

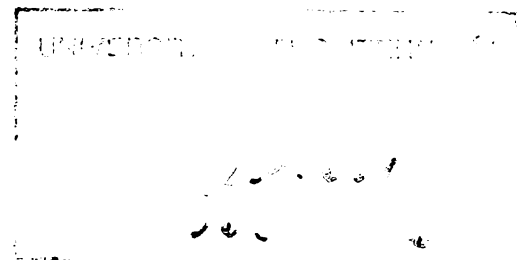
**STUDII ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE A  
APELOR GEOTERMALE ȘI MONITORIZAREA  
DEPUNERILOR CE POT APĂREA ÎN CAZUL  
UTILIZĂRII LOR**

**TEZA DE DOCTORAT**

BIBLIOTECA CENTRALĂ  
UNIVERSITATEA "POLITEHNICĂ"  
TIMIȘOARA

Conducător științific:

**Prof.univ. dr.ing. Aurel IOVI**



Doctorand:

**ing. Oana STĂNĂȘEL**

**2002**

## Introducere

La început de mileniu, o treime din populație nu are acces la serviciile moderne de energie. Se estimează o dublare a populației până la sfârșitul secolului 21. Pentru a îmbunătăți nivelul de trai al oamenilor trebuie găsite surse nepoluante de energie la prețuri cât mai accesibile majorității. Există o legătură directă între energia utilizată per persoană într-o țară și nivelul de trai. Dezvoltarea economică în noul secol pare să fie limitată din cauza resurselor geologice în scădere. Utilizarea resurselor convenționale: țiței, cărbune este în scădere, aceste resurse fiind limitate. Hidrocentralele, biomasa sunt factori importanți, asigurând 18% din totalul de energie necesară, pe când sursele neconvenționale de energie în prezent contribuie cu doar 2% la utilizarea resurselor primare de energie. Energia solară utilizată la generarea curentului electric este încă comercial necompetitivă cu sursele convenționale de energie. Energia eoliană și cea geotermală au luat amploare în ultimele două decenii. Cât de mult va însemna energia geotermală comparativ cu alte surse de energie și cu cele convenționale depinde de acțiunile întreprinse în toate țările care dispun de astfel de resurse. 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 CO<sub>2</sub> în atmosferă.

Cercetarea de față face o prezentare a situației actuale și de perspectivă privind utilizarea resurselor geotermale la noi în țară și pe plan mondial.

Ca urmare a potențialului geotermal ridicat al zonei din nord-vestul României, s-au luat în studiu câteva sonde geotermale forate în această parte. Comparativ s-au studiat și unele sonde geotermale din Islanda, ce prezintă temperaturi apropiate apelor din România. Cercetările din Islanda prezentate în această teză au fost efectuate de către autor în cadrul programului de instruire în domeniul chimiei apelor geotermale în perioada aprilie-octombrie 1996 și în perioada iulie-septembrie 2001.

Proprietățile chimice ale apelor geotermale determină în mare măsură utilizarea acestora. Tendința unor ape de a-și modifica chimismul, necesitatea măririi debitelor prin executarea de noi foraje sau folosirea unor pompe în vederea asigurării unui surplus de energie neconvențională impun o cercetare aprofundată a situației hidrochimice.

Pe măsura utilizării sondelor geotermale apar variații ale temperaturii apei, care cauzează (în unele cazuri) modificarea solubilității unor minerale, fiind posibilă depunerea acestora pe conducte și în instalațiile de exploatare.

Este necesară o analiză chimică a depunerilor formate, iar dacă este posibil o estimare a problemelor de depuneri, întrucât este mult mai ușor de prevenit decât de intervenit după ce fenomenul de încrustare a avut loc.

În lucrare se face o monitorizare a depunerilor ce pot să apară la utilizarea apelor geotermale provenite de la patru sonde din România (sondele 529 și 4155 de la Borș; sonda 4668 de la Ciumeghiu; sonda 4058 de la Săcuieni) și două din Islanda (sondele SN-4 și SN-12 de la Seltjarnarnes).

În cazul altor două sonde din Islanda (sonda LA-02 din Sudureyri și sonda 7 din Klauturholar) s-au analizat depunerile solide formate în interiorul conductei ce iese din rezervor. Datorită posibilităților financiare existente a fost posibilă realizarea practică a instalațiilor necesare testării unor inhibitori chimici în vederea combaterii depunerilor.

Structura depunerilor formate la cele două sonde din Islanda este foarte apropiată de a celor înregistrate la sondele din nord-vestul României. Acest lucru prezintă importanță, în țara noastră putându-se realiza montajele necesare la prețuri minime, folosirea adecvată a inhibitorilor prezentând avantaje economice.

STUDII ASUPRA APELOR GEOTERMALE ȘI A UTILIZĂRII LOR

CAPITOLUL 1

UTILIZAREA ZĂCĂMINTELOR GEOTERMALE PE  
PLAN MONDIAL

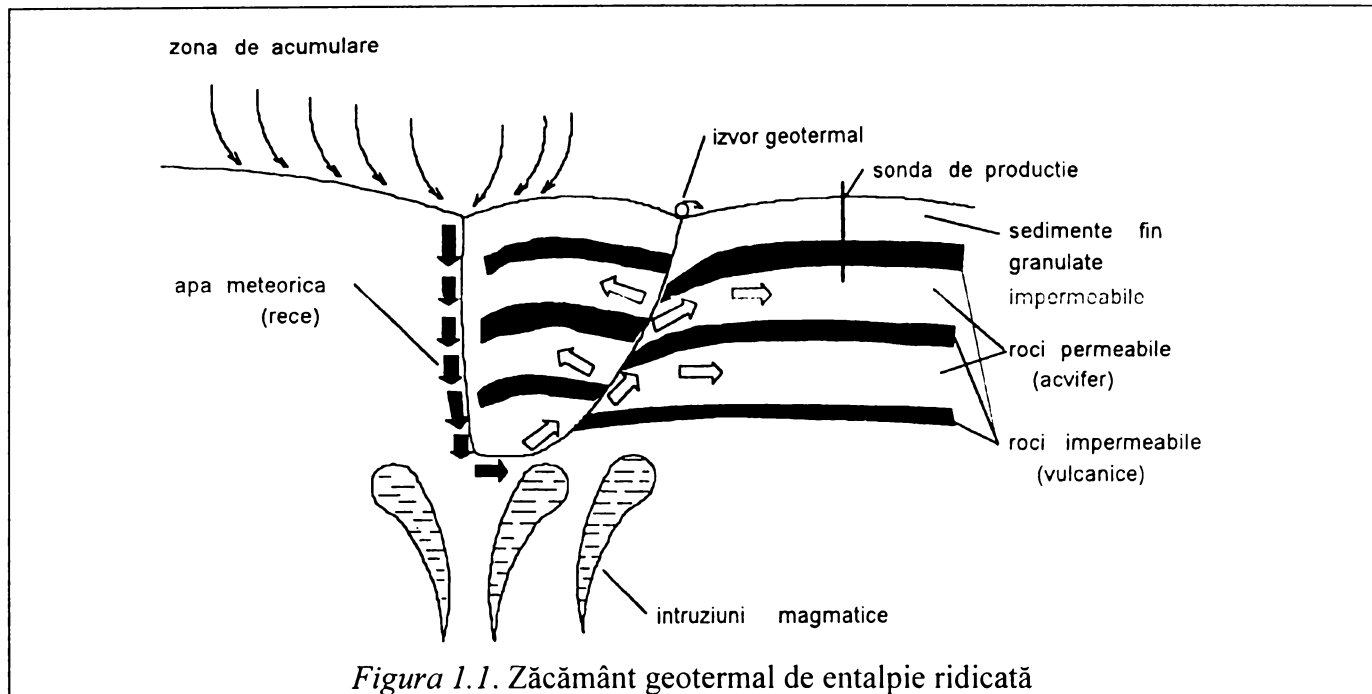
**1.1. Clasificarea zăcămintelor geotermale**

Deoarece scopul în care poate fi utilizată energia geotermală este determinat în principal de temperatură 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 ( $125\text{-}225^{\circ}\text{C}$ ) în care predomină faza lichidă;
- resurse cu temperatură joasă,  $<125^{\circ}\text{C}$ ; aceste zăcăminte 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 [1]. 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.

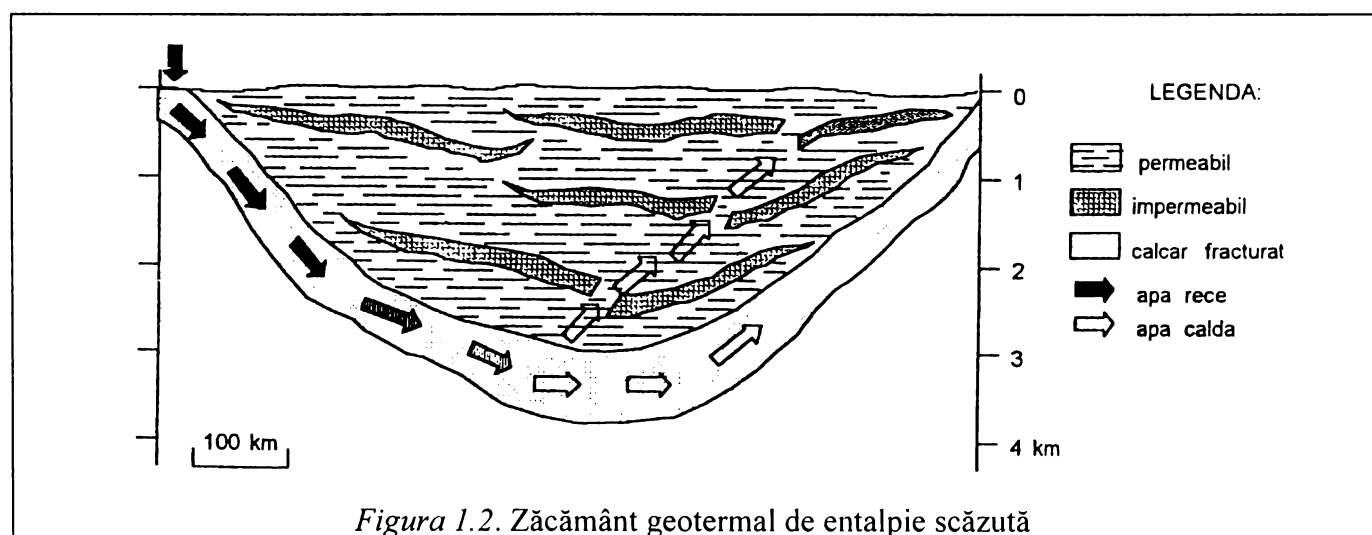
Primele trei categorii de resurse constituie zăcămintele hidrogeotermale care conțin în straturile de roci poros permeabile o cantitate mare de fluid ce poate fi extras prin sonde de producție sau ajunge la suprafață artezian datorită fisurilor sau fracturilor existente în formațiunile de rocă. Zăcămintele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

- zăcăminte de entalpie ridicată, (figura 1.1) cu temperaturi mai mari de  $150^{\circ}\text{C}$  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  $400^{\circ}\text{C}$ . Transmiterea căldurii în interiorul zăcământului se face în principal prin convecție. Chiar dacă rocile vulcanice prezintă o porozitate mică, potențialul energetic al acestor zăcăminte e ridicat datorită temperaturilor mari. Fluidele geotermale provenite din astfel de zăcăminte au un conținut scăzut de solide dizolvate și o cantitate mare de gaze, în special hidrogen sulfurat.

- Zăcăminte de entalpie scăzută, (figura 1.2) cu temperaturi mai mici de  $150^{\circ}\text{C}$  la adâncimea de 1000 m. Acestea sunt localizate în general în bazine sedimentare situate în apropierea marginilor plăcilor tectonice [2]. 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  $\text{CO}_2$  și  $\text{CH}_4$ . Pot exista dificultăți în exploatare datorită depunerilor și coroziunii.



## 1.2. Surse neconvenționale de energie

Criza petrolului din ultimii ani impune înlocuirea combustibililor poluanți cu noi surse de energie. Sursele neconvenționale de energie, printre care energia geotermală dobândesc un teren tot mai mare [3]. Tabelul 1.1 redă distribuția producerii de energie pe surse.

Tabel 1.1. Generarea electricității și utilizarea directă a 4 resurse, în 1996.

Resursa de energie	Curent electric generat		Utilizări directe	
	Putere instalată, MW <sub>e</sub>	Producție totală, %	Putere instalată, MW <sub>e</sub>	Producție totală, %
Geotermală	7049	52	42053	79,6
Eoliană	6050	44,7	9933	18,8
Solară	175	1,3	229	0,4
Maree	264	2	602	1,2
total	13538		52817	

Consiliul Mondial al Energiei a furnizat aceste date valabile pentru anul 1996 pentru 4 surse de energie. Se pare că energia geotermală este pe primul loc între resursele neconvenționale de energie cu 52% privind generarea curentului electric și tot pe primul loc cu 80% privind utilizarea ei în scopuri directe. Energia geotermală este independentă de vreme ca în cazul celorlalte trei forme de energie. Zăcămintele geotermale sunt bogate, constituind surse capabile să fie valorificate direct sau în scopul producerii curentului electric, iar costurile sunt mici, fiind rentabilă folosirea lor și din punct de vedere economic.

Energia geotermală constituie o resursă abundentă și foarte puțin poluantă, folosirea ei conducând la reducerea emisiilor de gaze toxice în atmosferă.

## 1.3. Resurse geotermale ale României

La începutul anului 1970 România și-a intensificat eforturile pentru a înlocui o parte din resursele energetice convenționale cu cele geotermale, care au fost puternic evidențiate prin cercetările geologice.

Cercetările și exploatarea resurselor geotermale au început în România în 1963. Tara noastră deține un potențial geotermal semnificativ. În concordanță cu caracteristicile rezervoarelor geotermale și a situării lor geografice în România se disting următoarele sisteme hidrogeologice (figura 1.3) cantonate în formațiuni poros permeabile: nisipuri și gresii în Câmpia de Vest și gresii senoniene pe Valea Oltului sau în formațiuni carbonatate în Depresiunea Panonică și Platforma Moesică.

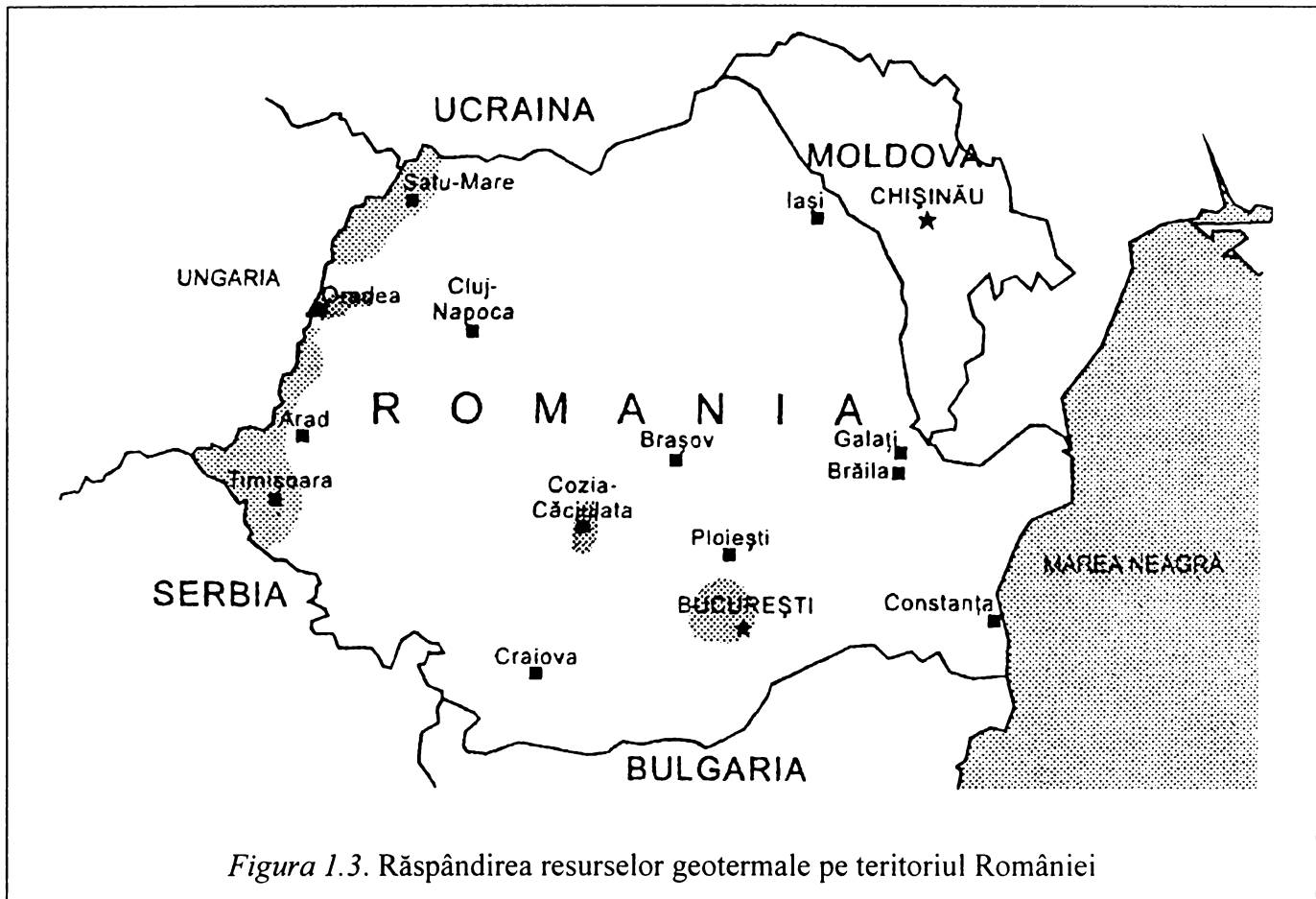


Figura 1.3. Răspândirea resurselor geotermale pe teritoriul României

Primele sonde s-au forat în Câmpia de Vest. În prezent sunt forate 200 de sonde, dintre care 60 sunt de producție, temperatura apelor geotermale fiind cuprinsă între 55-115<sup>0</sup>C. Peste 80% din aceste sonde au o producție arteziană. 18 sonde necesită tratamente împotriva depunerilor.

Partea de vest a teritoriului României constituie zona cea mai fierbinte a țării. Cuprinde o arie de 2500 km<sup>2</sup> de la Satu Mare la Timișoara și Jimbolia. Apele geotermale din această zonă au temperaturi cuprinse între 50-85<sup>0</sup>C. Trei rezervoare geotermale au fost identificate în zona Oradei, formând un sistem geotermal denumit după localitățile aflate în acest câmp geotermal [4]. Sistemul hidrogeotermal Oradea-Felix-1 Mai e cantonat în rețeaua de fisuri a calcarelor și dolomitelor mezozoice, care intră în zona Oradea în alcătuirea fundamentului Depresiunii Panonice, continuă spre est, pentru a intra apoi în Munții Pădurea Craiului. Întreaga zonă e condiționată structural prin sisteme de falii orientate est-vest sau nord-sud, falii ce au jucat rol major în formarea și funcționarea hidrostructurii ce își are zona de alimentare în Munții Pădurea Craiului și bazinul Borod. Apele infiltrate în profunzime circulă gravitațional spre vest, încălzindu-se treptat pentru a reveni la suprafață în zona Băilor 1 Mai prin izvoare termale. Vârsta apelor din sistemul hidrogeotermal Oradea-Felix-1 Mai este de circa 20000 ani. Din punct de vedere hidrodinamic și geologic depozitul de ape termominerale Oradea-Felix-1 Mai e unic.



Zăcămintul geotermal Oradea e situat la o adâncime de 2200-3000 m și ocupă o suprafață de 75 km<sup>2</sup>. Temperatura apei geotermale la suprafață este cuprinsă între 70-105<sup>0</sup>C. Acest rezervor geotermal e conectat cu stațiunea Felix situată la 9 km SV de Oradea și 3 km de stațiunea 1 Mai.

Rezervorul geotermal Borș situat la 6 km NV de Oradea cuprinde o arie de 12 km<sup>2</sup>. Structura geologică e complet diferită de cea a sistemului Oradea-Felix-1Mai. Este un acvifer închis. Adâncimea medie a zăcămintului este de 2500 m.

Zăcămintul geotermal Ciumeghiu situat tot în Câmpia de Vest e dispus la o adâncime medie de 2200 m. Colectorul e constituit din gresii.

În sudul țării sunt două sisteme geotermale ce reprezintă 18% din rezervele exploatabile ale țării. Unul din sisteme îl constituie zăcămintul geotermal Otopeni extins pe cca 300 km<sup>2</sup>, la o adâncime de 1900-2600 m. Colectorul e format din calcare și dolomite fisurate, aparținând platformei Moesice. Al doilea sistem geotermal din sudul țării este rezervorul geotermal Cozia-Călimănești, colectorul fiind cantonat în gresii fisurate senoniene la adâncimea de 1900-2200 m.

În zona de vest a țării au fost forate 88 de sonde geotermale, din care 37 sunt în funcțiune. Acestea produc fie artezian, fie prin pompaj submersibil. Principalele utilizări ale apelor geotermale din această regiune sunt: încălzirea a 34 ha de sere, încălzirea de locuințe și instituții și asigurarea lor cu apă sanitară, utilizări industriale cum sunt: procesele de uscare în industria textilă, ceramică, a mobilei, uscarea recoltelor și în balneoterapie. O parte din apele geotermale din acviferul Panonian conțin gaze combustibile, în special metan, care poate fi utilizat la ardere în boilere, crescând astfel potențialul termic al sondelor cu 15-20%.

Zăcămintul geotermal din Oradea este exploatat prin 11 sonde de producție, care cumulativ pot produce artezian peste 140 l/s apă cu temperaturi de 70-105<sup>0</sup>C fără gaze dizolvate și cu mineralizație redusă, în jur de 1 g/l. Principalele utilizări ale acestor ape sunt: încălzirea a 2000 de locuințe și a altor spații locative, de exemplu a campusului universitar [5], asigurarea apei sanitare pentru aproximativ 6000 de locuințe, încălzirea a 1,8 ha sere, în crescătoriile de pești, la pasteurizarea a 80000l lapte/zi, la uscarea a circa 5000 m<sup>3</sup> lemn/an. La Universitatea din Oradea s-a pus în funcțiune un motor geotermal care utilizează CO<sub>2</sub> ca fluid de lucru pentru producerea curentului electric. Dubletul geotermal Nufărul pus în funcțiune de câțiva ani, datorită reinjecției permite menținerea presiunii de zăcămint în perimetrul Oradea-Felix, astfel că în ciuda extracției de circa 300 l/s nu mai este necesară trecerea la pompaj.

Apele termale din Băile Felix sunt utilizate la balneoterapie datorită proprietăților lor



terapeutice cunoscute de mulți ani. În această stațiune sunt izvoare termale naturale cu temperaturi de 35-50<sup>0</sup>C. Izvorul Balint este cel mai mare ca debit din România, producând artezian 17000 m<sup>3</sup> apă geotermală/zi.

În cazul rezervorului geotermal Borș temperatura apei geotermale de suprafață este de 85-115<sup>0</sup>C. Aceste ape prezintă o mineralizație ridicată (13-14 g/l) și un conținut mare de gaze dizolvate, în principal dioxid de carbon (70%) și CH<sub>4</sub> (30%). Prezintă o puternică tendință de depunere de crustă. Producerea arteziană a sondelor este menținută prin reinjecția întregului volum extras. Au fost forate până în prezent 5 sonde, 2 de reinjecție și 3 de producție. Debitul maxim rezultat artezian este 50 l/s cumulat pentru cele trei sonde. Fluidul e parțial degazat, trecut prin schimbătoare de căldură și apoi reinjectat. Presiunea de injecție nu depășește 6 bari. Energia geotermală este utilizată la încălzirea a 6 ha sere [6].

