{unde: } L_{k_n} = \log \left(\frac{C_K}{C_{Na}} \right) \quad (4.5), \quad \text{și} \quad L_{k_m} = \log \left(\frac{C_K^2}{C_{Mg}} \right) \quad (4.6)$$

Aplicarea individuală a ecuațiilor (4.1) și (4.2) conduce la temperaturi de echilibrare foarte diferite.

Această observație este prompt explicată în perioade când regularizarea în proporții diferite a celor două reacții aduce transformării în mediul natural odată cu întâlnirea apelor în ascensiune. Reacția (4.2) răspunde mai rapid și de aceea oferă rezultate mai joase în legătură cu temperatura evaluată. Valorile oferite de L_{km} sunt foarte sensibile la amestecul de ape acide neechilibrate, în timp ce L_{kn} este mai puțin afectat de astfel de procese de mică adâncime. Prin combinarea celor două subsisteme, obținem o metodă cu ajutorul căruia putem aprecia gradul de realizare a echilibrului apă – rocă și putem elimina eşantioanele nepotrivite. Coordonatele unui punct pe diagramă sunt calculate cu ajutorul ecuațiilor:

$$S = \frac{C_{Na}}{1000} + \frac{C_K}{100} + \sqrt{Mg} \quad (4.7)$$

$$\%Na = \frac{C_{Na}}{10S} \quad \text{și} \quad \%Mg = 100 \frac{\sqrt{C_{Mg}}}{S} \quad (4.8) \text{ și } (4.9)$$

Din cauza variației nonlineare a termenului C_K^2 , punctul de plecare este luat de concentrația Mg. Concentrațiile de Na și K sunt împărțite la 1000 și respectiv 100 pentru a se potrivi cel mai bine cu apele geotermale. Datele obținute sunt redată în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Rezultatele pentru apele geotermale studiate

Sonda	Na	K	Mg	$\frac{Na}{1000}$	$\frac{K}{100}$	\sqrt{Mg}	% Na	% K	% Mg
Cighid 4699	1042	29,88	6,02	1,042	0,298	2,453	27,472	7,857	64,671
Livada 507	102,7	42,7	95,5	0,103	0,427	9,772	0,996	4,144	94,85
Mădăras 4777	338	4,5	4,89	0,338	0,045	2,211	13,03	1,734	85,235
Tășnad 4175	4210	38,5	30,2	4,21	0,385	5,495	41,724	3,815	54,46

Pe baza acestor date s-au calculat temperaturile geotermometrelor:

- pentru sonda 507 Livada:

$$t_{kn} = \frac{1390}{\left(1,75 - \log\left(\frac{C_K}{C_{Na}}\right)\right)} - 273 = 379,23^\circ\text{C} \quad (4.10)$$

$$t_{km} = \frac{4410}{\left(14,0 - \log\left(\frac{C_K^2}{C_{Mg}}\right)\right)} - 273 = 73,72^\circ\text{C} \quad (4.11)$$

- pentru sonda 4699 Cighid:

$$t_{kn} = 149,173^\circ\text{C} \quad \text{și} \quad t_{km} = 99,82^\circ\text{C} \quad (4.12) \quad \text{și} \quad (4.13)$$

- pentru sonda 4777 Mădăras:

$$t_{kn} = 110,4^\circ\text{C} \quad \text{și} \quad t_{km} = 174,311^\circ\text{C} \quad (4.14) \quad \text{și} \quad (4.15)$$

- pentru sonda 4175 Tășnad:

$$t_{kn} = 93,87^\circ\text{C} \quad \text{și} \quad t_{km} = 85,28^\circ\text{C} \quad (4.16) \quad \text{și} \quad (4.17)$$

Din punct de vedere al cationilor majoritari s-a construit diagrama ternară Na-K-Mg, făcându-se suma concentrațiilor acestor cationi în mg/l, concentrații raportate la 1000 pentru Na, 100 pentru K, respectiv la puterea $\frac{1}{2}$ pentru Mg și calculându-se apoi procentul din fiecare.

Datele obținute au permis poziționarea apelor geotermale, luate în studiu, în diagrama ternară N – K – Mg (figura 4.2.).

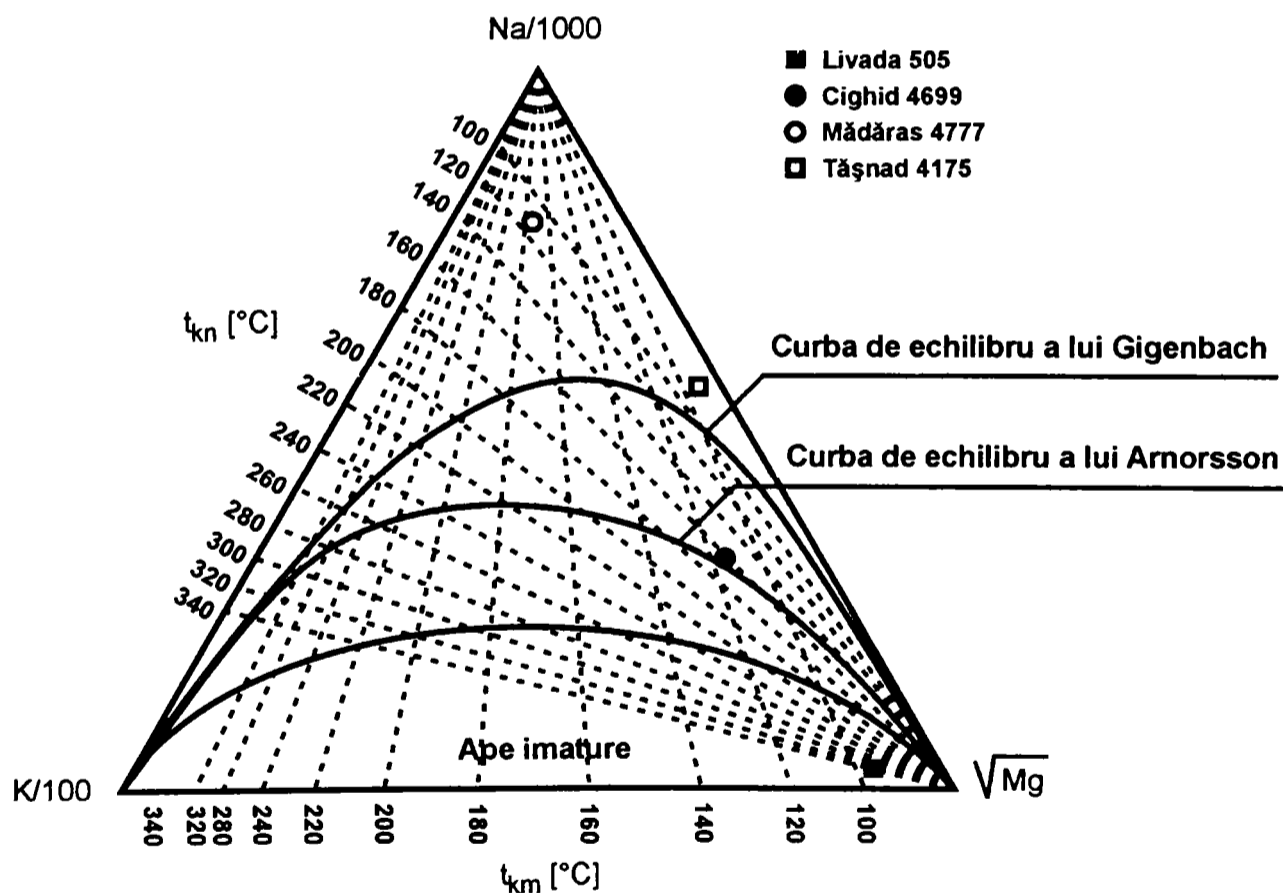


Figura 4.2. Diagrama ternară Na – K – Mg pentru apele geotermale studiate.

Din figura 4.2 se observă că apele provenite de la sondele 4175 Tășnad și 4777 Mădăras sunt situate deasupra curbei de echilibru a lui Giggenbach fiind considerate ape echilibrate. La temperaturi de: 85 -95°C sunt echilibrate apele din Tășnad și 170 - 180°C apele geotermale de la Mădăras.

Apa din Livada este situată în domeniul apelor imature fiind echilibrată la o temperatură de 70-80°C, deci sub 100°C. Apele de la sonda 4699 Cighid sunt aproape de curba de echilibru a lui Arnorsson, fiind parțial echilibrate. Echilibru parțial poate fi consecința reacțiilor fluidului geotermal cu rocile pe care le penetrează sau ar putea fi rezultatul amestecării unor ape provenite din zone de alimentare cu temperaturi diferite.

Atunci când punctele din diagrama ternară Na-K-Mg se găsesc în regiunea corespunzătoare echilibrului metastabil, constituie o bună indicație că compoziția chimică a acestor ape poate fi utilizată cu succes pentru calcule cu geotermometre.

O altă clasificare în funcție de anionii majoritari prezenți în apa geotermală se face utilizând diagrama triunghiulară a lui Giggenbach (figura 4.3) [85].

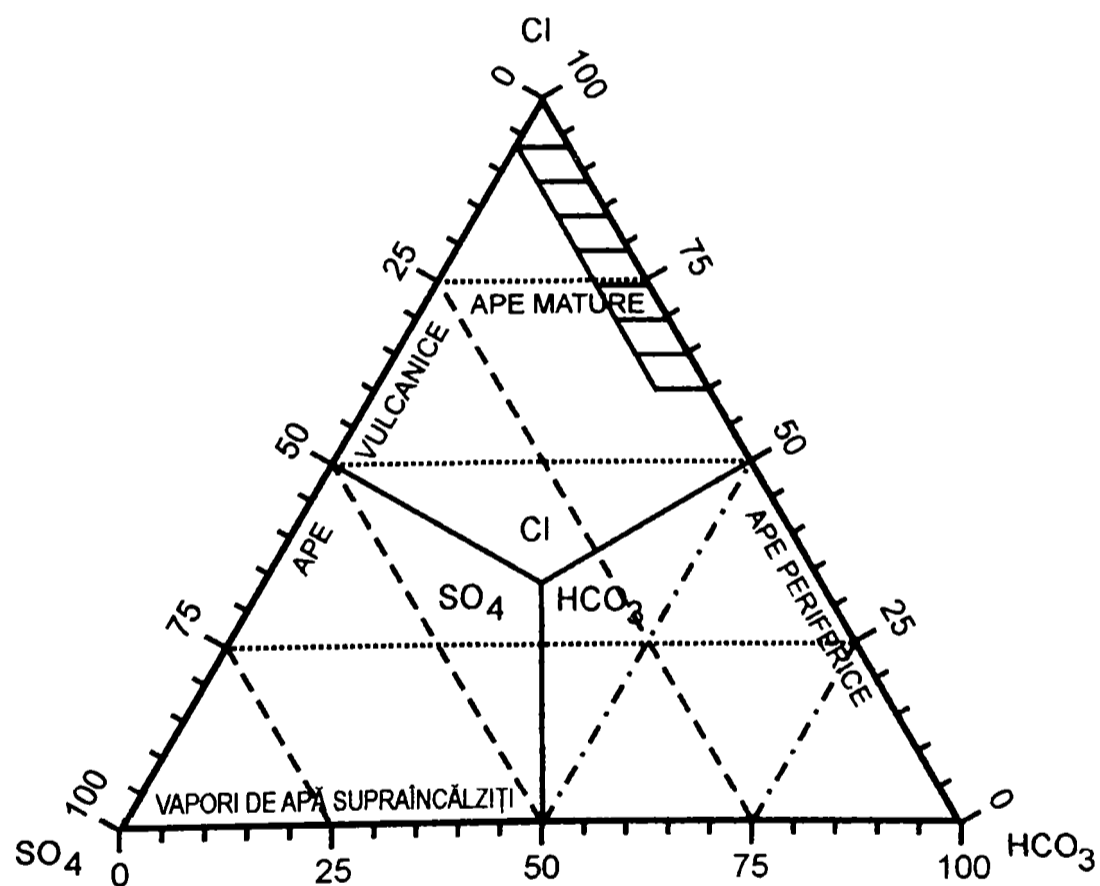


Figura 4.3. Diagrama ternară Cl-SO₄-HCO₃ pentru apele geotermale.

Poziția punctelor în interiorul triunghiului se obține făcând suma concentrațiilor celor 3 componenți, în mg/l, urmată de calculul procentual: %Cl, %SO₄ și % HCO₃.

În acest caz se calculează:

$$\text{- suma concentrațiilor: } S = C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} \quad (4.18)$$

- compoziția procentuală de Cl^- și HCO_3^- :

$$\% \text{Cl} = \frac{100C_{\text{Cl}^-}}{S} \quad (4.19) \quad \text{și} \quad \% \text{HCO}_3^- = \frac{100C_{\text{HCO}_3^-}}{S} \quad (4.20)$$

$$\text{- procentul de sulfat se obține astfel: } \% \text{SO}_4^{2-} = S - (\% \text{Cl}^- + \% \text{HCO}_3^-) \quad (4.21)$$

- pentru sonda 507 Livada:

$$S = C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} = 175,15 + 208 + 610 = 993,15 \quad (4.22)$$

$$\% \text{Cl} = \frac{100C_{\text{Cl}^-}}{S} = 17,63\% \quad (4.23), \quad \% \text{HCO}_3^- = \frac{100C_{\text{HCO}_3^-}}{S} = 61,420\% \quad (4.24)$$

- pentru sonda 4699 Cighid:

$$S = C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} = 231,5 + 49 + 2901,11 = 3181,61 \quad (4.25)$$

$$\% \text{Cl} = 7,28\% \quad (4.26), \quad \% \text{HCO}_3^- = 91,18\% \quad (4.27)$$

- pentru sonda 4777 Mădăras:

$$S = C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} = 76,5 + 11 + 829,0 = 916,5 \quad (4.28)$$

$$\% \text{Cl} = 8,35\% \quad (4.29), \quad \% \text{HCO}_3^- = 90,45\% \quad (4.30)$$

- pentru sonda 4175 Tășnad:

$$S = C_{\text{Cl}^-} + C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} = 4875,5 + 6,0 + 1521,8 = 6403,3 \quad (4.31)$$

$$\% \text{Cl} = 76,14\% \quad (4.32), \quad \% \text{HCO}_3^- = 23,76\% \quad (4.33)$$

Datele obținute sunt redată în tabelul 4.10.

Tabelul 4.10. Rezultatele pentru apele geotermale studiate.

Sonda	Cl^- [mg/l]	SO_4^{2-} [mg/l]	HCO_3^- [mg/l]	% Cl^-	% SO_4^{2-}	% HCO_3^-
Livada 507	175,15	208	610	17,63	20,94	61,42
Cighid 4699	231,5	49	2901,11	7,28	1,54	91,18
Mădăras 4777	76,5	11,0	829,0	8,35	1,197	90,45
Tășnad 4175	4875,5	6,0	1521,8	76,14	0,001	23,76

Datele obținute au fost utilizate la poziționarea apelor geotermale studiate în diagrama ternară Cl – SO₄ – HCO₃ (figura 4.4).

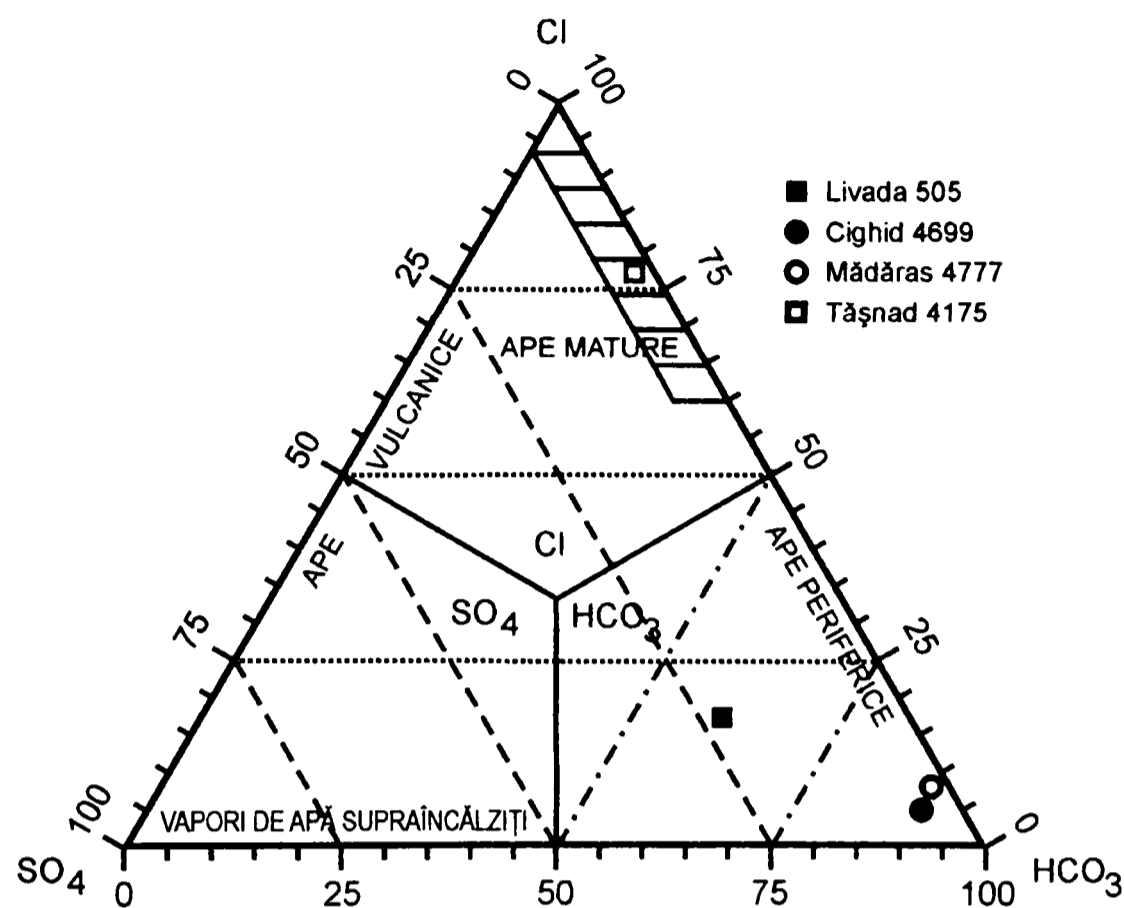


Figura 4.4. Diagrama ternară Cl-SO₄-HCO₃ pentru apele geotermale studiate.

Diagrama ternară Cl-SO₄-HCO₃ pentru apele geotermale studiate ne dă următoarele indicații: pentru apele din Cighid și Mădăras punctele sunt aproape de colțul HCO₃⁻ și sunt în domeniul apelor periferice. Aceste ape sunt puternic bicarbonatice, ceea ce rezultă și din concentrația mare a ionilor HCO₃⁻ găsită la analize.

Asemănarea dintre cele două ape se poate datora și faptului că provin din aceeași zonă și s-ar putea datora circulației unor ape subterane. Apele geotermale de la Livada sunt situate tot în domeniul apelor periferice (periferice), și sunt tot bicarbonatice, dar concentrația de ioni HCO₃⁻, în aceste ape este mai mică. În schimb pentru apele provenite de la Tășnad, localitate situată în județul Satu-Mare, punctele sunt situate aproape de colțul Cl⁻ și sunt în domeniul apelor mature, deci aceste ape sunt puternic clorurice.

CAPITOLUL V

MONITORIZAREA DEPUNERILOR CU AJUTORUL PROGRAMELOR DE SIMULARE

5.1. Prezentarea programului de simulare WATCH [86]

Programul poate fi folosit pentru a prezice comportarea fluidului geotermal în diferite condiții, la temperatura rezervorului și la temperaturi mai scăzute ce apar în sistemul de distribuție al apei geotermale.

Programul Watch constituie un mijloc de interpretare a compoziției chimice a fluidului geotermal. Programul folosește rezultatele analizei chimice ale apei, gazului, vaporilor condensați colectați la suprafață și calculează compoziția chimică a fluidului în interiorul acviferului. Aceasta include pH-ul, speciile apoase, presiunile parțiale ale gazelor, potențialele redox și produșii de activitate pentru mineralele în reacțiile de dizolvare. Programul este descris pe scurt în continuare.

Se introduc datele ce cuprind analiza chimică a fiecărei faze a fluidului geotermal, pH-ul apei, temperatura la care acesta a fost măsurat și temperatura de referință. Concentrațiile speciilor la adâncime în rezervor se calculează de către program rezolvându-se simultan ecuațiile corespunzătoare bilanțului de masă și ecuațiile rezultate din legea acțiunii maselor aplicată echilibrului chimic. Se pot face calcule pentru 67 specii apoase diferite.

O estimare inițială a tăriei ionice a apei se obține utilizând numai concentrațiile cationilor majoritari. Valoarea obținută e folosită pentru calculul coeficienților de activitate la temperatura la care s-a măsurat pH-ul, utilizând ecuația Debye-Huckel. Se rezolvă simultan ecuațiile corespunzătoare echilibrului chimic și bilanțul de masă la această temperatură, obținându-se speciile prezente la această temperatură. Având această nouă distribuție a speciilor se calculează valoarea reală a tăriei ionice. Aceasta e folosită în continuare pentru a recalcula coeficienții de activitate și concentrațiile speciilor la temperatura la care s-a măsurat pH-ul.

Se adaugă concentrațiile anionilor acizilor slabi și a complecșilor lor, ținându-se seama de numărul de protoni ce pot fi acceptați. Această sumă reprezintă alcalinitatea și

se presupune constantă pentru o anumită probă, independent de temperatură. Bazat pe această proprietate se calculează pH-ul la temperatura de referință.

Temperatura de referință se poate alege ca fiind temperatura măsurată la ieșirea apei din sondă sau ca valoare a geotermometrelor: calcedonie, cuarț, Na-K sau se poate alege o valoare arbitrară.

Programul listează componenții și concentrațiile speciilor, coeficienții de activitate la temperatura de referință. De asemenea sunt redate balanța ionică, temperaturile geotermometrelor, produsul activităților și al solubilităților când fluidul în echilibru este răcit conductiv sau are loc o fierbere adiabatică de la temperatura de referință la temperaturi mai mici. Acest lucru este folosit pentru studiul depunerilor.

Utilizarea programului Watch permite estimarea apariției fazelor solide în funcție de temperatura și caracteristicile chimice ale apelor geotermale. Prelucrarea cu ajutorul acestui program a compoziției chimice a permis calculul produsului de solubilitate Q corespunzător diferitelor minerale și compararea acestuia cu produsul de solubilitate teoretic K pentru mineralele respective. În mod curent programul calculează $\log Q$ și $\log K$. Deoarece pe măsura utilizării apelor geotermale temperatura acestora scade, ceea ce are influență asupra solubilității mineralelor, o aplicabilitate importantă a programului Watch constă în determinarea produsului de solubilitate, presupunând o răcire prin conductivitate în mai multe trepte de temperatură.

Reprezentând grafic $\log Q/K$ - indicii de saturație-în funcție de temperatură pentru diferite minerale putem avea următoarele situații: dacă $Q < K$ soluția va fi nesaturată în raport cu mineralul considerat; dacă $Q > K$ soluția este suprasaturată, ceea ce înseamnă posibile depuneri din acel mineral; dacă $Q = K$ soluția este în echilibru față de mineralul respectiv. Dacă majoritatea curbelor intersectează linia de saturație cam la aceeași temperatură înseamnă că există un echilibru apă-minerale. Dacă apar două sau mai multe intersecții ale liniei de saturație pe grafic înseamnă că lichidul se reechilibrează la o temperatură mai scăzută.

O valoare pozitivă a indicelui de saturație ($\log Q/K$) înseamnă că soluția este suprasaturată în acel mineral și teoretic ar trebui să înceapă un proces de precipitare. Totuși experiența arată că nu toate mineralele încep să precipite imediat ce soluția devine suprasaturată. Modificările survenite în echilibrul apelor geotermale în timp pot fi observate prin compararea indicelui de saturație pentru fiecare mineral pe perioada de timp luată în studiu. Mineralele [87] ai căror indici de saturație se pot determina pe baza

programului pornind de la o anumită compoziție a apelor geotermale și diferite temperaturi sunt redată în tabelul 5.1.

Tabelul 5.1. Mineralele ai căror indici de saturație s-au calculat pentru monitorizarea depunerilor.