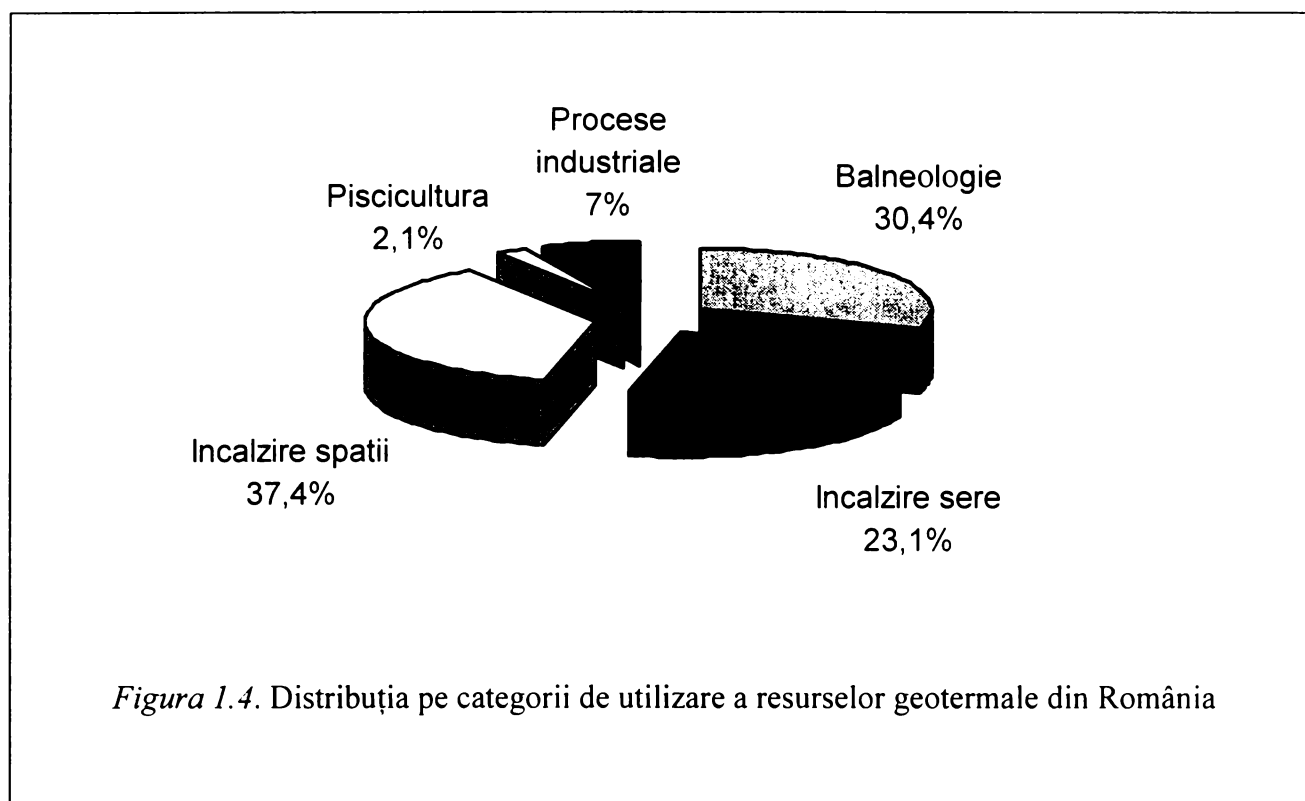
Rezervorul geotermal Ciameghiu produce artezian apă cu temperatură de circa 105<sup>0</sup>C. Zăcămintul a fost cercetat prin 4 sonde, din care una este în exploatare. Aceste ape geotermale prezintă un conținut ridicat de metan, care ar putea fi valorificat [7]. Principalele utilizări ale acestor ape sunt încălzirea locuințelor, a serelor din zonă și pentru recreere.

Rezervorul geotermal Otopeni [8] produce artezian ape cu temperaturi cuprinse între 58-75<sup>0</sup>C, o mineralizație de 1,5-2,2 g/l și un conținut ridicat de H<sub>2</sub>S (peste 25 mg/l). În prezent există trei sonde de producție, exploatarea lor se face prin pompaj submersibil cu debite de 25-30 l/s. Alte două sonde sunt de reinjecție. Necesitatea acestora se impune atât pentru refacerea și menținerea zăcămintului, cât și datorită prezenței hidrogenului sulfurat. Apele geotermale sunt utilizate la încălzirea locuințelor și asigurarea apei sanitare pentru acestea și în scop balneoterapeutic.

Zăcămintul geotermal Cozia-Călimănești produce artezian cu 15-25 l/s ape de temperaturi 90-95<sup>0</sup>C. Mineralizația este ridicată, cca 14 g/l. Între gazele conținute metanul este principal (90%). Sunt în funcțiune 3 sonde, al căror potențial termic este de 18 MWt. Apele geotermale din această zonă sunt utilizate la încălzirea unor clădiri și mai mult în scop balneoterapeutic.

Energia câștigată prin folosirea resurselor geotermale este de peste 35000 t combustibil/an [9], [10], distribuită după cum urmează (figura 1.4):

- 37,4% la încălzirea spațiilor locative;
- 30,4% apă caldă curentă și în bazine de înot, inclusiv cele cu scop balnear;
- 23,1% utilizări în agricultură la încălzirea serelor;
- 7% utilizări industriale (uscarea lemn, pasteurizare lapte);
- 2,1% pescării.



Aproximativ 30 de sonde sunt folosite în scop balneologic și recreativ. Debitul total al acestora este de peste 360 l/s, iar temperatura apei variază între 35-65<sup>0</sup>C. În țara noastră există 16 baze de tratament cu apă geotermală, unde se tratează anual peste 550000 de persoane.

#### 1.4. Valorificarea resurselor geotermale pe plan mondial

Oamenii au utilizat sursele naturale de apă geotermală încă de la începutul civilizației în scopul igienei, la spălarea hainelor sau ca loc de agrement. Abia din secolul al XX lea energia geotermală a fost utilizată la scară largă pentru încălzire, în scopuri industriale și la producerea curentului electric. Pentru prima dată a fost generat curent electric folosind abur geotermal în Italia în 1904 [11]. Încălzirea unui oraș întreg folosind apa geotermală s-a realizat prima dată în Islanda în 1930. Energia geotermală s-a utilizat în scopul încălzirii și a producerii energiei electrice de peste 70 de ani, dar în ultimele trei decenii exploatarea resurselor geotermale a luat amploare. În 2000 s-au identificat resurse geotermale în peste 80 de țări din lume, (figura 1.5) dintre care 58 doar le utilizează, iar dintre acestea 21 de țări folosesc resursele geotermale și în scopul producerii curentului electric [1].

Utilizarea mondială a resurselor geotermale a fost estimată la aproximativ 49·10<sup>3</sup>GWh/a – producția de energie electrică, respectiv 51·10<sup>3</sup> GWh/a – utilizare directă. Tabelul 1.2 prezintă puterea instalată și energia produsă în 1999 pe plan mondial [3], [12].

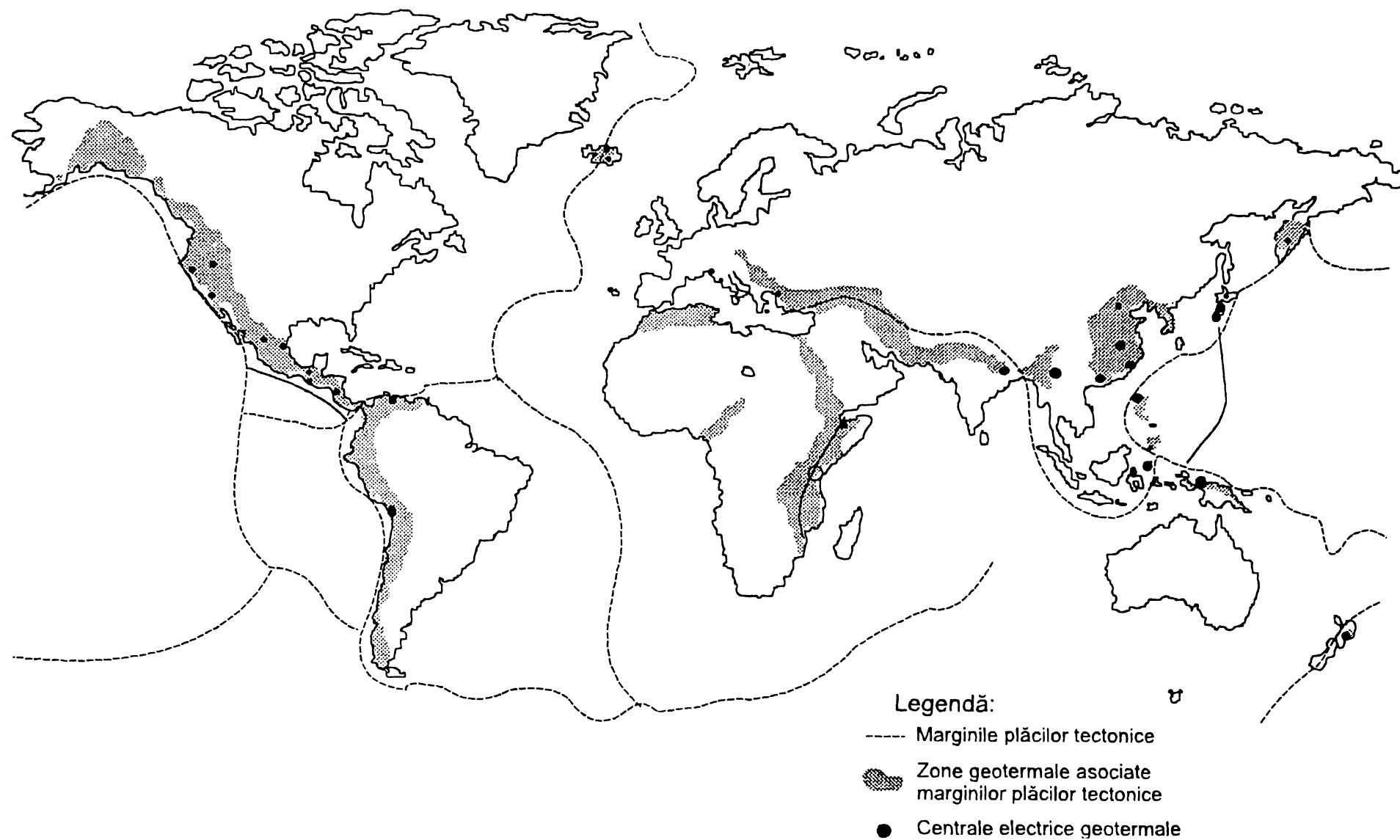


Figura 1.5. Resurse geotermale în lume

Tabelul 1.2. Producția de energie electrică și utilizarea directă a apelor geotermale în 1999

	Energia electrică			Utilizare directă		
	Putere instalată	Producție anuală		Putere instalată	Producție anuală	
		MW <sub>e</sub>	GWh/a		%	MW <sub>e</sub>
Africa	54	397	1	121	492	1
America	3390	23342	47	5954	7266	14
Asia	3095	17509	35	5151	22532	44
Europa	998	5745	12	5630	19090	37
Oceania	437	2269	5	318	2049	4
Total	7974	49262		17174	51429	

O recentă estimare a potențialului mondial geotermal în vederea producerii electricității ar fi de 12000 TWh/a, ceea ce înseamnă că până în prezent s-a folosit o cantitate mică din rezervele disponibile, valorificarea resurselor geotermale în scopul producerii curentului electric trebuie accelerată. Utilizarea directă ar fi de  $6 \cdot 10^{20}$  kJ, ceea ce înseamnă că dacă ne raportăm la utilizările directe actuale, rezervele geotermale ar fi suficiente pentru 5 milioane de ani. Ca urmare, potențialul geotermal pentru utilizări directe este mai mare decât cel pentru producerea electricității [13]. Ținând seama de aceste aspecte se impune o intensificare a utilizării resurselor geotermale.

#### Producerea electricității

Energia electrică este produsă în 21 de țări de pe toate continentele folosind abur geotermal. Primele 10 țări din lume în 1999 sunt: SUA, Filipine, Italia, Mexic, Indonezia, Japonia, Noua Zeelandă, Islanda, El Salvador și Costa Rica, care produc în MW<sub>e</sub>: 2228, 1909, 785, 755, 590, 547, 437, 170, 161 și 142. În Filipine aproximativ 22% din electricitate este generată folosind abur geotermal. Alte țări care generează 10-20% din necesarul de electricitate folosind resursele geotermale sunt: Costa Rica, El Salvador și Islanda. Costul curentului electric astfel obținut este în jur de 4 cenți/kWh [14].

#### Utilizarea directă a resurselor geotermale

Energia geotermală se folosește într-o largă varietate: la încălzirea încăperilor, în industrie, în sere, la pescării, baze de tratament. Modul cel mai larg utilizat îl constituie încălzirea (37%), dar o mare răspândire prezintă și utilizarea directă a apelor geotermale în piscine și baze de tratament (22%) [15].

Energia câștigată prin folosirea directă a resurselor geotermale reprezintă cam 14%

pentru răcirea și încălzirea aerului folosind pompe, 12% pentru încălzirea serelor, 7% în pescării și 7% în industrie. Din tabelul 1.2 reiese că în Asia apare procentul cel mai ridicat (44%) privind utilizarea directă a energiei geotermale și aceasta datorită expansiunii rapide a acestor utilizări în China.

Atât resursele geotermale de temperaturi ridicate, cât și cele cu temperaturi scăzute pot fi utilizate direct, ceea ce explică o mai largă folosire directă a acestor resurse în întreaga lume comparativ cu producerea curentului electric, care e posibilă doar utilizând resurse geotermale de temperaturi ridicate.

În tabelul 1.3 e redat topul primelor 15 țări din lume care utilizează energia geotermală în scopuri directe.

Tabelul 1.3. Utilizări directe a energiei geotermale

	Putere instalată, MW <sub>t</sub>	Producție anuală, GWh/a
China	2814	8724
Japonia	1159	7500
SUA	5366	5640
Islanda	1469	5603
Turcia	820	4377
Noua Zeelandă	308	1967
Georgia	250	1752
Rusia	307	1703
Franța	326	1360
Ungaria	391	1328
Suedia	377	1147
Mexic	164	1089
Italia	326	1048
România	152	797
Elveția	547	663

Directa utilizare se dezvoltă cu o rată de 10% pe an, în special pentru încălzire, înlocuind astfel cărbunele, pentru pescării și bazine de înot. În Japonia 80% din rezervele geotermale utilizate sunt pentru piscine, turism și în scop recreativ.

Rezervele de energie geotermală exploatabile în SUA se estimează a fi 1000 GW-secole de energie termică [16]. În SUA consumatori de energie geotermală sunt: industria alimentară, care utilizează ape cu temperaturi mai scăzute pentru uscarea produselor și ape cu temperaturi mai mari pentru prepararea unor produse alimentare; industria chimică la rafinarea petrolului, la pregătirea cimentului, la prelucrarea cauciucului. În tabelul 1.4 sunt redate utilizările apelor geotermale de diferite temperaturi în SUA.

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

Tabelul 1.4. Utilizări ale apelor geotermale de diferite temperaturi.

Temperatura, °C	Utilizarea
40	Sere
↓	Încălzirea spațiilor
65	Încălzirea apei
↓	Procese de uscare
100	Gătit
↓	Evaporare
125	Procese industriale
↓	Aer condiționat
150	Procese industriale
↓	Frigotehnică
180	
↓	Procese industriale
210	
<210	Încălzire
>210	Producerea electricității, transport sub formă de abur

În Turcia puterea instalată pentru încălzire (sere și clădiri) a crescut de la 160 MWt în 1994 la 490 MWt în 1999, ceea ce a făcut să fie înlocuit cărbunele. Pe lângă aceasta, 327 MWt se utilizează în scopuri balneare în 194 stațiuni.

În Islanda energia geotermală constituie cea mai importantă sursă de energie. 50% din întregul necesar de energie al țării se obține folosind resursele geotermale. Apele geotermale din Islanda au temperaturi cuprinse între 14-325°C. Încălzirea locuințelor și a instituțiilor din țară se face în proporție de 86% pe baza resurselor geotermale. Aproximativ 30 de centrale termice de distribuție a apei geotermale se găsesc în Islanda, cel mai important punct termic fiind în Reykjavik, servind la încălzirea întregului oraș și a comunităților învecinate [19]. 16% din necesarul de energie electrică al țării se obține tot pe baza resurselor geotermale (restul se obține în hidrocentrale).

Energia geotermală este utilizată în Islanda și pentru încălzirea a 18 ha de sere. S-au construit școli în zonele în care sunt sere pentru a beneficia de costul scăzut al încălzirii cu apa geotermală. Dioxidul de carbon se separă din aburul geotermal (14 volume CO<sub>2</sub> la 1 volum apă). CO<sub>2</sub> se folosește la sere pentru a favoriza procesul de fotosinteză al plantelor.

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 4000-5000 l apă/sec pentru creșterea somonului.

Energia geotermală este utilizată la recuperarea unor minerale din apa de mare sau din apa geotermală cu un conținut ridicat de săruri [20]. Principalii componenți ai apei saline sunt



recuperați prin cristalizare, ca rezultat al concentrării sărurilor. Concentrarea se realizează solar sau prin evaporări succesive în evaporatoare. Uneori procesul de concentrare este legat și de schimbările de pH sau de adaosul altor săruri. Componentii minori pot fi extrași din apa geotermală prin cristalizare, precipitare sau folosind schimbători de ioni.

Primul pas în procesul de recuperare a mineralelor din apa sărată constă în extragerea speciilor chimice care se găsesc din abundență. Astfel din apele geotermale situate aproape de ocean în Islanda se separă prin cristalizare Na, K și Ca sub formă de cloruri. Odată recuperate aceste săruri soluția e supusă altor procese recuperative a celor mai valoroase dintre elementele aflate în concentrație mică: litiu, mangan, magneziu. Aceste elemente pot fi extrase cu ajutorul unor solvenți sau prin adsorbție pe cărbune activ sau folosind schimbători de ioni pe bază de rășini. Anumite minerale pot fi extrase prin complexare cu diferiți reactivi organici cum sunt acizii carboxilici și aminele. În acest mod litiul poate fi captat în faza organică, care se îmbogățește cu litiu, după care ionii de litiu vor fi expulzați, iar faza organică recirculată în proces.

În cadrul fabricii de sare din Reykjanes se aplică procedeul extragerii sărurilor din apa din ocean prin evaporări succesive. Soluția e concentrată întâi pentru a extrage silicea. Urmează cristalizarea clorurii de sodiu și apoi a clorurii de potasiu. Se obține totodată brom. În final se obține clorura de calciu.

S-au pus la punct tehnologii de recuperare a uraniului și borului cu prețuri mici.

Dioxidul de carbon prezintă numeroase utilizări în industria alimentară și în sere. În Islanda s-a realizat valorificarea CO<sub>2</sub> din apele geotermale. Sonda geotermală furnizoare de dioxid de carbon este situată în sud-estul țării, în localitatea Haedarendi. Temperatura rezervorului geotermal este 155<sup>0</sup>C. Sonda a fost forată în anul 1983 la o adâncime de 532 m, iar în urma analizei chimice a acestor ape s-a constatat că prezintă un conținut foarte ridicat de dioxid de carbon. Fabrica producătoare de CO<sub>2</sub> din apa geotermală a fost construită și utilizată începând din 1986. Folosește un debit de 2l fluid/s. Conținutul de gaz al fluidului este de 1,25% în greutate, din care H<sub>2</sub>S reprezintă o mică parte, 350 ppm, restul fiind dioxidul de carbon. După separare debitul de gaz este de 13 litri gaz pentru fiecare litru de apă. Producția de CO<sub>2</sub> lichid este de 550 tone pe an. Fabrica furnizează CO<sub>2</sub> necesar pentru 75000 m<sup>2</sup> sere și întregul necesar pentru fabricarea băuturilor răcoritoare carbogazoase. În sere dioxidul de carbon e folosit în general pentru culturi de legume, dar și pentru flori. În jur de 25000 m<sup>2</sup> de trandafiri consumă 200 tone CO<sub>2</sub> lichid pe an. Introducerea acestui dioxid de carbon în sere îmbinată cu iluminatul artificial, umiditatea controlată permanent și temperatura menținută la 20-25<sup>0</sup>C a condus la o bună dezvoltare a plantelor în sere.



Procesul de producere a dioxidului de carbon în Haedarendi cuprinde 4 stadii: curățirea, comprimarea, deumidificarea și depozitarea. Schema instalației este ilustrată în figura 1.6 [21]. Gazul din sondă brut, neprelucrat e înmagazinat inițial într-un balon. Curățarea gazului începe în dispersorul de apă, obiectivul fiind spălarea gazului și condensarea unor vapori de apă ca urmare a scăderii temperaturii. Filtrul de carbon activ îndepărtează urmele de hidrogen sulfurat. Comprimarea se realizează în două trepte cu o răcire și condensare după fiecare comprimare. Comprimarea finală se face până la o presiune de 15 bar. Procesul de uscare se realizează într-o coloană cu gel de silice și se utilizează o a doua coloană pentru regenerarea ciclului. Pentru depozitarea CO<sub>2</sub> lichid se folosește un tanc de depozitare prevăzut cu un sistem de răcire pentru a menține temperatura la  $-30^{\circ}\text{C}$ .

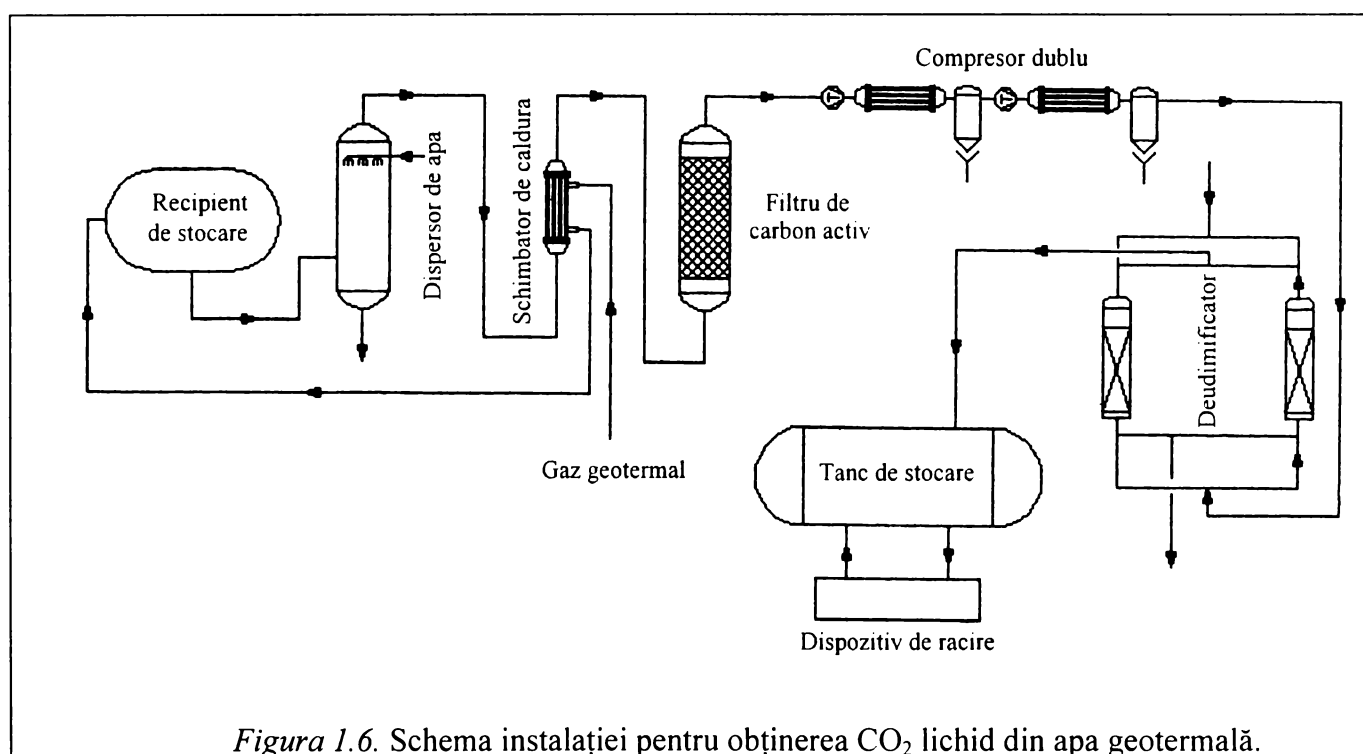


Figura 1.6. Schema instalației pentru obținerea CO<sub>2</sub> lichid din apa geotermală.

Este surprinzător că deși temperatura medie iarna este  $-1^{\circ}\text{C}$ , iar vara  $12^{\circ}\text{C}$  numeroase piscine în aer liber sunt pe tot cuprinsul Islandei. În capitală (populație 110000 locuitori) în perioada 1995-1999 au fost 1,7 milioane turiști la cele 6 piscine. Energia geotermală a îmbunătățit viața locuitorilor țării în mod simțitor. Costurile de producție / kWh pentru utilizări directe ale resurselor geotermale sunt în general sub 2 cenți/kWh.

Poluarea datorită combustibililor tradiționali apare în Islanda numai datorită automobilelor, vapoarelor și avioanelor, astfel încât este considerată țara cea mai puțin poluată din Europa.

#### Impactul utilizării resurselor geotermale asupra mediului înconjurător

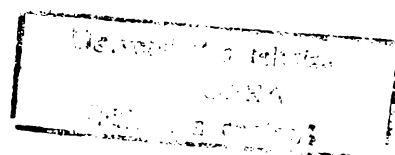
Fluidele geotermale conțin cantități variabile de gaze, în special N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S și în

proporții foarte mici  $\text{NH}_3$ , Hg, Rn. Cantitatea depinde de condițiile geologice ale diferitelor rezervoare geotermale. Aceste combinații nocive în fluidele în care se găsesc în concentrații crescute fac necesară reinjectarea apelor astfel ca să nu ajungă în contact cu mediul. Concentrația acestor gaze în majoritatea apelor geotermale nu e periculoasă. În centralele geotermale în care se utilizează ape de temperaturi ridicate în care faza de vapori predomină se separă faza apoasă de cea gazoasă cu conținut de  $\text{H}_2\text{S}$ , iar acest gaz toxic este captat folosind proceduri cunoscute, astfel încât nu ajunge în atmosferă.

În cazul folosirii apelor geotermale de temperaturi ridicate pentru producerea curentului electric emisia  $\text{CO}_2$  este în medie de 13-380 g/kWh. Comparativ, la producerea curentului electric folosind ca surse de energie gaze naturale, petrol sau cărbune emanațiile de dioxid de carbon sunt de 453, 906, respectiv 1042 g/kWh. Emisiile de sulf sunt de asemenea semnificativ mai mici în centrale electrice pe bază de energie geotermală raportat la cele pe bază de combustibili fosili.

Emanațiile de gaze nocive provenite de la resurse geotermale de temperaturi scăzute sunt extrem de reduse față de cele rezultate în centrale electrice care folosesc ape geotermale de temperaturi ridicate pentru producerea curentului electric. Apele geotermale de temperaturi scăzute conțin în multe cazuri, de exemplu în Reykjavik, Islanda, dioxid de carbon în cantități mai mici decât apa rece de adâncime [22], deci nu dăunează.