Mineralul	Formula chimică	Mineralul	Formula chimică
Adularia	(KNa)AlSi ₃ O ₈	Laumontit	Ca ₄ [Al ₈ Si ₆ O ₄₈]14-16H ₂ O
Albit	NaAlSi ₃ O ₈	Magnetita	Fe ₃ O ₄
Analcime	Na,K,Ca,Mg[Al ₂ Si ₃ O ₁₂]xH ₂ O	Microcline	KAlSi ₃ O ₈
Anhidrit	Na ₂ SO ₄	Prehnit	Ca ₂ Al ₂ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂
Calcedonie	SiO ₂	Siliceamorfă	SiO ₂
Calcit	CaCO ₃	Talc	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂
Crisotil	H ₄ Mg ₃ Si ₂ O ₉	Zoisit	Ca ₂ Al ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)
Cuarț	SiO ₂	Wairakit	(Ca,Na ₂)[Al ₂ Si ₄ O ₁₂]2H ₂ O
Fluorit	CaF ₂	Wollastonit	CaSiO ₃
Goetit	H ₂ Fe ₂ O ₄ (H ₂ O) _x		

O problemă importantă la utilizarea programului WATCH constă în acuratețea datelor chimice ale apelor geotermale. Eroarea analizei chimice se acceptă ca fiind mai mică decât 10%, ceea ce înseamnă diferența ionică mai mică decât 10%. Programul verifică acest lucru. Pentru toate apele luate în studiu care au fost analizate în laborator s-au obținut valori ale diferenței ionice în limitele cerute, ca urmare programul a putut fi folosit în mod corect pentru estimarea depunerilor ce pot să apară la utilizare.

5.2.Rezultatele utilizării programului Watch

În cazul utilizării apelor geotermale, datorită micșorării temperaturii pot apărea depuneri, care înrăutățesc desfășurarea procesului tehnologic de utilizare a apelor geotermale în condițiile unui grad de eficiență ridicat. Compoziția și structura mineralogică a acestora depind de compoziția chimică a apei, temperatura apei și de compoziția materialului din care e construit sistemul de distribuție al apei.

În vederea utilizării în condiții optime a apelor geotermale este necesară cunoașterea compoziției chimice a acestora și a proceselor ce pot avea loc în funcție de temperatură. În acest scop cercetările efectuate urmăresc stabilirea dependenței dintre compoziția chimică, temperatură și tipul depunerilor ce pot apărea în cazul utilizării apelor geotermale de la unele sonde din România.

Pentru monitorizarea depunerilor s-a utilizat programul de simulare WATCH, care permite estimarea apariției fazelor solide în funcție de temperatură și caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale [88].

Pe baza datelor obținute privind produsele de solubilitate teoretice (K) și calculate (Q) ale mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale de la sondele: 4699 Cighid, 507 Livada, 4777 Mădăras situate în județul Bihor și 4175 Tășnad din județul Satu-Mare, la diferite temperaturi și ani, s-au calculat indicii de saturație ($\log Q/K$). Valorile acestora sunt redate în tabelele: 5.2 - 5.11. Dependența indicelui de saturație de temperatură pentru diferite minerale este redată în figurile: 5.1 - 5.12.

5.2.1.Sonda 4175 Tășnad [89]

În 2000 la o temperatură de 60°C curbele pentru magnetită, talc și crisotil sunt dispersate. Se observă o suprasaturare cu calcit la orice temperatură, tot la fel se observă o suprasaturare cu magnetit, talc, cuarț și calcedonie. Suprasaturarea cu talc și magnetită are loc la o temperatură > 40 °C, în schimb suprasaturarea cu cuarț și calcedonie scade odată cu creșterea temperaturii, curbele corespunzătoare lor se apropie de linia de echilibru la temperaturi mari.

În 2001 se observă o dispersare a curbelor pentru crisotil și talc la o temperatură de 55°C. Suprasaturarea cu calcit atinge cea mai mare valoare la o temperatură măsurată de 60°C, valoarea indicelui de saturație pentru calcit este > 1 la toate temperaturile la care s-a calculat, ceea ce indică o depunere mare de calcit în acest an. Curbele pentru wollastonit, silice amorfă și anhidrit indică o nesaturare în raport cu aceste minerale.

În 2002 se observă o menținere a valorii indicelui de saturație pentru calcit la valori sub 1, ceea ce înseamnă că în acest an depunerile de calcit au fost mai mari cantitativ. La 55°C curbele pentru talc și crisotil sunt dispersate, iar curbele pentru cuarț și calcedonie se apropie de linia de echilibru la temperaturi mari. Curbele pentru wollastonit, silice amorfă și anhidrit indică o nesaturare în raport cu aceste minerale.

În 2003 graficul indică o suprasaturare mare a apei geotermale cu calcit, indicii de saturație pentru acest mineral au valori pozitive, curba pentru calcit situându-se deasupra liniei de echilibru. Celelalte minerale în afară de talc și cuarț care prezintă curbe de suprasaturare în apropierea liniei de echilibru, prezintă valori negative ale indicelui de saturație la orice temperatură, ceea ce înseamnă că avem o nesaturare a apei geotermale cu aceste minerale.

Tășnad la diferite temperaturi și pentru perioada 2000 - 2002.

Anul 2000

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
73	-3,276	0,725	0,009	-0,499	1,917	0,334	1,429	-4,556	-1,105	-0,74
60	-3,261	0,749	-0,013	0,432	2,123	0,309	1,589	-4,481	-0,887	-0,755
40	-3,396	0,539	0,202	-1,047	0,238	0,547	0,183	-5,169	-2,859	-0,611
25	-3,496	0,396	0,381	-1,538	-1,26	0,731	-0,831	-5,709	-4,375	-0,491

Anul 2001

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calcedonie)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Wollastonit)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Silice amorf.)
70	-3,036	0,898	0,012	0,334	-4,268	2,189	-0,363	-0,747
60	-3,003	0,947	-0,039	0,309	-4,112	2,509	0,085	-0,781
40	-3,138	0,750	0,178	0,547	-4,773	1,189	-1,805	-0,635
25	-3,238	0,615	0,358	0,731	-5,299	0,22	-3,278	-0,514

Anul 2002

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calcedonie)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Wollastonit)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Silice amorf.)
72	-3,242	0,972	0,008	0,331	-3,991	2,737	0,213	-0,736
60	-3,237	0,978	0,002	0,324	-3,971	2,778	0,272	-0,74
40	-3,372	0,791	0,220	0,565	-4,612	1,514	-1,564	-0,593
25	-3,471	0,662	0,401	0,751	-5,126	0,578	-3,006	-0,471

Tabelul 5.3. Valorile indicilor de saturatie ai mineralelor posibil de a se separa prin racirea apelor geotermale provenite de la sonda 4175 Tăşnad la diferite temperaturi și pentru perioada 2003 - 2005.

Anul 2003

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calcedonie)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Wollastonit)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Silice amorf.)
70	-3,556	0,807	0,034	0,384	-4,903	0,975	-1,904	-0,848
60	-3,295	1,042	-0,4	-0,078	-3,884	2,628	0,926	-1,142
40	-3,438	0,911	-0,179	0,166	-4,404	1,75	-0,53	-0,992
25	-3,541	0,820	0,004	0,354	-4,834	1,079	-1,713	-0,868

Anul 2004

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil. amorf.)
70	-2,791	1,125	0,011	0,967	6,325	0,34	-3,779	4,349	1,795	-0,748
60	-2,759	1,165	-0,041	1,087	6,697	0,281	-3,64	4,617	2,197	-0,783
40	-2,891	1,007	0,179	0,577	5,132	0,524	-4,224	3,531	0,536	-0,643
25	-2,989	0,897	0,361	0,147	3,824	0,711	-4,698	2,718	-0,786	-0,511

Anul 2005

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
72	-3,276	0,725	0,009	-0,499	1,917	0,334	-4,556	1,429	-1,105	-0,74
60	-3,261	0,749	-0,013	0,432	2,123	0,309	-4,481	1,589	-0,887	-0,755
40	-3,396	0,539	0,202	-1,047	0,238	0,547	-5,169	0,183	-2,859	-0,611
25	-3,496	0,396	0,381	-1,538	-1,26	0,731	-5,709	-0,831	-4,375	-0,491

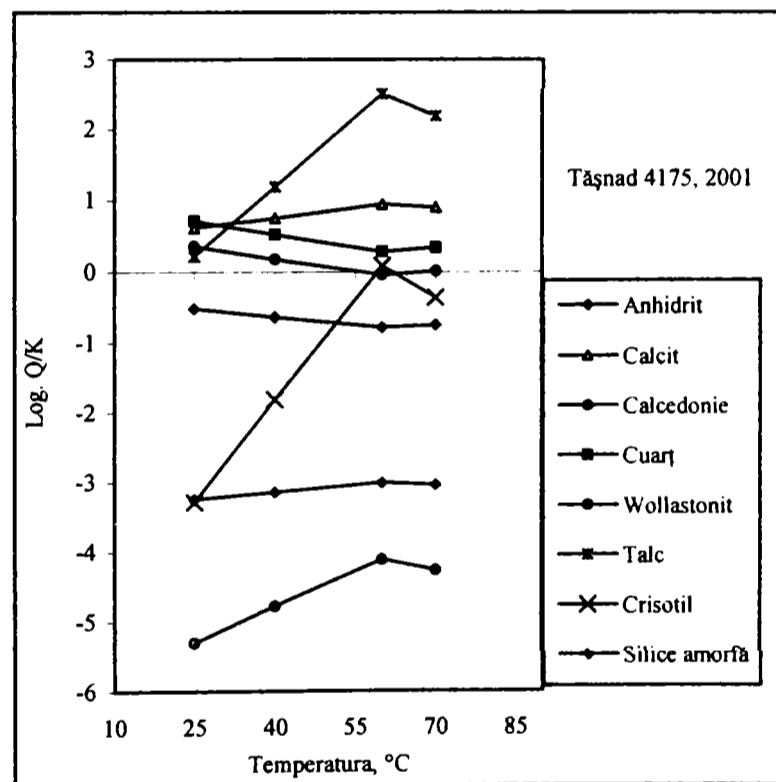
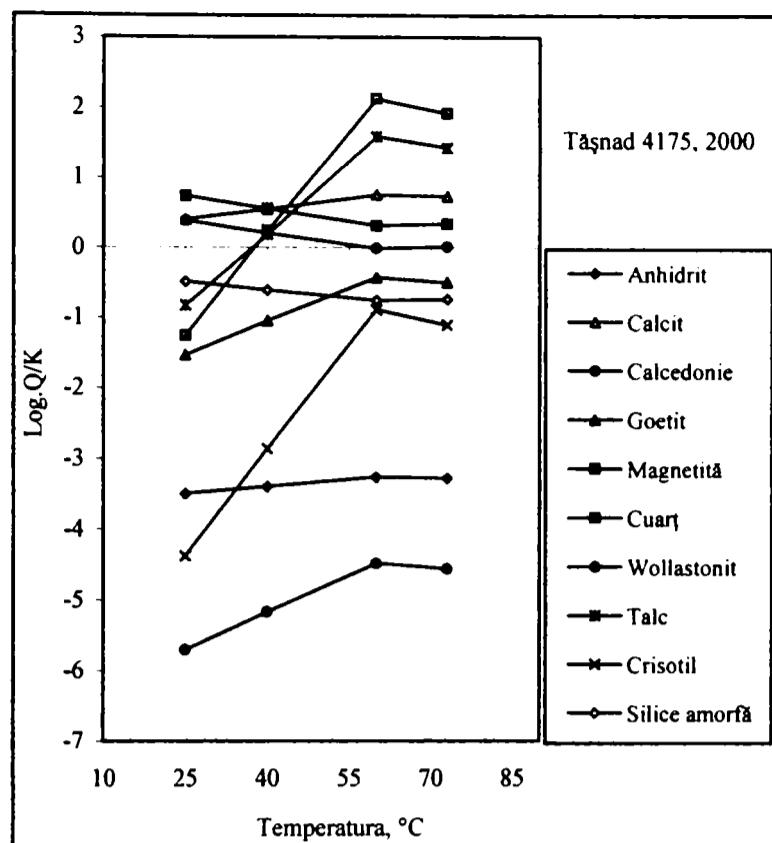


Figura 5.1. Dependența de temperatură a indicelui de saturație (log Q/K).

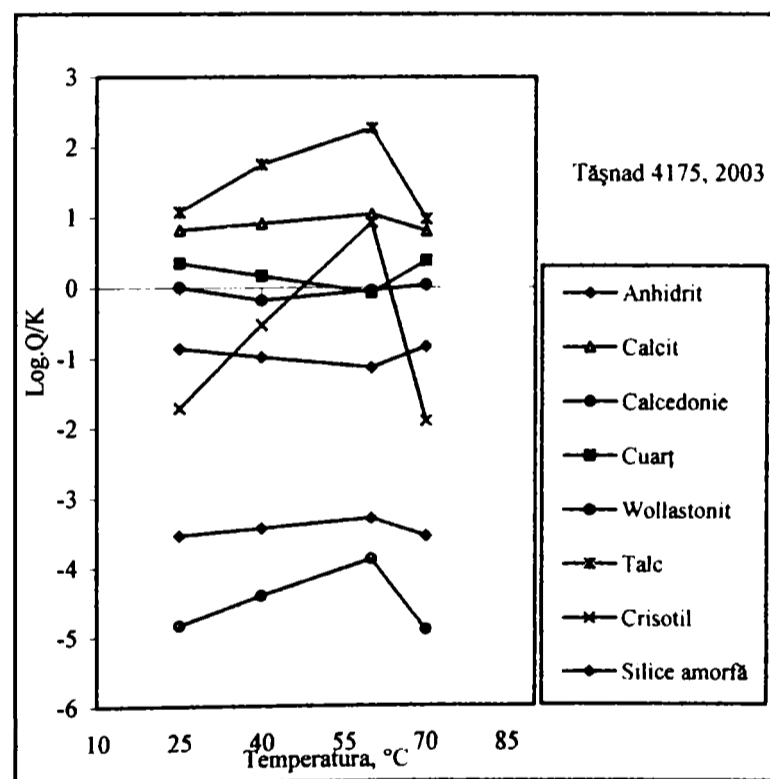
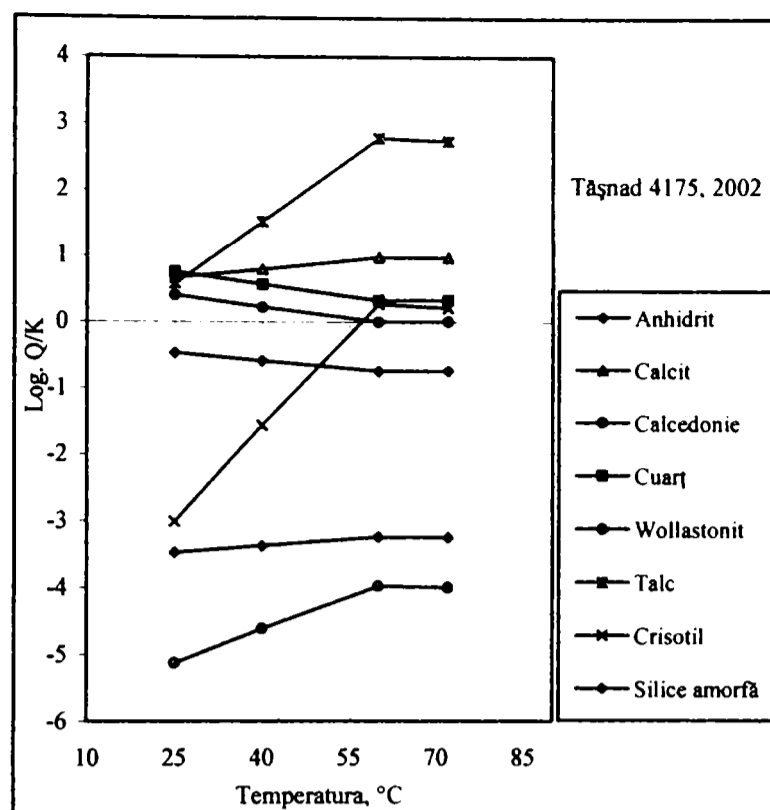


Figura 5.2. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

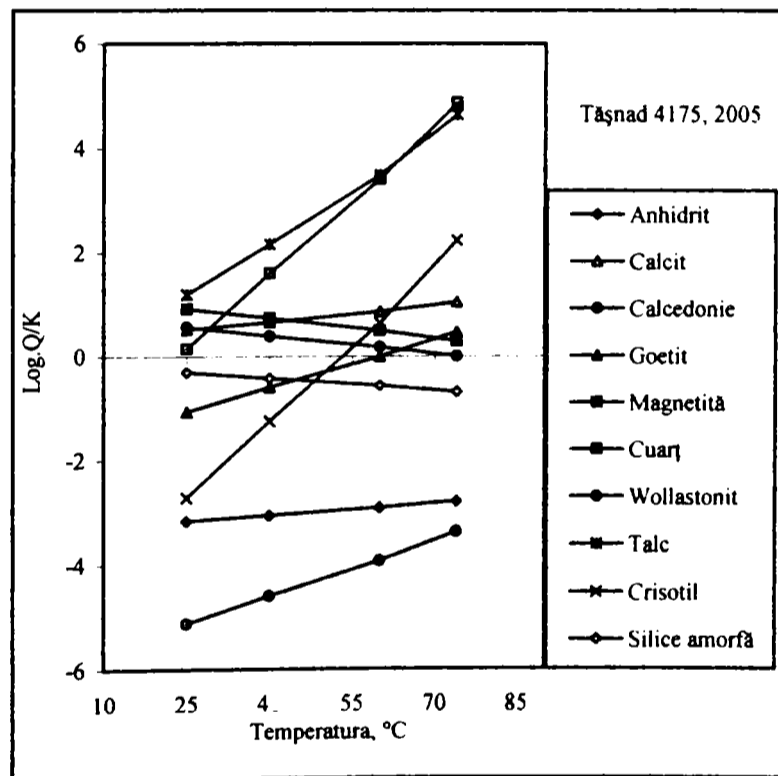
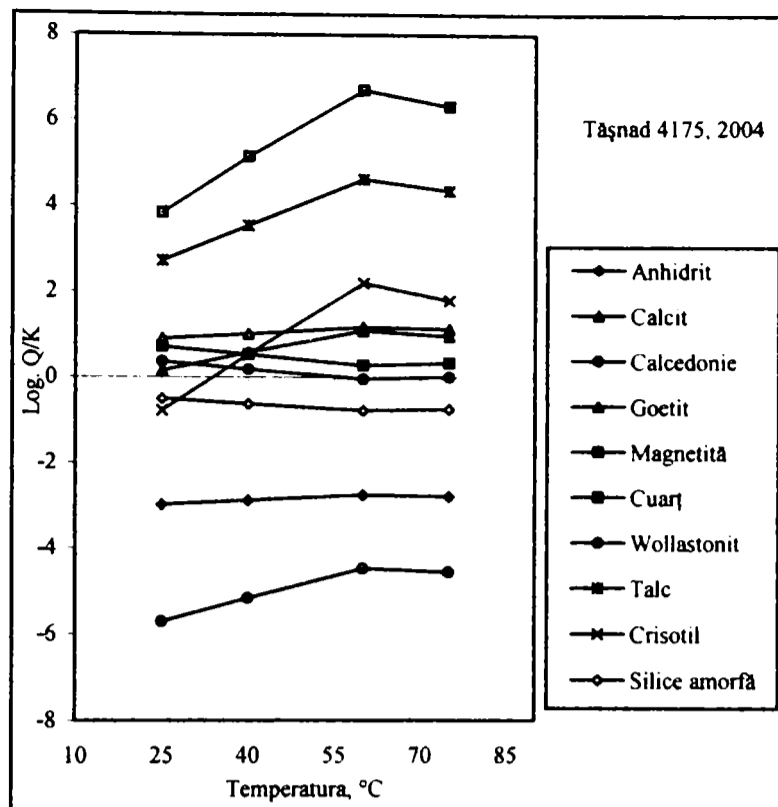


Figura 5.3. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

În 2004 se observă o suprasaturare mare cu calcit magnetită și talc, curbele corespunzătoare pentru aceste minerale fiind situate deasupra liniei de echilibru, prezentând o ușoară dispersare la o temperatură măsurată de 60°C, restul mineralelor prezintă curbe în apropierea liniei de saturație.

În 2005 la fel ca și în 2004 apa geotermală este suprasaturată cu calcit, cuarț și calcedonie. Tot suprasaturare a apei geotermale avem în acest an cu magnetită și talc la temperaturi mari. Celelalte minerale au curbe dispersate situate sub linia de saturație, ceea ce indică o nesaturare în raport cu aceste minerale. Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între: -3,11...9,5 pentru apele geotermale de la Tășnad, sonda 4175, în perioada 2000-2005. În perioada studiată se observă o răcire a apei geotermale în timp, adică o scădere a temperaturii de ieșire a apei din sondă, iar depunerea de calcit a fost mai mare în 2003 și 2004. Se remarcă un echilibru în raport cu cuarțul și calcedonia la temperatura măsurată de-a lungul întregii perioade studiate.

5.2.2. Sonda 4777 Mădăras

În 2000 se observă o suprasaturare cu cuarț și calcedonie la orice temperatură, tot la fel se observă o suprasaturare cu magnetită. Majoritatea mineralelor prezintă tendința de a fi aproape de linia de echilibru la temperatura măsurată.

În 2001 se observă o situație asemănătoare anului precedent, suprasaturarea cu cuarț și calcedonie se menține la toate temperaturile la care s-a calculat, ceea ce indică o depunere de cuarț și calcedonie în acest an. Curbele pentru wallastonit, silice amorfă și anhidrit indică o nesaturare în raport cu aceste minerale.

În 2002 se observă o menținere a valorii indicelui de saturație pentru calcit la valori sub 1, ceea ce înseamnă că în acest an depunerile de calcit au fost mici cantitativ. La peste 40°C curbela pentru magnetită indică suprasaturare, iar curbele pentru cuarț și calcedonie se apropie de linia de echilibru la toate temperaturile la care s-a calculat valoarea indicelui de saturație, situându-se deasupra ei, ceea ce indică o depunere de cuarț și calcedonie.

Curbele pentru wallastonit, silice amorfă și anhidrit indică o nesaturare în raport cu aceste minerale.

Tabelul 5.4. Valorile indicilor de saturație ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale provenite de la sonda 4777 Mădăras la diferite temperaturi și pentru perioada 2000 - 2002.

Temp. °C	Anul 2000										
	Log.Q/K (Anhidr.)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)	
51°C	-3,313	-0,061	0,017	0,517	4,809	0,357	0,046	26,312	-2,582	-0,774	
40°C	-3,359	-0,122	0,082	0,334	4,251	0,427	-0,353	28,423	-3,156	-0,731	
25°C	-3,474	-0,27	0,261	-0,162	2,742	0,611	-1,366	34,267	-4,67	-0,611	

Temp. °C	Anul 2001										
	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calcedonie)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Wollastonit)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Silice amorf.)			
50°C	-4,644	-0,232	0,017	0,354	-5,479	-1,315	-3,926	-0,768			
40°C	-4,706	-0,318	0,101	0,446	-5,756	-1,874	-4,715	-0,712			
25°C	-4,822	-0,472	0,280	0,63	-6,31	-2,924	-6,266	0,592			

Temp. °C	Anul 2002										
	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)	
52°C	-4,799	-0,408	0,014	-0,437	2,138	0,348	-1,902	-5,762	-4,488	-0,759	
40°C	-4,887	-0,531	0,132	-0,792	1,053	0,477	-2,699	-6,154	-5,601	0,681	
25°C	-5,003	-0,687	0,310	-1,303	-0,505	0,66	-3,762	-6,712	-7,164	-0,562	

Tabelul 5.5. Valorile indicilor de saturație ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale provenite de la sonda 4777 Mădăras la diferite temperaturi și pentru perioada 2003 - 2005.

Anul 2003

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calcedonie)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollastonit)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Silice amorf.)
50°C	-4,25	0,614	-0,005	0,281	5,843	-3,082	3,452	-0,673
40°C	-4,592	0,239	0,44	0,785	3,421	-4,304	-0,097	-0,373
25°C	-4,703	0,126	0,62	0,97	2,604	-4,778	-1,42	-0,252

Anul 2004

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calcedonie)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
52°C	-5.45	0.277	0.017	1.435	7.992	0.357	3.865	-4.247	1.236	-0.775
40°C	-5.492	0.244	0.082	1.312	7.616	0.427	3.621	-4.399	0.82	-0.731
25°C	-5.599	0.163	0.264	0.948	6.51	0.614	2.983	-4.805	-0.328	-0.608

Anul 2005

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calcedonie)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
54°C	-3.546	0.257	0.018	1.55	8.051	0.359	3.317	-4.367	0.682	-0.776
40°C	-3.584	0.225	0.075	1.433	7.694	0.42	3.084	-4.503	0.297	-0.738
25°C	-3.692	0.134	0.256	1.046	6.52	0.606	2.389	4.936	-0.906	-0.616

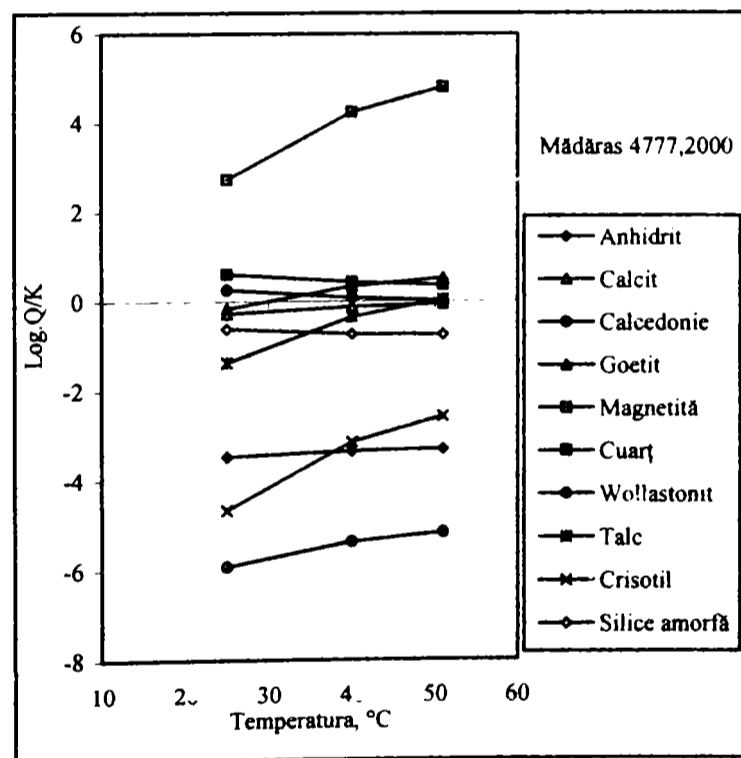
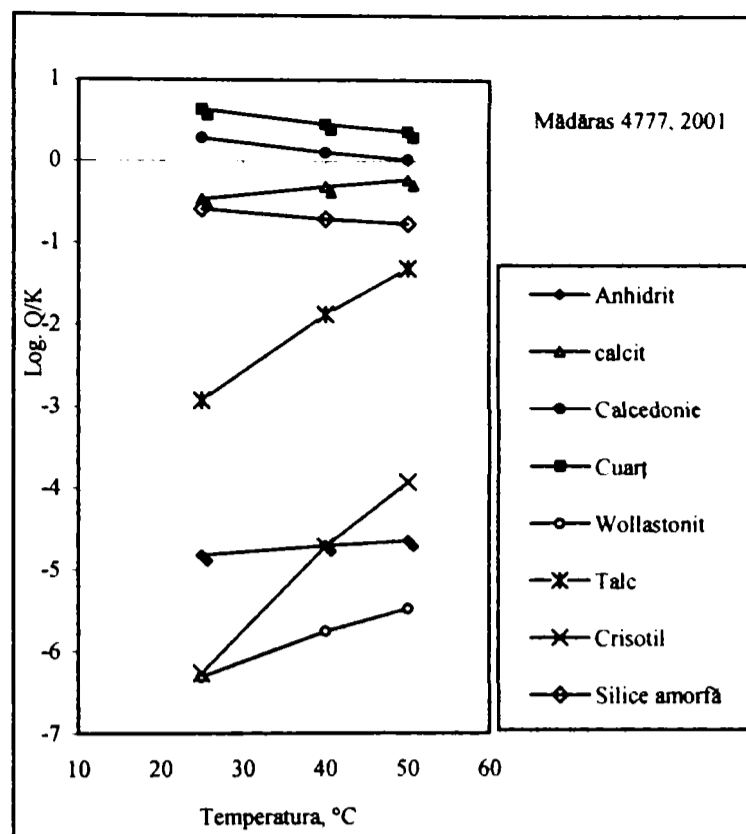


Figura 5.4. Dependența de temperatură a indicelui de saturație (log Q/K).

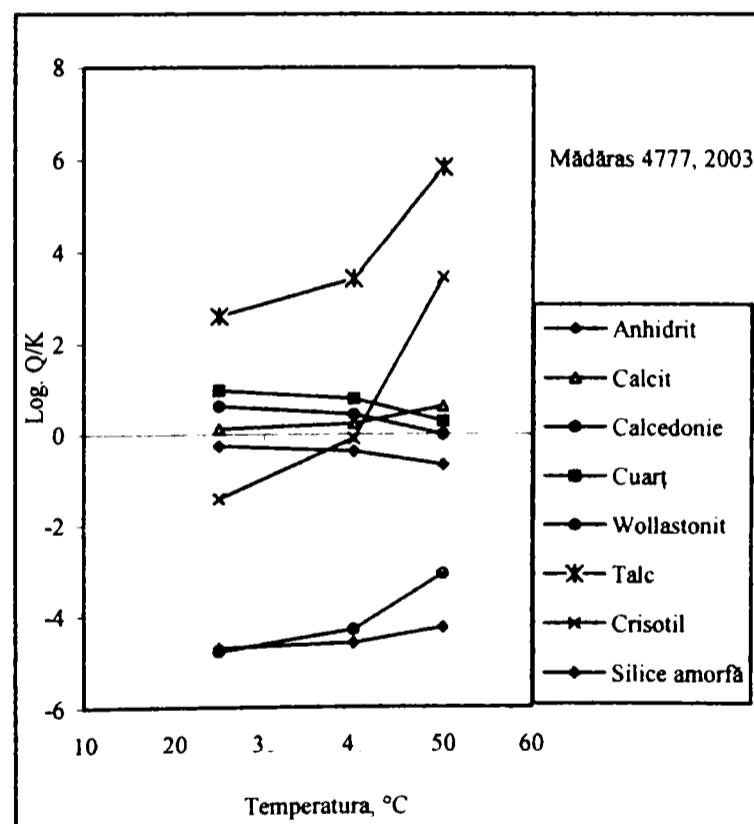
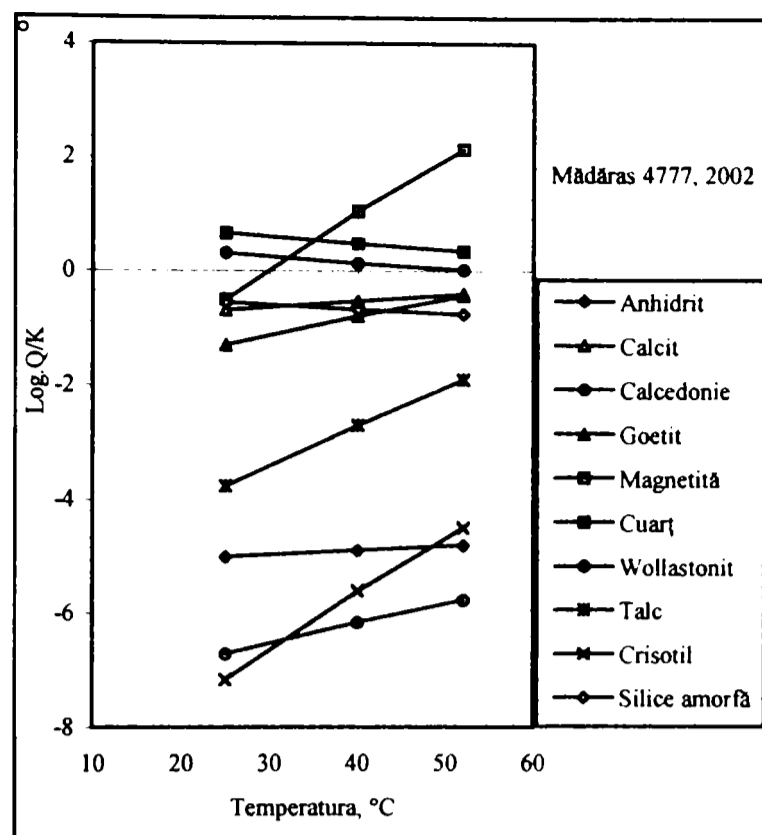


Figura 5.5. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

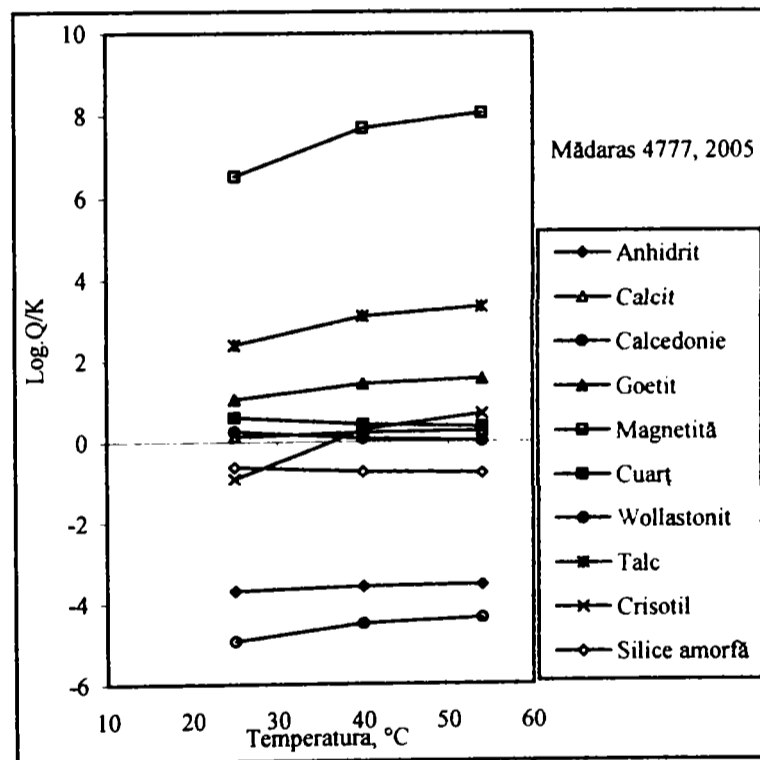
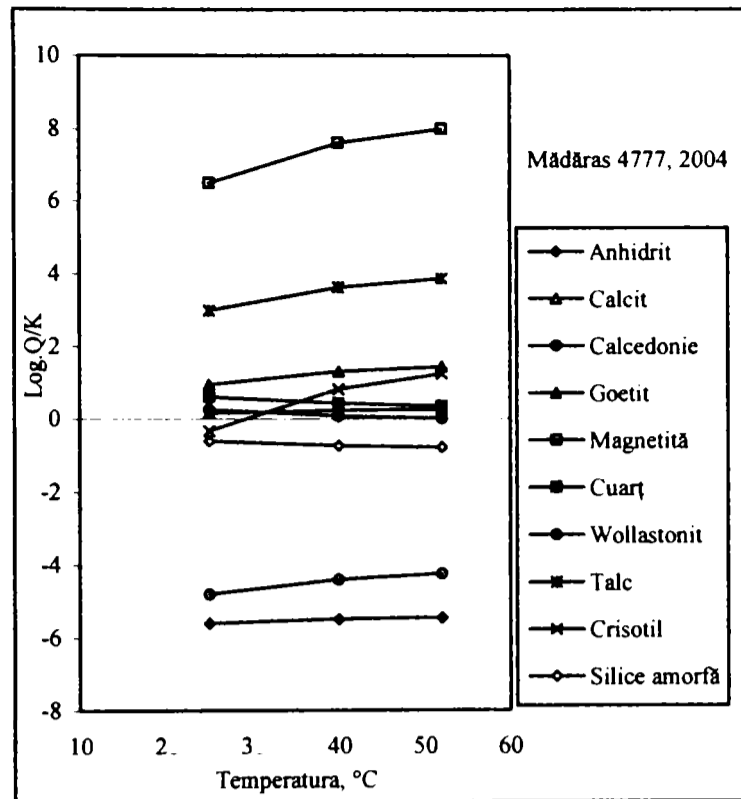


Figura 5.6. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

În 2003 curbele pentru talc, cuarț, calcedonie și calcit indică o suprasaturare mare cu aceste minerale a apei geotermale, iar depunerea de calcit există în acest an, indicii de saturație pentru acest mineral au valori pozitive, curba pentru calcit situându-se deasupra liniei de echilibru. Celelalte minerale în afară de crisotil care prezintă curbe de suprasaturare în apropierea liniei de echilibru, la temperaturi mai mari de 40°C, prezintă valori negative ale indicilor de saturație la orice temperatură, ceea ce înseamnă că avem o nesaturare a apei geotermale cu aceste minerale.

În 2004 se observă o suprasaturare cu talc, magnetită, goetit și calcedonie, precum și cu calcit curbele corespunzătoare pentru aceste minerale fiind situate deasupra liniei de echilibru, restul mineralelor prezintă curbe sub linia de saturație.

În 2005 la fel ca și în 2004 apa geotermală este suprasaturată cu talc, magnetită, goetit, cuarț și calcedonie existând însă și o suprasaturare cu calcit. Curbele pentru calcit și calcedonie situându-se în apropierea liniei de echilibru. Celelalte minerale au curbe dispersate situate sub linia de saturație, ceea ce indică o nesaturare în raport cu aceste minerale. Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între: 0,3.....7,93 în perioada 2000 – 2005, pentru apa geotermală de la sonda 4777 Mădăras.

5.2.3.Sonda 4699 Cighid [12]

În 2000 la o temperatură de 85°C curbele pentru cuarț, talc și magnetită sunt dispersate. Se observă o suprasaturare cu calcit la orice temperatură, tot la fel se observă o suprasaturare cu magnetită, goetit, talc și crisotil. Majoritatea mineralelor prezintă tendința de a fi aproape de linia de echilibru la temperatura măsurată.

În 2001 se observă o dispersare a curbelor pentru crisotil și talc la o temperatură de 85°C. Suprasaturarea cu calcit atinge cea mai mare valoare la o temperatură măsurată de 75°C, valoarea indicelui de saturație pentru calcit este >1, la toate temperaturile la care s-a calculat, ceea ce indică o depunere mare de calcit în acest an. Curbele pentru wallastonit, silice amorfă și anhidrit indică o nesaturare în raport cu aceste minerale.

În 2002 se observă o scădere a valorii indicelui de saturație pentru calcit la valori sub 1, ceea ce înseamnă că în acest an depunerile de calcit au fost mai mici cantitativ. La 75°C curbele pentru talc și crisotil sunt dispersate, iar curbele pentru cuarț și calcedonie se apropie de linia de echilibru la toate temperaturile la care s-a calculat valoarea indicelui de saturație, situându-se deasupra ei, ceea ce indică o depunere de cuarț și calcedonie.

Tabelul 5.6. Valorile indicilor de saturație ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale provenite de la sonda 4699 Cighid la diferite temperaturi și pentru perioada 2000 - 2001.

Anul 2000

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
85	-2,671	1,593	0,012	2,114	9,839	0,34	6,027	-2,777	3,476	-0,746
75	-2,591	1,686	-0,210	2,421	10,796	0,09	6,879	-2,345	4,865	-0,904
60	-2,652	1,613	-0,043	2,197	10,096	0,279	6,229	-2,671	3,813	-0,785
45	-2,713	1,553	0,133	1,917	9,231	0,473	5,604	-3,012	2,74	-0,662
30	-2,776	1,509	0,321	1,587	8,229	0,671	5,03	-3,37	1,66	-0,531

Anul 2001

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
85	-2,68	1,461	0,013	0,345	5,658	-2,987	3,084	-0,755
75	-2,58	1,574	-0,237	0,063	6,665	-2,475	4,705	-0,931
60	-2,646	1,496	-0,073	0,249	5,991	-2,811	3,636	-0,815
45	-2,713	1,430	0,10	0,440	5,344	-3,162	2,545	-0,695
30	-2,781	1,379	0,285	0,635	4,746	-3,53	1,447	-0,567

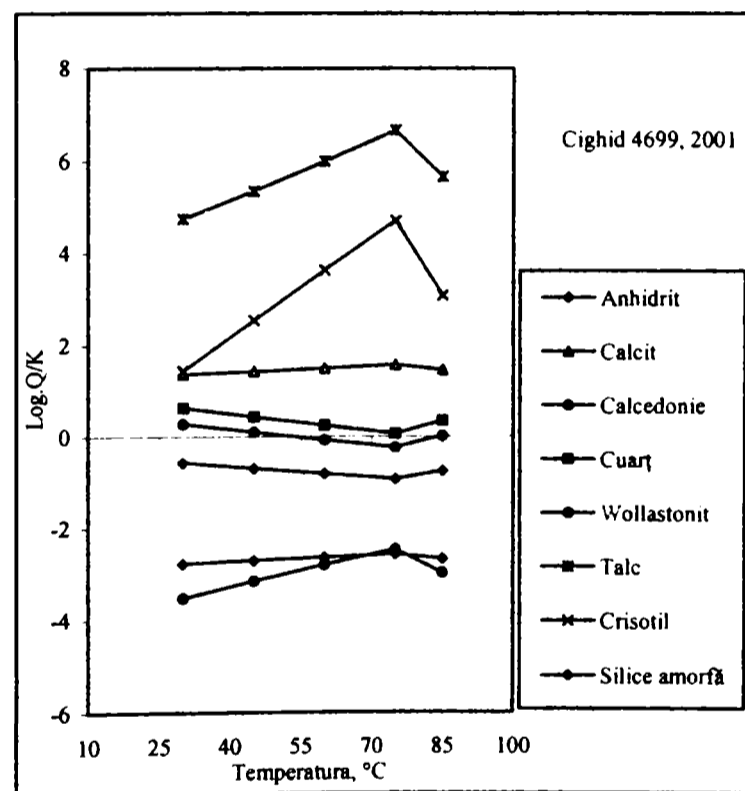
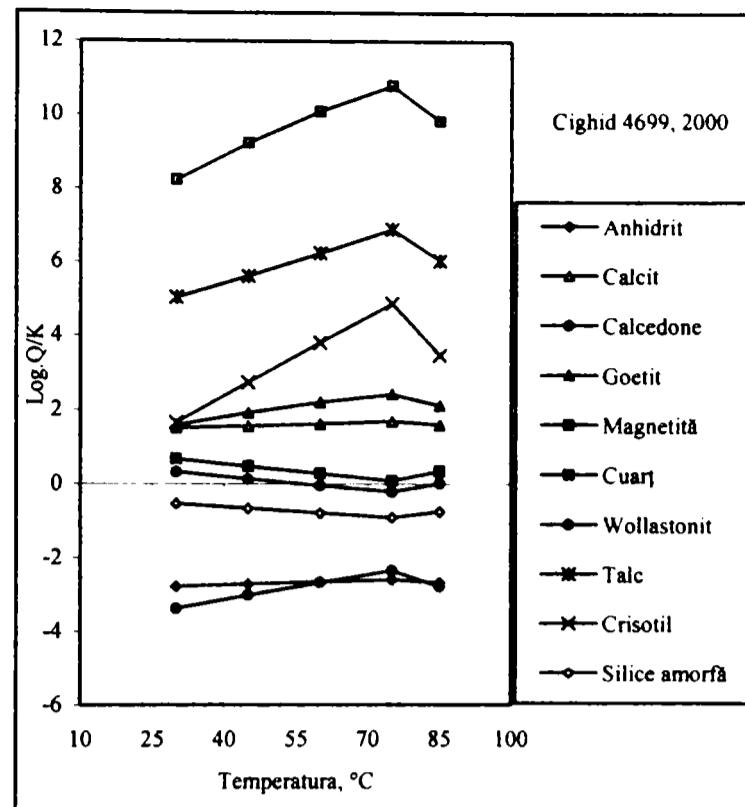


Figura 5.7. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

Tabelul 5.7. Valorile indicilor de saturație ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale provenite de la sonda 4699 Cighid la diferite temperaturi și pentru perioada 2002 - 2003

Anul 2002

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
84	-2,622	0,789	0,008	0,331	3,059	-4,258	0,538	-0,734
75	-2,544	0,928	-0,043	0,157	4,112	-3,794	1,964	-0,837
60	-2,621	0,791	0,006	0,328	3,076	-4,250	0,563	-0,736
45	-2,701	0,660	0,166	0,506	2,058	-4,729	-0,872	-0,629
30	-2,783	0,540	0,340	0,690	1,075	-5,231	-2,334	-0,512

Anul 2003

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Goetit)	Log.Q/K (Magnetită)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
82	-2,623	-0,422	0,007	-1,307	-0,7	0,326	6,027	-6,378	-6,138	-0,728
75	-2,535	-0,270	-0,115	-0,892	0,581	0,185	6,879	-5,94	-4,84	-0,809
60	-2,637	-0,446	0,028	-1,375	-0,91	0,350	6,229	-6,452	-6,352	-0,714
45	-2,739	-0,612	0,184	-1,865	-2,418	0,524	5,604	-6,98	-7,884	-0,611
30	-2,841	-0,763	0,356	-2,367	-3,956	0,706	5,03	-7,525	-9,43	-0,496

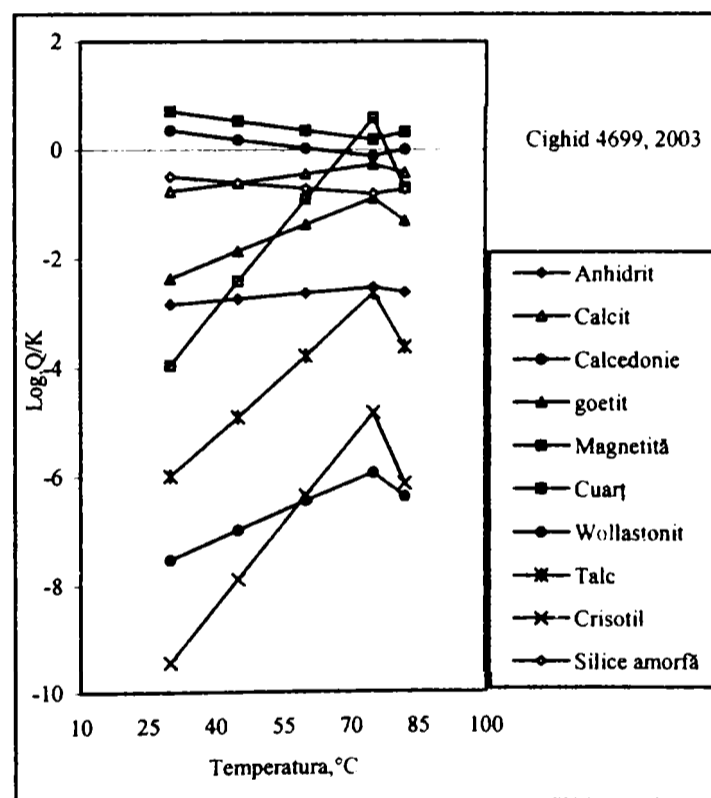
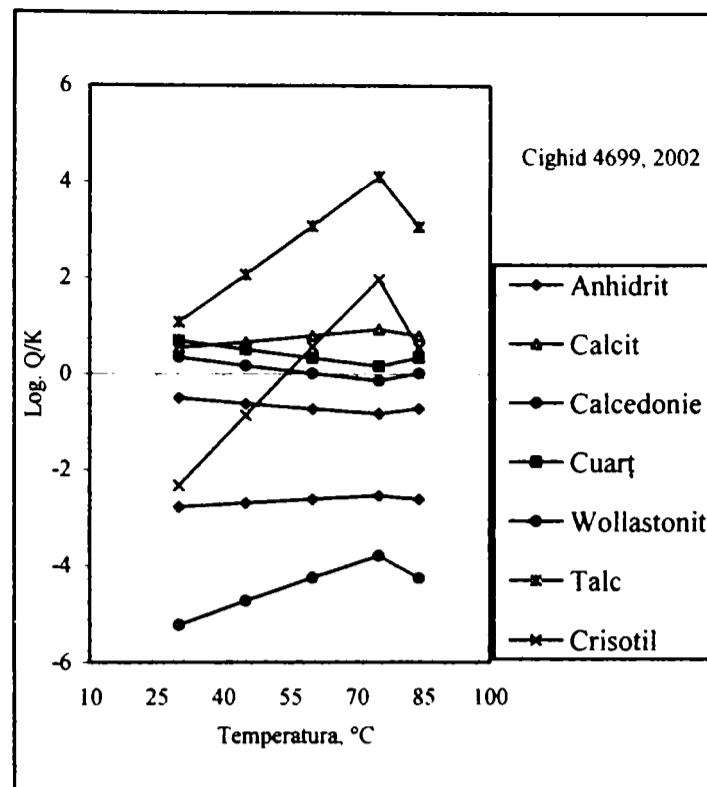


Figura 5.8. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

Tabelul 5.8. Valorile indicilor de saturație ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale provenite de la sonda 4699 Cighid la diferite temperaturi și pentru perioada 2004 - 2005.