Sunt situații, de exemplu în bazinul Paris în care datorită conținutului ridicat în gaze fluidul geotermal e menținut la presiune ridicată într-un circuit închis (dublet geotermal), fiind reinjectat în rezervor, fără a veni în contact cu atmosfera, deci emisia de  $\text{CO}_2$  este zero.



## CAPITOLUL 2

### PREZENTAREA SONDELOR GEOTERMALE LUATE ÎN STUDIU

#### 2.1. Sonde geotermale din nord-vestul României

Acviferul geotermal Oradea acoperă aria vestică a Munților Apuseni și o parte a depresiunii Vad-Borod. În context regional, zona Oradea se situează în partea sud-estică a regiunii Carpato-Panonică, la limita estică a Depresiunii Panonice. Zona Oradea se caracterizează printr-o suită sedimentară în care este reprezentat Triasicul inferior, Triasicul mediu (dolomitic-calcaros), Jurasicul inferior și mediu, Jurasicul superior (calcaros) și Cretacicul inferior (depuneri de calcare și formațiuni detritice, marno-silitice și grezoase). Seria depozitelor mezozoice se încheie cu depozitele senoniene alcătuite din conglomerate, gresii, marne, calcare. Principalele subunități tectonice [23] conturate în zonele învecinate perimetrului Oradea sunt:

- o zonă cristalină reprezentând marginea nord-vestică a șanțului mezozoic Bihor-Codru;
- grabenul Tămășeu-Sălard creat prin subsidențe senoniene și mio-pliocene în cadrul Depresiunii Sânnicolau, având adâncimi maxime în vest în fața blocului cristalin de la Niuved-Mihai Bravu;
- horstul Sântion-Cetariu, care reprezintă marginea sudică a Platformei Biharia-Sălard. Partea vestică a horstului coboară în câteva trepte spre zona Borș. Zona Borș reprezintă un mic graben creat prin scufundările badeniene locale;
- zona Felix în care calcarele cretacice apar la suprafață în Dealul Șimleu;
- la nord și sud de fracturile marginale ale Bazinului Borod, formațiunile cristaline, respectiv vastele arii de roci carbonatate mezozoice se găsesc la suprafață în Munții Plopiș și respectiv Pădurea Craiului.

Proprietățile chimice ale apelor geotermale determină în mare măsură utilizarea acestora. S-au luat în studiu apele geotermale de la sondele 529 și 4155 din Borș, sonda 4668 din Ciumeghiu și sonda 4058 din Săcuieni. În vederea stabilirii compoziției chimice a acestor ape s-au prelevat probe la diferite intervale de timp și s-au analizat folosindu-se metode

clasice de analiză. Interpretarea analizelor chimice s-a făcut pentru a putea estima problemele de depuneri ce pot să apară în instalațiile de folosire a apelor geotermale.

#### Rezervorul geotermal Bors

Este localizat în fracturi triasice de calcare și dolomite. Temperatura apei la suprafață este în jur de 100°C. Temperatura de zăcământ depășește 130°C la adâncimea medie de 2500 m. În prezent sunt în producție sondele 529 și 4155, având un debit artezian total de 40 l/s. Alte două sonde asigură reinjecția întregului volum extras, în acest mod fiind menținută producerea arteziană a sondelor. Apa vehiculată spre sere este degazată parțial prin degazorul de lângă sondă și este trecută prin schimbătoare de căldură și după utilizare spre sondele de injecție. Depunerea de crustă este de aproximativ 5mm/zi până la o adâncime de 100m în interiorul sondei și într-un timp mai îndelungat apare și în sistemele de distribuție spre consumatori. Această crustă a fost analizată în vederea determinării compoziției în scopul găsirii inhibitorului potrivit pentru combaterea sau cel puțin diminuarea acestui fenomen de încrustare la suprafața conductelor.

#### Rezervorul geotermal Ciumeghiu

Este constituit din gresii panonice dispuse la o adâncime de circa 2200 m. Zăcământul a fost cercetat prin 4 sonde, din care doar sonda 4668 este în exploatare și produce artezian, având o putere de 5 MWt. Fluidul geotermal prezintă un conținut ridicat de gaze. Acestea sunt separate folosind un degazor, iar apa geotermală este distribuită spre sere. Cercetarea instalațiilor existente pentru transportul apei geotermale a evidențiat procese de formare a crustelor.

#### Rezervorul geotermal Săcuieni

A fost cercetat prin 7 sonde, dintre care s-au exploatat 4, în prezent fiind utilizată sonda 4058 pentru încălzirea serelor din zonă. Sonda produce artezian, apa având temperatura la ieșire cam de 78°C. Pe parcursul exploatării s-au observat depuneri de cruste în special pe tronsonul de la capul de foraj până la degazor.

## **2.2. Sonde geotermale din Islanda**

#### Zăcământul geotermal Seltjarnarnes [24]

Zăcământul geotermal Seltjarnarnes e localizat într-o suburbie a capitalei Islandei, de la care a preluat și denumirea. Temperatura acestui zăcământ variază de la 80 la 140°C la o adâncime de 2700 m. Zăcământul principal datează din Quaternar și este mai tânăr în partea de SE. Rocile care-l formează se împart în straturi de lavă bazaltică și hialoclaste

întrepătrunse cu roci sedimentare și intruziuni vulcanice, ultimele fiind mai dese cu adâncimea.

Sistemul geotermal Seltjarnarnes este constituit din 3-4 rezervoare cu temperaturi și salinități diferite. Forările au început în anul 1965, până în 1995 fiind forate 12 sonde (tabelul 2.1).

Tabelul 2.1. Caracteristicile sondelor din Seltjarnarnes

Sonda	Anul forării	Adâncimea, m	Tipul sondei
SN-1	1965	856	monitorizare
SN-2	1967	1282	monitorizare
SN-3	1970	1715	monitorizare
SN-4	1972	2025	producție
SN-5	1981	2207	producție
SN-6	1985	2701	producție
SN-7	1994	154	explorare
SN-8	1994	153	explorare
SN-9	1994	132	explorare
SN-10	1994	132	explorare
SN-11	1994	145	explorare
SN-12	1995	2714	producție

Acest zăcământ geotermal a fost exploatat pentru a furniza apă caldă centralei termice din Seltjarnarnes, care asigură încălzirea clădirilor din zonă. Din 1991 producția medie anuală este de 30 l/s.

Toate sondele au cel puțin trei zone de alimentare. Amestecarea apelor din diferite zone de alimentare în cadrul aceleiași sonde cauzează o suprasaturare a apei cu carbonat de calciu. Această suprasaturare e mai accentuată atunci când apă mai rece din zone apropiate de suprafață se amestecă cu ape mai fierbinți provenite de la adâncime [25]. Potențialul de depunere crește prin creșterea diferenței de temperatură dintre zonele de alimentare.

Cel mai adânc rezervor se întinde de la aproximativ 1500 m până la 2700 m adâncime și prezintă temperaturi până la 140°C. Cea mai ridicată temperatură măsurată, mai mare de 140°C este în sonda SN-6 la adâncimea de 2700 m. Temperatura medie la suprafață este 110°C. Analiza izotopilor  $\delta^{18}\text{O}$  și  $\delta\text{D}$  a condus la rezultatele: -10,4‰ respectiv -74,5‰, ceea ce indică o origine a apelor în munții situați la 90-100 km NE de Seltjarnarnes.

Probe de ape colectate la începutul perioadei de producție au indicat concentrații ale solidelor dizolvate, clorurilor și sodiului destul de uniforme pe întreaga zonă geotermală Seltarnarnes. În primele sonde de suprafață concentrația clorurilor în apa geotermală de 70-80°C a fost de 400-500 mg/l, crescând cu adâncimea până la 700 mg/l. În sondele de producție concentrația medie de cloruri în fluidul extras a fost la început de 500 mg/l,

crescând până la 1400 mg/l în 1986. Salinitatea fluidului geotermal a crescut lent, ceea ce se reflectă și în creșterea conținutului total de solide dizolvate de la aproximativ 1000 ppm la 3000-4000 ppm. Datorită salinității ridicate apa geotermală se utilizează indirect, folosind schimbătoare de căldură. Concentrația sodiului a crescut de la 300 ppm în 1966 la 800 ppm în 1986. PH-ul e în jur de 8,4 măsurat la 20<sup>0</sup>C. Aceste ape geotermale conțin H<sub>2</sub>S în concentrații foarte mici, dar detectabile.

Sonda SN-12 imediat după forare a părut o sondă neproductivă, dar prin programe de stimulare această sondă s-a dovedit a fii foarte rentabilă. Productivitatea ei a crescut de 60 de ori [26]. Zona principală de alimentare a sondei este la 20-40 m adâncime cu o temperatură de 125-130<sup>0</sup>C. O altă zonă de alimentare situată la 1070 m are temperaturi de 85-95<sup>0</sup>C. Sonda pompează continuu din noiembrie 1995, producția fiind în medie de 26 l/s. Temperatura apei a crescut încet, în 1996 fiind 110<sup>0</sup>C.

În lucrare s-au luat în studiu sondele de producție SN-4 și SN-12. Pentru o monitorizare a caracteristicilor de producție s-au folosit date din perioada 1995-2001. În anii 1996 și 2001 analiza apelor de la cele două sonde s-a făcut de către autor la centrul de cercetări de ape geotermale Orkustofnun din Islanda.

#### *Zăcămintul geotermal Sudureyri*

Sudureyri este o localitate din nord-vestul Islandei. Apa caldă menajeră, încălzirea locuințelor și a tuturor clădirilor, precum și a piscinei din localitate se realizează într-un mod foarte ieftin și puțin poluant datorită zăcămintului geotermal. Acesta este exploatat prin două sonde geotermale. Au fost forate 5 sonde, dar numai două dintre ele s-au dovedit productive. Este vorba despre sondele LA-02 și LA-05. Prima dintre acestea a fost forată la o adâncime de 549 m, dar debitul a fost redus. S-a forat în continuare până la 684 m, devenind o sondă foarte eficientă (2,4 MW). Sonda a fost pusă în funcțiune în 1987. Temperatura apei geotermale la ieșirea din sondă este de 64-68<sup>0</sup>C, iar presiunea 3 bar. Apa este pompată cu ajutorul unei pompe submersibile montată la o adâncime de 100 m, debitul fiind în jur de 10 l/s. Sonda LA-05 a fost forată la 1141 m în anii 1984-1985, iar temperatura apei este puțin mai scăzută decât a sondei LA-02, fiind de 56-59<sup>0</sup>C. Debitul acestei sonde este de 8 l/s.

Cele două sonde asigură încălzirea și apa caldă pentru 90 de case (populația localității Sudureyri este de circa 400 persoane). Alte utilizări ale apei geotermale provenite de la cele 2 sonde sunt: o piscină, în industrie la uscarea peștilor, la încălzirea școlii, a grădiniței, a magazinelor și a altor instituții din zonă.

In cazul sondei LA-02 s-au înregistrat depuneri de minerale în rețelele de distribuție spre consumatori. In lucrarea de față s-au analizat ape geotermale provenite de la această sondă. S-a realizat schema tehnologică în vederea testării cu inhibitori și s-a stabilit experimental doza minimă de inhibitor care previne formarea depunerilor solide.

*Sonda geotermală 7 din Klausturholar*

Localitatea Klausturholar este situată cam la 60 km la sud-est de capitala Islandei. Sonda 7 fost forată la o adâncime de 180 m, iar temperatura fluidului geotermal este de 143<sup>0</sup>C. Debitul sondei este de 2 l/s. Servește la încălzirea locuințelor din zonă și în cadrul pescăriei fiind amestecată cu apa rece, menținând-o la o temperatură favorabilă peștilor (12<sup>0</sup>C).

S-au luat probe de ape și de depuneri, care au fost analizate și s-a realizat practic întreg montajul tehnologic în vederea folosirii inhibitorilor. S-au făcut testări de inhibitori.



# IMPORTANȚA STABILIRII COMPOZIȚIEI CHIMICE A APELOR GEOTERMALE

### 3.1. Caracterizarea chimică a apelor geotermale

Primul obiectiv al unui program de explorare și evaluare al unei zone geotermale constă în determinarea rapidă și cât mai puțin costisitoare a capacității de producție în cazul exploatării unei surse geotermale. Metodele geochimice [27] utilizate în diferitele stadii de explorare și evaluare sunt importante datorită informațiilor pe care le furnizează la prețuri de cost relativ mici comparativ cu metodele geofizice și testările în timpul forării.

De asemenea și după punerea în funcțiune a unei sonde este importantă determinarea proprietăților fizico-chimice ale apei la ieșirea din sondă. Bazat pe aceste determinări pot fi găsite și caracteristicile fluidului geotermal la adâncime, în rezervor.

Proprietățile specifice ale fluidului geotermal reflectă caracteristicile sistemului hidrogeologic [28]. 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 exploatării 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. Componentii fluidului geotermal analizați în laborator se împart în 5 grupe:

- Componenti majoritari:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  și  $\text{SiO}_2$ ; concentrațiile acestora variază de la câteva mg/l la peste 10 g/l;

- Componenti minoritari:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  și B; concentrațiile acestora pot fi în jur de 100 spre câteva mg/l, uneori chiar zecimi de mg/l. În situații particulare pot atinge concentrații comparabile cu cele ale componentilor majoritari;
- Componenti dizolvați în urme –sunt în concentrații foarte reduse, de ordinul  $\mu\text{g/l}$ . Include elemente ca: Rb, Cs, Ba, Sr, Zn, Cu, Pb, I, Mo, V, Cr și altele, depinzând de disponibilitățile tehnice de determinare [23]. Adesea acuratețea acestor analize depinde de procedura de prelevare a probelor, deoarece unii componentii prezenți în urme pot fi în suspensie și se separă parțial prin filtrare și centrifugare;
- Componenti gazoși:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , He, Ar, Kr, Xe, Ne,  $\text{CH}_4$  și alte hidrocarburi în fază gazoasă [29];
- 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  $^{14}\text{C}$  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  $^{18}\text{O}$  în apă,  $^{18}\text{O}$  în silicați,  $^{34}\text{S}$  și  $^{18}\text{O}$  în sulfati,  $^{13}\text{C}$  în bicarbonați, în  $\text{CO}_2$  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 continuare analiza principalilor componentii 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 zăcămintului geotermal.

### 3.2. Prezentarea programului de simulare WATCH [30]

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 încă la temperatura la care s-a măsurat pH-ul.

Se adaugă concentrațiile anionilor acizilor slabi și a complexilor 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 redată 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  $\log Q/K$  – indicele 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. De exemplu, date practice privind apele geotermale de temperaturi sub  $100^{\circ}\text{C}$  arată că calcitul precipită doar când  $\log Q/K$  atinge valori de 0,3-0,5.

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 [31] 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 3.1.

Tabelul 3.1. Mineralele ai căror indici de saturație s-au calculat pentru monitorizarea depunerilor.

Mineralul	Formula chimică	Mineralul	Formula chimică
Adularia	$(\text{KNa})\text{AlSi}_3\text{O}_8$	Laumontit	$\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]14-16\text{H}_2\text{O}$
Albit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Analcime	$\text{Na,K,Ca,Mg}[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}]_x\text{H}_2\text{O}$	Microcline	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
Anhidrit	$\text{CaSO}_4$	Prehnit	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Calcedonie	$\text{SiO}_2$	Silice amorfă	$\text{SiO}_2$
Calcit	$\text{CaCO}_3$	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Crisotil	$\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$	Zoisit	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$
Cuarț	$\text{SiO}_2$	Wairakit	$(\text{Ca},\text{Na}_2)[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]2\text{H}_2\text{O}$
Fluorit	$\text{CaF}_2$	Wollastonit	$\text{CaSiO}_3$
Goetit	$\text{H}_2\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_x$		

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.

## CAPITOLUL 4

### DEPUNERI SOLIDE FORMATE LA UTILIZAREA APELOR GEOTERMALE

#### 4.1. Tipuri de depuneri

Prin cruste se definesc depunerile minerale dure, aderente la metale, greu sau uneori imposibil de îndepărtat prin mijloace chimice sau mecanice. Acestea 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.

Viteza de formare a crustelor nu este întotdeauna aceeași. Depinde de gradul de instabilitate al apei respective, de concentrațiile celorlalți ioni din soluție, de cât de mari sunt variațiile de temperatură și presiune, de felul și activitatea bacteriilor prezente.

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 de minerale 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. În cazul utilizării schimbătoarelor de căldură depunerile se constituie într-o manta formată predominant din materiale anorganice, ce îngreunează schimbul termic. Cele mai comune depuneri întâlnite în instalațiile de ape geotermale sunt depunerile alcaline de carbonat de calciu și hidroxid 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.

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



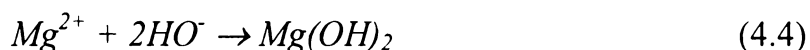
Ionii de calciu prezenți în apă pot reacționa cu ionii carbonat, formând carbonatul de calciu.



Ionii carbonat rezultați în reacția (4.1) 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  $\text{CaCO}_3$  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 (4.1) se deplasează spre dreapta, reducând valoarea lui  $K$ . Pierderea  $\text{CO}_2$  din soluție ca urmare a fierberii fluidului va conduce la trecerea ionului bicarbonat în carbonat datorită creșterii pH-ului.

Suprasaturarea și precipitarea  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  poate avea loc numai în ape de temperaturi foarte ridicate, iar mecanismul nu este bine definit.

Formarea depunerilor de  $\text{CaCO}_3$  și  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  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  $90^\circ\text{C}$ , iar la  $95\text{-}100^\circ\text{C}$  se poate forma hidroxidul de magneziu. Aceasta datorită creșterii concentrației  $\text{HO}^-$  prin creșterea temperaturii, conform reacției (4.3). Solubilitatea carbonatului de calciu și a hidroxidului de  $\text{Mg}$  scade cu creșterea temperaturii.

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

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.

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,

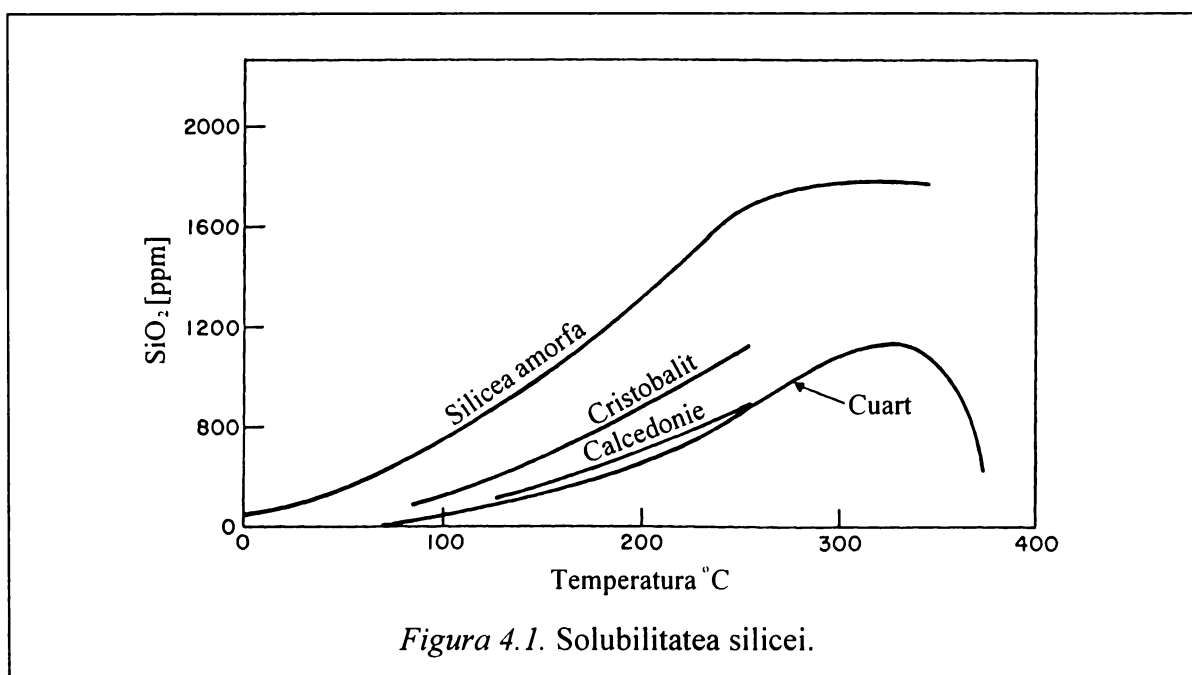


deoarece este necesară ruperea legăturilor și rearanjarea tetraedrilor de  $\text{SiO}_4$ , pe când între formele  $\alpha$  și  $\beta$  ale cuarțului trecerea se face ușor, deoarece ele reprezintă simple deformări. Densitatea cuarțului este  $2,65 \text{ g/cm}^3$ , mai mare decât a cristobalitului,  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . O a treia modificare ce se atribuie formei cristaline a silicei este tridimitul, care se consideră astăzi drept o soluție solidă de mineralizatori și dioxid de siliciu. Formele cristaline de silice sunt redată în tabelul 4.1.

Tabelul 4.1. Forme cristaline de silice, temperaturi de tranziție la 1 atm și proprietăți la 1 atm și  $25^\circ\text{C}$

Forma cristalină	Temperatura de tranziție, $^\circ\text{C}$	Densitate, $\text{g/cm}^3$	Structura cristalină
Cristobalit		2,334	Cubică
Tridimit	1470	2,265	Hexagonală
Cuarț $\beta$	867	2,648	Hexagonală
Cuarț $\alpha$	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  $150^\circ\text{C}$ . În figura 4.1 sunt redată curbele de solubilitate pentru formele solide de silice.



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. Exemple de silicați care se formează natural:



- ortosilicați:  $ZrSiO_4$ ,  $(Mg, Fe)_2SiO_4$ ,  $(Ca, Mg, Fe)_3(Al, Fe)_2(SiO_4)_3$ ;
- piro-silicați:  $CaMg(Si_2O_7)$ ,  $Ca_3Al(Si_2O_7)$ ;
- silicați ciclici:  $Be_3Al_2(SiO_3)_6$ ;
- silicați înlănțuiți:  $Ca(Mg, Fe)Si_2O_6$ ,  $Ca_2(Mg, Fe)_5(Si_8O_{22})(OH)_2$ ;
- silicați stratificați:  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_8$ ,  $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$ ,  $Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$ ;
- silicați tridimensionali:  $KAlSi_3O_8$ ,  $NaAlSi_3O_8$ ,  $CaAl_2Si_2O_8$ .

## 4.2. Mecanisme de formare a depunerilor

Factorul ce determină intensitatea depunerii este 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.

### 4.2.1. Mecanisme propuse

I. 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.

#### a) 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  $J$ .

$$t_{ind} = \frac{C_1}{J} = C_2 \exp \frac{C_3 \sigma^3 f(\theta)}{T^3 (\ln S)^2} \quad (4.5)$$

$T$  – temperatura la suprafață;

$\sigma$  - energia la suprafața cristalului de depunere;

$S$  – suprasaturare;

$\theta$  - 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  $\theta$  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.

*b) 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 țeavă este ilustrat în figura 4.2.

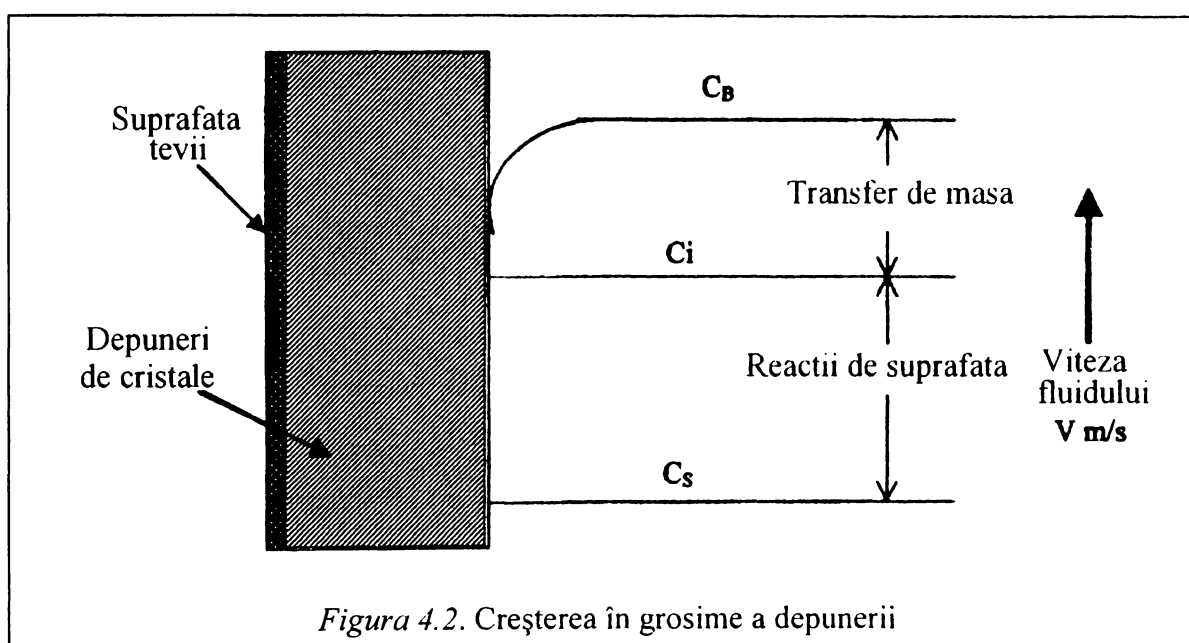


Figura 4.2. Creșterea în grosime a depunerii

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 [41] și legea vitezei. Ultimul presupune că rata reacției la suprafață este funcție de diferența concentrațiilor. În absența îndepărtării depunerilor, rata depunerii (depunere specifică)  $m$  [ $\text{kg}/\text{sm}^2$ ] corespunzătoare unei viteze a creșterii cristalelor  $[m/s]$  se obține egalând rata transportului constituenților la suprafața

de cristalizare cu rata procesului de cristalizare.

$$m = \rho_s \frac{dx}{dt} = k_D (C_B - C_i) = k_R (C_i - C_s)^2 \quad (4.6)$$

unde:

$x$  – grosimea stratului;

$\rho_s$  – 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 țevă coeficientul transferului de masă poate fi calculat din relația:

$$\frac{k_D}{V} = 0,023 Re^{-0,17} Sc^{-2,3} \quad (4.7)$$

în care:

$Re$  – numărul lui Reynolds;

$Sc$  – numărul lui Schmidt.