Anul 2004

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
80	-2,966	-0,469	0,011	0,338	-5,061	-6,629	-7,608	-0,744
75	-2,836	-0,250	-0,172	0,128	-3,598	-5,981	-5,689	-0,866
60	-2,939	-0,425	-0,028	0,294	-4,763	-6,493	-7,209	-0,77
45	-3,043	-0,590	0,128	0,468	-5,893	-7,020	-8,747	-0,667
30	-3,146	-0,741	0,299	0,649	-6,972	-7,565	-10,299	-0,553

Anul 2005

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
80	-2,54	0,238	0,006	0,322	-1,398	-5,331	-3,89	-0,722
75	-2,476	0,353	-0,097	0,203	-0,573	-4,976	-2,812	-0,791
60	-2,564	0,194	0,047	0,369	-1,71	-5,47	-4,306	-0,695
45	-2,654	0,044	0,204	0,544	-2,816	-5,981	-5,822	-0,591
30	-2,745	-0,093	0,376	0,726	-3,875	-6,511	-7,356	-0,476

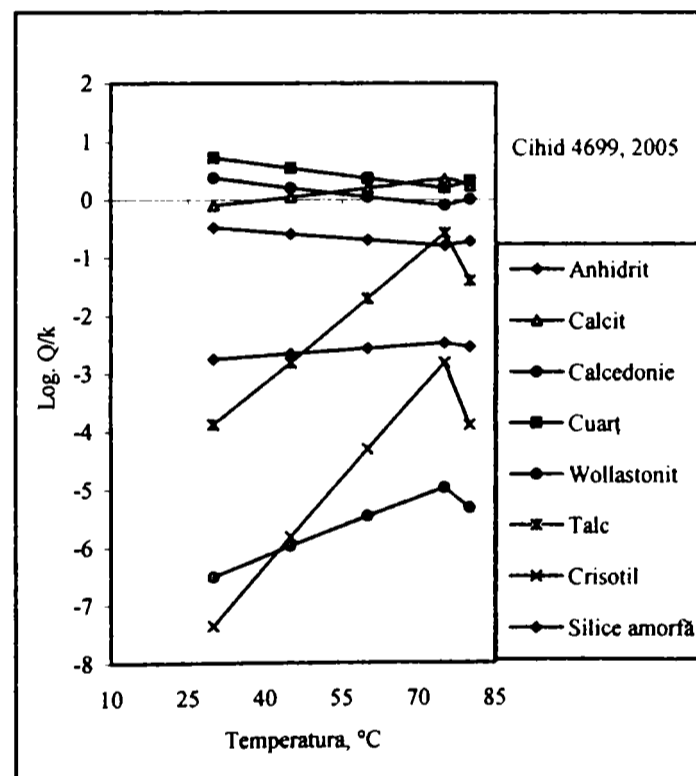
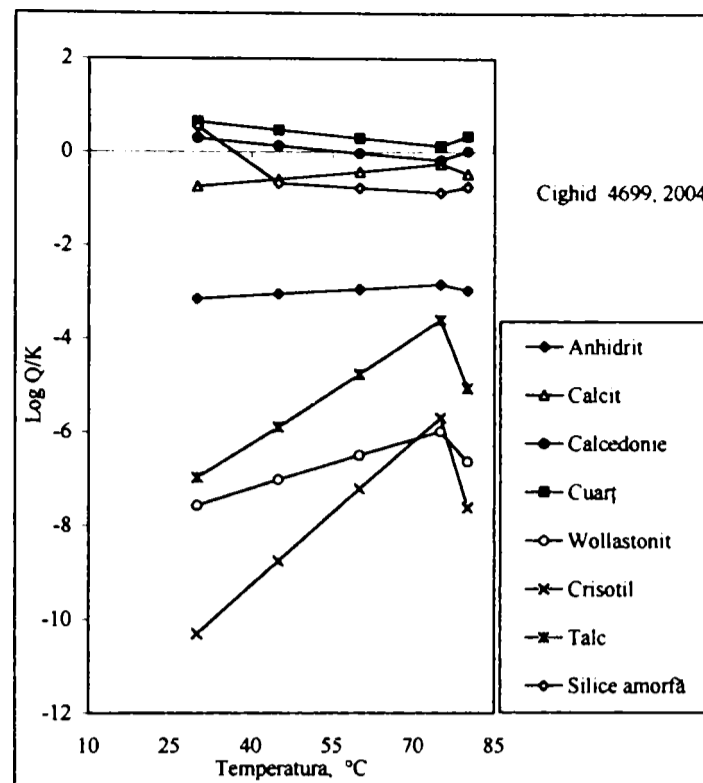


Figura 5.9. Dependența de temperatură a indicelui de saturație (log Q/K).

Curbele pentru wallostonit , silice amorfă și anhidrit indică o nesaturare în raport cu aceste minerale.

În 2003 depunere de calcit nu există, indicii de saturație pentru acest mineral au valori negative, curba pentru calcit situându-se sub linia de echilibru. Celelalte minerale în afară de cuarț și crisotil, care prezintă curbe de suprasaturare în apropierea liniei de echilibru, prezintă valori negative ale indicilor de saturație la orice temperatură, ceea ce înseamnă că avem o nesaturare a apei geotermale cu aceste minerale.

În 2004 se observă o suprasaturare cu cuarț și calcedonie, curbele corespunzătoare pentru aceste minerale fiind situate deasupra liniei de echilibru, prezentând o ușoară dispersare la o temperatură măsurată de 75°C, restul mineralelor prezintă curbe sub linia de saturație.

În 2005 la fel ca și în 2004 apa geotermală este suprasaturată cu cuarț și calcedonie existând însă și o suprasaturare cu calcit la temperatura de ieșire a apei din sondă. Celelalte minerale au curbe dispersate situate sub linia de saturație, ceea ce indică o nesaturare în raport cu aceste minerale. Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între: -1,22..-2,18 în perioada 2000 – 2005 pentru apele geotermale de la sonda 4699 Cighid.

În perioada studiată se observă o răcire a apei geotermale în timp, adică o scădere a temperaturii de ieșire a apei din sondă, iar depunerea de calcit a fost mai mare în 2000 și 2001, urmând să scadă în timp. Se remarcă un echilibru în raport cu cuarțul și calcedonia la temperatura măsurată de-a lungul întregii perioade studiate.

5.2.4.Sonda 507 Livada [13]

Valorile indicilor de saturație ($\log Q/K$) sunt calculate pe baza datelor obținute pentru produsele de solubilitate teoretice (K) și calculate (Q) cu ajutorul programului de simulare Watch [86], și sunt prezentate în tabelele 5.9 – 5.11.

Cu ajutorul datelor privind indicii de saturație ($\log Q/K$) ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apei geotermale de la sonda 507 Livada la diferite temperaturi și ani s-au reprezentat grafic figurile 5.10 – 5.12 ce reprezintă dependența de temperatură indicelui de saturație ($\log Q/K$) pentru diferite minerale.

Tabelul 5.9. Valorile indicilor de saturație ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale provenite de la sonda 507 Livada la diferite temperaturi și pentru perioada 2000 - 2001.

Anul 2000

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
95	-0,376	0,483	-0,023	0,209	2,273	-3,719	-0,007	-0,597
75	-0,717	-0,15	0,334	0,634	-1,074	-5,221	-4,176	-0,360
60	-0,827	-0,348	0,477	0,799	-2,183	-5,756	-5,638	-0,265
45	-0,934	-0,532	0,633	0,973	-3,265	-6,303	-7,099	-0,154
30	-1,036	-0,698	0,804	1,154	-4,307	-6,863	-8,643	-0,048

Anul 2001

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuarț)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
94	-0,418	1,085	-0,018	0,229	3,743	-3,163	1,439	-0,617
75	-0,671	0,626	0,265	0,565	1,172	-4,305	-1,792	-0,429
60	-0,781	0,439	0,408	0,73	0,07	-4,829	-3,248	-0,334
45	-0,888	0,263	0,564	0,904	-1,006	-5,366	-4,732	-0,231
30	-0,99	0,104	0,736	1,086	-2,04	-5,919	-6,24	-0,116

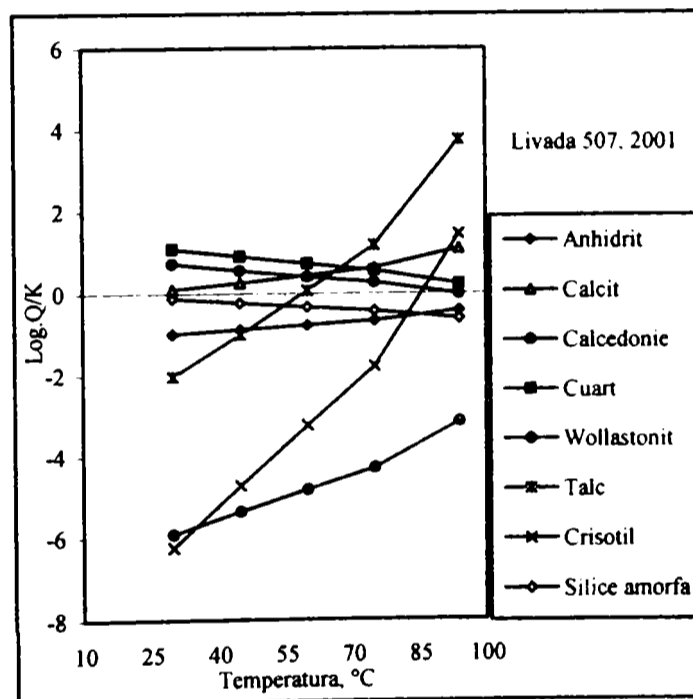
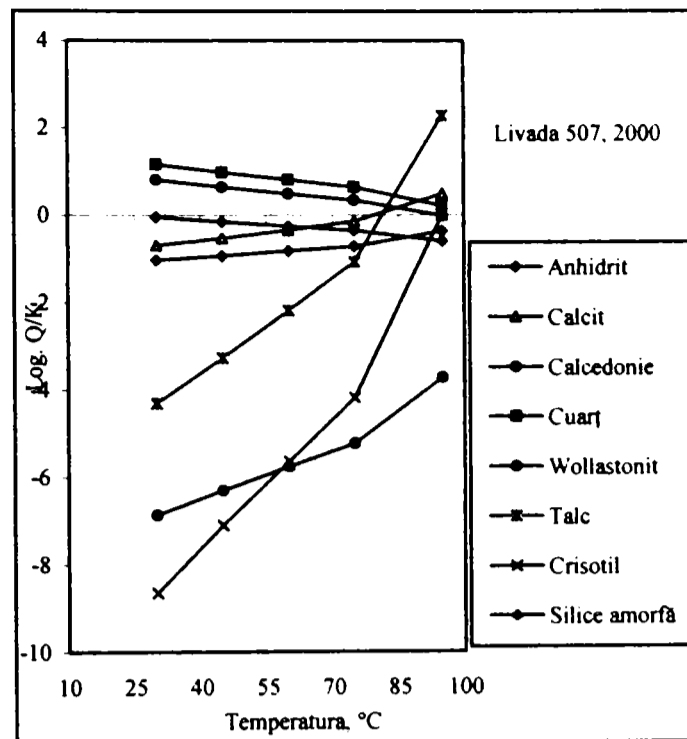


Figura 5.10. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

Tabelul 5.10. Valorile indicilor de saturatie ai mineralelor posibil de a se separa prin racirea apelor geotermale provenite de la sonda 507 Livada la diferite temperaturi și pentru perioada 2002 - 2003.

Anul 2002

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuart)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
95	-0.469	1.556	-0.019	0.226	7.075	-2.203	4.774	-0.615
75	-0.714	1.104	0.275	0.575	4.506	-3.345	1.522	-0.419
60	-0.817	0.922	0.419	0.741	3.429	-3.858	0.089	-0.323
45	-0.918	0.751	0.576	0.916	2.374	-4.388	-1.376	-0.219
30	-1.016	0.596	0.747	1.097	1.354	-4.934	-2.869	-0.105

Anul 2003

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuart)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
90	-0.212	0.583	-0.026	0.194	3.153	-3.345	0.89	-0.58
75	-0.629	-0.174	0.390	0.690	-0.802	-5.124	-4.016	-0.304
60	-0.741	-0.371	0.533	0.855	-1.9	-5.658	-5.469	-0.209
45	-0.848	-0.556	0.689	1.029	-2.975	-6.205	-6.952	-0.106
30	-1.95	-0.722	0.86	1.21	-4.011	-6.765	-8.461	0.008

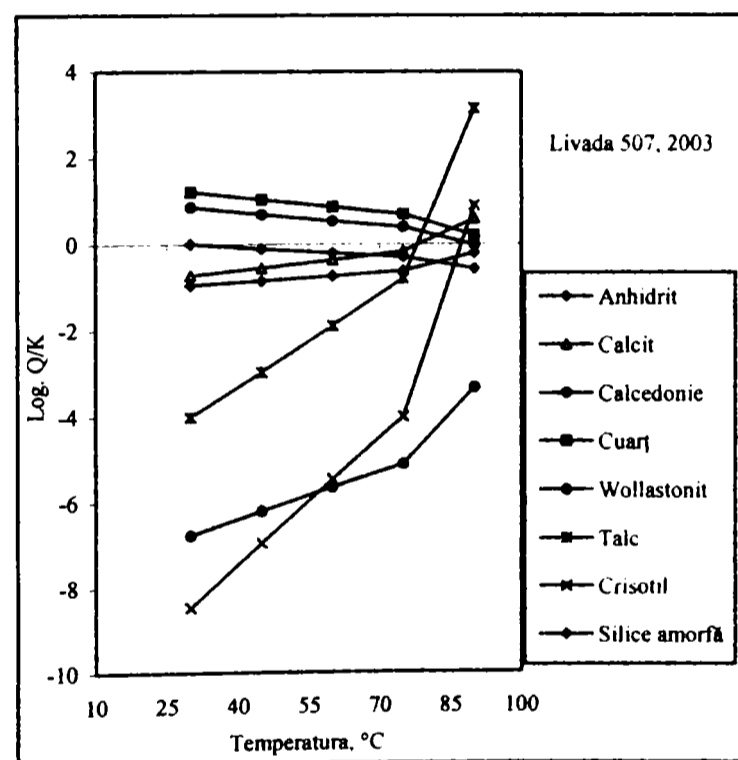
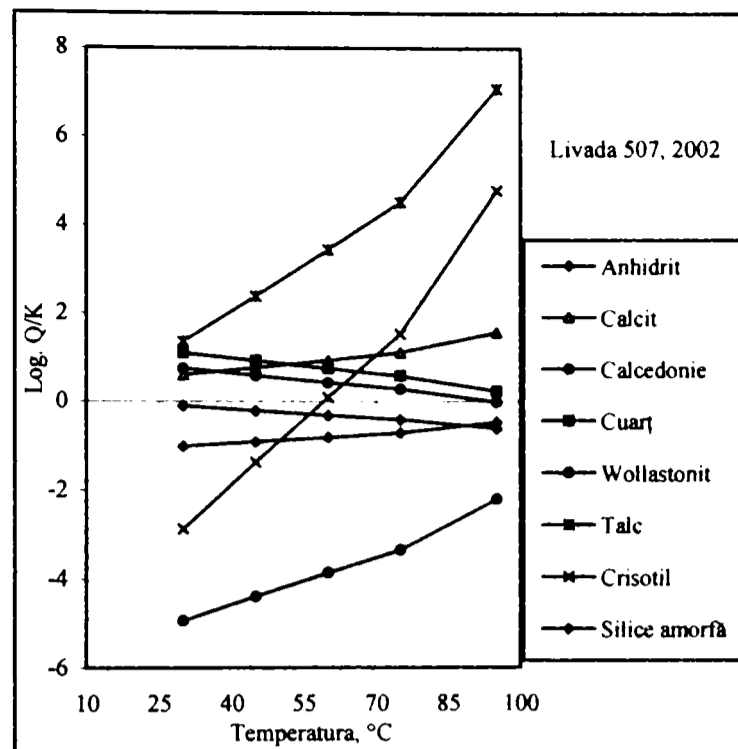


Figura 5.11. Dependența de temperatură a indicelui de saturație (log Q/K).

Tabelul 5.11. Valorile indicilor de saturație ai mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale provenite de la sonda 507 Livada la diferite temperaturi și pentru perioada 2004 - 2005.

Anul 2004

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuart)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
92	-0,022	1,243	-0,025	0,199	-2,569	-0,587
75	-0,482	0,568	0,37	0,67	-4,202	-0,324
60	-0,616	0,381	0,513	0,835	-4,276	-0,229
45	-0,744	0,206	0,669	1,009	-5,264	-0,126
30	-0,865	0,047	0,841	1,191	-5,816	-0,011

Anul 2005

Temp. °C	Log.Q/K (Anhidrit)	Log.Q/K (Calcit)	Log.Q/K (Calced.)	Log.Q/K (Cuart)	Log.Q/K (Talc)	Log.Q/K (Wollast.)	Log.Q/K (Crisotil)	Log.Q/K (Sil.amorf.)
89	-0,529	1,023	-0,024	0,205	5,709	-2,864	-3,434	-0,592
75	-0,851	0,357	0,351	0,651	2,088	-4,44	-1,049	-0,343
60	-0,954	0,161	0,495	0,817	0,967	-4,973	-2,254	-0,247
45	-1,055	-0,022	0,651	0,991	-0,122	-5,518	-4,022	-0,144
30	-1,152	-0,187	0,822	1,172	-1,167	-6,077	-5,540	-0,03

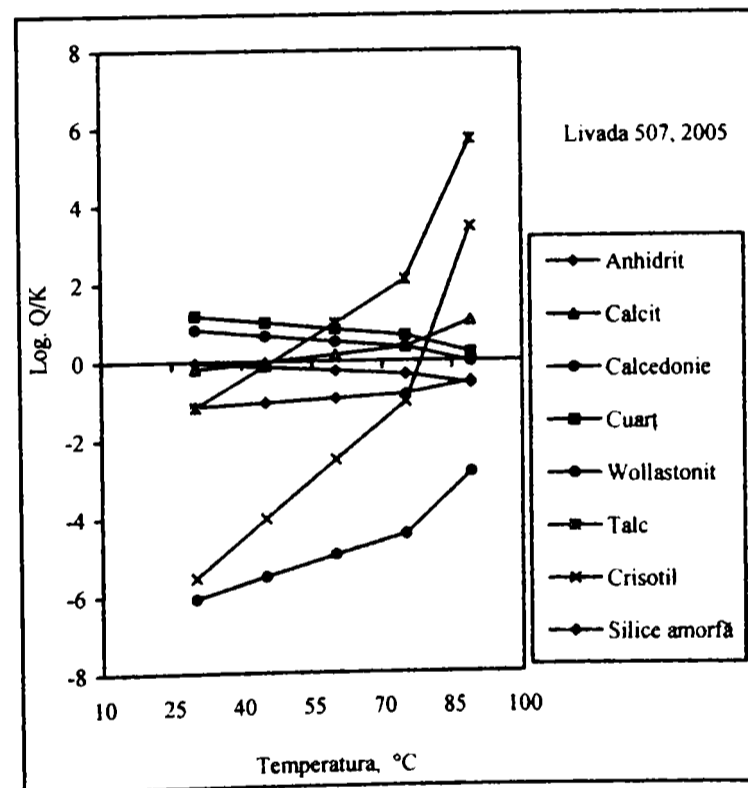
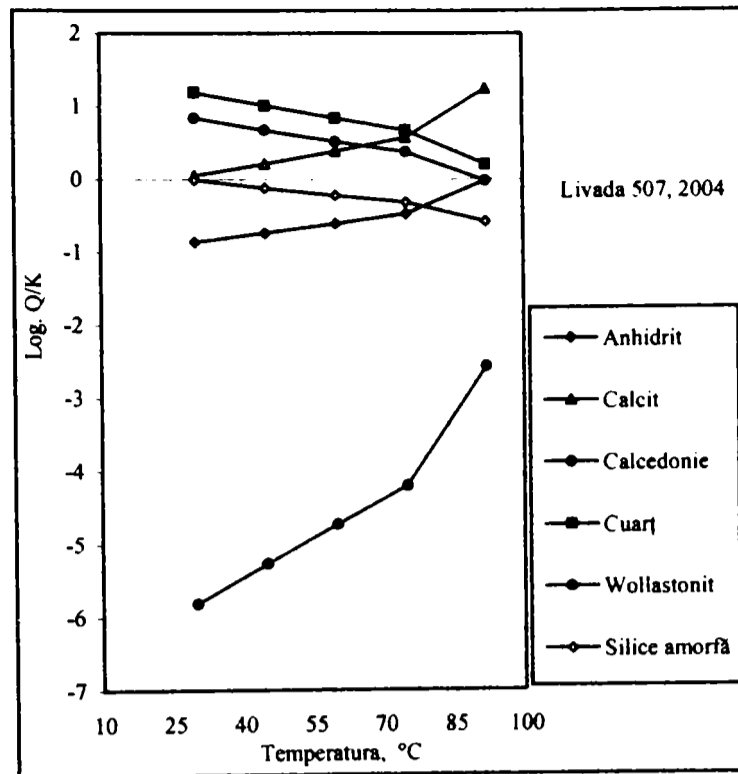


Figura 5.12. Dependența de temperatură a indicelui de saturație ($\log Q/K$).

UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE
 94
 2005

În 2000 apare o suprasaturare cu cuarț și calcedonie, curba corespunzătoare calcitului este situată deasupra liniei de echilibru doar la temperaturi mari, iar restul mineralelor prezintă curbe de nesaturare.

În 2001 se observă o suprasaturare cu calcit, indicele de saturație pentru acest mineral > 1 la o temperatură măsurată de 94°C , care este de fapt temperatura de ieșire a apei din sondă, și tot suprasaturare se observă și pentru cuarț, talc și calcedonie odată cu răcirea apei geotermale.

În 2002 cea mai mare suprasaturare este cu talc iar crisotilul prezintă o curbă ce indică o suprasaturare cu acest mineral numai la temperaturi mai mari de 60°C .

Calcitul are indicele de saturație > 1 la o temperatură de 95°C , prezentând o curbă de suprasaturare situată deasupra liniei de echilibru ceea ce înseamnă că avem depunere de calcit.

În 2003 se observă o scădere a temperaturii de ieșire a apei din sondă, iar suprasaturarea apei este cu cuarț și calcedonie, cele două minerale prezentând curbe în apropierea liniei de echilibru. Curbele pentru celelalte minerale indică o nesaturare a apei geotermale în raport cu aceste minerale, fiind situate sub linia de saturație.

În 2004 apare din nou o suprasaturare cu calcit, curba corespunzătoare calcitului apropiindu-se de linia de saturație pentru temperaturi scăzute.

Suprasaturare la temperaturi scăzute avem acum și cu calcedonie și cuarț, restul mineralelor prezintă curbe dispersate situate sub linia de saturație.

În 2005 temperatura la gura sondei scade până la 89°C , iar curba pentru calcit se găsește deasupra liniei de saturație la temperaturi $> 45^{\circ}\text{C}$. Din nou avem o suprasaturare cu calcedonie și cuarț la temperaturi scăzute, iar celelalte minerale în afară de wollastonit au curbele în apropierea liniei de saturație, indicând o nesaturare la fel ca și wollastonitul. Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între: $-8,42 \dots 10,0$ pentru apele geotermale de la Livada, sonda 507, în perioada 2000-2005.

CAPITOLUL VI

ESTIMAREA TEMPERATURII REZERVOARELOR GEOTERMALE

6.1. Estimarea temperaturii rezervoarelor cu ajutorul programului Watch

6.1.1. Prezentarea programului Watch pentru estimarea temperaturii rezervorului

Compoziția chimică a fluidelor geotermale poate fi utilizată cu succes în estimarea temperaturii rezervorului geotermal. S-au propus o serie de indicatori pentru stabilirea temperaturii de adâncime și anume geotermometrele. Acestea se bazează pe procesele de interacțiune apă-rocă care au loc în rezervoarele geotermale [41]. Pentru a fi posibilă utilizarea cu acuratețe a geotermometrelor se pornește de la presupunerea că există un echilibru între diferitele minerale ce formează rocile rezervorului și fluidul din rezervor. Se ține seama că compoziția fluidului la suprafață este controlată în principal de compoziția rocilor minerale ale rezervorului și de temperatură [90, 91]. În urma unor studii experimentale efectuate de Fournier și Arnorsson a rezultat că există unii componenți ai fluidului geotermal, a căror solubilitate e controlată de temperatură, această constatare stând la baza geotermometriei.