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

$$k_R = k_0 e^{-E/RT} \quad (4.8)$$

în care  $E$  este 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:

$$m_{max} = \rho_s \left( \frac{dx}{dt} \right)_{max} = k_D (C_B - C_s) \quad (4.9)$$

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

$$\left( \frac{dx}{dt} \right)_{max} = 0,1 \Delta C, \quad [\text{microni/zi}] \quad (4.10)$$

**II.** Al doilea mecanism propus [42], care controlează cinetica depunerii este puțin diferit de cel anterior. S-a definit timpul de inducție  $\tau$ . 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:

$$\log \tau = A + \frac{B\gamma_s^3}{(2,303kT)^3 \log S} \quad (4.11)$$

în care s-au notat:

$A, B$  – constante;

$k$  – constanta lui Boltzman;

$\gamma_s$  – 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.

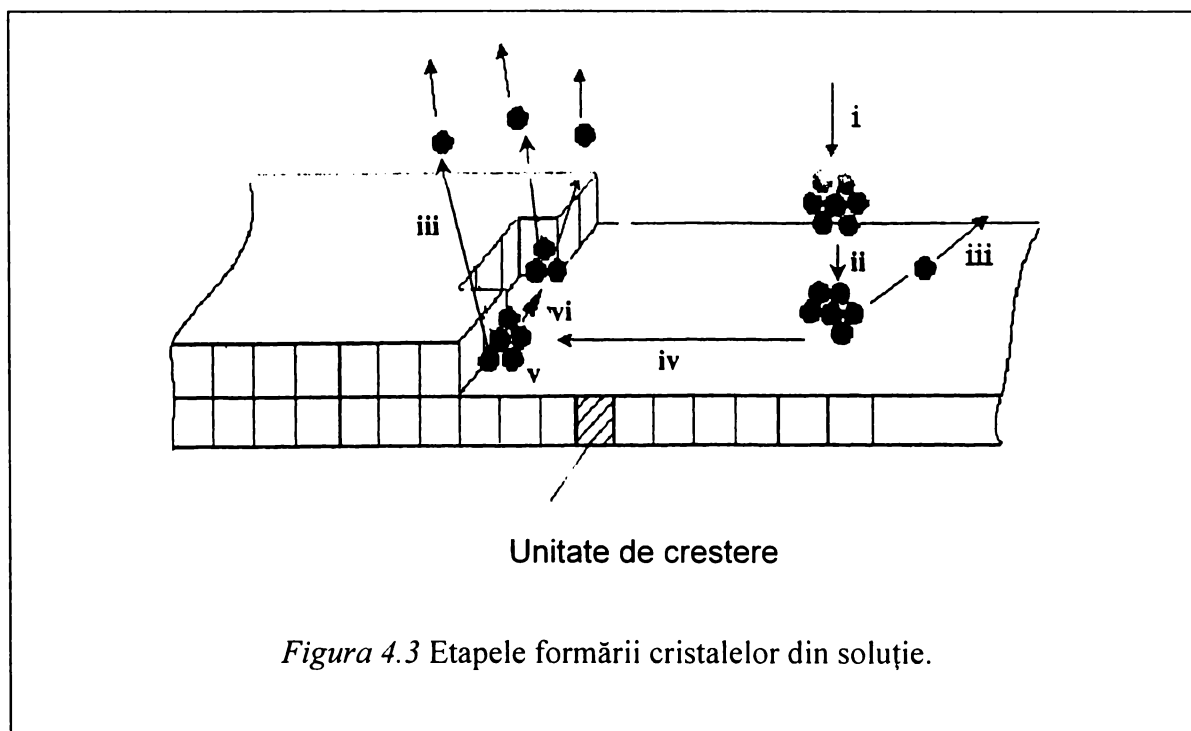
Experimental rata creșterii pe un substrat al suprafeței totale  $SA$  poate fi exprimată ca număr de moli de depunere:

$$R_g = \frac{1}{SA} \frac{dm}{dt} \quad (4.12)$$

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", iar  $A$  este aria substratului.

Etapile implicate în dezvoltarea cristalelor (figura 4.3) [43] sunt:

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



Notațiile de pe figură au următoarele semnificații:

- 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:

$$R_g = k_g f(S) \sigma^n \quad (4.13)$$

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
- $\sigma$  - energia liberă superficială.

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

$$R_d = k_d \sigma \quad (4.14)$$

- $k_d$  – 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:

$$R_g = k_{ad} \sigma \quad (4.15)$$

- $k_{ad}$  – constanta procesului de adsorbție.

Creșterea cristalelor implică prezența unor scări [44] 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.

**III.** Cercetătorii Burton, Cabrera și Frank [42] au dezvoltat o teorie BCF considerând că mecanismul dezvoltării cristalelor corespunde creșterii în spirală, astfel viteza de creștere a cristalelor este:

$$R_{BCF} = A \sigma^2 \tanh(B/\sigma) \quad (4.16)$$

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:

$$R_p = k_p f(S) \exp\left(-\frac{k_p}{\ln S}\right) \quad (4.17)$$

$k_p$  – constanta de viteză corespunzătoare mecanismului polinuclear de cristalizare;

$$f(S) = S^{7/6} (S - 1)^{2/3} (\ln S)^{1/6} \quad (4.18)$$

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.

#### 4.2.2. Mecanismul formării depunerii de sulfat de calciu [45], [46], [47]

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 scade, 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 dificilă și costă mult. Cunoașterea mecanismului de formare a depunerilor de sulfat de calciu e utilă în vederea încercării reducerii acestui proces.

În figura 4.4. 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.

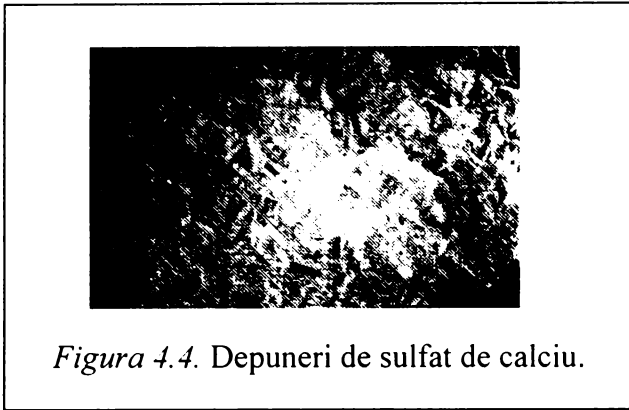


Figura 4.4. Depuneri de sulfat de calciu.

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 formării și creșterii fiecărui cristal în mod singular.

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 gips este redată în figura 4.5.

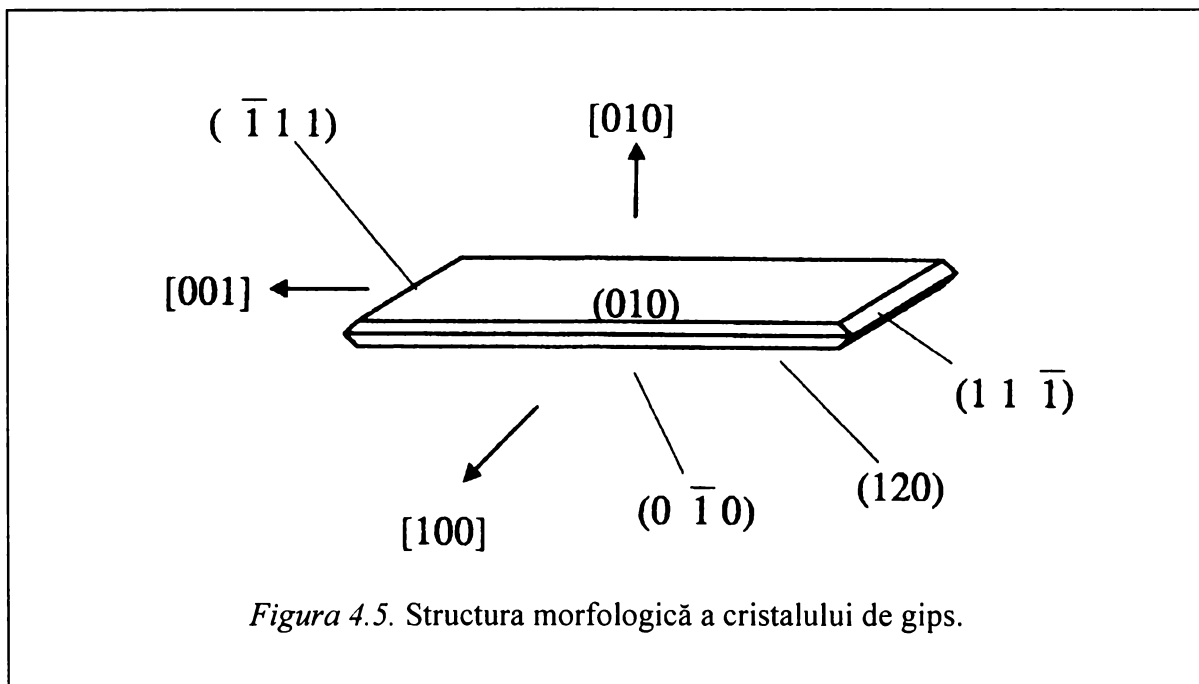


Figura 4.5. Structura morfologică a cristalului de gips.

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.

Formarea depunerii de sulfat de calciu pe suprafața schimbătoarelor de căldură include două etape:

- formarea centrilor activi la suprafața metalică;
- creșterea cristalelor.

a) *Mecanismul formării centrilor de cristalizare ai sulfatului de calciu [48]*

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

$$J = B_1 \frac{C^2}{R^2 T^2 \ln^2(C/C_0)} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi N_A \Omega^2 \sigma_{ef}^3}{3R^3 T^3 \ln^2(C/C_0)}\right) \quad (4.19)$$

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

$\sigma_{ef}$  – energia suprafeței specifice, J/m<sup>2</sup>

$\Omega$  - volumul molar al CaSO<sub>4</sub>, 7,421·10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/mol

Pentru oțel inox s-au găsit:

$$B_1 = 4,771 \cdot 10^{28}$$

$$E_1 = 100,9 \pm 15,6 \quad \text{kJ/mol}$$

$$\sigma_{ef} = 4,98 \pm 2,05 \quad \text{mJ/m}^2$$

Relația (4.19) 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:

$$m = B_2 \frac{C^2}{R^4 T^4 \ln^4(C/C_0)} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a\pi N_A \Omega \sigma^2}{R^2 T^2 \ln(C/C_0)}\right) \quad (4.20)$$

unde:

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

$a$  – parametru specific pentru cristalul de gips,  $a = 4,75 \cdot 10^{-10}$  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:

$$V_{120} = B_3 (C - C_0)^2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \quad (4.21)$$

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 mod analog considerând direcția 001 și fața 111 a cristalului, obținându-se:

$$V_{111} = B_4 \frac{C^2}{R^2 T^2 \ln^2(C/C_0)} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a\pi N_A \Omega \sigma^2}{R^2 T^2 \ln(C/C_0)}\right) \quad (4.22)$$

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 (4.22) corespunde mecanismului mononuclear de creștere prin formarea a doi nuclei pe fața cristalului.

$$B_4 = 3218 \cdot 10^{12}$$

$$E_3 = 70,6 \pm 13, \text{ [kJ/mol]}$$

$$\sigma = 17,3 \pm 1,9, \text{ [mJ/m}^2\text{]}$$

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).

### 4.3. Factori ce influențează formarea depunerilor

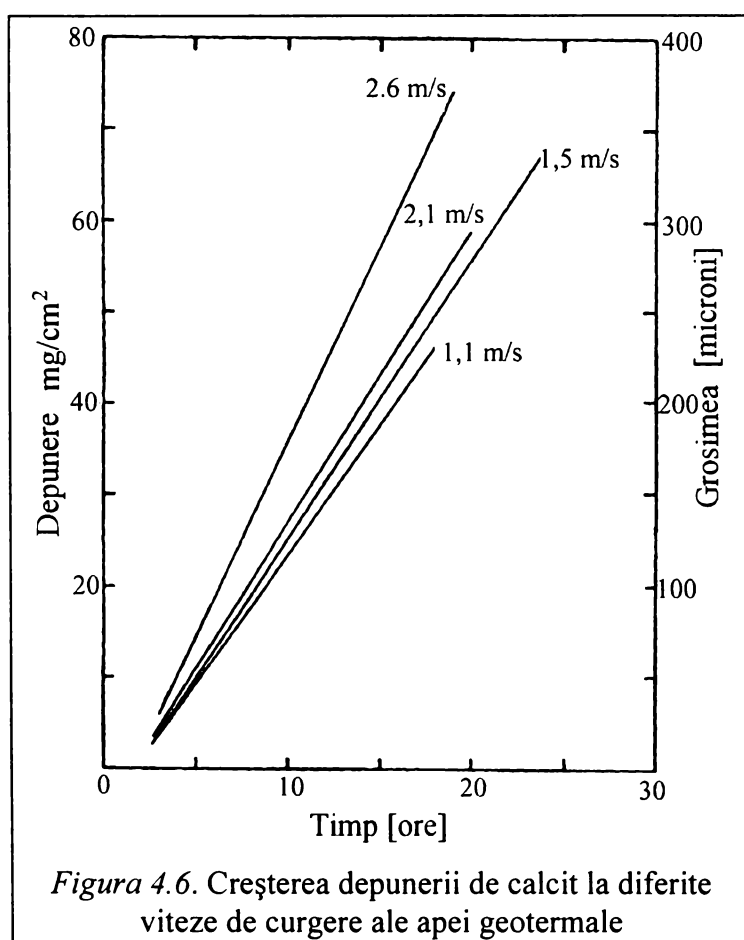
Dintre factorii care influențează formarea depunerilor cei mai importanți sunt: concentrația și compoziția constituenților depunerii, viteza de curgere a fluidului, temperatura și modul în care se realizează transferul de căldură [49], [50].

#### a) Concentrația și compoziția constituenților depunerii [51]

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

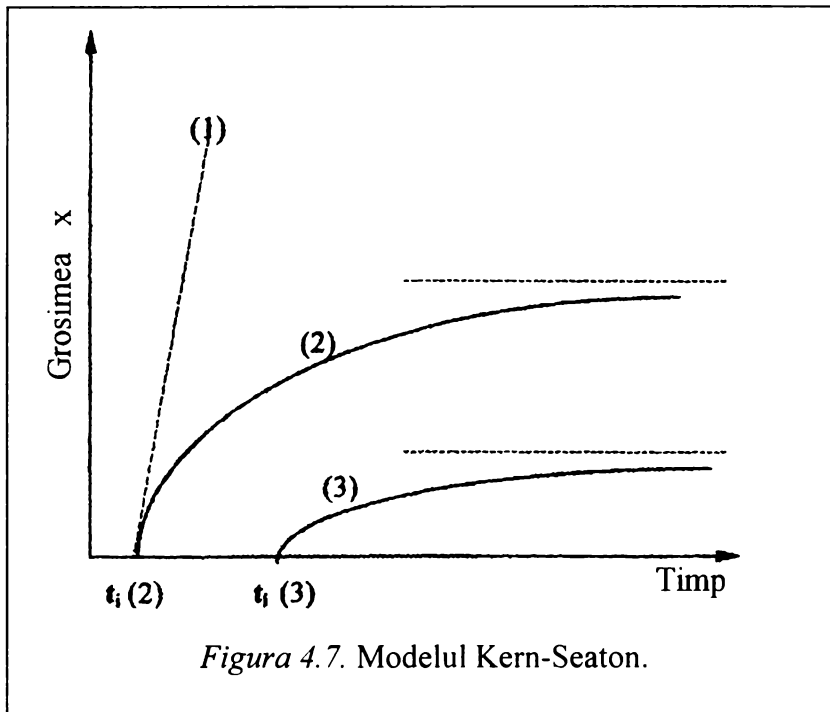
Constituie un factor important ce poate mări sau micșora fenomenul de depunere [52]. Din ecuațiile (4.7) și (4.9) rezultă că o creștere a vitezei duce la intensificarea transferului de masă, ceea ce face ca rata depunerii să crească. Totuși creșterea vitezei fluidului intensifică tensiunea la suprafața depunerii, măbind forțele de adeziune, ceea ce conduce la încorporarea de noi materiale în structura depunerii (figura 4.6).



Dacă depunerea e constituită numai din calcit  $\text{CaCO}_3$  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 măririi coeficientului de transfer de masă. Acest fenomen este ilustrat în figura 4.6 pentru depunere de calcit dintr-o soluție suprasaturată de compoziție constantă.

Datele din figura 4.6 corespund și modelului “produsului ionic” pentru transferul de masă ce controlează dezvoltarea cristalelor [40].

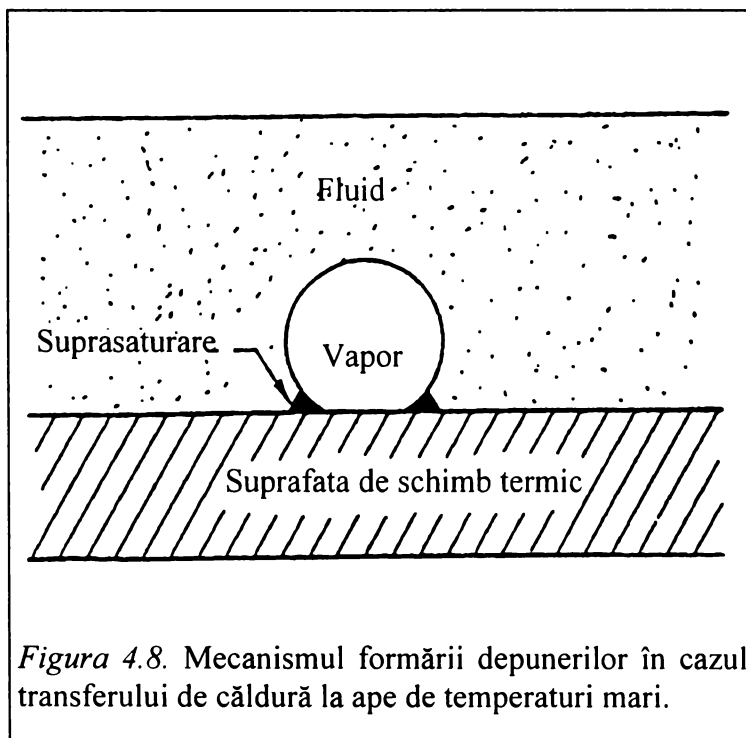
În practica industrială în general depunerile solide nu sunt formate dintr-un singur fel de cristale, putem spune că sunt impure, figura 4.7.



Grosimea depunerilor pure crește liniar în timp (curba 1). În prezența impurităților [53] tenacitatea depunerilor scade, curba depunerii scăzând 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) [54].

c) Temperatura și modul de transfer de căldură [55]

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 ecuația 4.8 în care se observă că viteza reacțiilor la suprafață crește exponențial). Referitor la modul



transferului de căldură se deosebesc două situații: apă la fierbere sau la temperatură sub  $100^{\circ}\text{C}$ . În primul caz rata depunerii este de câteva ori mai mare decât în condiții fără fierbere [56].

Pentru ape de temperaturi ridicate este oglindit în figura 4.8 mecanismul formării depunerilor.

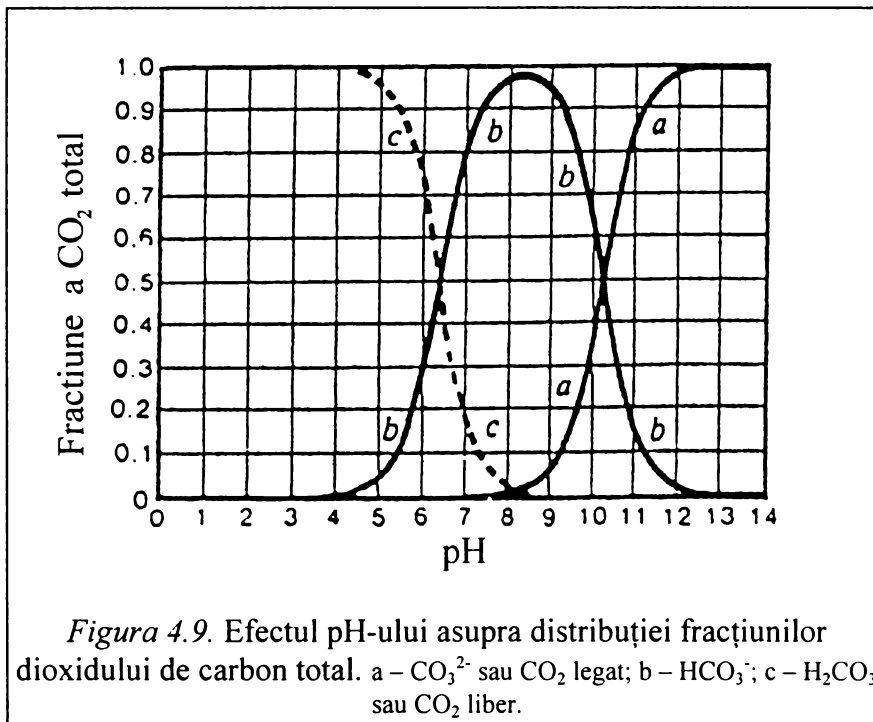
Dacă o bulă de gaz se formează la suprafața de schimb termic atunci zona uscată în contact cu acest vapor va duce la creșterea temperaturii.

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.

#### 4.3.1. Studiul factorilor ce influențează depunerile alcaline [49], [57]

##### 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 4.9 este redată distribuția



speciilor: carbonat, bicarbonat și dioxid de carbon liber în funcție de pH.

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. Incepând 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 [58].

##### b) Efectul suprasaturării asupra formării depunerii de carbonat de calciu [59]

Rata suprasaturării este definită prin:

$$S = \left[ \frac{(\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})}{K_{sp}} \right]^{1/2} \quad (4.23)$$

$(\text{Ca}^{2+})$ ,  $(\text{CO}_3^{2-})$  – activități;

$K_{sp}$  – produsul de solubilitate al calcitului.

Pentru a se forma depunere de  $\text{CaCO}_3$  pe pereții conductei trebuie ca  $S > 7$ . La valori ale suprasaturării  $S < 7$  ( $S = 7$  reprezintă valoarea critică a suprasaturării) viteza de depunere e relativ mică și tinde să crească lent cu creșterea suprasaturării, după cum se observă în figura 4.10. 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.

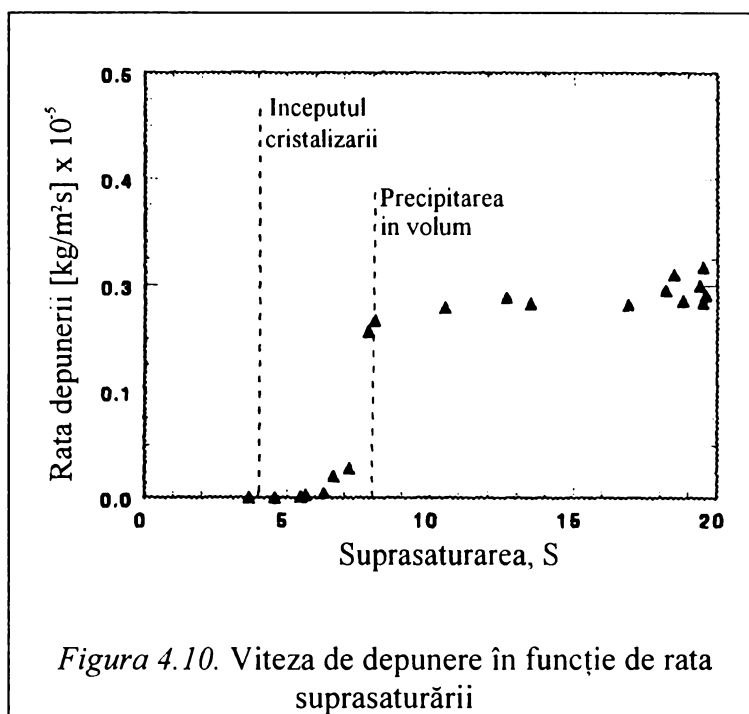


Figura 4.10. Viteza de depunere în funcție de rata suprasaturării

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 [59]. Cu cât viteza de curgere a fluidului este mai mare cu atât depunerea este mai compactă, iar suprafața depunerii devine mai netedă.