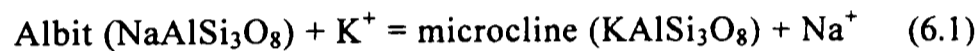
În funcție de componenții fluidului geotermal utilizați în geotermometrie deosebim geotermometre bazate pe echilibrul apă-rocă, respectiv vapori-rocă, ceea ce depinde de tipul de fluid geotermal: fluid de temperatură joasă fiind constituit dintr-o singură fază sau fluid de temperatură ridicată, fiind format din două faze, situație în care se pot folosi ambele feluri de geotermometre pentru a estima temperatura rezervorului geotermal. Prima categorie de geotermometre va fi discutată în continuare.

Geotermometrele bazate pe echilibrul apă-minerale atins în rezervor sunt următoarele: geotermometre de silice și geotermometre Na/K [92]. Geotermometrele de silice [93] (cuarț și calcedonie) se bazează pe date experimentale privind solubilitatea cuarțului și a calcedoniei și totodată se presupune un echilibru între speciile apoase H_4SiO_4 și aceste minerale solide. Solubilitatea mineralelor de silice depinde de temperatură. Solubilitatea cuarțului în apă în domeniul temperaturilor înalte crește

treptat, urmând apoi o descreștere rapidă ca urmare a scăderii densității soluției cu creșterea temperaturii. Concentrația maximă de silice dizolvată posibil de a fi găsită într-o apă de adâncime în care cuarțul controlează echilibrul este de 725 mg SiO₂/l la 330°C. Foraje executate în diferite zone de pe glob au elucidat starea silicei în adâncime: silicea amorfă prezentă la suprafață sub formă de opal dispare treptat până la 18-20 m adâncime, transformându-se treptat în cristobalit, calcedonie și cuarț.

O apă termală cu un conținut de SiO₂ corespunzător echilibrului în interiorul rezervorului [94], dacă iese la suprafață lent, prin răcirea ei pot avea loc depuneri de silice datorită modificării condițiilor de echilibru, iar dacă mișcarea spre suprafață este rapidă atunci în apă se va regăsi întreaga cantitate de silice din profunzime, nemodificată.

Geotermometrul Na/K [95, 96] e bazat pe reacții de schimb ionic ce au loc la diferite temperaturi. Constanta de echilibru a unei reacții ce stă la baza folosirii geotermometrului de feldspat, la estimarea temperaturii de adâncime este $K = [Na^+]/[K^+]$, pentru reacția de schimb ionic:



Constanta acestei reacții de echilibru este dependentă de temperatură și stă la baza folosirii acestui tip de geotermometre.

În lucrare s-a utilizat programul Watch [86] pentru calculul temperaturilor în profunzimea rezervorului geotermal. Programul are la baza acestor calcule funcțiile pentru geotermometrul de cuarț [93], pentru geotermometrul calcedonie [97] și geotermometrul Na/K [40]. Rezultatele sunt redate în tabelele: 6.1. - 6.4.

Tabelul 6.1. Temperaturile calculate cu geotermometre pentru rezervorul geotermal de la Tășnad.

Anul	T (cuarț) °C	T (calcedonie) °C	T(Na/K) °C
2000	89,1	57,8	37,6
2001	86,7	75,2	42,2
2002	90,6	59,3	47,1
2003	54,8	72,7	71,9
2004	86,5	75,0	39,8
2005	107,7	77,9	38,2

Tabelul 6.2. Temperaturile calculate cu geotermometre pentru rezervorul geotermal de la Mădăras.

Anul	T (cuarț) °C	T (calcedonie) °C	T(Na/K) °C
2000	77,7	45,8	46,5
2001	79,6	47,7	43,5
2002	82,5	50,8	59,5
2003	113,0	83,6	47,2
2004	77,5	45,6	48,6
2005	76,9	44,9	53,7

Tabelul 6.3. Temperaturile calculate cu geotermometre pentru rezervorul geotermal de la Cighid.

Anul	T (cuarț) °C	T (calcedonie) °C	T(Na/K) °C
2000	86,7	75,3	-
2001	84,0	82,4	99,5
2002	90,9	59,7	116,0
2003	93,2	62,1	57,0
2004	87,5	56,1	93,4
2005	95,1	84,2	102,2

Tabelul 6.4. Temperaturile calculate cu geotermometre pentru rezervorul geotermal de la Livada.

Anul	T (cuarț) °C	T (calcedonie) °C	T(Na/K) °C
2000	145,2	119,2	350
2001	136,1	109,1	350
2002	137,2	110,3	-
2003	153,0	127,8	-
2004	150	124,5	289,9
2005	147,5	101,7	350

Se observă că temperatura calculată prin geotermometrul de calcedonie este foarte apropiată de temperatura măsurată la ieșirea din sondă pentru majoritatea apelor geotermale studiate, rezultând că acest tip de geotermometru poate fi folosit pentru estimarea temperaturii în profunzime a ariilor geotermale studiate [98].

Astfel, pentru ape de temperaturi medii este indicată folosirea geotermometrului calcedonie. Dar, există și excepții când temperatura măsurată la ieșirea din sondă a apei geotermale este egală cu cea măsurată de unul dintre celelalte două geotermometre. De exemplu, pentru sonda 4699 Cighid geotermometrul de cuarț indică temperaturi în rezervorul geotermal aproape egale cu cele măsurate la ieșirea apei din sondă.

6.2. Estimarea temperaturii rezervorului bazat pe modelul silice-entalpie

La temperaturi sub 300°C presiunea și sărurile minerale au un efect neglijabil asupra solubilității cuarțului și a silicei amorfe. Doar la temperaturi mai ridicate efectul acestor factori influențează mult solubilitatea. Singurul factor care controlează permanent concentrația silicei în fluidul geotermal este temperatura.

Modelul silice-entalpie este utilizat pentru a determina temperatura apei fierbinți din rezervor [99]. Pe baza conținutului de silice din apele geotermale studiate și a temperaturii de suprafață s-a determinat entalpia fluidelor geotermale (tabelul 6.5). Se pornește de la presupunerea că apa geotermală la ieșirea din sondă este rezultatul amestecării unei ape geotermale de temperatură mai ridicată cu apă rece. Apa din rezervorul geotermal pe măsură ce se infiltrează la suprafață poate întâlni zone cu ape reci, cu care se amestecă.

Cea mai simplă metodă de determinare a temperaturii apei de adâncime, din rezervorul geotermal constă în reprezentarea grafică a concentrației de silice funcție de entalpia lichidului. Deși temperatura este o mărime ce se poate măsura, iar entalpia este o proprietate derivată obținută din tabele termodinamice [100] funcție de temperatură, totuși în acest model se preferă utilizarea entalpiei. Cantitatea de căldură sub formă de entalpie în cazul unui amestec obținut prin combinarea a două ape de temperaturi diferite se conservă (se neglijează efectele termice de dizolvare) ceea ce nu este valabil pentru temperatura amestecului.

Tabelul 6.5. Concentrațiile SiO_2 , temperaturile și valorile entalpiilor la suprafață pentru sondele studiate.

Sonda	SiO_2 (mg/l)	Temperatura la suprafață, °C	Entalpie [kJ/kg]
Cighid 4699	43	80	335,2
Livada 507	120	89	372,91
Tășnad 4175	40,1	70 – 74	297,49
Mădăras 4777	66,5	50	209,5
Apă rece	20	10	42

Silicea sub formă de calcedonie controlează procesul de dizolvare al silicei în apă, în cazul apelor geotermale de temperaturi scăzute. În cazul fluidelor geotermale de temperaturi ridicate se va utiliza curba solubilității cuarțului (figura 6.1.).

Se presupune o sursă de apă rece având o concentrație redusă de silice, 20 ppm [101]. Linia ce unește punctul (A) ce reprezintă componenta netermală (apa rece) și punctul corespunzător apei geotermale studiate (B) va intersecta curba solubilității calcedoniei în punctul (C). Acest punct ne permite să determinăm concentrația inițială a silicei și entalpia apei în rezervor.

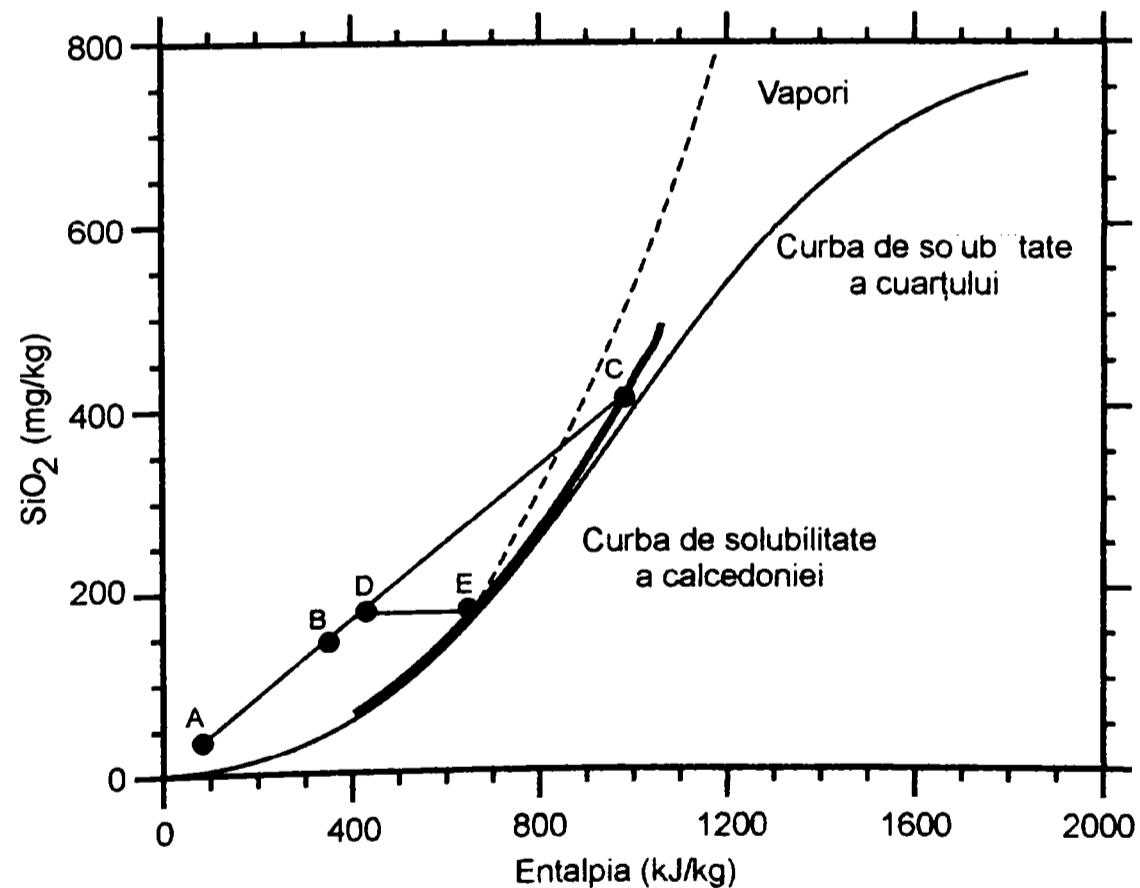


Figura 6.1. Modelul silice – entalpie

Procedeul este valabil dacă eventualii vapori formați adiabatic, la trecerea componentei fierbinți din rezervor spre suprafață, nu s-au separat din lichid înainte de amestecarea cu apa rece.

Cercetătorii Truesdall și Fournier [102] au stabilit și procedeul de determinare a entalpiei și temperaturii componentei fierbinți atunci când vaporii se pierd în presiune atmosferică înainte ca amestecarea cu apa rece să aibă loc. Acest punct (D) corespunde entalpiei 419 kJ/kg/. Linia orizontală de la acest punct până la curba corespunzătoare vaporilor ne va conduce la determinarea entalpiei componentei fierbinți (E).

Cu ajutorul modelului silice-entalpie pentru sondele de ape geotermale luate în studiu se vor determina entalpiile componentelor fierbinți, respectiv temperaturile din interiorul rezervoarelor geotermale.

Pentru ca modelul silice-entalpie să conducă la rezultate bune se impun două restricții:

- să nu aibă loc o răcire conductivă după amestecare;
- să nu se formeze depuneri de silice înainte sau după amestecare [103].

Modelul silice – entalpie pentru sondele studiate este redat în figurile 6.2. – 6.5.

Temperaturile din interioarele rezervoarelor geotermale, respectiv entalpiile componentelor fierbinți determinate cu modelul silice-entalpie, pentru sondele studiate sunt prezentate în tabelul 6.6.

Tabelul 6.6. Modelul silice – entalpie pentru sondele studiate.

Sonda	SiO ₂ (mg/l)	Entalpia în rezervor, [kJ/kg]	Temperatura apei calde în rezervor, °C
Cighid 4699	43	476,28	113,4
Livada 507	120	780,62	186,1
Tășnad 4175	40,1	451,01	107,4
Mădăras 4777	66,5	701,40	167
Apă rece	20	42	10

În cazul sondei Cighid 4699 temperatura apei calde, bazat pe acest model (figura 6.2.), este de circa 113,4°C, ceea ce înseamnă că în rezervor temperatura este mai mare decât cea estimată cu ajutorul geotermometrului calcedonie.

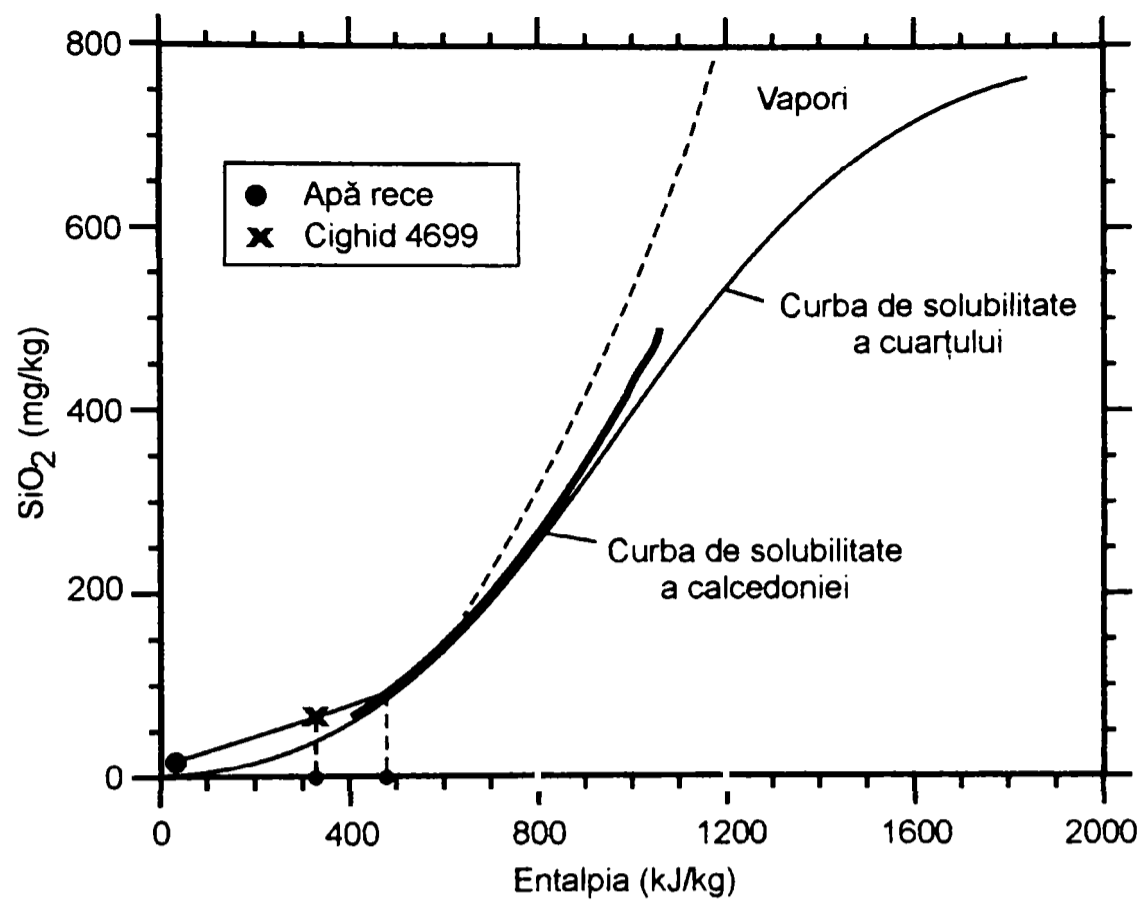


Figura 6.2. Modelul silice – entalpie pentru sonda 4699 Cighid.

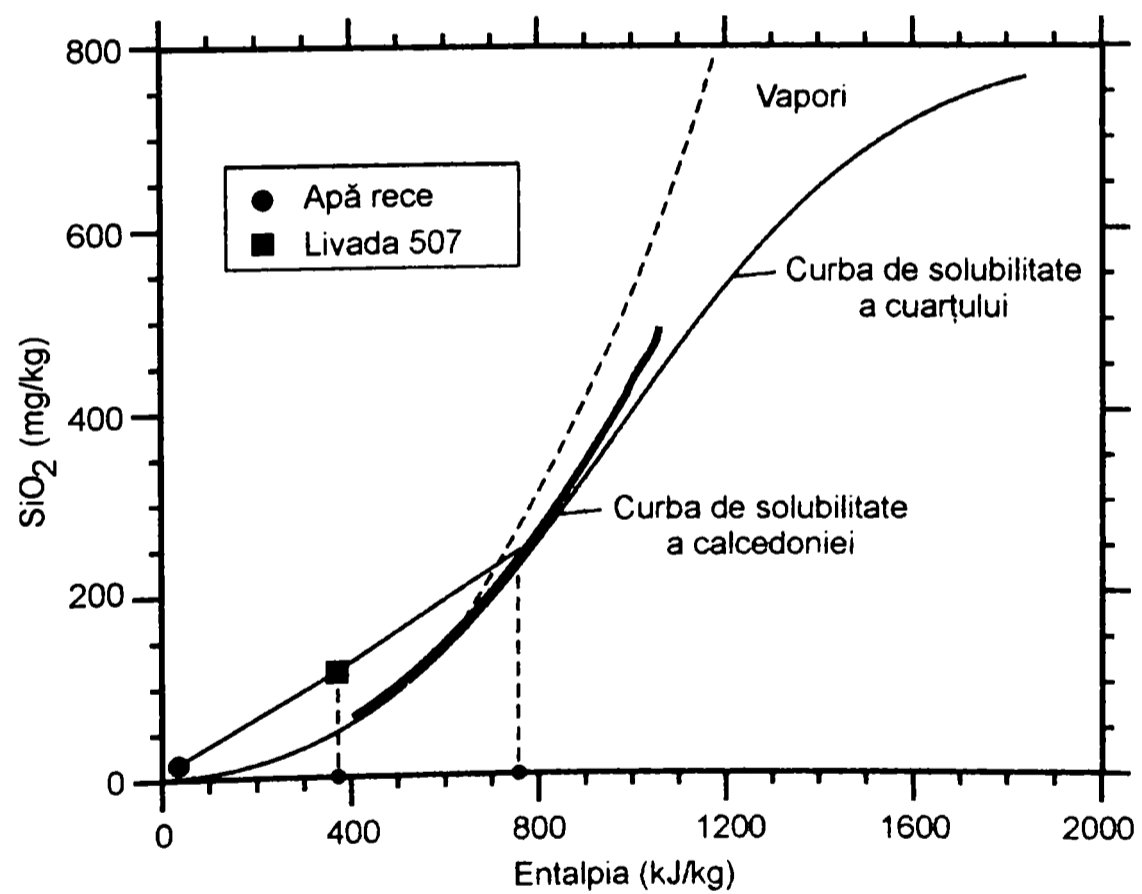


Figura 6.3. Modelul silice – entalpie pentru sonda 507 Livada.

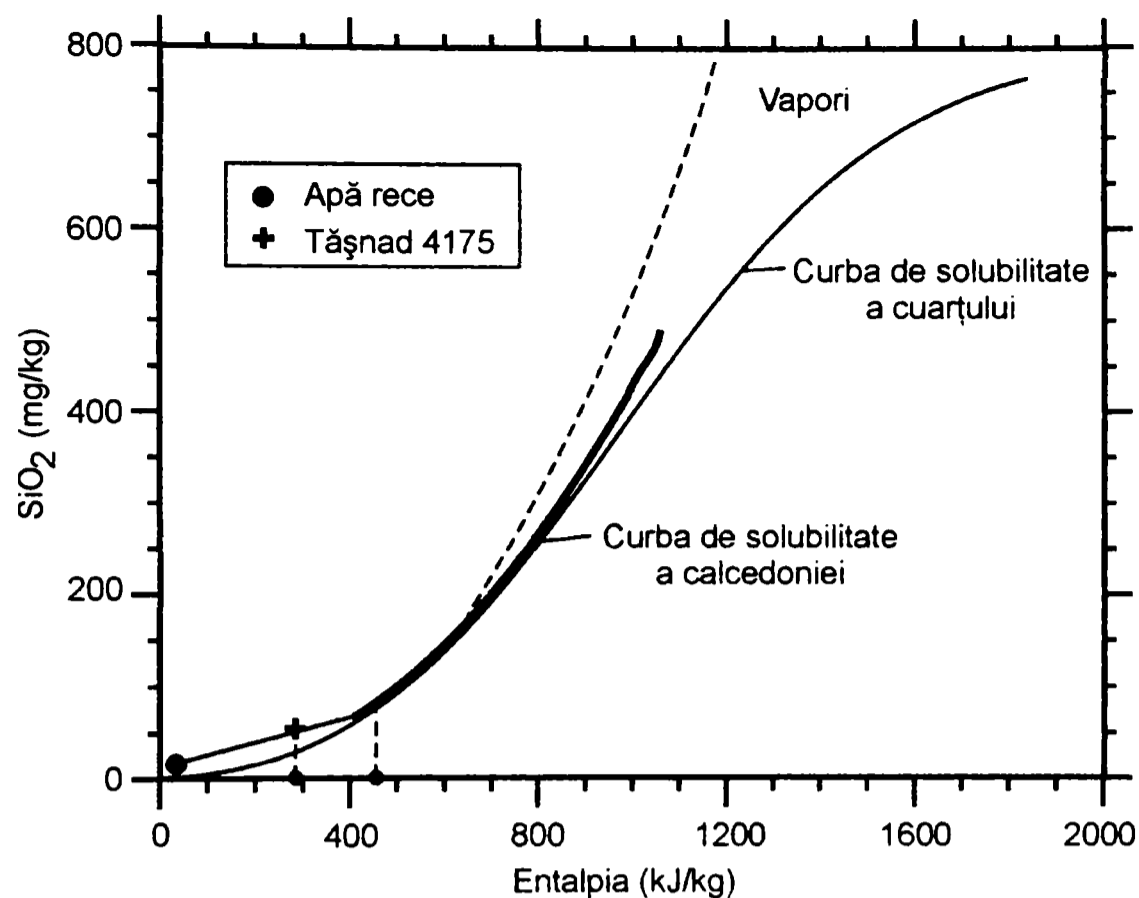


Figura 6.4. Modelul silice – entalpie pentru sonda 4175 Tășnad.

Ca urmare, se presupune că are loc amestecarea apei geotermale fierbinți cu apă rece din straturile superioare, ceea ce cauzează răcirea apei până ajunge la suprafață. Punctul corespunzător acestei sonde în figura 6.2 este foarte aproape de curba solubilității calcedoniei.

Pentru sonda Livada 507, cu ajutorul modelului silice entalpie s-a găsit o temperatură de 186,1°C (figura 6.3.), fapt ce ne-ar putea duce la concluzia că apa geotermală de temperatură mai ridicată se amestecă cu apă rece.

Temperatura apei la suprafață variază foarte puțin de-a lungul perioadei studiate, așa încât raportul apă rece/apă caldă, care se amestecă, este foarte scăzut.

La sonda 4175 din Tășnad, temperatura rezervorului, calculată cu ajutorul geotermometrului calcedonie, este 77,9°C în 2005. Pe traseul spre suprafață apa geotermală se răcește fie datorită amestecării cu apă rece, fie contactului cu rocile de temperatură mai scăzută. Temperatura sursei de apă geotermală caldă calculată cu modelul silice - entalpie (figura 6.4.) este de circa 107,4°C.

La sonda 4777 de la Mădăras, temperatura calculată cu geotermometrul calcedonie este 83,6°C, în perioada studiată s-a constatat o răcire a apei la gura sondei.

Temperatura rezultată în adâncime din modelul silice-entalpie este de aproximativ 167°C.

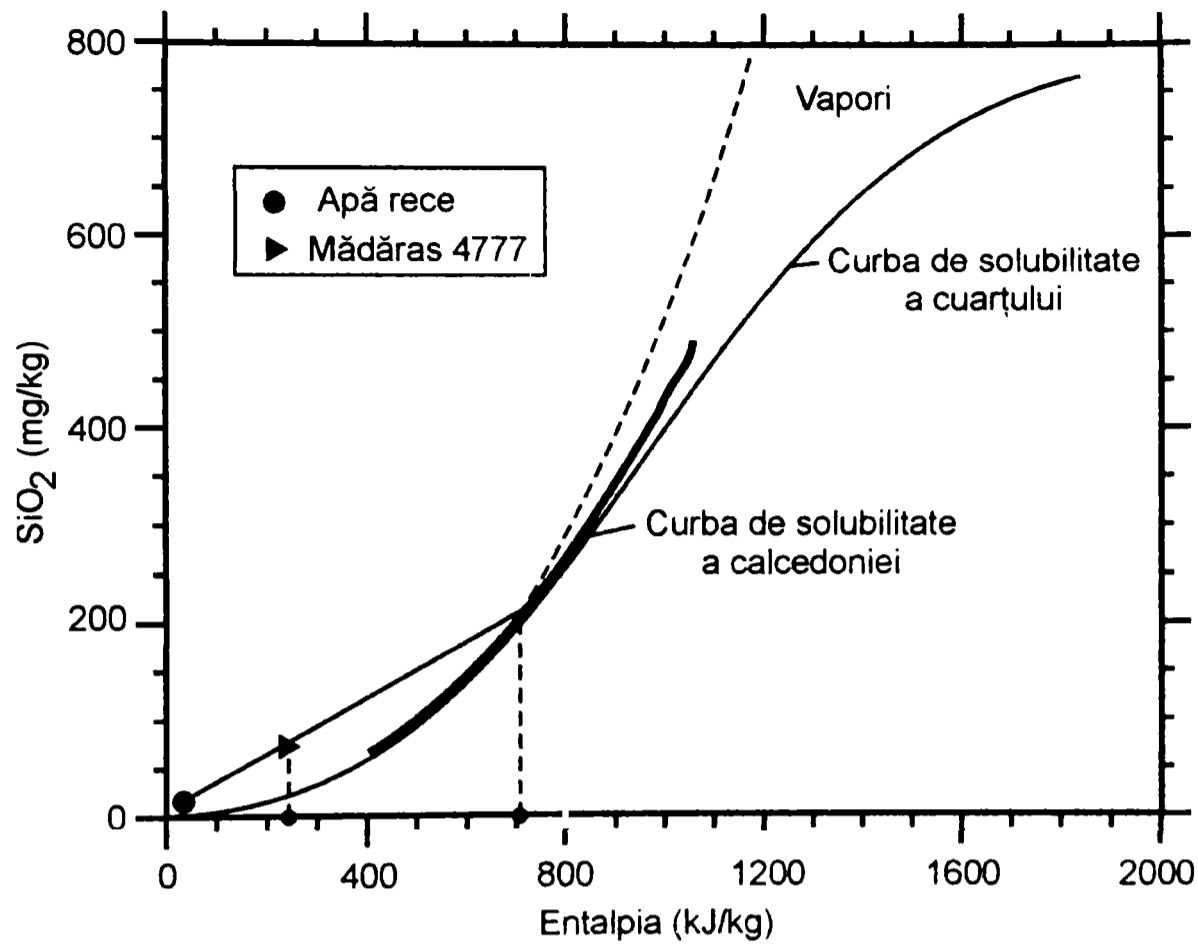


Figura 6.5. Modelul silice – entalpie pentru sonda 4777 Mădăras.

Diferența față de temperatura măsurată la ieșirea apei din sondă se datorează probabil răcirii în contact cu rocile și nu amestecării unor ape cu temperaturi diferite. Modelul silice-entalpie ne dă rezultate mai mari pentru temperatura apei de adâncime, ceea ce se datorează influenței apei reci ce se infiltrează în rezervor, răcindu-l. Pentru toate sondele luate în studiu rezultă că temperatura apei geotermale în rezervor este mai ridicată decât cea măsurată la gura sondei. Răcirea se datorează amestecării cu apă rece din straturile superioare sau doar contactului cu rocile.

CAPITOLUL VII

ANALIZA DEPUNERILOR FORMATE LA UTILIZAREA APELOR GEOTERMALE

7.1. Prelevarea probelor de depuneri

Depunerile se pot forma în gaura de sondă și în instalațiile de suprafață: degazoare, ventile, conducte, schimbătoare de căldură [104].

Prelevarea probelor de depuneri în vederea analizării lor în laborator la noi în țară se poate face doar la înlocuirea conductei sau porțiunii instalației unde a apărut depunerea respectivă. Uneori se impune schimbarea conductei deoarece se reduce debitul de apă, scăzând productivitatea. Se propune utilizarea unui dispozitiv de prelevare a depunerilor de tipul celui redat în figura 7.1.

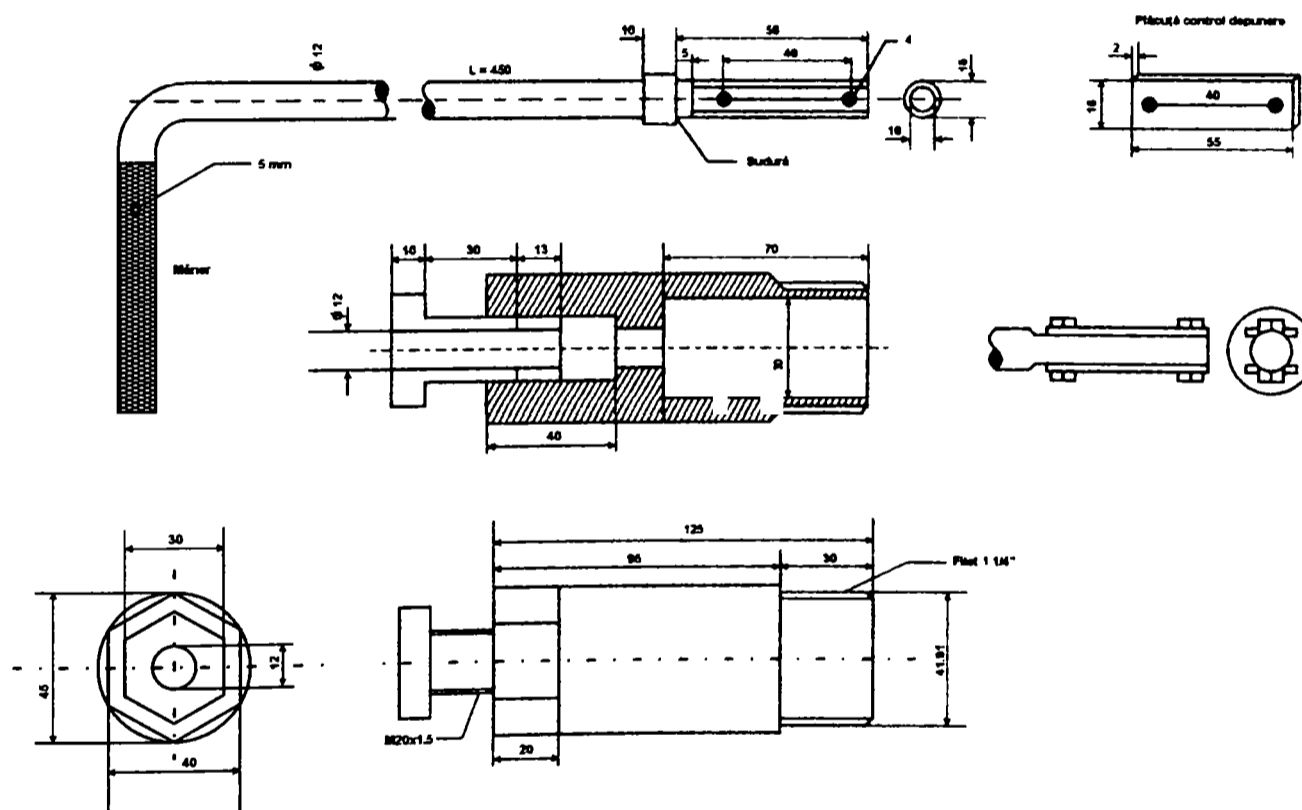


Figura 7.1. Dispozitiv de prelevare a depunerilor.

Acesta se montează pe conducta de distribuție a apei spre consumatori și permite introducerea și scoaterea plăcuțelor de control fără a fi necesară întreruperea funcționării sondei, ceea ce constituie un important avantaj economic. Un astfel de dispozitiv s-a utilizat cu succes în Islanda, permițând o urmărire permanentă a fenomenului de depunere pe toată desfășurarea activității de producție a sondei geotermale.

7.2. Analiza chimică a depunerilor

7.2.1. Determinarea oxidului de calciu (CaO) [105]

În funcție de conținutul oxidului de calciu se aplică metoda gravimetrică (precipitare ca oxalat de calciu urmată de calcinare) sau volumetrică cu complexon III. În cazul depunerilor cu conținut ridicat de calciu se folosește metoda gravimetrică.

a. Determinarea oxidului de calciu prin metoda gravimetrică

Cantitatea de depunere se introduce într-un pahar, se umezește cu apă; se adaugă 20 ml HCl concentrat, 1 ml HNO₃ concentrat și se încălzește pe o baie de nisip, concentrând prin evaporare soluția până la un volum de cea 10 ml. Soluția se diluează cu apă caldă până la un volum de 100 ml, se încălzește până la fierbere și se decantează oxizii micști cu amoniac, adăugându-l în picături până la apariția unui precipitat care dispare încet.

b. Determinarea oxidului de calciu prin metoda complexometrică

Calciul se determină după metoda complexometrică. Proba se dezagregă prin topire cu carbonat de sodiu și amoniu. Oxizii micști împreună cu bioxidul de siliciu se separă prin precipitare cu amoniac. Într-o parte alicotă din soluție se filtrează calciul cu agentul de complexare (sare disodică a acidului etilendiaminotetraacetic) în prezența indicatorului murexid sau a albastrului acid de crom.

7.2.2. Determinarea oxidului de magneziu (MgO) [106]

Oxidul de magneziu, dacă este prezent în concentrație mai mare, se determină în filtratul rămas de la analiza oxidului de calciu, prin precipitare cu fosfat diamoniacal și calcinarea precipitatului până la pirofosfat. Oxidul de magneziu s-a determinat cu metoda complexometrică în soluție după determinarea calciului. La titrare s-a folosit soluție de complexon III 0,05M în prezența indicatorului eriocrom negru T.

a. Determinarea oxidului de magneziu prin metoda complexometrică

Oxidul de magneziu se determină cu metoda complexometrică în soluție după titrarea calciului. Soluția după titrarea calciului se neutralizează cu acid clorhidric pe hârtie de Congo până la colorație albastră. După aceea se adaugă câteva picături de amoniac până la colorația roz a hârtiei de Congo. Se adaugă 10 ml amoniac 25% și dacă determinarea oxidului de calciu s-a făcut cu indicator de murexid atunci se adaugă 3-5 picături sau cca. 0,1 g eriocrom negru T. Se titrează cu complexon III până la trecerea

culorii indicatorului din roz în albastru-violet. Înainte de sfârșitul titrării se adaugă încă câteva picături de indicator.

7.2.3. Determinarea gravimetrică a bioxidului de siliciu (SiO_2) [107]

Cantitatea cântărită de depunere se tratează cu carbonat de sodiu în prezența carbonatului de amoniu, aglomeratul se dezagregă cu acid clorhidric. În soluția clorhidrică concentrată bioxidul de siliciu se separă ca precipitat prin coagulare cu gelatină. Precipitatul filtrat se calcinează, se cântărește și se controlează ca puritate prin tratare cu acidul fluorhidric și sulfuric.

7.2.4. Determinarea oxidului de sodiu.

Sodiul se determină gravimetric [106] în formă de Na_2SO_4 .

Metoda volumetrică [105] se bazează pe titrarea soluției, după separarea ionului sulfat (BaSO_4), cu soluție de HCl 0,1N.

a. Determinarea oxidului de sodiu. Metoda gravimetrică.

Cantitatea cântărită de probă se dezagregă cu acid clorhidric și oxalic. Soluția se concentrează până la deshidratare. Reziduul deshidratat se încălzește la 230 - 250°C timp de 15-20 minute până la încetarea degajării gazelor. În acest caz oxalații se dezagregă formând oxizi și carbonați. Bioxidul de siliciu trece într-o formă deshidratată insolubilă. Acidul fosforic formează fosfați de fier greu solubili. Din toți compușii enumerați se dizolvă în apă sărurile de sodiu. Reziduul se spală cu apă. În soluție trec cantități mici de aluminiu, fier și magneziu, care se precipită cu amoniac și oxichinoleină. Precipitatul se filtrează, iar filtratul se evaporă cu acid sulfuric până la deshidratare. Reziduul se calcinează și se cântărește sub forma de Na_2SO_4 .

b. Determinarea oxidului de sodiu. Metoda volumetrică.

Cantitatea de depunere măcinată se introduce într-o capsulă de platină, se adaugă HF și se evaporă cu atenție pe baia de nisip aproape până la deshidratare completă. Se răcește, se adaugă 5 ml H_2SO_4 și din nou se evaporă. Precipitatul se calcinează timp de 15 minute la temperatură de 600 - 650°C. Reziduul calcinat se spală cu apă caldă, frecându-l bine cu o baghetă de sticlă. Soluția cu precipitat se trece într-un balon, care conține hidroxid de bariu și se fierbe. În soluția caldă se adaugă câteva picături de soluție de fenolftaleină și amestecând se trece prin ea bioxid de carbon până la decolorarea soluției. Soluția cu precipitat se încălzește din nou până la fierbere și se fierbe 10 minute. Se răcește, se diluează cu apă și se filtrează, aruncând primele părți de filtrat. Se ia o parte alicotă din soluție, se adaugă 3-4 picături de indicator mixt și se titrează cu acid clorhidric soluție 0,1N până la schimbarea culorii indicatorului din verde în albastru.

7.2.5. Determinarea gravimetrică a totalului de oxizi de aluminiu și fier din depuneri

Fierul și aluminiul din filtratul de la analiza bioxidului de siliciu se determină prin precipitarea cu amoniac sub formă de hidroxizi, care la calcinare trec în oxizi [106].

7.2.6. Determinarea oxidului de fier

Fierul adus în soluție s-a determinat prin titrare cu EDTA la pH = 2 - 2,5 în prezență de acid sulfosalicilic ca indicator [108].

7.2.7. Determinarea oxidului de aluminiu din depuneri [109]

Aluminiul adus în soluție s-a determinat complexonimetric la pH=3-3,3 prin titrare cu EDTA în prezența indicatorului PAN (1-(2piridil-azotat-2naftol)).

7.2.8. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondelor studiate

S-au înregistrat probleme majore de depuneri de crustă în interiorul conductei ce intră în rezervor până la circa 140 m adâncime și în sistemul de distribuție al apei geotermale. La înlocuirea țevii din interiorul sondei s-a luat probă de depunere, care a fost analizată .

În vederea analizei chimice a depunerilor proba solidă a fost supusă dezagregării, iar apoi s-a făcut analiza conținutului de calciu, magneziu, aluminiu și fier. Rezultatele experimentale sunt redate în tabelul 7.1. și 7.2.

Tabelul 7.1. Compoziția chimică a depunerilor solide de la Cighid, sonda 4699, în %

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Pierderi la calcinare
52,4	2,1	0,3	0,4	44,6

Datele din tabel demonstrează că calciul este principalul element prezent în depunerea solidă, ceea ce ar putea însemna o depunere de carbonat de calciu.

Tabelul 7.2. Compoziția chimică a depunerilor solide de la Tășnad , sonda 4175, în %.

CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Pierderi la calcinare
51	1,4	0,8	1,7	42

Prin urmare componentul de bază al depunerilor este carbonatul de calciu, forma cristalină calcit.

7.3. Analiză termică și termodiferențială

Majoritatea combinațiilor anorganice și organice suferă o serie de modificări în urma încălzirii sau răcirii. Aceste modificări pot sta la baza informațiilor analitice, calitative, cantitative și structurale. Unele modificări termice au loc cu variația masei și se pot studia prin metode termogravimetrice (TG) și termogravimetrice diferențiale (DTG), altele au loc fără variația masei (procese exoderme și endoterme) și se pot studia prin metode termice diferențiale (ATD). Multe modificări termice au loc cu variația masei și sunt însoțite de procese endoterme și exoterme, putând fi studiate prin metode termogravimetrice și termogravimetrice diferențiale, precum și metode termice (T) și termodiferențiale.

Pentru analiza termică și termodiferențială s-a folosit un Derivatograf Q-1500D. S-a folosit creuzet de ceramică. Regimul termic ales a fost de 20°/ minut până la 1000°C. Sensibilitatea înregistratorului a fost: la TG - 500μV, la DTA - 500μV, iar la DTG - 1 mV. Viteza de înaintare a hârtiei: 5 mm/minut.

Pentru sonda 4175 Tășnad analiza termică și termodiferențială este prezentată în figura 7.2.

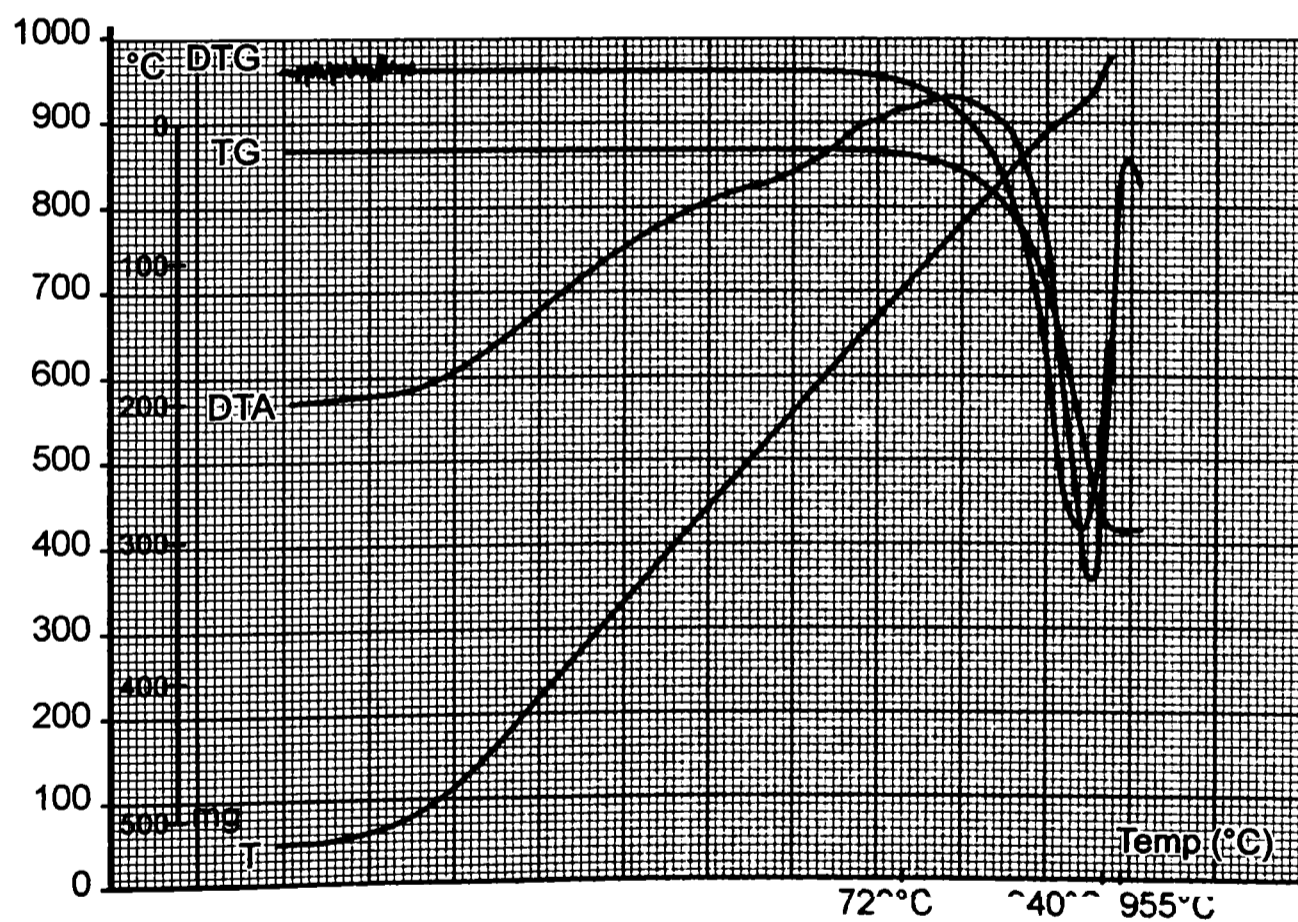


Figura 7.2. Diagrama termo-diferențială a depunerilor de la sonda 4175 Tășnad.

Diagrama (figura 7.2) arată că la 720 °C începe un proces lent de descompunere, care atinge maximum la 940 - 955°C. Pierderea de masă este de 43,58 %, masa probei a fost inițial de 670 mg iar la calcinare la 1000°C s-au pierdut 292 mg. Din aceste date se constată că depunerea conține ca și produs majoritar carbonatul de calciu, pierderea fiind dioxidul de carbon. Componentul de bază al probei de depunere CaCO_3 se găsește sub forma cristalină de calcit.

Pentru sonda 4699 Cighid analiza termică și termodiferențială este prezentată în figura 7.3.

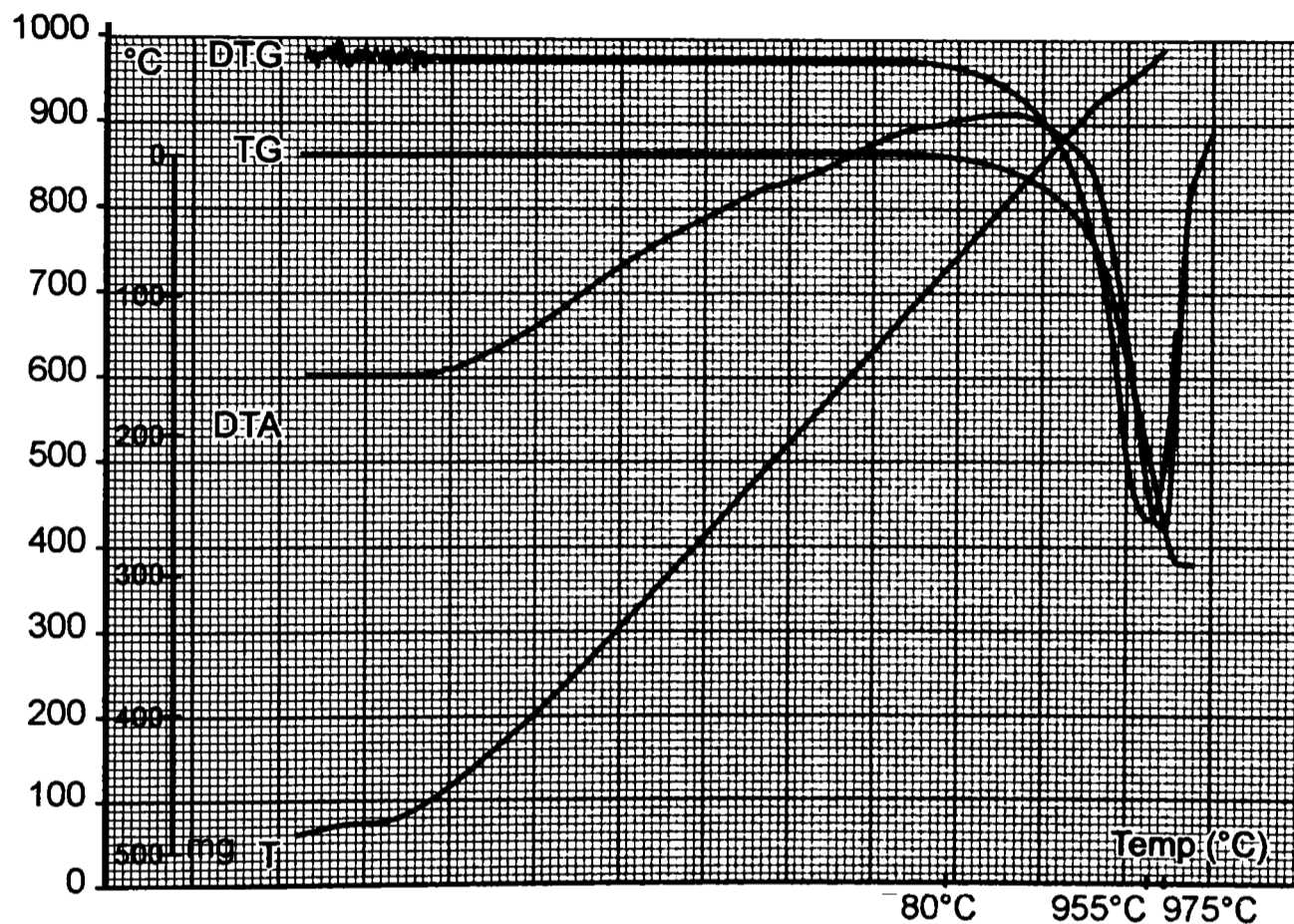


Figura 7.3. Diagrama termo-diferențială a depunerilor de la sonda 4699 Cighid.