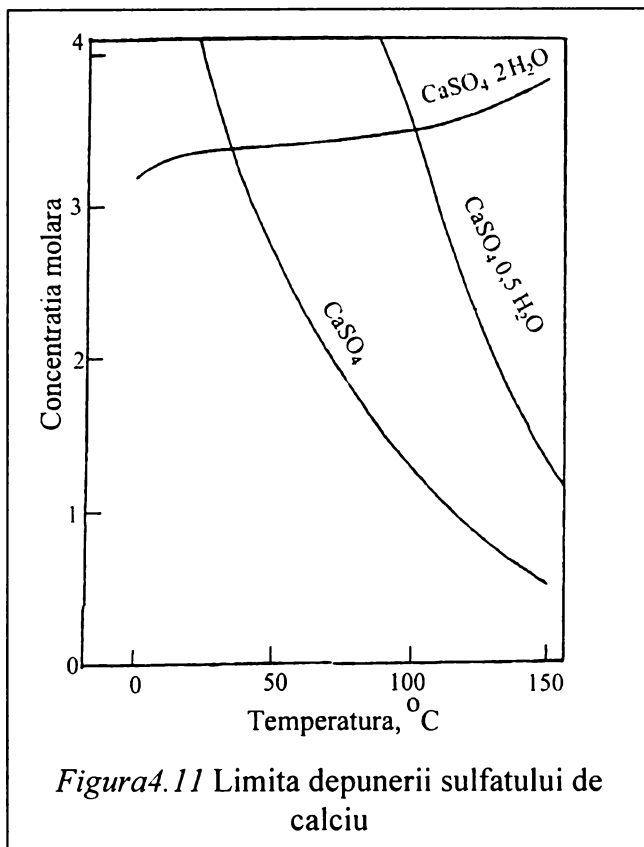
#### d) Efectul temperaturii asupra depunerii de carbonat de calciu [60]

Temperatura influențează forma de cristalizare a carbonatului de calciu: calcit sau aragonit. La temperaturi sub  $30^{\circ}\text{C}$  se formează numai calcit, în principal cristale prismatice [61]. Peste  $35^{\circ}\text{C}$  aragonitul e forma stabilă, formând cristale dendritice [62]. 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) [53].

### 4.3.2. Studiul factorilor ce influențează depunerile nealcaline

Cea mai des întâlnită depunere nealcalină este sulfatul de calciu, care poate cristaliza în trei forme diferite:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  și  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Figura 4.11 redă dependența solubilității sulfatului de calciu de temperatură [40].



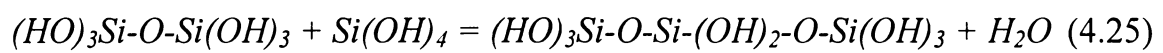
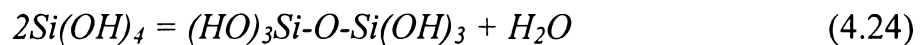


Din punct de vedere termodinamic anhidritul este cel mai puțin solubil [63], ca urmare cristalele de CaSO<sub>4</sub> sunt cele mai stabile. Diagrama de solubilitate ne permite să stabilim în funcție de condiții care din formele cristaline ale sulfatului de calciu se vor depune.

### 4.3.3. Studiul factorilor ce influențează depunerile cu conținut de siliciu

Silicea există în soluții apoase ca acid mono sau polisilicic. Acidul ortosilicic H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> este un monomer. Acesta poate polimeriza,

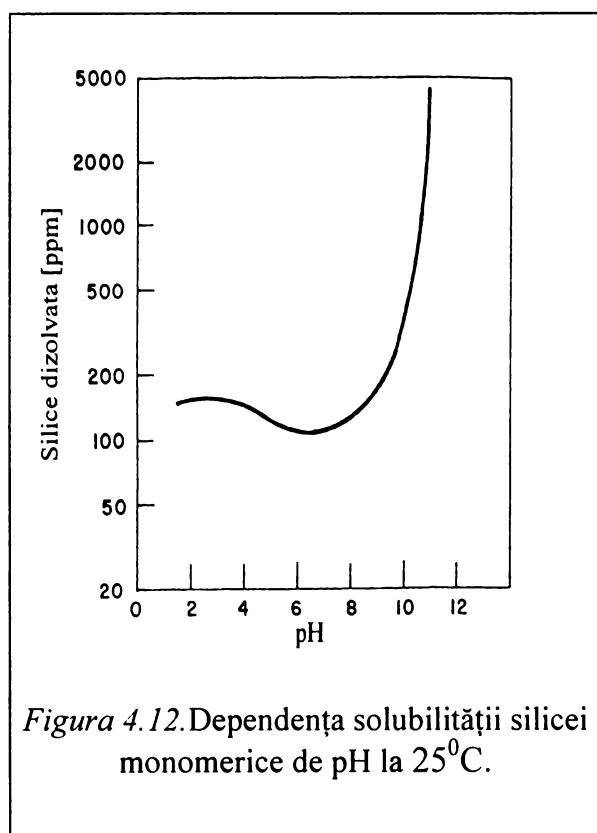
formând inițial un dimer și în final un polimer având o masă moleculară mare.



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 floculi de silice, sub forma 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 [64]. 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 4.2.

Tabelul 4.2. Echilibre în sistemul silice-silicați-apă stabilite la 25°C.

Nr.crt.	Tipul reacției	Reacția	Constanta de echilibru
1.	Solubilizare	SiO <sub>2</sub> (s)+2H <sub>2</sub> O=H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	K <sub>m</sub> =H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>
2.	Disociere	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> =H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +H <sup>+</sup>	K <sub>1</sub> =(H <sup>+</sup> )(H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )/(H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )
3.	Disociere	H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> =H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +H <sup>+</sup>	K <sub>2</sub> =(H <sup>+</sup> )(H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )/(H <sub>3</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
4.	Disociere	H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> +H <sup>+</sup> =H <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sub>3</sub> =(H <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>+</sup> )/(H <sup>+</sup> )(H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> )
5.	Polimerizare	2H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> =H <sub>6</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +H <sub>2</sub> O	
6.	Polimerizare	nH <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> =H <sub>2n+2</sub> Si <sub>n</sub> O <sub>2n+1</sub> +(n-1)H <sub>2</sub> O	
7.	Hidroliză	SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +H <sub>2</sub> O→HSiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +HO <sup>-</sup>	
8.	Hidroliză	HSiO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O→H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> +HO <sup>-</sup>	



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

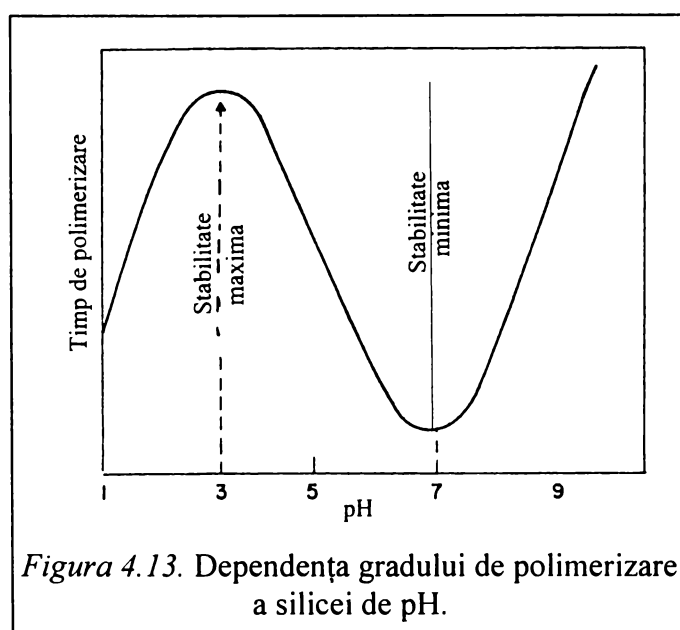
Pentru ape geotermale având un conținut de silice variind între 50-2700 ppm la pH=8,6 – 11 a fost studiată dependența solubilității monomerului de silice de pH și s-a constatat că verifică curba din figura 4.12.

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 [65].

Monomerii de silice în apă reacționează lent la temperatura camerei pentru a forma polimeri și silice coloidală, dar reacționează rapid la temperaturi mai mari. De exemplu apa geotermală la ieșirea din sondă e limpede, dar după câteva ore începe să se tulbure și în timp se formează un precipitat, care se depune. Natura precipitatului de silice depinde de pH-ul apei și de temperatură [66].

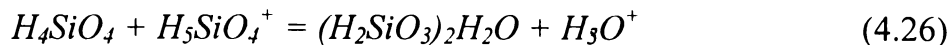
Gradul de formare a gelului de silice, respectiv timpul de polimerizare sunt puternic influențate de pH-ul soluției [67], [68] (figura 4.13).



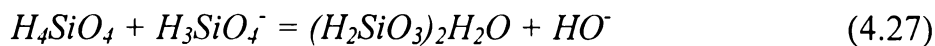
Poziția maximului și minimului depinde de condițiile de reacție. Stabilitate maximă înseamnă o tendință minimă de precipitare dintr-o soluție suprasaturată de acid silicic. Grad maxim de gelificare apare la pH cuprins între 6 și 9 și depinde de concentrația silicei [11].

În soluție acidă un ion de hidrogen va ataca un ion hidroxil din acidul silicic formând o soluție cationică conform reacției

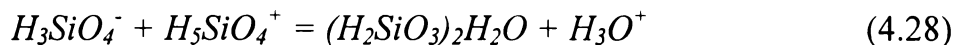
de echilibru 4 din tabelul 4.2. În această soluție acidă are loc polimerizarea dintre acidul silicic și cationul acidului silicic, rezultând în prima fază un dimer:



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:



Depinzând de constanta de echilibru a reacției 4 (tabelul 4.2) 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  $pH > 10$ , concentrația anionului  $H_3SiO_4^-$  va crește semnificativ, astfel rămânând în soluție mai puțin acid silicic care să polimerizeze [69]. La pH cuprins între 6-9 speciile reacțiilor 1-3 sunt mai abundente (tabelul 4.2).

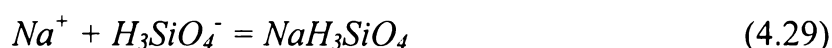
Coeficientul de temperatură a ratei de gelifiere a acidului silicic și energia de activare a reacțiilor de polimerizare a acidului silicic (tabelul 4.3) sunt dependente de pH.

Tabelul 4.3. Valori ale energiei de activare ale reacțiilor de polimerizare a acidului silicic

pH	Energia de activare, kcal/gmol
0,7	9,5
4,6	16,1
5,5	15,5
5,6	15,2
8,2	9,4
8,5	9,6
10,5	14,6

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 [70].

Rata de precipitare depinde de natura cationilor existenți în apă [71]. Pentru apele geotermale cu  $pH < 9$  și conținut de  $NaCl < 1\%$  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 [72].

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

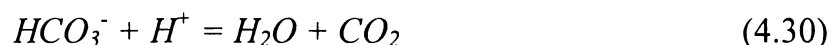
#### 4.4. Prevenirea și combaterea depunerilor

##### 4.4.1. 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:

*Prevenirea depunerilor alcaline prin tratament acid [73].*

Adaosul 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.

*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.

*‘‘Insămânțarea’’ 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  $\text{CaCO}_3$  să cristalizeze și să se mențină, fără să se depună pe pereții conductelor [74].

#### *Curățarea depunerilor cu mingi [75]*

Este o metodă brevetată în Germania. Se aplică apelor cu temperaturi până la  $120^\circ\text{C}$ . 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.

#### *Curățarea mecanică*

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

#### *Suprimarea depunerilor prin folosirea inhibitorilor [76]*

Avantajul folosirii inhibitorilor constă în faptul că previne formarea depunerilor la doze foarte mici de inhibitor, sub  $10 \text{ mg/l}$ , 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 inhibitori pot controla inițierea procesului de cristalizare, ceea ce înseamnă că mențin ionii de  $\text{Ca}^{2+}$  și  $\text{Mg}^{2+}$  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. Rezidul 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 [77] (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.

#### 4.4.2. 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 [78], [79].

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 adsorbte 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 [80], care să interacționeze cu cristalul, mai exact cu fața sau fețele cristalului care se dezvoltă și astfel să stopeze creșterea cristalelor. Metoda presupune găsirea



forme geometrice [81] 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-a stabilit pentru depunerile de:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaPO}_4$  și  $\text{Mg(OH)}_2$  [82].

Cei mai eficienți inhibitori sunt cei pe bază de acizi policarboxilici și fosfonați. [83] Mecanismul de acțiune al acestora constă în menținerea  $\text{Ca}^{2+}$  în formă solubilă și întârzierea cristalizării  $\text{CaCO}_3$  la suprafața metalului. Toți inhibitorii pot controla procesul de depunere de  $\text{CaCO}_3$ , dar mecanismul după care acționează este diferit.

Inhibitorii policarboxilici acționează foarte bine și asupra  $\text{Mg(OH)}_2$  și asupra depunerilor mixte de carbonat de calciu și hidroxid de magneziu [84]. Cel mai eficient inhibitor pentru sulfatul de calciu îl constituie homopolimerul acidului polimaleic [85].

## CERCETĂRI EXPERIMENTALE

### CAPITOLUL 5

#### STUDII ASUPRA COMPOZIȚIEI CHIMICE A APELOR GEOTERMALE DIN ROMÂNIA ȘI ISLANDA

##### 5.1. Modul de lucru

###### 5.1.1. Prelevarea și stabilizarea probelor

###### 5.1.1.1. Ape geotermale din țară

Analiza chimică a apelor ieșite la suprafață s-a efectuat la cele patru foraje (menționate la capitolul 2) 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 la fața locului. Analizele s-au efectuat într-un interval de 2-3 săptămâni după colectare.

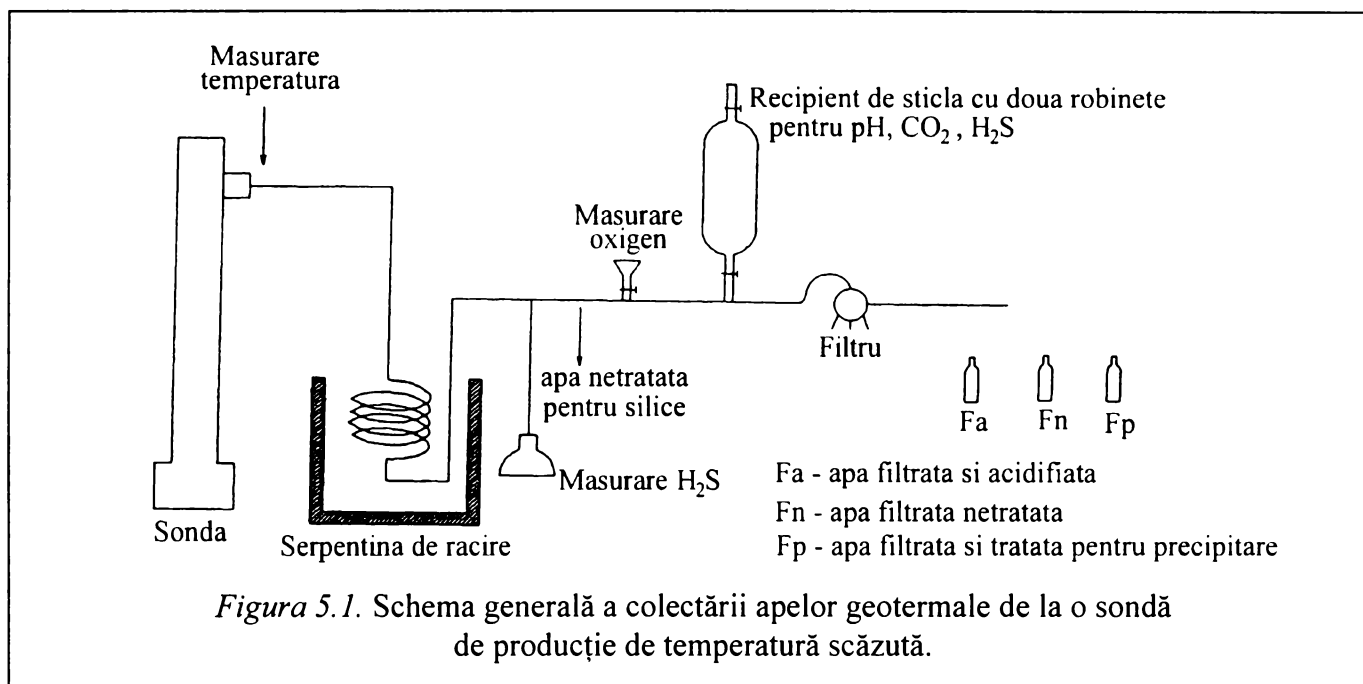
###### 5.1.1.2. Ape geotermale din Islanda

###### *A. Ape de temperaturi scăzute [86]*

În anii 1996 și 2001 am prelevat probe de ape geotermale de la două sonde de producție SN-4 și SN-12 din Seltjarnarnes, Islanda. Metodele de prelevare și stabilizare a probelor variază în funcție de natura apelor geotermale și în funcție de informațiile avute în legătură cu acestea. În cazul de față metodele aplicate sunt particulare condițiilor. Schema procesului de prelevare a apelor este prezentată în figura 5.1., iar modul de stabilizare al probelor de apă este redat în tabelul 5.1 [87].

În primul rând se notează pe fiecare sticlă în care urmează să se colecteze apa numele sondei, numărul probei și data. La gura sondei se înfiletează pe robinetul lateral un tub spiralat pentru răcirea apei. Serpentina de răcire se introduce într-o găleată cu apă rece, a cărei temperatură se verifică pe toată perioada prelevării probelor. Temperatura apei de colectare a

probelor nu trebuie să depășească 30°C. Apa e lăsată să curgă liber prin spirală timp de cel puțin 10 minute pentru a fi siguri că traseul este curat.



Prima probă de apă geotermală se colectează în vederea analizei hidrogenului sulfurat. Determinarea se efectuează la locul colectării în modul următor: se folosește apă geotermală nefiltrată, doar răcită. Într-un balon cotat de 50 ml se introduc 5 ml soluție NaOH 5N și se umple balonul până la semn cu apa geotermală de analizat. Conținutul acestui balon se introduce într-un pahar Erlenmeyer și se adaugă 5 ml acetonă. Se titrează cu o soluție 0,001M Hg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> în prezența indicatorului ditizonă, folosind o microbiuretă Gilmont. În timpul titrării se formează un precipitat negru de HgS. Titrarea se consideră încheiată când culoarea se modifică de la galben (culoarea ditizonei în soluție alcalină) la roșu (culoarea ditizonatului de mercur). Dacă concentrația hidrogenului sulfurat în probă e foarte mare atunci proba devine brun închis sau chiar neagră în timpul titrării datorită formării unei cantități mari de HgS, care va face ca virajul să fie foarte greu de observat. În astfel de situații este de preferat ca proba să se dilueze la jumătate. Aceași analiză se va repeta și în laborator, comparându-se rezultatele.

În continuare se ia o probă de apă într-un recipient de sticlă cu două robinete, probă ce va fi analizată în vederea determinării pH-ului și a constituenților volatili. Analiza se va face imediat după ce se duc probele la laborator.

Apa geotermală răcită prin serpentina de răcire e trecută printr-un filtru, care are hârtie de porozitate 0,45 μm, timp de cel puțin 10 minute. În acest interval pe sticlele de polietilenă în care se va colecta apa geotermală se marchează tipul analizei ce urmează a fi făcută și se clătesc de trei ori cu apa geotermală din sonda respectivă. Se folosesc următoarele sticle de polietilenă:

- 3 sticle de 100 ml în care se pune apă netratată chimic pentru analiza silicei; dacă se cunoaște că silicea e în concentrație mare se va face o diluție a probei de apă;
- 2 sticle de 500 ml, în care se introduce apă geotermală filtrată, netratată chimic;
- 2 sticle de 500 ml pentru apă filtrată, acidifiată;
- 1 sticlă de 100 ml pentru apă filtrată, acidifiată, în vederea analizei izotopilor;
- 1 sticlă de 100 ml pentru apă filtrată, peste care se adaugă 2 ml acetat de zinc 0,2M se folosește la analiza ionilor sulfat.

Concentrația oxigenului din apa geotermală se măsoară colorimetric direct la locul colectării folosind truse speciale cu ajutorul cărora se măsoară concentrații între 0-100 ppb, iar dacă se observă o culoare apropiată concentrației 0 se vor măsura concentrații între 0-10 ppb.

În final se măsoară temperatura cu care iese apa din sondă. Se deconectează serpentina de răcire și se închide robinetul de la gura sondei.

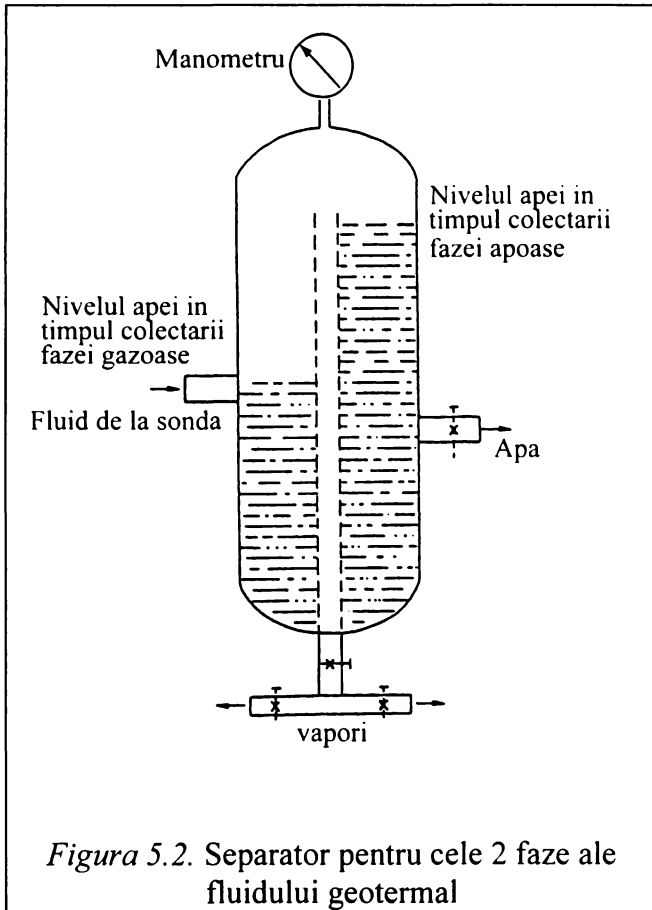
Tabelul 5.1. Modul de stabilizare al apei geotermale în funcție de componentul de determinat

Componentul analizat	Fracțiunea de apă geotermală
pH	netratată chimic
CO <sub>2</sub>	netratată chimic
H <sub>2</sub> S	netratată chimic
O <sub>2</sub>	netratată chimic
SiO <sub>2</sub>	diluată, netratată chimic
F	filtrată, netratată chimic
Cl	filtrată, netratată chimic
SO <sub>4</sub>	filtrată și tratată în scopul precipitării
B	filtrată, netratată chimic
Na	filtrată, acidifiată cu HNO <sub>3</sub> ; 4 ml acid/l apă de analizat
K	filtrată, acidifiată cu HNO <sub>3</sub> ; 4 ml acid/l apă de analizat
Mg	filtrată, acidifiată cu HNO <sub>3</sub> ; 4 ml acid/l apă de analizat
Ca	filtrată, acidifiată cu HNO <sub>3</sub> ; 4 ml acid/l apă de analizat
Al	filtrată, acidifiată cu HNO <sub>3</sub> ; 4 ml acid/l apă de analizat
Fe	filtrată, acidifiată cu HNO <sub>3</sub> ; 4 ml acid/l apă de analizat
TSD	filtrată, netratată chimic

### B. Ape de temperaturi ridicate [86], [88]

Colectarea unei probe reprezentative de la o sondă cu apă de temperatură ridicată, peste 100°C la suprafață impune utilizarea unui separator [89]. Schematic separatorul apă – vapori este prezentat în figura 5.2.

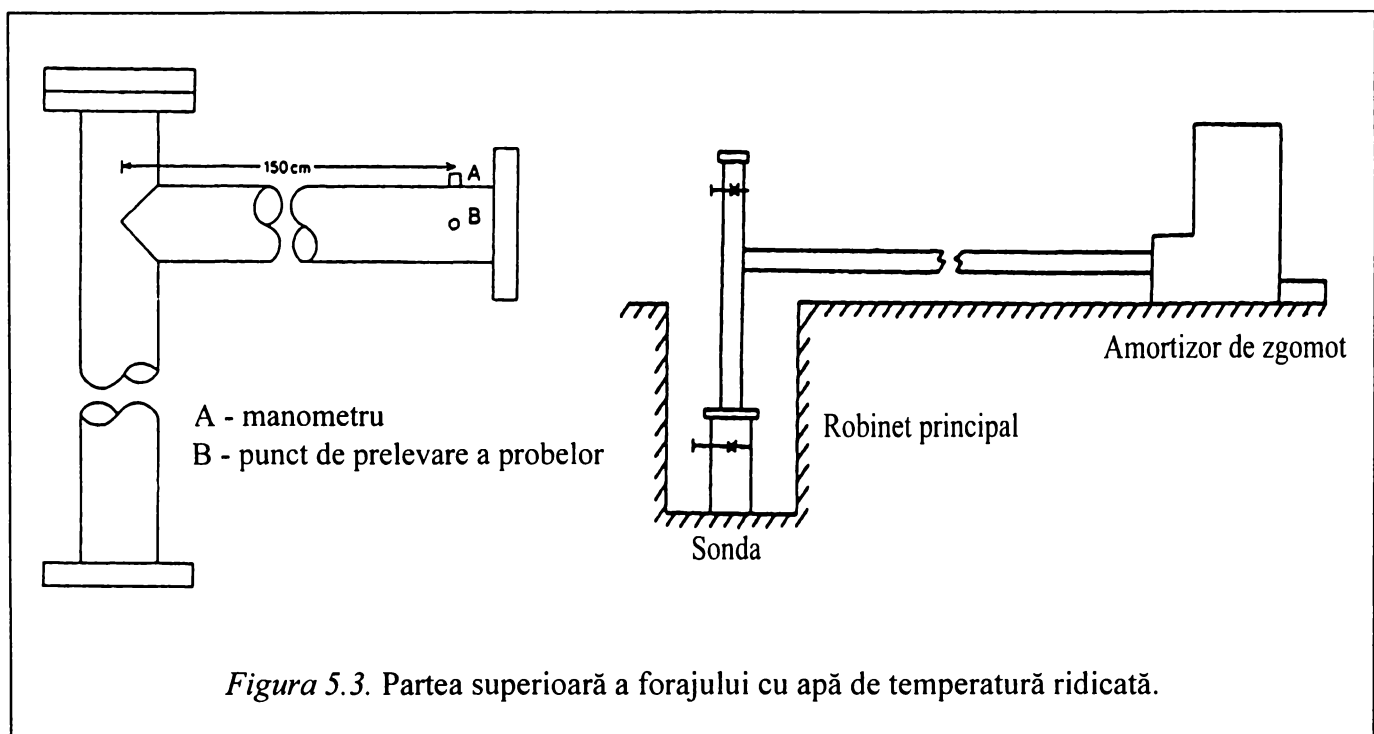
În practică este important locul unde se fixează separatorul pentru prelevarea unei probe cât mai reprezentative. În urma unor experiențe s-a dovedit că localizarea optimă este la 1,5 m distanță de racordul T de la suprafața sondei. În această zonă fluidul nu este turbulent,



curge liber, iar cele 2 faze sunt încă în echilibru termodinamic. Montajul este prezentat în figura 5.3. Gaura prin care curge proba de fluid trebuie să fie suficient de largă încât să nu se blocheze cu depuneri și destul de mică încât înlocuirea robinetului să poată fi făcută fără a fi nevoie să se întrerupă curgerea fluidului în conductă. Din experiență în Islanda diametrul optim stabilit este de 5 mm.