Analiza termogravimetrică (figura 7.3.) arată un efect endoterm care începe la aproximativ 780°C și înregistrează un maxim la 955-975°C. Întrucât masa inițială a probei este de 690 mg, iar la calcinare se pierde 300 mg, rezultă o pierdere la calcinare de 43,48%, cea ce explică prezența carbonaților, pierderea fiind dioxidul de carbon rezultat la descompunerea termică a CaCO_3 .

7.4. Analiza spectrometrică cu raze X [110]

Analiza prin difracția de raze X (XRD) se realizează folosind un anod de cupru. În prealabil proba se măruntește folosind mojar de agat. Se pun câteva mg pe o lamelă de cuarț și se introduce în difractometru. Se pornește la 2° , se reglează pasul cu $0,02^\circ$, iar la fiecare $0,02^\circ$ citirea se face de către aparat timp de o jumătate de secundă. Dacă se dorește o rezoluție mai bună se poate regla timpul la 1-2 secunde. Analiza se încheie la 60° .

Radiațiile X în spectrul radiațiilor electromagnetice sunt cuprinse între lungimile de undă $0,1 - 100 \text{ \AA}$. Radiațiile X pot fi considerate ca fiind alcătuite din fotoni de energie, energia fiecărui foton fiind dată de relația: $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ (7.1)

în care h - constanta lui Planck

ν - frecvența radiațiilor

c - viteza radiațiilor electromagnetice

λ - lungimea de undă a radiațiilor.

Dacă se substituie valorile constantelor h și c în ecuația (7.1) și dacă λ este exprimată în \AA atunci energia E în eV va fi:

$$E = 12,4/\lambda \quad (7.2)$$

Se observă că razele cu lungimi de undă între $0,1 - 100 \text{ \AA}$ constau în fotoni cu energii cuprinse între $0,1 - 100 \text{ keV}$.

Spectrul de raze X este constituit din două părți - spectrul continuu și spectrul caracteristic. Spectrul caracteristic, un electron incident poate interacționa cu electronii din straturile inferioare ale unui atom. În urma acestei interacțiuni un electron de pe stratul inferior se va muta pe un strat superior, după cum se observă în figura 7.4. Atomul rămâne în stare ionizată instabilă. Energia potențială a unui atom se reduce dacă un electron cu o energie mai ridicată din straturile superioare intră să ocupe poziția rămasă vacantă din stratul inferior, de energie mai scăzută. Reducerea energiei potențiale înseamnă eliberarea razelor X. Energia razelor X produse este determinată de diferența energetică dintre diferitele niveluri energetice ale unui atom.

Deoarece nivelele energetice ale unui atom sunt caracteristice fiecărui număr atomic Z , radiația X produsă va fi caracteristică atomului care a emis-o, ca urmare radiațiile X produse prin interacțiuni cu straturile inferioare ale atomului se cunosc ca radiații X caracteristice. Acest tip de radiație este cel mai util în analiza cu raze X.

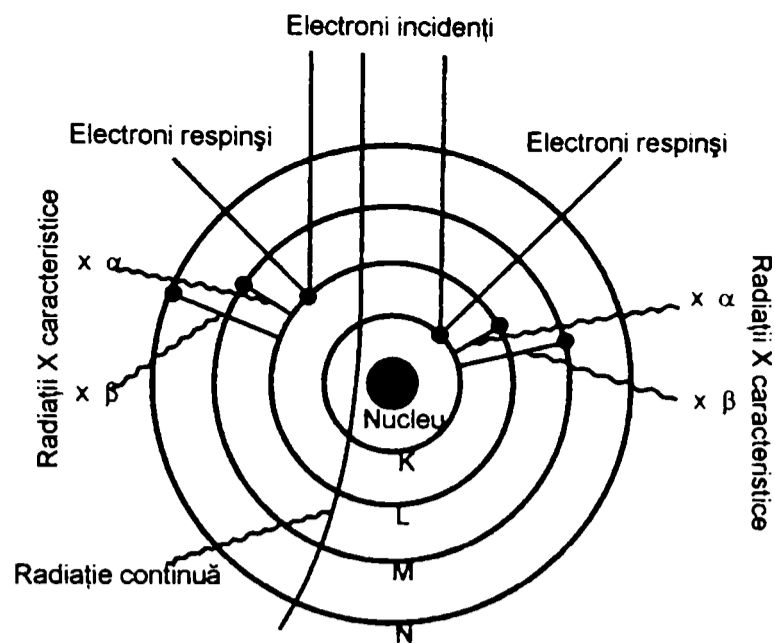


Figura 7.4. Producerea razelor X caracteristice.

Dacă energia electronului incident depășește energia critică de excitație atunci are loc tranziția unui electron de pe un strat inferior pe unul superior ca energie. Liniile spectrale sunt caracteristice fiecărui element. Se suprapun peste spectrul continuu.

Un cristal are o structură tridimensională, care se repetă periodic, în care distanța dintre atomi este 10^{-8} cm. La trecerea unei radiații X printr-o substanță cristalină se produce fenomenul de difracție. Presupunând că radiațiile X de o anumită lungime de undă ciocnesc un singur plan de atomi, și sunt difractate sub un anumit unghi, atunci undele difractate vor produce o intensitate maximă, ce poate fi observată la detectorul difractometrului de raze X, dacă distanța dintre două raze adiacente este un număr întreg de lungimi de undă. Această condiție poate fi exprimată:

$$ad - bc = m\lambda \quad m = 0,1,2,3,\dots, \quad (7.3)$$

$$h(\cos\theta - \cos\beta) = m\lambda \quad (7.4)$$

Pentru $m = 0$ rezultă $\theta = \beta$ ceea ce înseamnă că atunci când unghiul de incidență este egal cu unghiul de difracție se poate detecta o intensitate maximă.

Datorită repetării periodice a rețelei cristaline un plan de atomi va reflecta, cel puțin parțial, o rază X în același mod în care o oglindă reflectă lumina. Totuși, deoarece un singur plan de atomi reflectă doar o fracțiune din intensitatea razei X incidente există încă o condiție ce trebuie îndeplinită pentru a se observa o apreciable intensitate a difracției.

Pentru ca lungimea de undă să poată fi detectată trebuie ca distanța parcursă să fie egală cu un număr întreg de lungimi de undă. Metoda difracției razelor X permite obținerea multor date despre așezarea atomilor și moleculelor în cristale și legăturile

chimice. Analiza calitativă de fază se bazează pe calculul distanțelor d pentru toate liniile de difracție din spectru și compararea lor cu valorile date în literatura de specialitate (valorile d , intensitatea relativă a liniilor, ceea ce se exprimă în procente față de linia cea mai intensă). Pentru identificarea unei faze cristaline este suficientă prezența în spectru a primelor trei linii intense.

Analiza de raze X cu fluorescență (XRF) permite determinarea tipului de elemente existente în proba solidă, deci și faza amorfă.

Pregătirea probei de depunere pentru analiză constă în mărunțirea probei și obținerea unei capsule. Întâi se presează acidul boric la 3 kbar, apoi se scoate capsula de acid boric și se adaugă proba de analizat și se presează la 10 kbar. S-a folosit un anod de argint.

Analiza elementelor ușoare se face folosind ftalat acid de potasiu (KAP) între 5-45°C, iar elementele grele cu fluorură de litiu între 25-110°. Rezultatele analizelor de depuneri de la sondele studiate sunt prezentate în continuare.

7.4.1. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale de la sonda 4175 Tășnad [13]

Forajul 4175 de la Tășnad a ridicat importante probleme de încrustare manifestate în exploatare prin înlocuirea după fiecare sezon de iarnă a coloanei metalice până la degazor. Incrustarea acestuia micșorează secțiunea aproape complet. Cruste se depun și pe pereții rezervorului, care e deschis.

Difractograma de raze X este redată în figura 7.5.

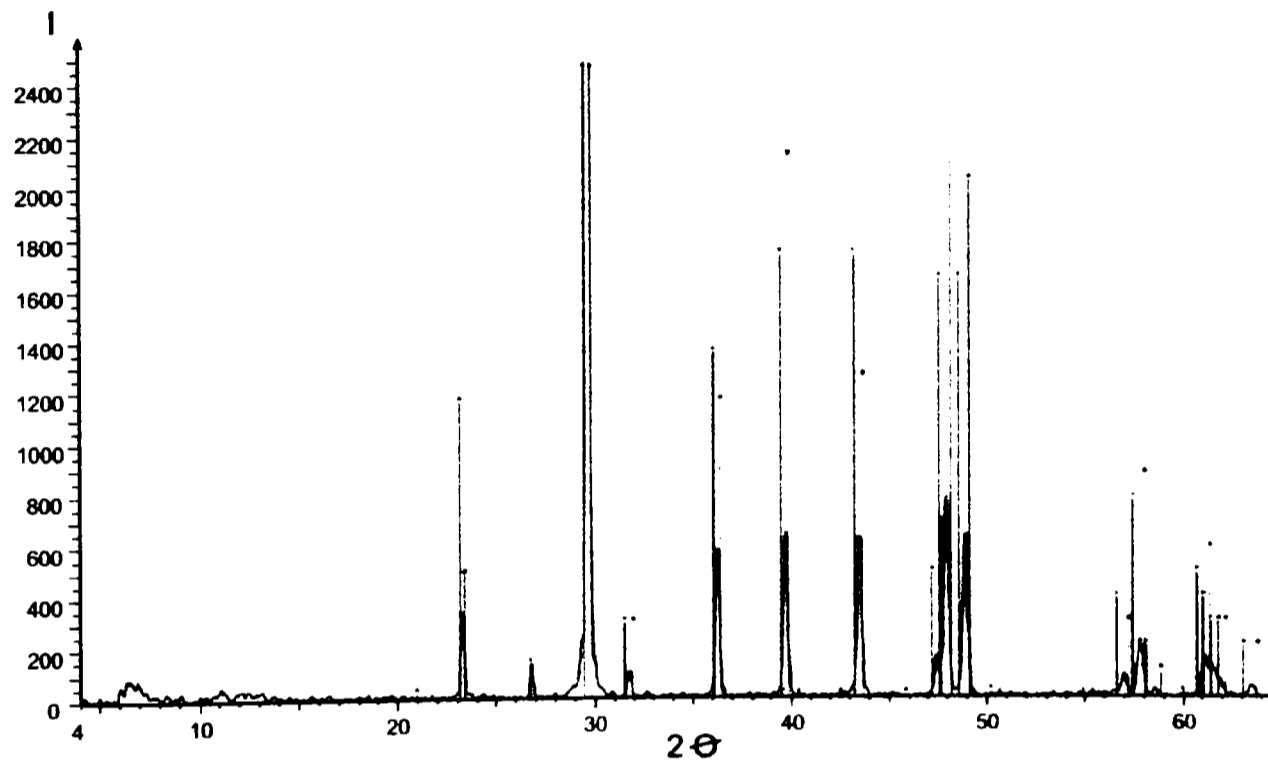


Figura 7.5. Difractograma de raze X pentru depuneri de la Tășnad.

▣-38168 - probă martor-Start:4°C-Final 64°C-Pas:0.040°-Timp.pas:1s-Temp. 25°C;

▲-00-046-1045(*)-Cuarț, SiO_2 -Y:1.82%;

◆-00-005-0586(*)-Calcit, CaCO_3 -Y:50%;

●-00-043-0697(*)-Calcit, magnezian – $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ -Y:50%.

Difractograma de raze X pentru depunerile de la Tășnad indică prezența carbonatului de calciu și magneziu în cea mai mare proporție, în compoziția probei de depunere, ceea ce confirmă și analiza chimică a depunerilor de la Tășnad.

7.4.2. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 4699 din Cighid

S-a făcut analiza prin difracție cu radiații X [104]. Studiile XRD s-au făcut folosind radiații $K\alpha$ Cu, rezultând informații privind cristalele existente în proba solidă. Datele obținute sunt redată în figura 7.6. Analiza spectrometrică de raze X indică prezența cristalelor de carbonat de calciu și magneziu în depunerile prelevate de la sonda 4699 din Cighid.

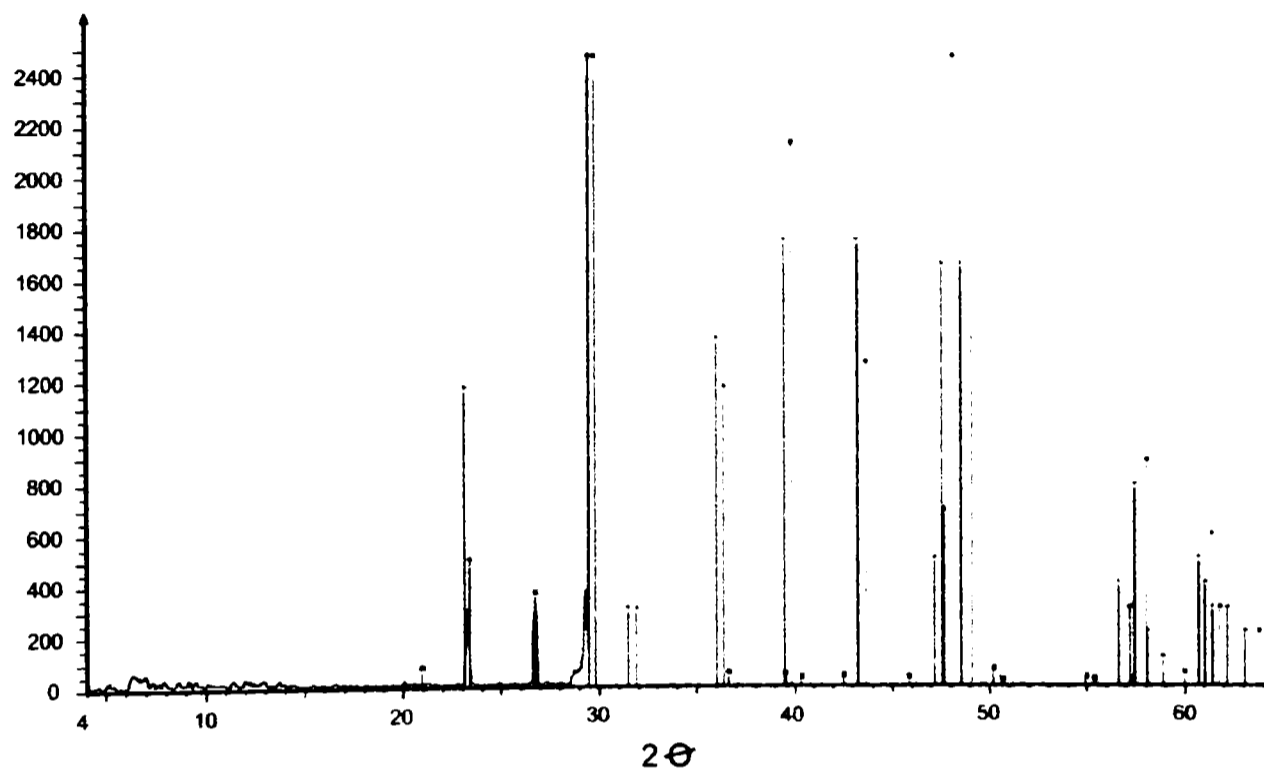


Figura 7.6. Difractograma de raze X pentru depuneri de la Cighid.

▣-38167-probă martor-Start:4°C-Final 64°C-Pas:0.040°-Timp.pas:1s-Temp. 25°C;

◆-00-005-0586(*)-Calcit, - CaCO_3 -Y: 50.000%;

◐-00-043-0697(*)-Calcit, magnesian - $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ -Y: 50.000%;

■-00-046-1045(*)Cuarț, SiO_2 -Y: 0,69%.

Difractograma de raze X pentru depunerile de la Cighid, sonda 4699 indică carbonatul de calciu ca și component majoritar al probei de depunere, cea ce se poate observa și din estimările făcute cu ajutorul programului Watch, care indică pentru sonda de la Cighid depunere de calcit și într-o proporție mai mică SiO_2 sub formă de cuarț.

7.4.3. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale de la sonda 4777 Mădăras

La Mădăras s-au înregistrat importante probleme de încrustare manifestate în exploatare prin înlocuirea după fiecare sezon de iarnă a coloanei metalice. Difractograma de raze X este redată în figura 7.7.

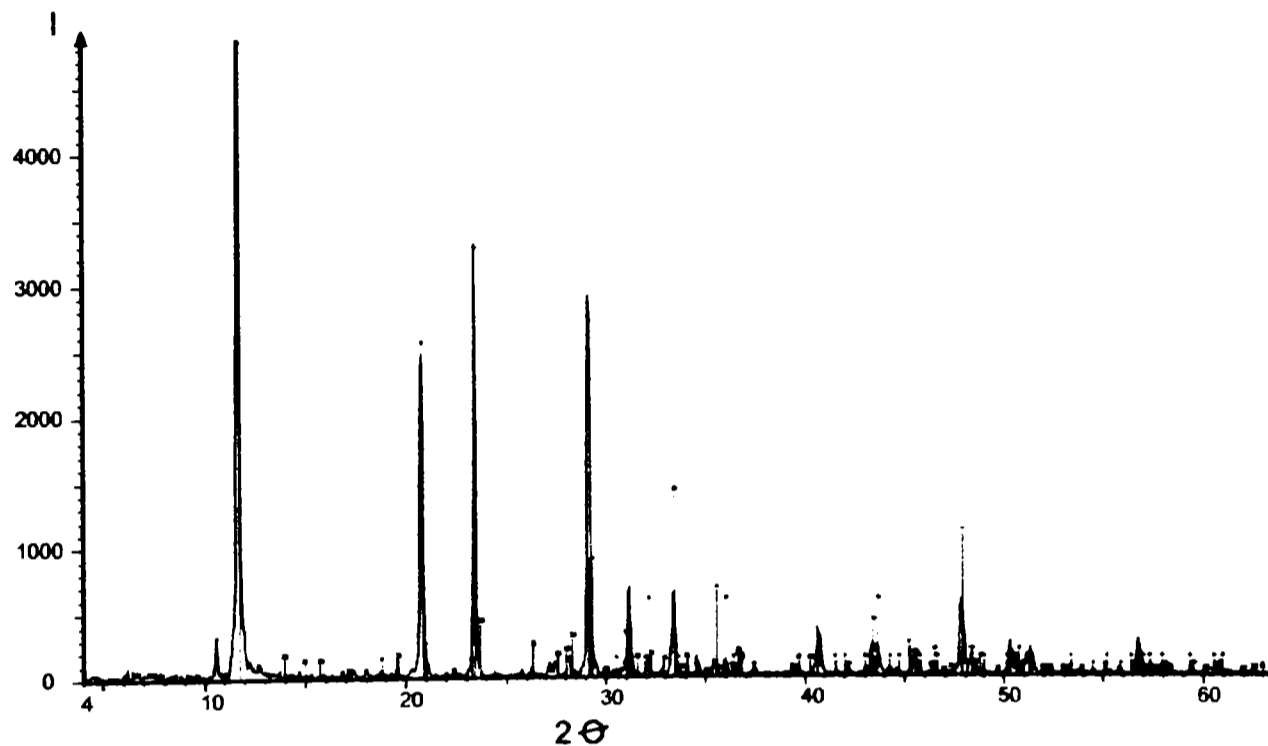


Figura 7.7. Difractograma de raze X pentru depuneri de la Mădăras.

- ▣-38165 - probă martor-Start:4°C-Final 64°C-Pas:0.040°-Timp.pas:1s-Temp. 25°C;
- ◆-00-011-0293(N) - $\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Y:56,25%;
- ◐-00-021-0816(*)-Ghips - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Y:14,58%;
- ▣-00-034-0148(I) - $\text{Ca}_2\text{Fe}(\text{PO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Y:2.08% .

Difractograma de raze X pentru depunerile de la Mădăras, sonda 4777 indică ca și componenți majoritari, fosfați, compuși ce nu s-au putut monitoriza cu ajutorul programului Watch întrucât fosforul și ionul PO_4^{3-} , nu pot fi introduși în program, cele 67 de specii apoase pentru care se pot face calcule nu conțin anionul PO_4^{3-} . Se poate observa însă din estimările făcute cu programul Watch lipsa depunerilor de calcit, care nu apar decât într-un an, în perioada studiată și prezența unor depuneri mici cantitativ, a unor compuși cu fier.

7.4.4. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 507 Livada

Datele obținute cu ajutorul analizei spectrometrice de raze X pentru probele de depuneri prelevate de la sonda 507 Livada sunt redată în figura 7.8.

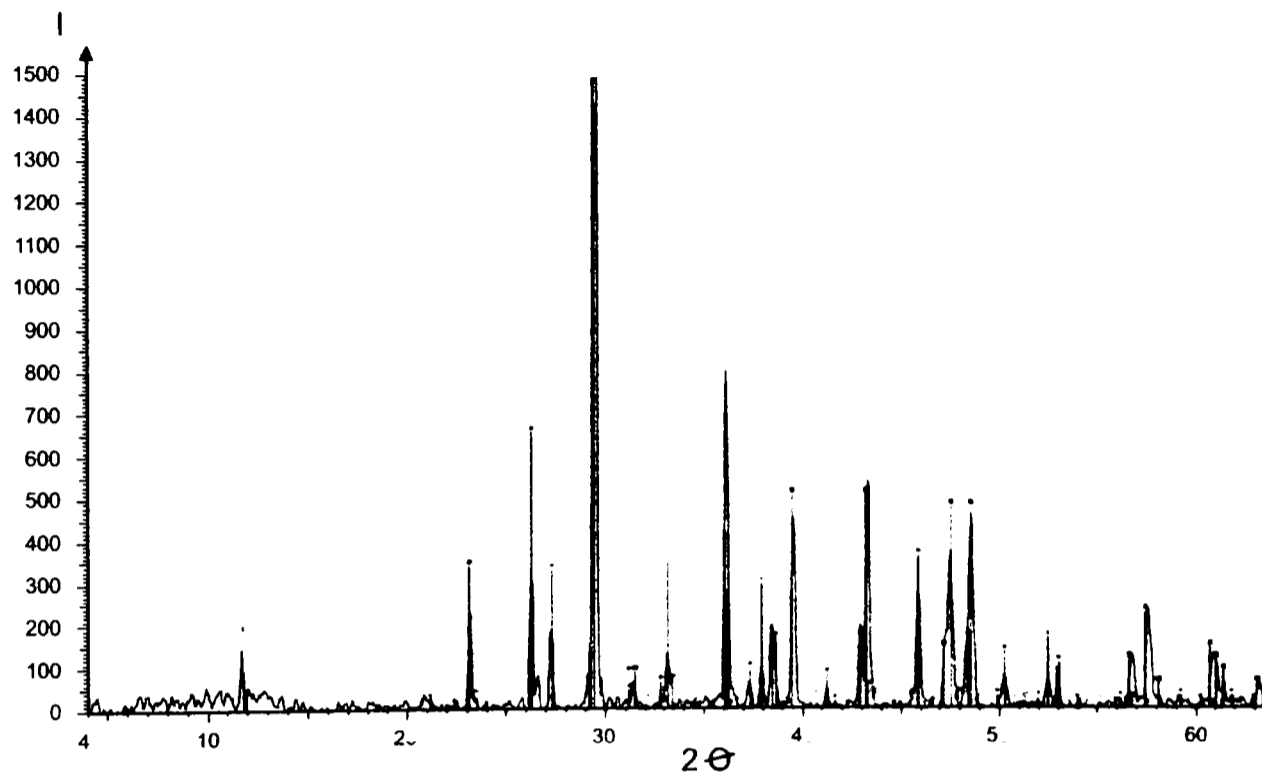


Figura 7.8. Difractograma de raze X pentru depuneri de la Livada.