Pe perioada colectării probelor trebuie ca presiunea în separator să nu varieze cu mai mult de 0,1 bar. O cădere de presiune ar conduce la fierbere în interiorul separatorului la o temperatură mai mică, ceea ce ar compromite separarea celor 2 faze.

La colectarea fazei apoase robinetele de vapori sunt deschise mult, în timp ce robinetul pentru apă este foarte puțin deschis. Deschiderea robinetelor de vapori se face până când se obține o fază gazoasă umedă. După fixarea corectă a separatorului se conectează tubul spiralat de răcire la robinetul de apă și se lasă un timp să treacă apa pentru a curăți traseul, după care se procedează la colectarea probelor de apă ca și în cazul apelor geotermale de temperaturi scăzute.



## 5.1.2 Metode de analiză folosite

### 5.1.2.1. Ape geotermale din Romania

#### 1. Analiza flamfotometrică a sodiului și potasiului

Determinările cantitative se efectuează după curba de etalonare prin metoda soluției etalon [90], 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  $\mu\text{gNa/l}$ .

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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ , pot să deranjeze citirea, slăbind intensitatea luminoasă a liniei potasiului; dacă raportul  $\text{Na:K} > 5:1$ , raportul  $\text{Ca:K} > 10:1$  și dacă  $\text{Mg:K} > 100:1$ , atunci acești cationi influențează citirea la flamfotometru pentru potasiu.

#### 2. Analiza calciului și magneziului [91]

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 ( $\text{pH}=12-13$ ) 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  $\text{mgMg/l}$  se tratează cu soluție tampon ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  și  $\text{NH}_3$ ) până la atingerea  $\text{pH}$ -ului 10. Proba de apă supusă analizei se titrează cu complexon III 0,1M în prezență de indicator eriocrom negruT până are loc virajul de la roșu la albastru clar.

#### 3. Analiza fierului

Determinarea fierului în apele geotermale din țară s-a realizat spectrofotometric [92]. Proba de apă cu conținut de fier se stabilizează cu acid clorhidric. Fierul trivalent din soluție este redus la  $\text{Fe}^{2+}$  prin fierbere cu acid și hidroxilamină și tratare cu 1, 10-fenantrolină la



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 $\mu$ g sau cuve de 1 cm pentru concentrații de 100-500 $\mu$ g.

#### 4. Analiza borului [93]

Determinarea borului din apele geotermale din România s-a făcut spectrofotometric, bazându-se pe reacția borului cu azometina în soluție tampon.

#### 5. Analiza silicei [94]

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

#### 6. Analiza clorurilor din apele geotermale [95]

Conținutul de clor prezent în apele geotermale sub formă de cloruri s-a determinat utilizând metoda Mohr.

#### 7. Analiza sulfatilor [96]

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

#### 8. Analiza constituenților volatili: $CO_2$ și $H_2S$ [96]

Dioxidul de carbon total se determină prin titrare cu o soluție de acid clorhidric în prezența indicatorului metilorange până la virarea culorii de la galben la galben-portocaliu.

Hidrogenul sulfurat se determină prin titrare cu acetat de mercur în prezența indicatorului ditizona.

#### 9. Analiza conținutului total de solide dizolvate [97]

S-a realizat gravimetric prin evaporare.

#### 5.1.2.2. Ape geotermale din Islanda [94]

Compoziții analizate sunt cele prezentate în tabelul 5.1 pentru care au fost colectate probe de ape geotermale. Metodele de analiză folosite în Islanda la determinarea compoziției apelor geotermale provenite de la sondele luate în studiu se prezintă în continuare.

### 1. Analiza pH-ului și a constituenților volatili din apele geotermale

pH-ul se determină electrometric folosind un pH metru de tip Orion model 811.

Constituenții volatili: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S se analizează imediat după colectare. Conținutul de hidrogen sulfurat se determină prin titrare cu acetat de mercur în prezență de ditizonă (metoda este cea descrisă anterior în cazul analizei in situ).

Dioxidul de carbon total se determină prin metoda titrării potențimetrice. PH-ul se măsoară folosind un pH metru, care se calibrează în prealabil folosind soluții etalon de pH 4, 7 și 10. O probă de 50 ml apă geotermală se introduce într-un pahar Berzelius de 150 ml. Se determină pH-ul acestei ape și se măsoară temperatura. Se aduce pH-ul la valoarea exactă de 8,2 folosind soluție HCl 0,1N dacă pH>8,2 sau folosind soluție NaOH 0,1N dacă pH<8,2. Se titrează apoi soluția de analizat de la pH=8,2 la pH=3,8 folosind soluție de acid clorhidric 0,1N.

### 2. Analiza silicei

Dacă concentrația silicei în apa geotermală depășește 100 ppm atunci silicea poate polimeriza și nu va reacționa cu ionii de molibdat, apa trebuind să fie tratată cu soluții alcaline pentru a trece silicea în formă de monomer. Proba de apă cu un conținut de silice mai mare de 100 ppm se va dilua, deoarece metoda este precisă într-un domeniu de concentrații de 20-50 ppm.

Datorită instabilității culorii soluției este necesar ca extincțiile să fie citite după 10-60 minute de la apariția culorii galbene.

Hidrogenul sulfurat prezent în apă poate interveni negativ în această analiză, reducând complexul silico-molibdenic de culoare galbenă la molibden albastru. Pentru a preveni aceasta se va proceda la oxidarea ionilor sulfură cu o soluție de iod.

S-a folosit un spectrofotometru digital de tip Perkin Elmer cu aspirare directă. Citirile s-au făcut la  $\lambda = 410$  nm.

### 3. Analiza fluorului

Se utilizează o metodă de determinare a fluorului cu ajutorul electrozudului ion-selectiv, care conține un cristal de fluorură de lantan și o membrană selectivă ce permite trecerea doar a ionilor de fluor.

Măsurătorile se bazează pe creșterea potențialului membranei când aceasta vine în contact direct cu o soluție conținând ioni liberi de fluor. Acest potențial este comparat cu potențialul extern de referință. Pentru măsurarea conținutului în fluor al apei s-a folosit un

pH/milivoltmetru ORION Model 811, un electrod combinat ORION Model 96-09, un agitator magnetic, soluție standard de 1000 ppmF și soluție tampon TISAB III ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>N[I<sub>2</sub>SCN] ) în 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Se măsoară potențialul chimic pentru soluțiile etalon, pentru soluțiile de analizat și apoi din nou pentru soluțiile etalon pentru a stabili o valoare medie pentru potențialul soluțiilor etalon. Se stabilește ecuația liniară a acestora. Se folosește un program pe calculator pentru a găsi concentrația fluorului din probele de apă geotermală supuse analizei.

#### 4. Analiza clorului

S-a făcut prin două metode, prima mai performantă utilizează un ion cromatograf de tip DIONEX DX-500. Pentru prepararea etaloanelor se folosește soluție Merk Titrisol HCl.

A doua metodă utilizată este metoda clasică de titrare cu azotat de argint în prezență de cromat de potasiu ca indicator (metoda Mohr). Reactivii folosiți sunt: soluție de azotat de argint 0,0141M, soluție de NaOH 1N și ca indicator K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 5%. Ionii clorură prezenți în apa geotermală se titrează cu soluția de azotat de argint în prezența indicatorului de cromat de potasiu, titrarea considerându-se încheiată când culoarea se modifică de la galben la brun. Virajul este destul de dificil de observat, deoarece excesul de AgNO<sub>3</sub> va forma cu K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> cromatul de argint de culoare brună.

#### 5. Analiza sulfatilor prezenți în apele geotermale

S-a folosit metoda ion cromatografică de determinare a sulfatilor din apă. S-a aplicat și o metodă ce nu necesită aparatură deosebită și anume s-a realizat analiza sulfatilor volumetric (metoda Thorin). Proba se titrează cu o soluție de perclorat de bariu folosind thorin ca indicator. Colorația se modifică de la galben la roz. Concentrația limită găsită prin această metodă este de 2 ppmSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Pentru eliminarea interferenței cationilor se utilizează o coloană cu rășini schimbătoare de cationi. Metoda nu se poate folosi în cazul apelor cu salinitate ridicată, în care pH-ul e mai mic de 2,5 după trecerea apei prin rășina schimbătoare de cationi. Pentru detecția corectă a virajului pH-ul apei de analizat după ce a trecut prin rășină trebuie să se încadreze între 2,5 și 3,5.

#### 6. Analiza borului

Această metodă se bazează pe absorbția luminii de către complexul colorat în galben format prin reacția borului cu azometina H într-o soluție tampon (pH = 5-5,5).

În soluțiile etalon și în probele de analizat (se iau câte 4 ml) se adaugă 4 ml soluție tampon și 2 ml soluție azometină. Se agită conținutul și se lasă în repaus 30 de minute, după

care se face citirea extincției la un spectrofotometru de tip Perkin Elmer la  $\lambda = 420$  nm. Concentrația borului este determinată grafic folosind curba de etalonare sau utilizând un program de regresie liniară pe calculator.

7. *Analiza Na, K, Ca și Mg prin spectrofotometria de absorbție atomică prin aspirare directă*

Metoda absorbției atomice este similară spectroscopiei de absorbție a soluțiilor, cu deosebirea că în acest caz în loc de soluții proba este în stare de vapori într-o flacără. Prin această metodă limita de detecție este 1  $\mu\text{g/l}$  pentru Na, K, Mg și 10  $\mu\text{g/l}$  pentru Ca. În vederea efectuării unor analize cât mai exacte prelevarea și tratarea chimică a probelor trebuie făcută cu mare atenție pentru a nu se contamina probele cu impurități. Pregătirea probelor pentru analiză face necesară prepararea unei soluții de Cs-La, după cum urmează: 58,64 g  $\text{La}_2\text{O}_3$  se amestecă cu 50 ml apă distilată; se adaugă încet, sub agitare continuă 250 ml HCl concentrat pentru a dizolva oxidul de lantan. 12,67 g CsCl se dizolvă în apă distilată. Cele două soluții obținute se amestecă și se diluează până la 1 l. La fiecare 10 ml soluție etalon și probă de analizat se introduce 1 ml soluție Cs-La. Probele se aspiră direct într-o flacără de aer-acetilenă. Absorbția se citește la  $\lambda = 589,6$  nm pentru sodiu, la 766,5 pentru potasiu, la 285,2 nm pentru magneziu și la 422,7 nm pentru calciu.

8. *Analiza fierului și a aluminiului prin spectrofotometria de absorbție atomică cu cuptor de grafit*

Analiza urmelor de fier se face la spectrofotometrul de absorbție atomică cu cuptor de grafit în curent de argon. Citirea extincției se face la  $\lambda=248,3$  nm.

Pentru prepararea standardelor se folosește soluție Merk  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  0,5M. Apa de analizat este filtrată la colectare și acidulată cu acid azotic. Proba e uscată la  $140^\circ\text{C}$  timp de 30 de secunde, apoi la  $1200^\circ\text{C}$  alte 30 secunde și atomizată 3 secunde la  $2100^\circ\text{C}$  în cuptor de grafit. Limita de detecție este 0,1  $\mu\text{g/l}$ .

Detectarea concentrațiilor foarte mici ale aluminiului în ape se realizează prin spectrofotometria de absorbție atomică cu cuptor de grafit în curent de argon. Citirea extincției se face la  $\lambda=309,3$  nm.

Apa de analizat se filtrează la colectare și se acidulează cu  $\text{HNO}_3$ . Proba este uscată 30 sec la  $125^\circ\text{C}$ , apoi se arde la  $1500^\circ\text{C}$  și este atomizată 3 sec la  $2400^\circ\text{C}$ . Limita de detecție este de 1  $\mu\text{g/l}$ . Pentru prepararea soluțiilor standard se folosește soluție Merk  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,5M.

9. *Analiza cantității totale de solide dizolvate (reziduu solid)-TDS*

Se face gravimetric, folosind probe de apă filtrate, netratate chimic. Probele se pun în

capsule de porțelan (cântărite în prealabil la balanța analitică), se evaporă pe baie de apă, se usucă în etuvă la 105<sup>0</sup>C. Se cântăresc capsulele de porțelan, diferența fiind cantitatea de reziduu fix.

## 5.2. Compoziția chimică a apelor geotermale provenite de la sonde din România și Islanda

### 5.2.1. Compoziția chimică a apelor geotermale de la sonde din România

În perioada 1993 – 1999 s-au analizat ape geotermale provenite de la sonde din Borș [98], [99], Ciumeghiu [100] și Săcuieni [23], [101]. Rezultatele sunt redată în tabelele 5.2, 5.3, 5.4, și 5.5

Tabelul 5.2. Compoziția chimică a apelor geotermale din Borș, sonda 529, între 1993-1999, în mg/l.

	1993	1995	1996	1997	1998	1999
pH	7,2	7,1	7	6,9	6,9	7
CO <sub>2</sub>	920	1032	1040	1073	1041	1068
SiO <sub>2</sub>	143,6	142,7	163,1	165,3	140	127
B	42,8	41,2	42,3	45,3	49,3	49
Na	3680	3735	3833	4137	4200	4230
K	267,7	270,3	283,2	320,5	381,5	385
NH <sub>3</sub>	7,3	7,5	6,7	6,2	5,77	5,2
Mg	8,7	8,9	9,8	11,3	12,7	13,2
Ca	91	94	101,3	107,6	112,3	122
Fe	2,8	3,1	4,8	7,2	9,8	9,6
SO <sub>4</sub>	168	163	160,8	158,8	121	115
Cl	5107	5370	5543	6137	6248	6320
TDS	10357	10893	10997	11198	11203	11210

Tabelul 5.3. Compoziția chimică a apelor geotermale din Borș, sonda 4155, în perioada 1996 – 1999, în mg/l.

	1996	1997	1998	1999
pH	7,32	7,3	7,2	7,5
CO <sub>2</sub>	1590	1740	1700	1520
SiO <sub>2</sub>	157	142	125,2	120,5
B	88	92	89	79,2
Na	5400	5290	5420	5200
K	391	290,4	230,3	218
NH <sub>3</sub>	4,1	4,5	4,6	4,2
Mg	28,2	27,2	22,7	25
Ca	220	162,5	156,4	130,2
Fe	5,2	7,2	5,3	5,2
SO <sub>4</sub>	179	138,2	120	140
Cl	7510	7200	7400	7198
TDS	14510	13900	13200	12200

Tabelul 5.4. Compoziția chimică a apelor geotermale din Ciuneghiu, sonda 4668, în perioada 1993 – 1999, în mg/l.

	1993	1995	1996	1997	1998	1999
pH	7,78	7,6	7,4	7,5	7,85	7,9
CO <sub>2</sub>	2736,6	2580,8	2390	2209,3	2080,3	2045
H <sub>2</sub> S	0,65	0,63	0,52	0,6	0,63	0,7
SiO <sub>2</sub>	132	116	133,4	163	179	181
B	119,5	50,9	-	81,8	95,6	98,2
Na	2206,22	1715	1815,8	1998	2150	2250
K	38,2	30,3	30	34	33	33
NH <sub>3</sub>	-	2,72	7,4	8,6	9,2	8,2
Mg	-	-	1,7	3,5	4,2	4,5
Ca	46	24	32,2	37,3	41,4	45,6
Al	1,39	-	-	-	-	-
Fe	2,8	0,17	0,2	0,12	0,14	0,14
F	-	-	0,8	0,98	0,75	0,7
SO <sub>4</sub>	-	58	59,2	53,7	46,2	47
Cl	1276	676	1060	1478,3	1790,2	1902
TDS	7327,15	5900	6130,5	6408,7	6514	6574

Tabelul 5.5. Compoziția chimică a apelor geotermale din Săcuieni, sonda 4058, în perioada 1993 – 1999, în mg/l.

	1993	1995	1996	1997	1998	1999
pH	7,88	8,15	7,94	8,3	7,8	8,1
CO <sub>2</sub>	1998	2208	2392	2214	2154	2122
SiO <sub>2</sub>	53	59,5	62	64,3	63,2	62,9
B	32,3	50,1	64,4	68,9	76,2	78,9
Na	1500	1533	1742	1705	1590	1610
K	45	23,5	24,2	21,2	20,8	21,3
NH <sub>3</sub>	5,5	12,9	6,43	5,4	6,21	6,4
Mg	3,9	3,9	4,12	3,2	3,4	4,1
Ca	5,7	6,6	7,4	12,5	11,7	13,2
Fe	0,22	0,1	0,4	0,08	0,11	0,25
SO <sub>4</sub>	13,6	14,2	11,2	3,6	6,2	5,9
Cl	851	801,7	808	880,5	897	911
TDS	12208	11570	11320	10803	11152	11647

### 5.2.2. Compoziția chimică a apelor geotermale de la sonde din Islanda

În 1996 și în 2001 s-au analizat ape geotermale de la sondele de producție SN-4 și SN-12 din rezervorul geotermal Seltjarnarnes din Islanda. Pentru comparație au fost selectate și date privind compoziția chimică a acestor ape din anul 1995 și din perioada 1997 – 2000 [102].



Tabelul 5.6. Compoziția chimică a apelor geotermale din Seltjarnarnes, sonda SN-4 în perioada 1995 - 2001, în mg/l.

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
pH	8,4	8,4	8,2	8,3	8,09	8,25	8,25
CO <sub>2</sub>	11,4	8,7	14,8	8,4	6,96	7,79	7,79
H <sub>2</sub> S	0,08	0,05	0,08	0,13	0,04	0,11	0,11
SiO <sub>2</sub>	100,2	100,5	102	112,9	93,8	102,2	103,9
B	0,22	0,24	0,25	0,23	0,32	0,25	0,27
Na	630	550	668	622	842	704	685,2
K	11,8	10,2	13,2	14,3	15,7	13,6	13,68
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0,36	0,3	1,09	0,73	2,07	1,1	1,06
Ca	520	295	472	461	686	552	490,7
F	0,6	0,56	0,55	0,58	0,49	0,53	0,53
SO <sub>4</sub>	277	227	205	276	343	293	293
Cl	1654	1528	1774	1510	2362	1780	1780
Al	0,018	-	0,009	0,009	0,008	0,015	0,009
Fe	0,004	0,01	0,01	0,008	0,014	0,008	0,012
TSD	3850	3650	3100	2966	4980	3890	3920

Tabelul 5.7. Compoziția chimică a apelor geotermale din Seltjarnarnes, sonda SN-12 în perioada 1995 - 2001, în mg/l.

	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001
pH	8,3	8,4	8,3	8,4	8,4	8,36	8,36
CO <sub>2</sub>	7,8	10,5	14,1	7,7	5,3	7,51	7,51
H <sub>2</sub> S	0,11	0,11	0,18	0,14	0,15	0,1	0,1
SiO <sub>2</sub>	98,9	95,7	105	101	104,6	95,5	97,2
B	0,26	0,24	0,17	0,18	0,23	0,23	0,26
Na	723	628	601	612	607	697	688
K	14,8	12,2	12,1	12,8	12,6	13,2	13,14
O <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0
Mg	0,51	0,26	0,27	0,29	0,27	0,44	0,425
Ca	594	532	491	524	500	609	580
F	0,51	0,62	0,68	0,64	0,78	0,6	0,6
SO <sub>4</sub>	286	283	221	293	286	315	315
Cl	1930	1744	1683	1626	1630	1910	1910
Al	0,007	0,016	0,022	0,015	0,041	0,041	0,015
Fe	0,037	0,004	0,064	0,007	0,005	0,005	0,007
TSD	3975	3920	2800	3370	3240	3770	4092

Din cele două tabele rezultă o mare diferență între concentrația calciului în apa geotermală din sonda SN-4 în 1996 comparativ cu anul 1995. În general există un deficit de cationi față de anioni. Pentru a găsi o explicație s-au luat trei probe de apă: nefiltrată, diluată; filtrată și acidulată; filtrată și netratată chimic. Toate aceste probe s-au analizat pentru a



determina conținutul de calciu și clor în fiecare. S-a constatat că compoziția apei a variat în timpul luării probelor. Astfel proba de apă filtrată și acidulată conține mai puțin clor (sub formă de cloruri) și calciu decât proba de apă filtrată, netratată chimic. Aceste rezultate analitice obținute în 1996 se datorează instabilității sondei SN-4 în perioada prelevării probelor. Producția sondei SN-4 a început doar cu o zi înainte, ceea ce a cauzat probabil unele modificări în interiorul sondei. De asemenea, sonda SN-12, care fusese în exploatare de câteva luni s-ar putea să fi afectat în profunzime acviferul inferior al sondei SN-4.

Apele de la cele două sonde studiate au un conținut ridicat de silice, sodiu și cloruri. De asemenea, concentrațiile de calciu și sulfați sunt mari.

Pentru a determina compoziția chimică a apelor geotermale de la sonda LA-02 din Sudureyri s-au luat probe de ape geotermale folosind aceeași metodologie ca și în cazul apelor din Seltjarnarnes. Temperatura apei la ieșirea din sondă a fost de 67°C. pH-ul măsurat a fost 9,7 la o temperatură a apei de 23°C. Rezultatele experimentale sunt redată în tabelul 5.8.

Tabelul 5.8. Compoziția chimică a apelor geotermale din Sudureyri, sonda LA-02, în mg/l, în august 2001

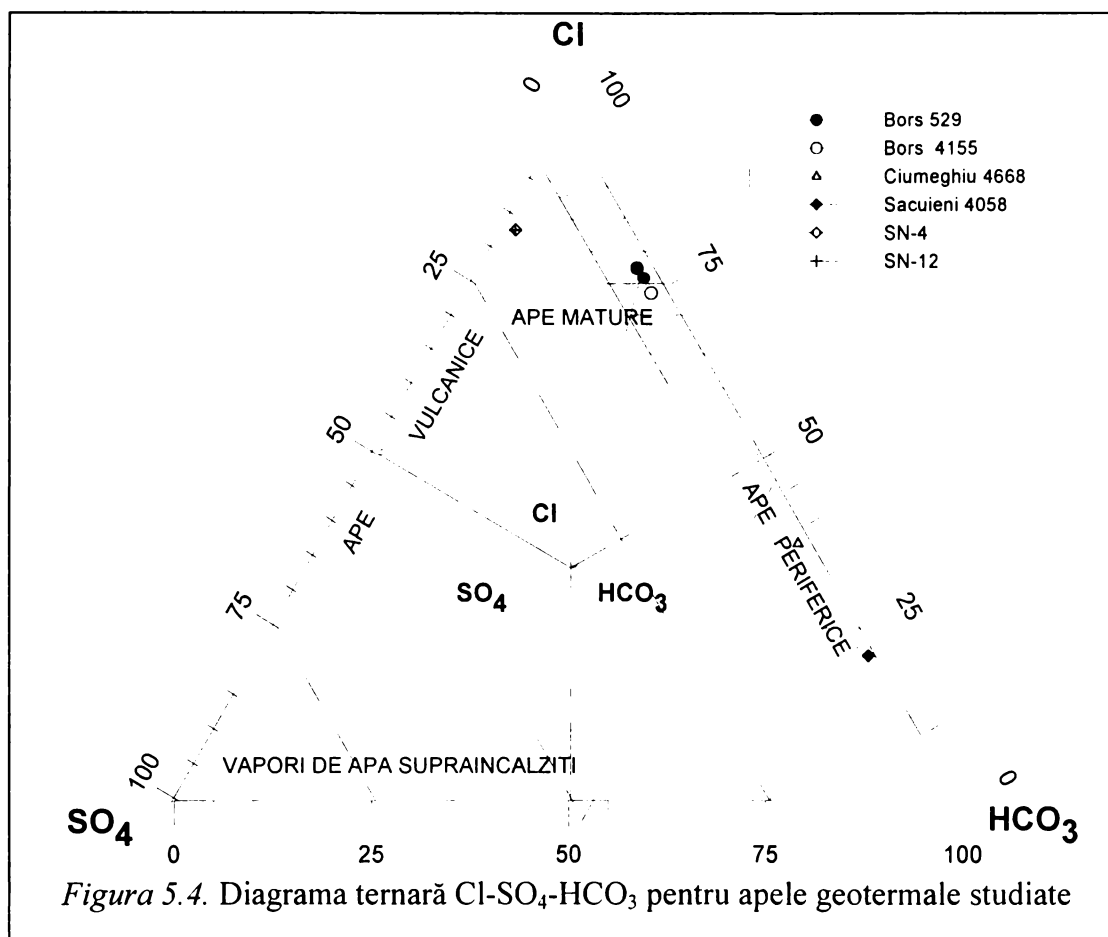
O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	B	SiO <sub>2</sub>	Na	K	Mg	Ca	F	Cl	SO <sub>4</sub>	Al	Fe	TSD
0,01	9,1	0,03	0,06	65	88	0,78	0,01	9,4	0,4	72	74	0,04	0,008	395

Aceste ape sunt puternic bazice. Chiar dacă conținutul de calciu este scăzut s-au înregistrat depuneri de carbonat de calciu la utilizarea acestor ape. Prezența oxigenului și a hidrogenului sulfurat poate ridica probleme de coroziune în cazul celei mai mici defecțiuni a instalațiilor, care ar duce la găurirea acestora.