☒-38166 -probă martor-Start:4°C-Final 64°C-Pas:0.040°-Timp.pas:1s-Temp. 25°C;

☐-00-005-0586(*)-Calcit, - CaCO_3 -Y:14.58%;

☐-00-041-1475(*)-Aragonit - CaCO_3 -Y:3.39 %;

●-00-033-0311(*)-Ghips, - $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -Y:0.95%.

Difractograma de raze X pentru depunerile de la Livada, sonda 507, indică din nou prezența carbonatului de calciu, sub formă de calcit și aragonit ca și component majoritar al probei de depunere în concordanță cu estimările făcute cu ajutorul programului Watch.

CONCLUZII

Criza energetică declanșată cu circa două decenii în urmă a determinat orientarea politicii energetice a multor țări spre folosirea surselor de energie primară de origine nucleară și a resurselor regenerabile: energia hidroelectrică, energia solară, eoliană, și energie geotermală.

Țara noastră dispune de bogate resurse de ape geotermale, mai ales în Câmpia de Vest. Apele termale din țara noastră au fost cunoscute și folosite în scopuri terapeutice din cele mai vechi timpuri, dar preocuparea pentru utilizarea lor ca sursă de energie este relativ nouă.

În funcție de calitatea apei sau după necesitățile de consum, utilizarea apelor geotermale din România se face direct sau indirect (prin schimbătoare de căldură) și mixt, apa fiind folosită la încălzire, ca apă caldă de consum, în sere, piscine, în scopuri tehnologice.

La utilizarea apelor geotermale, în funcție de temperatura și compoziția chimică a apei, de compoziția materialului din care este construit sistemul de distribuție al apei pot să apară depuneri. Cele mai frecvente depuneri întâlnite în instalațiile de ape geotermale sunt: carbonatul de calciu, silicat, oxidul feric și sulfura feroasă.

În lucrare sunt studiate și valorificate datele obținute de la patru sonde de apă geotermală din nord-vestul României: sonda 4699 din Cighid, sonda 4777 din Mădăras, sonda 507 din Livada și forajul geotermal 4175 de la Tășnad. Compoziția chimică a apelor geotermale are o influență majoră asupra condițiilor tehnico-economice de utilizare. În acest scop s-au efectuat analize chimice periodice a apelor de la cele patru foraje geotermale în perioada 2000-2005. Pe baza datelor analizelor chimice s-au caracterizat apele geotermale de la cele patru sonde. Cu ajutorul diagramelor ternare, diagrama ternară Na – K – Mg și diagrama ternară Cl-SO₄-HCO₃ a lui Giggenbach, s-a stabilit că: apele provenite de la sondele 4175 Tășnad și 4777 Mădăras sunt ape echilibrate. La temperaturi de 85 - 95°C, sunt echilibrate apele din Tășnad, iar apele geotermale de la Mădăras la temperaturi de 170 - 180°C. Apa din Livada este situată în domeniul apelor imature, fiind echilibrată la o temperatură de 70-80°C, deci sub 100°C. Apele de la sonda 4699 Cighid sunt aproape de curba de echilibru a lui Arnorsson, fiind parțial echilibrate.

Conform diagramei ternare Cl-SO₄-HCO₃ s-a stabilit că apele geotermale de la Tășnad sunt ape mature, puternic clorurice și de tipul cloro- bicarbonato- sodice. Apele de la Cighid și Mădăras sunt ape periferice, puternic bicarbonatice și de tipul bicarbonato-sodo-clorice. Apa geotermală de la Livada este apă periperală (periferică), bicarbonatică, de tipul bicarbonato-cloro-sodică.

În vederea utilizării în condiții optime a apelor geotermale este necesară cunoașterea compoziției chimice a acestora și a proceselor ce pot avea loc în funcție de temperatură. Scăderea temperaturii apelor geotermale determină micșorarea solubilității în sistem, respectiv suprasaturarea, iar ca rezultat, apariția unor minerale, care pot forma depozite solide.

Pentru estimarea apariției fazelor solide, în funcție de temperatura și caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale s-a utilizat programul WATCH.

Prin monitorizarea compoziției chimice a sistemelor geotermale pot fi estimate problemele de depunere și coroziune, evitându-se apariția lor prin luarea de măsuri.

Depunerile de carbonat de calciu apărute la utilizarea apelor geotermale constituie o problemă majoră. Aceste depuneri pot fi sub formă de calcit, aragonit sau vaterită, tipul de depunere depinde de compoziția chimică apelor geotermale.

Monitorizarea depunerilor de la cele patru sonde studiate cu ajutorul programului Watch s-a efectuat în perioada 2000-2005.

În cazul sondei 4175 Tășnad s-a estimat o suprasaturare cu calcit, talc și crisotil. Depunerea de carbonat de calciu, sub formă de calcit, a fost mai mare în 2004, când indicele de saturație pentru calcit atinge cea mai mare valoare la toate temperaturile pentru care s-a calculat.

Pentru sonda 4777 de la Mădăras s-a estimat o suprasaturare a apei geotermale cu cuarț și calcedonie, magnetită, goetit și calcit numai în anumite intervaluri de timp. Suprasaturarea cu aceste minerale nu este constantă pe tot parcursul perioadei studiate, ceea ce înseamnă că avem variații ale compoziției chimice a apei geotermale, datorită amestecării cu alte ape reci din alte pânze freatice.

În cazul apelor geotermale de la Cighid s-a estimat depuneri de carbonat de calciu, sub formă de calcit.

Pentru apele geotermale de la Livada se observă în 2003 o scădere a temperaturii de ieșire a apei din sondă, iar suprasaturarea apei este cu cuarț și calcedonie, cele două minerale prezentând curbe în apropierea liniei de echilibru, iar depunerea de carbonat de calciu sub formă de calcit și aragonit există pe tot parcursul perioadei studiate.

Temperatura rezervorului geotermal s-a estimat cu ajutorul programului Watch. S-a stabilit că temperatura calculată prin geotermometrul de calcedonie este foarte apropiată de temperatura măsurată la ieșirea din sondă pentru majoritatea apelor geotermale studiate. Prin urmare, acest tip de geotermometru poate fi folosit pentru estimarea temperaturii în profunzime a ariilor geotermale studiate. Deasemenea, pentru ape de temperaturi medii este indicată folosirea geotermometrului calcedonie.

Temperaturile rezervoarelor geotermale au fost stabilite și cu modelul silice-entalpie, care are la bază reprezentarea grafică a concentrației de silice funcție de entalpia lichidului.

Pentru toate sondele luate în studiu s-a constatat că temperatura apei geotermale în rezervor este mai ridicată decât cea de la gura sondei. Aceasta se explică prin amestecarea cu apă rece în straturile superioare sau contactului cu rocile.

Caracterizarea depunerilor din instalațiile cu apă geotermală ale sondelor studiate, s-a realizat prin analize complexe (chimice, termodiferențiale și röntgenografice).

Analiza chimică a depunerilor de la sondele 4699 din Cighid și 4175 din Tășnad ne arată că principalul component al depunerilor este carbonatul de calciu.

Analiza termică și termodiferențială a depunerilor solide de la sondele, 4175 Tășnad și 4699 Cighid, indică deasemenea, CaCO_3 ca și component de bază al depunerii, sub forma cristalină de calcit. Prezența cristalelor de calcit pentru sondele 4699 din Cighid și 4175 din Tășnad, s-a estimat și cu ajutorul programului Watch.

Analiza spectrometrică cu raze X pentru sondele de la Cighid și Tășnad ne confirmă prezența carbonatului de calciu și magneziu ca și componenți majoritari ai probei de depunere și într-o proporție mai mică SiO_2 sub formă de cuarț.

Pentru sonda 507 de la Livada difractograma de raze X indică prezența în compoziția probei de depunere a carbonatului de calciu, sub formă de calcit și aragonit și într-o proporție mai mică cristale de gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Depunerea de sulfat de calciu se formează în apele cu concentrație ridicată de sulfat și săruri de calciu.

Pentru sonda 4777 de la Mădăras, prin analiza cu raze X a depunerii solide s-a identificat în compoziția crustei și fosfați de calciu și fier, compuși ce nu s-au putut monitoriza cu ajutorul programului Watch, întrucât acesta nu cuprinde date despre ionul fosfat. Analiza probei de depunere de la sonda 4777 Mădăras mai indică și prezența cristalelor de gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, în compoziția crustei.

Cunoașterea compoziției chimice și a structurii depunerilor va permite stabilirea condițiilor optime de exploatare a instalațiilor în vederea prevenirii încrustării, respectiv alegerea tipului de inhibitori adecvați acestor tipuri de ape.

Studiile efectuate permit să se stabilească condițiile optime pentru o exploatare eficientă a apelor geotermale, luate în studiu, în vederea utilizării energiei termice a acestora în diferite scopuri.

BIBLIOGRAFIE

1. Cohut, I, Arpasi, M.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p.381.
2. Cohut, I, Bendea, G: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p. 147.
3. Blaga, A., Roșca, M., Karytsas, C., Mendrinos, D.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 1412.
4. Antics, M., Roșca, M.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 1413.
5. Antics, M.: *Investigații hidrodinamice în zăcămintele geotermale*, teză de doctorat, Ploiești, 1997
6. Cineti, A.: *Resursele de ape subterane ale României*, Ed.Tehn. București, 1990.
7. Gilău, L.: *Caracterizarea chimică a apelor geotermale din Câmpia de Vest a României*, teză de doctorat, Cluj-Napoca, 1997.
8. Fournier, R.O., Truesdell, A.H.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1973, p.1255.
9. Gilău, L., et.al: *CD PROCEEDINGS, Twenty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, California, 2001.
10. Arnorsson, S., Stefansson, A.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 896.
11. Verma, M.P.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*. Atalya- Turkey, 2005, p. 833.
12. **Sebeșan, M.**, Stănășel, O., Sebeșan, R.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 2040.
13. **Sebeșan, M.**, Stănășel, O., Iovi, A.: *Buletinul Științific al Universității Politehnica din Timișoara, Chimie și Ingineria Mediului*, 50(64). Timișoara, 2005, p. 76.
14. Lund, J.W., Boyd, T.L., Freeston, D.H.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 7.
15. Maghiar, T.: *Text book European Summer School on Geothermal Energy Applications*, Oradea, 2001.
16. Akoshegyi, G., Arpasi M.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 1415.

17. Thain, L.A., Dunstall, M.G.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.481.
18. Thain, I.A., Freeston, D.H.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p.212.
19. Ragnarsson, A.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.363.
20. Roșca, M., Antics, M., Sferle, M.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 115.
21. Lund, J.W., Boyd, T.L.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.297.
22. Farcas, M.D.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 2107.
23. Tenu, A.: *Zăcămintele de ape hipertermale din nord-vestul României*, Ed.Acad.RSR București, 1981.
24. Wahl, E.F.: *Geothermal Energy Utilization*, USA, 1977.
25. Fridleifsson, I.B.: *Investments in Geothermal Energy Worldwide*, International Symposium Geothermics '94 in Europe, Communications, Ed. BRGM, France, 1994.
26. Stănășel, O.: *Monitorizarea chimică a sondelor geotermale de producție*, Ed.Univ. din Oradea, Oradea, 2003.
27. Fridleifsson, I.B.: *Text book European Summer School on Geothermal Energy Applications*, Oradea, 2001, p.93.
28. Olafsson, M., Hauksdottir, S., Thorhallsson, S., Snorrason T.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 2008.
29. Gunnarsson, I., Arnorsson, S.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 2025.
30. Karabelas, A.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.117.
31. Todaka, N., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p.2475.
32. Koutsoukos, P.G.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.69.
33. Konak, A.R.: *Chem Eng. Science*, 29, 1974, p.1537.
34. Roques, H., Girou, A. : *Water Research*, 8, 1977, p.907.

35. Linnikov, O.: *Desalination*, 128, 2000, p.36.
36. Linnikov, O.: *Desalination*, 128, 2000, p.47.
37. Linnikov, O.: *Desalination* 21, 1999, p.1.
38. Linnikov, O.D.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.107.
39. Arnannsson, YL: *Geothermics* 18, 1989, p.1 15.
40. Arnorsson, S., etal: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 1983, p.547.
41. Arnorsson, S., Andresdottir, A: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.941.
42. Marshall, W.L., Slusher, J.: *J. Chem. Eng. Data*, 13, 1968, p.183.
43. Hasson, D.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.49.
44. Andritsos, N., Karabelas, A.J.: *J. Heat Transfer*, 121, 1999, p.225.
45. Hasson, D., Semiat, R.: *Proc. of Eng. Foundation Conf. On Mitigation of Heat Exchanger Fouling and its Economic and Environmental Implications*, Banff, Alberta, Canada, 1999.
46. Rieger, J., et.al.: *Langmuir*, 16, 2000, p.8300.
47. Leusen, F.J.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.167.
48. Povarov, O.A., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.1587.
49. Kostoglou, M., Karabelas, A.J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1998, p.1536.
50. Ramos-Candelaria, M., etal.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.2171.
51. Patel, S.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.77.
52. Patel, S.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.77.
53. Iovi, A.: *Tehnologia îngrășămintelor minerale*. Ed.did. și ped., București, 1977.
54. Engel, G.E., et.al.: *J. Applied Cryst.*, 32, 1999, p. 1169.
55. Dunstall, M.G., Brown, K.L.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.3039.
56. Hauksson, T., etal.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p.2487.

57. Pasquale, A., et al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p.2457.
58. Brown, K.L., McDowell, G.D.: *5th NZ Geothermal Workshop*, University of Auckland, 1983, p.157.
59. Bothbaum, H.P., et.al.: *Geothermics*, 8, 1979, p.1.
60. Fridleifsson, I.B.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.789.
61. Reed, M.H.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46, 1982, p.513.
62. Rimstidt, J.B., Barnes, H.L.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1981, p.1683.
63. Henley, R.W. et.al; *Reviews in Economic Geology*, 1, 1984.
64. Takeno, N., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.2943.
65. Fridleifsson, I.B.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 2.
66. Evanoff, J., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, 1995, p.2481.
67. Kohls, M.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, 2001, p.99.
68. Gill, J.S.: *Corrosion 96, NACE Conference*, paper 229, 1996, p. 18.
69. **Sebeșan, M., Stănășel, O., Iovi, A.:** *Buletinul Științific al Universității Politehnica din Timișoara, Chimie și Ingineria Mediului*, 50(64), Timișoara, 2005, p.80.
70. Kania, J., Olafsson, M.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 879.
71. Fridleifsson, I.B.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 511.
72. Hauksdottir, S., Tulinius, H., Kristjansson, B.R.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 1718.
73. Armannsson, H.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 232.
74. Arnorsson, S., Svavarsson, H.: *Geoth. Res. Council, Transactions*, 9-1, 1985, p.52.
75. Lim, P.G.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya- Turkey, 2005, p.812.

76. Paces, T.: *Fluid sampling for geothermal prospecting*. Series of Technical Guides on the Use of Geothermal Energy, Rome, 1991.
77. Buliga, E., Unc, R.: *Chimie analitică și analiza instrumentală*. Ed.Pol., Timișoara 1996.
78. Rodier, J.: *L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau*. Ed.Dunod, Paris 1966.
79. Iovi, A., Negrea, P.: *Tehnologia îngrășămintelor minerale-îndrumător de laborator*. Lit. I.P., Timișoara, 1997.
80. Trujillo, P.E., et.al.: *Chemical Analysis and Sampling Techniques for Geothermal Fluids and Gases at the Fenton hill Laboratory*. Los Alamos National Laboratory, New Mexico 87545, 1987.
81. Liteanu, C: *Chimie analitică cantitativă-volumetria*. Ed.Did.și Ped. București, 1964.
82. ***: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 15th Edition APHA-AWWA-WPCF. Washington, 1980.
83. Pătroescu, C, Gănescu.: *Analiza apelor*. Ed.Scrisul Românesc, Craiova, 1980.
84. **Sebeșan, M.**, Stănășel, O., Borota, D., Iovi, A., Cosma, A.: *Analele Universității din Oradea, Fascicola Chimie XI*. Oradea, 2004, p.32.
85. Giggenbach, W.F.: *Unitar/UNDP Publication, Centre of Small Energy Resources*. Rome, 1991, p.119.
86. Bjarnason, J.O.: *The speciation program WATCH, version 2.1*. Orkustofnun, Reykjavik, 1994.
87. Mackenzie, W.S., Guilford, C.: *Atlas of rock-forming minerals in thin section*, Longman U.K., 1982.
88. Tarquini, B.: *International Workshop on Products & Technologies for Low Temperature Geothermal Industry*. Oradea, 1994, p.28.
89. **Sebeșan, M.**, Stănășel, O.: *Analele Universității din Oradea, Fascicola Chimie XII*, Oradea, 2005, p.113.
90. **Sebeșan, M.**, Stănășel, O., Cosma, A.: *Analele Universității din Oradea, Fascicola chimie X*. Oradea, 2003, p.122.
91. Karydakis, G., Arvanitis, A., Andritson, N., Fytikas, M.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*. Atalya-Turkey, 2005, p. 2614.
92. Arnorsson, S., Stefansson, A.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p. 870.

93. Fournier, R.O., Potter, R.W.: *Geothermal Research Council Bulletin*, 1982, p.3.
94. Tole, M.P., et.al.: *Geothermics*, 22, 1993, p. 159.
95. Arnorsson, S.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.929.
96. Arnorsson, S.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.935.
97. Furnier, R.O.: *Geothermics*, 5, 1977, p.41.
98. Stănăşel, O, **Sebeşan, M.**, Bota, M., Gilău, L., Iovi, A.: *Analele Universităţii din Oradea, Fascicola Chimie XI*, Oradea, 2004, p. 46.
99. Amorsson, S.: *J. Volc. Geotherm Res.*, 23, 1985, p.299.
100. Keenan, J.H., et.al.: *Steam Tables — Thermodynamic properties of water including vapor, liquid and solid phases*, International Edition – metric units, Wiley, New York, 1969.
101. Pang, Z., Reed, M.: *Geochim.Cosmochim. Acta*, 62, 1998, p.211.
102. Truesdell, A.H., Fournier, R.O.: *U.S.Geol. Survey J.Res*, 5, 1977, p.41.
103. Verma, M.P.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, 2000, p.731.
104. Ungemach, P.: *Text book European Summer School on Geothermal Energy Applications*, Oradea, 2001, p.113.
105. Ushakov, S.: *Geothermal Training Programme, Report 18*, Reykjavik, Iceland, 2000, p.385.
106. Stănăşel, O., et.al: *CD PROCEEDINGS, Twenty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, California, January 24-26,2000.
107. Stefansson, V.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Atalya-Turkey, 2005, p.1.
108. Demetrescu, A.M. ş.a.: *Analiza tehnică a minereurilor*, Ed. Tehnică Bucureşti, 1966.
109. Drummond, S.E.Jr.: *Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation*. PhD Thesis, Pennsylvania State Univ., 1981.
110. Cullity, B.D.: *Elements of X-Ray Diffraction*. 2nd Edition, 1978, p.397.

CUPRINS

Introducere.....	3
PARTEA I. Studii asupra apelor geotermale și a utilizării lor.....	5
Capitolul 1. Surse de energie geotermală.....	5
1.1. Prezentarea perimetrului hidrogeotermal al României.....	5
1.2. Clasificarea zăcămintelor geotermale.....	7
1.3. Prezentarea apelor geotermale din Vestul României.....	9
1.4. Proprietățile chimice ale apelor geotermale.....	11
1.5. Descrierea sondelor luate în studiu.....	13
1.5.1. Forajul geotermal 4699 Cighid.....	14
1.5.2. Forajul geotermal 507 Livada.....	14
1.5.2. Forajul geotermal 4175 Tășnad.....	15
1.5.2. Forajul geotermal 507 Mădăras.....	16
Capitolul 2. Utilizarea apelor geotermale.....	17
2.1. Utilizarea directă a energiei geotermale.....	17
2.2. Valorificarea energiei geotermale pe plan mondial.....	19
2.2.1. Încălzirea încăperilor și prepararea apei calde menajere.....	19
2.2.2. Încălzirea serelor.....	20
2.2.3. Piscicultura și acvacultura.....	21
2.2.4. Balneologia.....	21
2.2.5. Utilizarea energiei geotermale în industrie.....	22
2.2.6. Conversia în energie electrică.....	24
Capitolul 3. Depuneri solide formate la utilizarea apelor geotermale.....	25
3.1. Depuneri solide – Tipuri de depuneri.....	25
3.1.1. Depunerile de carbonat de calciu și hidroxidul de magneziu.....	25
3.1.2. Depunerile pe bază de siliciu.....	28
3.2. Mecanisme de formare a depunerilor.....	29
3.2.1. Mecanisme propuse.....	29
3.2.2. Mecanismul formării depunerii de sulfat de calciu.....	34
3.2.3. Mecanismul formării centrilor de cristalizare ai sulfatului de calciu.....	36
3.2.4. Factori ce influențează formarea depunerilor.....	38

3.2.5. Studiul factorilor ce influențează depunerile alcaline.....	40
3.2.6. Studiul factorilor ce influențează depunerile nealcaline.....	42
3.2.7. Studiul factorilor ce influențează depunerile cu conținut de siliciu.....	43
3.3. Prevenirea și combaterea depunerilor.....	46
3.3.1. Metode de prevenire și combatere a depunerilor.....	46
3.3.2. Studii privind mecanismul de acțiune al inhibitorilor.....	48
PARTEA II. Cercetări experimentale.....	50
Capitolul 4. Stabilirea compoziției chimice a fluidelor geotermale.....	50
4.1 Mod de lucru.....	50
4.1.1. Prelevarea și stabilizarea probelor.....	50
4.2. Metode de analiză folosite.....	50
4.2.1. Analiza sodiului și potasiului.....	50
4.2.2. Analiza calciului și magneziului.....	51
4.2.3. Analiza fierului	52
4.2.4. Analiza amoniacului din sărurile de amoniu	52
4.2.5. Analiza silicei.....	52
4.2.6. Analiza dioxidului de carbon.....	52
4.2.7. Analiza clorurilor.....	53
4.2.8. Analiza sulfatilor.....	53
4.2.9. Analiza hidrogenului sulfurat.....	54
4.2.10. Analiza fosfaților.....	54
4.2.11. Analiza compușilor fenolici din apele geotermale.....	54
4.2.12. Analiza azotaților și azotiților.....	54
4.2.13. Analiza conținutului total de solide dizolvate.....	55
4.3. Compoziția chimică a apelor geotermale.....	55
4.4. Caracterizarea chimică a apelor geotermale analizate.....	59
Capitolul 5. Monitorizarea depunerilor cu ajutorul programelor de simulare.....	66
5.1. Prezentarea programului de simulare WATCH.....	66
5.2. Rezultatele utilizării programului Watch.....	68
5.2.1. Sonda 4175 Tășnad.....	69
5.2.2. Sonda 4777 Mădăras.....	75
5.2.3. Sonda 4699 Cighid.....	81
5.2.4. Sonda 507 Livada.....	88

Capitolul 6. Estimarea temperaturii rezervoarelor geotermale cu ajutorul	
programului WATCH.....	96
6.1. Estimarea temperaturii rezervorului.....	96
6.1.1. Prezentarea programului Watch pentru estimarea temperaturii	
rezervorului.....	96
6.2. Estimarea temperaturii rezervorului bazat pe modelul silice-	
entalpie.....	99
Capitolul 7. Analiza depunerilor formate la utilizarea apelor geotermale.....	105
7.1. Prelevarea probelor de depuneri.....	105
7.2. Analiza chimică a depunerilor.....	106
7.2.1. Determinarea oxidului de calciu (CaO).....	106
7.2.2. Determinarea oxidului de magneziu (MgO).....	106
7.2.3. Determinarea gravimetrică a bioxidului de siliciu (SiO ₂).....	107
7.2.4. Determinarea oxidului de sodiu.....	107
7.2.5. Determinarea gravimetrică a totalului de oxizi de aluminiu și fier	
din depuneri.....	108
7.2.6. Determinarea oxidului de fier.....	108
7.2.7. Determinarea oxidului de aluminiu din depuneri.....	108
7.2.8. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor	
geotermale ale sondelor studiate.....	108
7.3. Analiză termică și termodiferențială.....	109
7.4. Analiza spectrometrică cu raze X.....	111
7.4.1. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor	
geotermale de la sonda 4175 Tășnad.....	114
7.4.2. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor	
geotermale ale sondei 4699 din Cighid.....	115
7.4.3. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor	
geotermale de la sonda 4777 Mădăras.....	116
7.4.4. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor	
geotermale ale sondei 507 Livada.....	117
Concluzii	118
Bibliografie.....	122
Cuprins.....	128