### 5.3. Caracterizarea chimică a apelor geotermale analizate

O primă clasificare în funcție de anionii majoritari prezenți în apa geotermală se face utilizând diagrama triunghiulară a lui Giggenbach (figura 5.4) [27]. Poziția punctelor în interiorul triunghiului se obține făcând suma concentrațiilor celor 3 componenți, în mg/l urmată de calculul procentual: %Cl, %SO<sub>4</sub> și %HCO<sub>3</sub>.

Diagrama triunghiulară Cl-SO<sub>4</sub>-HCO<sub>3</sub> (figura 5.4) pentru apele geotermale din România ne dă următoarele indicații: pentru apele din Borș punctele sunt aproape de colțul Cl<sup>-</sup> și sunt în domeniul apelor mature [99]. Aceste ape sunt puternic clorurice, ceea ce rezultă și din concentrația mare a ionilor de clor găsită la analize. Apele geotermale din Ciumeghiu și Săcuieni sunt bicarbonatice și se încadrează în cadrul apelor periperale (periferice).



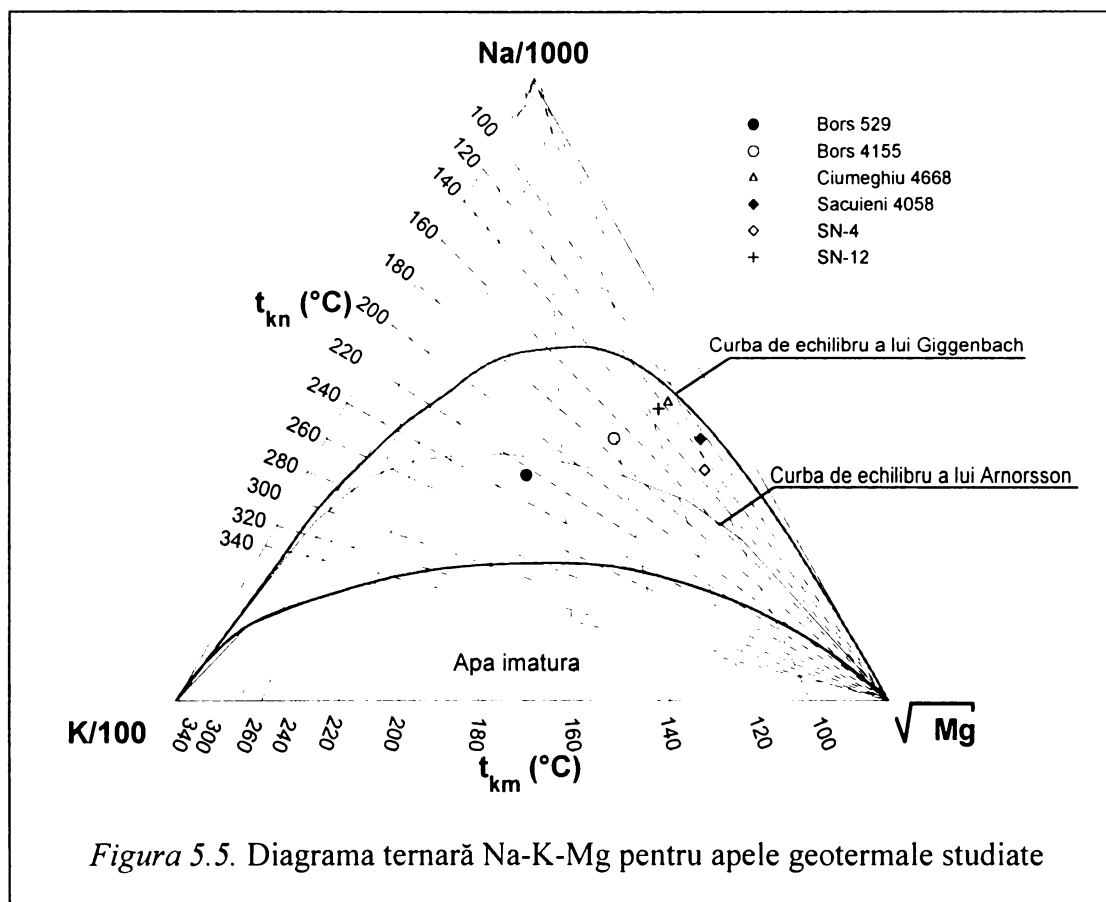
Pentru apele geotermale din Seltjarnarnes, Islanda se observă că punctele sunt apropiate de colțul clorului în zona apelor mature și vulcanice. Salinitatea acestor ape este mare datorită infiltrării apei de mare, aceste 2 sonde geotermale fiind foarte aproape de ocean.

Din punct de vedere al cationilor majoritari s-a construit diagrama ternară Na-K-Mg în mod similar celei anterioare, 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.

În acord cu figura 5.5 se observă că apele provenite de la sondele din Borș 4155, Ciumeghiu 4668 și Săcuieni 4058 sunt parțial echilibrate, iar apele de la sonda Borș 529 sunt aproape de curba de echilibru a lui Arnorsson [51].

Echilibrul parțial poate fi consecința reacțiilor fluidului geotermal cu rocile pe care le penetrează sau ar putea fi rezultatul amestecării unor ape provenite din zone alimentare de temperaturi diferite. Apa din Ciumeghiu pare să fie bine echilibrată la temperaturi de 100-110°C ținând seama de curba lui Giggenbach [28] din diagrama Na-K-Mg.

Apele geotermale provenite de la sonda SN-12 din Seltjarnarnes sunt în echilibru la 100-110°C, iar apele sondei SN-4 din Seltjarnarnes sunt în echilibru la 120-130°C ținând seama de curba lui Giggenbach și la 100°C ținând cont de curba lui Arnorsson din diagrama ternară Na-K-Mg.



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.

Apele geotermale din Islanda de la sondele SN-4 și SN-12 se clasifică ca fiind cloro-sodo-calcice, foarte aproape de starea de echilibru cu rocile rezervorului geotermal.

Apele geotermale de la sonda Borș 529 sunt cloro-sodice ușor bicarbonatate, la fel și cele de la sonda Borș 4155. Apele geotermale provenite de la sonda Ciumeghiu 4668 sunt bicarbonato-cloro-sodice, cele de la Săcuieni sonda 4058 sunt bicarbonato-sodice și mai puțin clorurate. Aceste ape din țara noastră corespund unui echilibru metastabil conform diagramei ternare Na-K-Mg ținând seama de curbele Giggenbach și Arnorsson.

## CAPITOLUL 6

### MONITORIZAREA DEPUNERILOR

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 [103]. 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 sonde din România și Islanda.

Pentru monitorizarea depunerilor s-a utilizat programul de simulare WATCH [30], care permite estimarea apariției fazelor solide în funcție de temperatura [38] și caracteristicile fizico-chimice ale apelor geotermale. Datele obținute prin program pentru o sondă de o anumită compoziție chimică a apei geotermale sunt redată pentru exemplificare în anexă.

#### **6.1. Monitorizarea depunerilor ce pot să apară la utilizarea apelor geotermale din România**

##### **6.1.1. Sonda 529 din Borș [104], [105]**

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 sonda 529 din Borș la diferite temperaturi și ani s-au calculat indicii de saturație ( $\log Q/K$ ), ai căror valori sunt redată în tabelul 6.1. Dependența indicelui de saturație de temperatură pentru diferite minerale este redată în figura 6.1.

Tabelul 6.1. Indicii de saturație ( $\log Q/K$ ) ai mineralelor posibil a se separa prin răcirea apei geotermale provenită de la sonda 529 din Borș, la diferite temperaturi și pentru anumiți ani

## Anul 1993

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.693	-3.845	0.462	-4.551	-0.033	0.78	1.125	0.354
60	-1.541	-1.907	0.681	-4.455	-0.175	0.567	0.889	1.728
80	-1.386	-0.053	0.916	-3.197	-0.304	0.375	0.666	3.111
100	-1.23	1.707	1.157	-2.581	-0.42	0.203	0.463	4.47
105	-0.999	4.197	1.526	-1.728	-0.577	-0.028	0.19	6.455

## Anul 1995

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.705	-4.514	0.392	-4.772	-0.034	0.779	1.124	-0.319
60	-1.154	-2.547	0.615	-4.067	-0.177	0.565	0.887	1.087
80	-1.202	-0.649	0.855	-3.396	-0.304	0.375	0.667	2.785
101	-1.019	3.769	1.487	-1.969	-0.576	-0.027	0.19	6.027

## Anul 1996

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.687	-4.836	0.318	-4.87	0.024	0.837	1.182	-0.523
60	-1.536	-2.854	0.544	-4.16	-0.118	0.624	0.946	0.896
80	-1.382	-0.937	0.788	-3.482	-0.245	0.434	0.725	2.345
99	-0.926	4.371	1.561	-1.662	-0.559	-0.031	0.174	6.615

Tabelul 6.1. Continuare

*Anul 1997*

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonicee	Cuarț	Talc
40	-1.693	-5.283	0.223	-5.055	0.03	0.843	1.188	-0.958
60	-1.558	-3.291	0.451	-4.341	-0.111	0.631	0.953	0.473
80	-1.389	-1.356	0.698	-3.657	-0.238	0.441	0.732	1.94
94	-0.92	4.175	1.511	-1.759	-0.557	-0.032	0.171	6.417

*Anul 1998*

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.797	-5.235	0.234	-5.098	-0.042	0.771	1.116	-1.055
60	-1.646	-3.239	0.462	-4.384	-0.183	0.559	0.881	0.381
80	-1.492	-1.3	0.711	-3.698	-0.31	0.369	0.66	1.853
90	-1.107	3.268	1.372	-2.127	-0.577	-0.027	0.19	5.527

*Anul 1999*

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.793	-4.101	0.501	-4.716	-0.085	0.728	1.073	-0.007
60	-1.645	-2.13	0.723	-4.013	-0.228	0.514	0.836	1.4
80	-1.494	-0.228	0.961	-3.344	-0.355	0.324	0.615	2.833
90	-1.173	3.574	1.496	-2.039	-0.591	-0.025	0.203	5.847

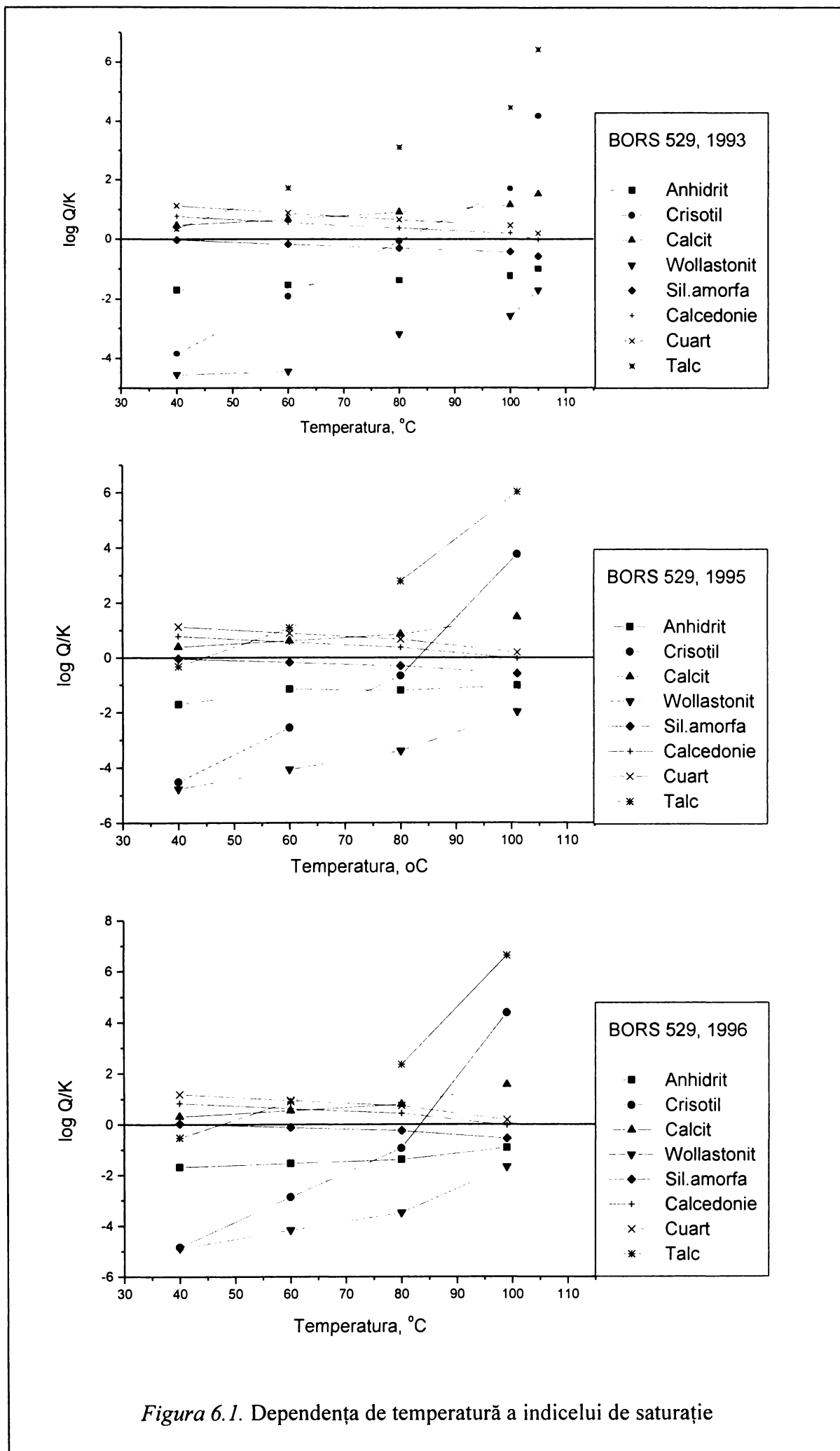


Figura 6.1. Dependența de temperatură a indicelui de saturație



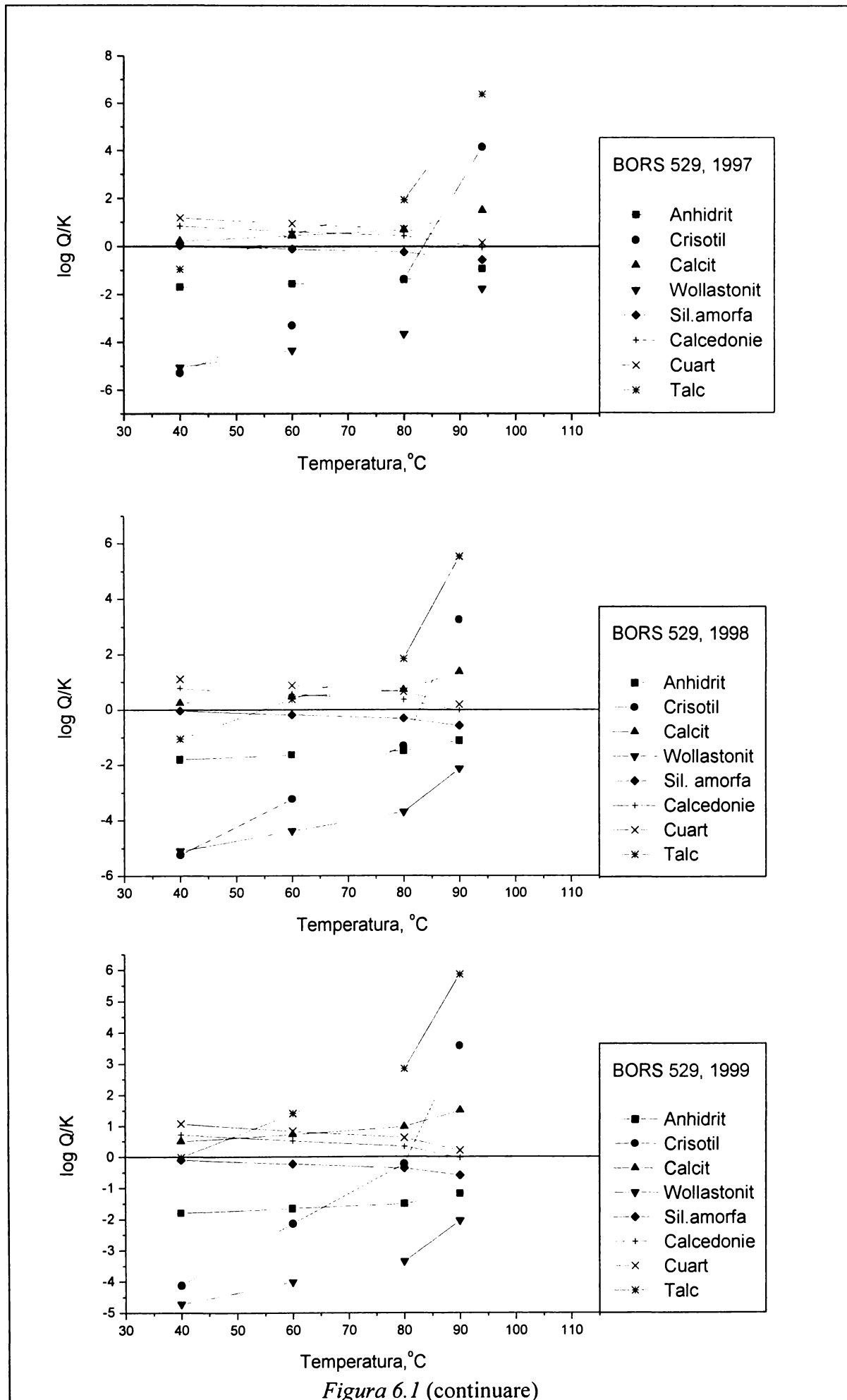


Figura 6.1 (continuare)

În 1993 la temperatura măsurată, 105<sup>0</sup>C curbele pentru talc și crisotil sunt dispersate. Se observă o suprasaturare cu calcit la orice temperatură, ceea ce înseamnă că atât la gura sondei, cât și în rețelele de distribuție există depunere de calcit. Curbele pentru wollastonit, anhidrit, silice amorfă indică o nesaturare în raport cu aceste minerale. Majoritatea mineralelor prezintă tendința de a fi aproape de linia de echilibru la temperatura măsurată.

În 1995 diagrama arată asemănător cu cea din anul 1993. Se observă o valoare mai mare decât 1 pentru indicele de saturație al calcitului, ceea ce indică o depunere de calcit. În anul 1996 la temperatura de ieșire a apei din sondă, 99<sup>0</sup>C se observă o suprasaturare cu talc și crisotil. Suprasaturarea cu calcit atinge cea mai ridicată valoare la temperatura măsurată.

În 1997 se remarcă suprasaturarea cu calcit. Curba corespunzătoare indicelui de saturație a calcitului la temperaturi scăzute se apropie de linia de saturație. La temperatura măsurată, 94<sup>0</sup>C este prezentă suprasaturarea cu talc și crisotil.

În 1998 curba corespunzătoare indicelui de saturație a crisotilului e modificată comparativ cu anii anteriori, astfel la temperatura de la gura sondei, 90<sup>0</sup>C apare o nesaturare în raport cu crisotilul. Se observă o suprasaturare în calcit. Celelalte minerale sunt nesaturate sau aproape de linia de saturație la temperatura măsurată [106].

În 1999 se observă o suprasaturare cu crisotil și talc la temperatura măsurată și cu calcit la orice temperatură. Silicea amorfă, anhidritul și wollastonitul nu pot precipita, având indicele de saturație negativ. Cuarțul este la limita de saturație. Sistemul este în echilibru cu calcedonia la temperatura de ieșire a apei din sondă.

Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între - 0,68...+ 4,88 pentru apele geotermale ale sondei Borș 529 în perioada 1993-1999.

Se remarcă o tendință de scădere a temperaturii apei geotermale în timp. Atât la temperatura de ieșire a apei din sondă, cât și la temperaturi mai scăzute apare o suprasaturare în sistem, calcitul prezentând pericol de depunere [107]. Se remarcă un echilibru în raport cu calcedonia la temperatura măsurată de-a lungul întregii perioade studiate.

### 6.1.2. Sonda 4155 din Borș

Pe baza datelor obținute privind produsele de solubilitate teoretice (K) și calculate (Q) a mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale de la sonda 4155 din Borș la diferite temperaturi și ani s-au calculat indicii de saturație ( $\log Q/K$ ), ai căror valori sunt redată în tabelul 6.2. Dependența indicelui de saturație de temperatură pentru diferite minerale este redată în figura 6.2.

Tabelul 6.2. Indicii de saturație (logQ/K) ai mineralelor posibil a se separa prin răcirea apei geotermale provenită de la sonda 4155 din Borș, la diferite temperaturi și pentru anumiți ani

Anul 1996

Temp. oC. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Sil amorfă	Calcedonie	Goe tit	Magnetită	Cuarț	Talc
40	-1.455	-1.839	1.087	-4.012	0.004	0.817	0.492	4.624	1.162	2.434
60	-1.32	0.048	1.283	-3.345	-0.14	0.602	1.083	6.436	0.924	3.754
80	-1.185	1.855	1.493	-2.717	-0.27	0.409	1.63	8.121	0.7	5.087
100	-1.05	3.585	1.712	-2.127	-0.389	0.234	2.127	9.667	0.494	6.411
122	-0.826	6.366	2.096	-1.204	-0.57	-0.029	2.755	11.66	0.183	8.618

Anul 1997

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.686	-1.976	1.005	-4.189	-0.039	0.774	1.119	1.944
60	-1.554	-0.069	1.195	-3.519	-0.184	0.558	0.88	3.55
80	-1.423	1.763	1.407	-2.888	-0.314	0.365	0.656	4.908
100	-1.294	3.521	1.626	-2.295	-0.433	0.19	0.45	6.258
123	-1.123	5.816	1.936	-1.54	-0.582	-0.026	0.195	8.08

Anul 1998

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.762	-2.953	0.857	-4.471	-0.093	0.72	1.065	1.125
60	-1.627	-1.009	1.062	-3.788	-0.236	0.506	0.828	2.504
80	-1.494	0.867	1.283	-3.14	-0.365	0.314	0.605	3.908
100	-1.361	2.673	1.512	-2.53	-0.484	0.139	0.399	5.309
119	-1.229	4.449	1.753	-1.942	-0.595	-0.023	0.207	6.727

Anul 1999

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-1.761	-1.131	1.044	-3.991	-0.114	0.699	1.044	2.906
60	-1.626	0.705	1.233	-3.343	-0.26	0.482	0.804	4.172
80	-1.492	2.456	1.434	-2.737	-0.392	0.287	0.578	5.444
100	-1.359	4.126	1.642	-2.172	-0.513	0.11	0.37	6.703
119	-1.256	5.408	1.814	-1.746	-0.603	-0.021	0.216	7.697

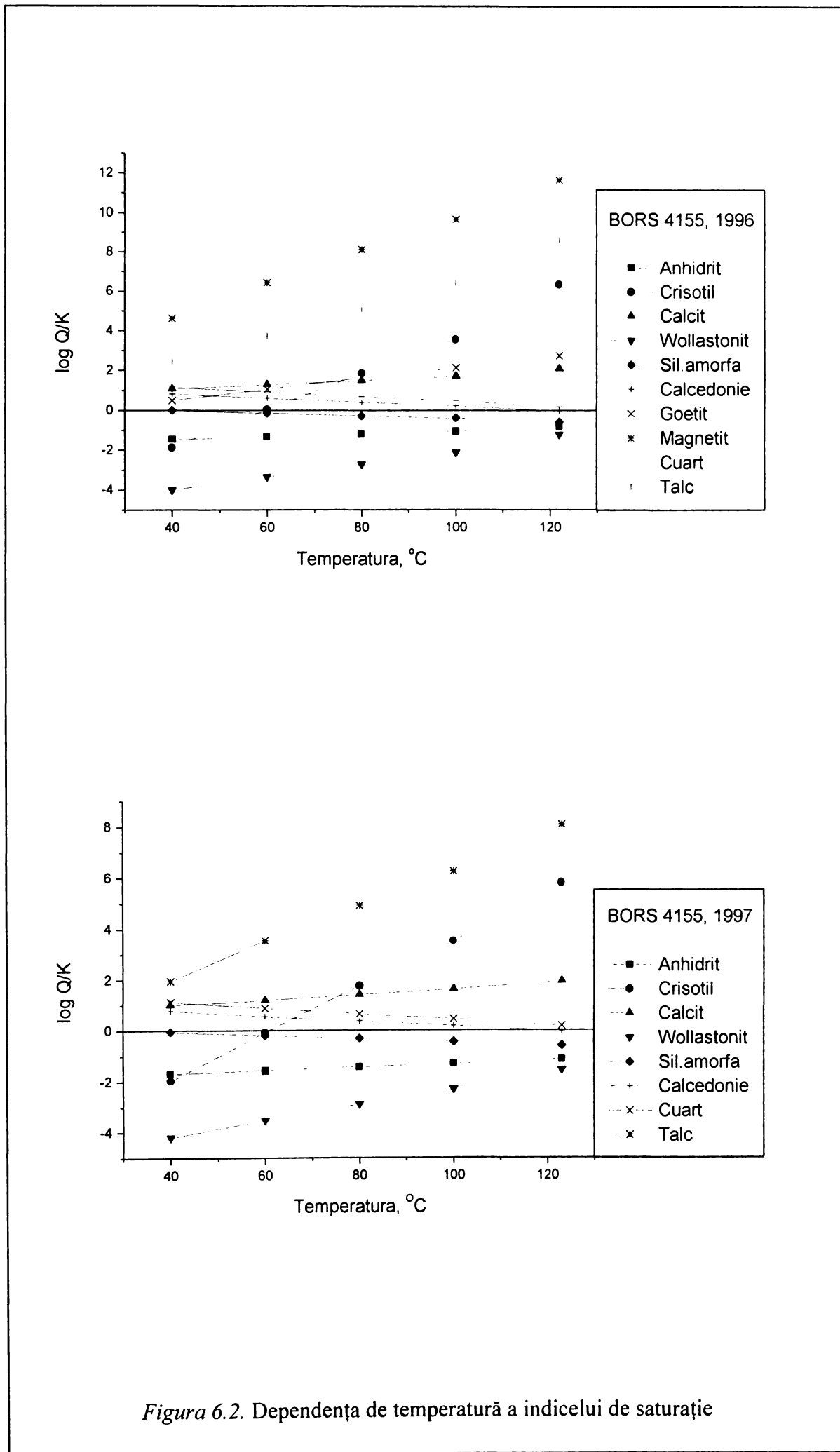


Figura 6.2. Dependența de temperatură a indicelui de saturație

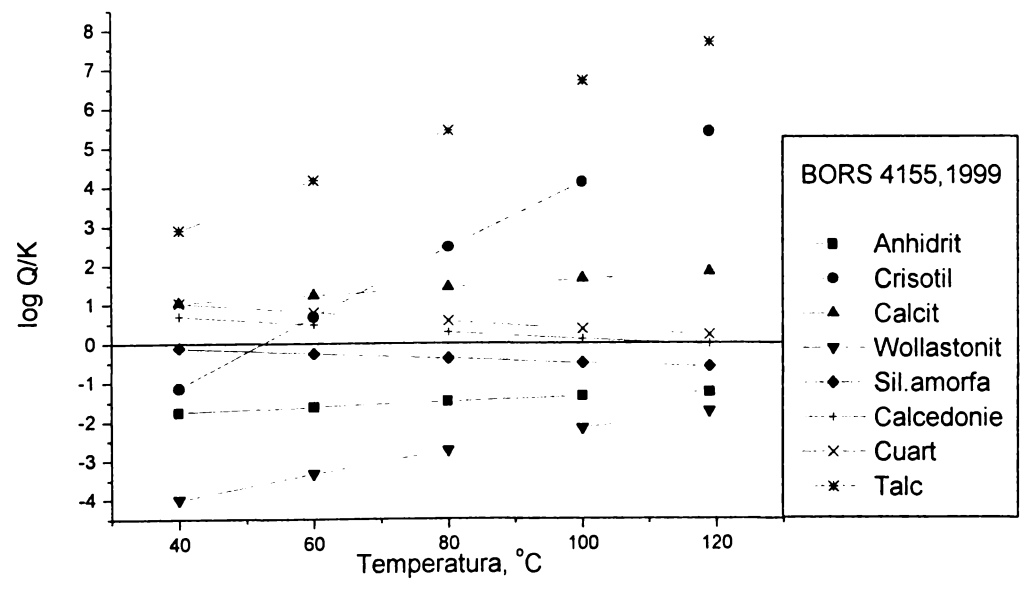
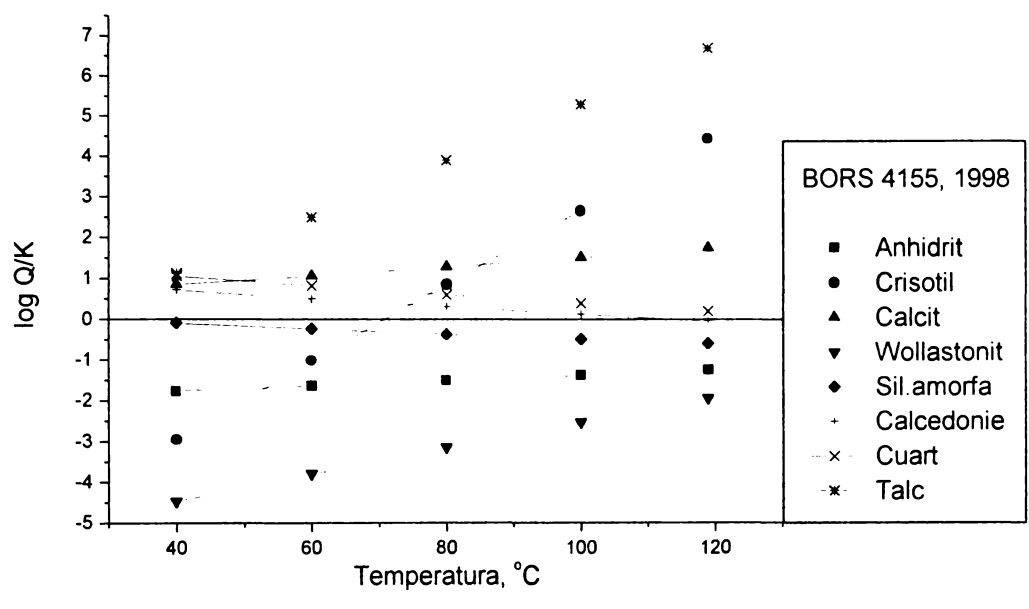


Figura 6.2. (continuare)

În anul 1996 apare o suprasaturare cu crisotil, talc, magnetită, goetit și calcit la temperatura de ieșire a apei din sondă. Suprasaturarea în raport cu aceste minerale scade cu micșorarea temperaturii. Restul mineralelor sunt în echilibru la temperatura măsurată. În 1997 persistă suprasaturarea cu calcit, talc și crisotil la temperatura de suprafață. Există un echilibru cu calcedonie și cuarț în sistem. Silicea amorfă, anhidritul și wollastonitul sunt nesaturate.

În anul 1998 diagrama prezintă aproximativ aceeași formă ca și în anul anterior. În 1999 cu scăderea temperaturii crește suprasaturarea în cuarț și calcedonie. La temperatura de ieșire a apei din rezervor sistemul e în echilibru cu calcedonia și cuarțul, iar silicea amorfă, anhidritul și wollastonitul sunt nesaturați. La temperaturi scăzute rămâne în sistem o suprasaturare cu calcit. Talcul nu prezintă probleme, chiar dacă indicele de saturație e destul de mare [108].

Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între + 0,69...+ 3,7 pentru apele geotermale ale sondei Borș 4155 în perioada 1996-1999.

Si în cazul acestei sonde se notează o ușoară scădere a temperaturii apei în timp. Sistemul este în echilibru cu calcedonia la temperatura măsurată în fiecare an. Scăderea temperaturii până la 40<sup>0</sup>C conduce la o ușoară suprasaturare cu calcedonie și cuarț. Suprasaturare cu calcit apare în fiecare an la toate temperaturile, ceea ce indică probleme de depuneri de calcit.

### 6.1.3. Sonda 4668 din Ciumeghiu [100], [105]

Pe baza datelor obținute privind produsele de solubilitate teoretice (K) și calculate (Q) a mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale de la sonda 4668 din Ciumeghiu la diferite temperaturi și ani s-au calculat indicii de saturație ( $\log Q/K$ ), ai căror valori sunt redate în tabelul 6.3. Dependența indicelui de saturație de temperatură pentru diferite minerale este redată în figura 6.3.

Din figura corespunzătoare anului 1993 se observă că la temperatura de ieșire a apei geotermale din sondă, 93<sup>0</sup>C sistemul este în echilibru în raport cu toate mineralele. Temperatura de echilibru pentru calcedonie corespunde temperaturii măsurate. Apa este suprasaturată cu laumontit, microcline, albit, adularia, analcime și calcit.

În 1995 la temperatura măsurată la ieșirea din sondă curbele majorității mineralelor sunt aproape de linia de saturație, cu excepția magnetitei, care prezintă un indice de saturație foarte ridicat la orice temperatură, ceea ce se datorează coroziunii conductei. Indicele de saturație al calcitului prezintă o valoare mare. De aceea se estimează probleme de depunere de calcit. O parte din curbe se intersectează în intervalul de temperatură 60-80<sup>0</sup>C.

Tabelul 6.3. Indicii de saturație (logQ/K) ai mineralelor posibil a se separa prin răcirea apei geotermale provenită de la sonda 4668 din Ciumeghiu la diferite temperaturi și pentru anumiți ani

## Anul 1993

Temp. °C	Adularia	Laumontit	Albit	Calcit	Microcline	Wollastonit	Silice amorfă	Analcime	Calcedonie	Cuarț
40	4.733	8.003	5.732	1.196	6.609	-3.854	-0.076	4.434	0.737	1.082
60	3.514	6.362	4.616	1.343	5.206	-3.255	-0.223	3.585	0.519	0.841
80	2.458	4.922	3.649	1.5	3.984	-2.697	-0.357	2.853	0.322	0.613
93	0.779	2.596	2.105	1.847	2.023	-1.691	-0.596	1.703	-0.023	0.208

## Anul 1995

Temp. °C	Anhidrit	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Goetit	Cuarț	Magnetită
40	-2.577	0.776	-4.438	-0.128	0.685	-0.377	1.03	2.15
60	-2.47	0.943	-3.822	-0.273	0.469	0.235	0.791	4.024
80	-2.369	1.12	-3.227	-0.405	0.274	0.798	0.565	5.767
95	-2.203	1.444	-2.297	-0.608	-0.021	1.542	0.218	8.084

## Anul 1996

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Fluorit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Goetit	Magnetită	Cuarț	Talc
40	-2.439	-4.879	0.765	-1.785	-4.645	-0.065	0.748	-0.664	1.25	1.093	-0.745
60	-2.324	-2.929	0.856	-2.024	-3.986	-0.208	0.534	-0.038	3.169	0.856	0.64
80	-2.213	-1.048	1.048	-2.237	-3.369	-0.338	0.341	0.546	4.967	0.632	2.047
85	-1.978	2.863	1.501	-2.641	-2.135	-0.587	-0.025	1.537	8.065	0.2	5.133



Tabelul 6.3. Continuare

## Anul 1997

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Fluorit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Goetit	Cuarț	Talc
40	-2.441	-3.171	0.802	-1.558	-4.3	0.021	0.834	-0.73	1.179	1.134
60	-2.323	-1.271	0.978	-1.794	-3.655	-0.124	0.618	-0.123	0.94	2.468
80	-2.209	0.596	1.163	-2.003	-3.058	-0.254	0.425	0.434	0.716	3.81
85	-1.905	5.258	1.720	-2.488	-1.572	-0.570	-0.030	1.322	0.18	7.508

## Anul 1998

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Fluorit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Goetit	Magnetită	Cuarț	Talc
40	-2.492	-0.994	1.129	-1.77	-3.603	0.055	0.868	-0.104	3.019	1.213	3.38
60	-2.376	0.692	1.269	-2.006	-3.031	-0.092	0.65	0.427	4.643	0.972	4.493
80	-2.262	2.289	1.419	-2.215	-2.506	-0.226	0.453	0.895	6.085	0.744	5.61
84	-1.942	6.705	1.924	-2.718	-1.127	-0.561	-0.031	1.297	7.458	0.175	8.95

## Anul 1999

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Fluorit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Goetit	Magnetită	Cuarț	Talc
40	-2,454	-0.639	1.203	-1.795	-3.473	0.058	0.871	-0.033	3.243	1.216	3.741
60	-2,337	1.010	1.338	-2.031	-2.913	-0.090	0.652	0.485	4.827	0.974	4.817
80	-2,223	2.577	1.483	-2.239	-2.397	-0.224	0.455	0.939	6.229	0.746	5.901
84	-2,201	2.882	1.513	-2.278	-2.299	-0.249	0.418	1.022	6.486	0.703	6.118

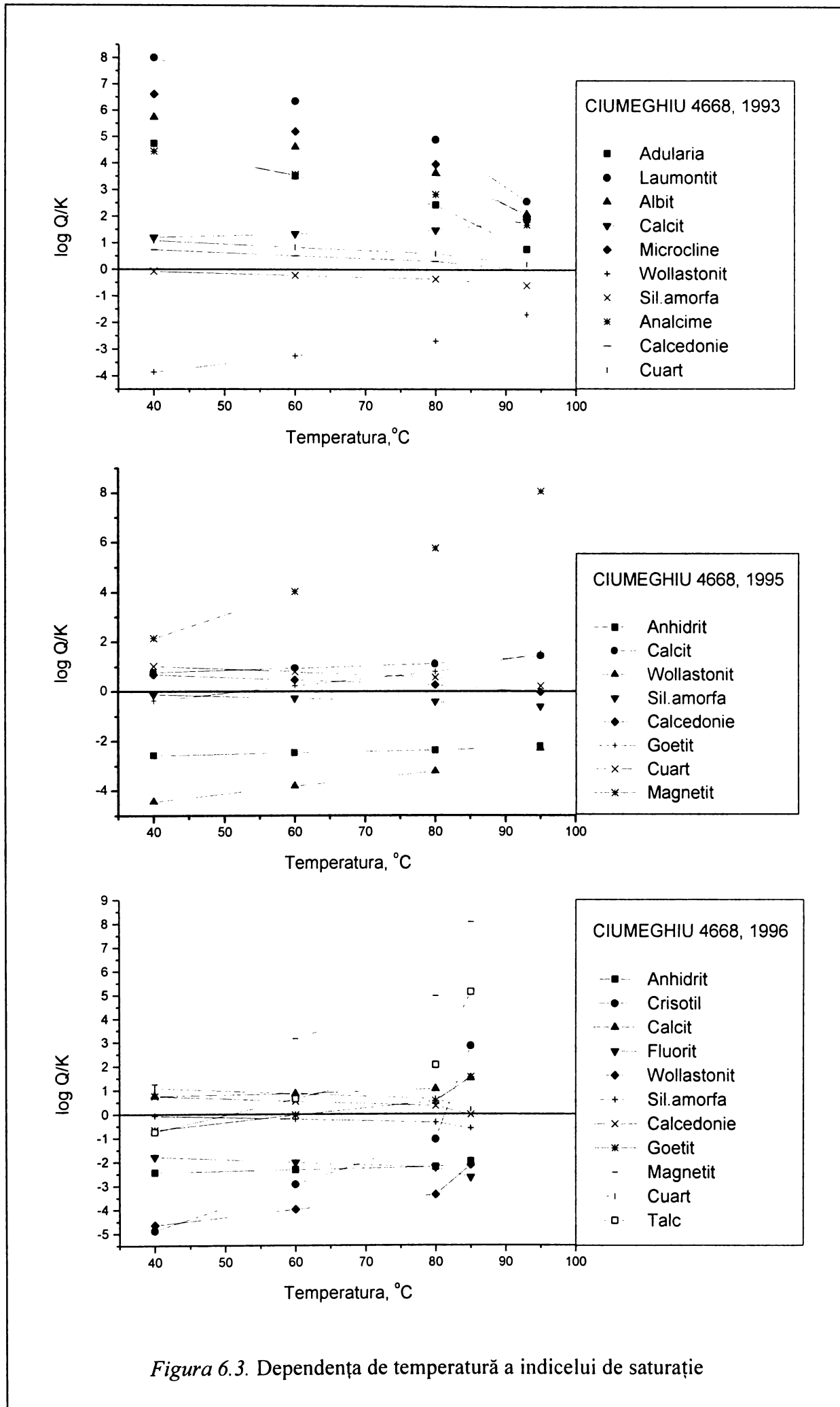
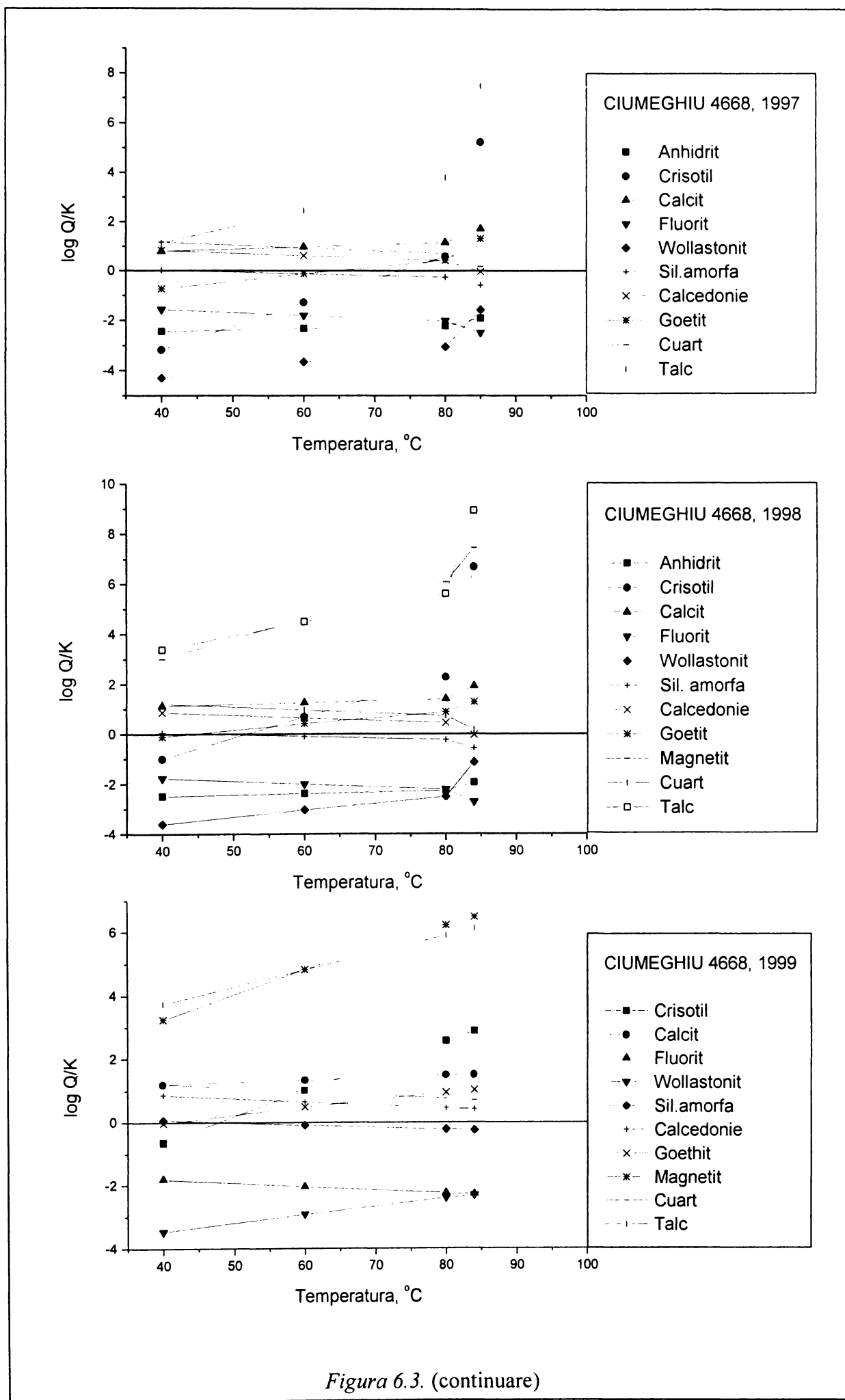


Figura 6.3. Dependența de temperatură a indicelui de saturatie



Aceasta înseamnă că echilibrul este perturbat, sistemul reechilibrându-se la temperaturi mai scăzute ca urmare a unei zone cu apă rece care poate interfera cu apa geotermală ce vine din rezervor. În 1996 la 85°C apare o suprasaturare cu calcit, magnetită, talc, crisotil și goetit. Echilibrul rămâne perturbat probabil datorită amestecării apelor provenite de la acvifere cu temperaturi diferite [109]. În 1997 diagrama prezintă o alură similară cu cea din anul anterior. Se poate spune că mineralele nu sunt în echilibru la 85°C. În 1998 curbele rămân dispersate, ceea ce ar putea fi rezultatul amestecării unor ape de compoziții chimice diferite, având ca efect perturbarea echilibrului. Anhidritul, fluoritul și wollastonitul sunt nesaturate, calcitul și goetitul sunt ușor suprasaturate, iar crisotilul, talcul și magnetita sunt de asemenea suprasaturate în soluție. Celelalte minerale sunt foarte aproape de linia de saturație. Curba pentru calcedonie intersectează linia de echilibru la 84°C. La orice temperatură precipitarea calcitului pare să fie inevitabilă. În 1999 silicea amorfă, wollastonitul și fluoritul sunt nesaturați. Există suprasaturare de calcit, crisotil, goetit, cuarț, calcedonie, talc și magnetită la temperatura măsurată. La temperaturi mai mici crisotilul și goetita devin nesaturate.

Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între - 1,09...+ 3,69 pentru apele geotermale ale sondei Ciumeghiu 4668 în perioada 1993-1999. Se notează o ușoară scădere a temperaturii apei în timp. În primul an al perioadei studiate sistemul este în echilibru, după care echilibrul este perturbat. La temperaturi scăzute, ce sunt atinse la utilizarea apelor geotermale indicele de saturație al calcitului depășește valoarea 0,3, care practic conduce la depuneri.

#### 6.1.4. Sonda 4058 din Săcuieni

Pe baza datelor obținute privind produsele de solubilitate teoretice (K) și calculate (Q) a mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale de la sonda 4058 din Săcuieni la diferite temperaturi și ani s-au calculat indicii de saturație ( $\log Q/K$ ), ai căror valori sunt redată în tabelul 6.4. Dependența indicelui de saturație de temperatură pentru diferite minerale este redată în figura 6.4.

În anul 1993 crisotilul, calcitul, cuarțul sunt în echilibru cu calcedonia la temperatura de ieșire a apei din rezervor. La temperaturi mai mici există o suprasaturare cu calcit, cuarț, calcedonie și talc. Wollastonitul, anhidritul și silicea amorfă sunt nesaturate în soluție. În anii următori alura diagramei se păstrează cu unele mici modificări. Sistemul nu este în echilibru cu toate mineralele. Probabil în interiorul rezervorului temperatura e mai mare decât cea a apei la suprafață, iar echilibrul e menținut în rezervorul geotermal.

Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între - 4,74...+ 0,72 pentru apele geotermale ale sondei Săcuieni 4058 în perioada 1993-1999.

Tabelul 6.4. Indicii de saturație ( $\log Q/K$ ) ai mineralelor posibil a se separa prin răcirea apei geotermale provenită de la sonda 4058 din Săcuieni la diferite temperaturi și pentru anumiți ani

## Anul 1993

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-3.779	-2.114	0.295	-4.976	-0.472	0.341	0.686	1.206
55	-3.694	-0.738	0.413	-4.512	-0.584	0.175	0.504	2.144
65	-3.638	0.153	0.495	-4.218	-0.653	0.072	0.387	2.774
75	-3.584	1.023	0.578	-3.937	-0.721	-0.027	0.273	3.403
83	-3.599	0.777	0.555	-4.015	-0.702	1.00E-03	0.304	3.224

## Anul 1995

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-3.745	-0.367	0.656	-4.325	-0.432	0.381	0.726	3.034
55	-3.666	0.8	0.735	-3.937	-0.546	0.213	0.542	3.756
65	-3.614	1.549	0.791	-3.693	-0.617	0.108	0.423	4.242
75	-3.563	2.282	0.849	-3.46	-0.686	0.008	0.308	4.732
80	-3.557	2.352	0.855	-3.438	-0.692	-1.00E-03	0.297	4.778

## Anul 1996

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-3.814	-1.404	0.542	-4.637	-0.407	0.406	0.751	2.046
55	-3.736	-0.0954	0.643	-4.201	-0.52	0.239	0.568	2.914
65	-3.685	0.752	0.714	-3.926	-0.59	0.135	0.45	3.498
75	-3.637	1.579	0.787	-3.662	-0.659	0.035	0.335	4.083
83	-3.618	1.901	0.816	-3.559	-0.685	-0.003	0.29	4.314

Tabelul 6.4. Continuare

*Anul 1997*

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-4.105	0.189	1.037	-3.78	-0.406	0.407	0.752	3.641
55	-4.03	1.336	1.111	-3.401	-0.523	0.236	0.565	4.338
65	-3.979	2.079	1.166	-3.161	-0.596	0.129	0.444	4.813
75	-3.931	2.811	1.223	-2.931	-0.668	0.026	0.326	5.296
82	-3.917	3.017	1.241	-2.866	-0.688	-0.002	0.293	5.434

*Anul 1998*

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-3.829	-2.302	0.601	-4.645	-0.395	0.418	0.763	1.171
55	-3.746	-0.94	0.715	-4.187	-0.507	0.252	0.581	2.095
65	-3.691	-0.059	0.795	-3.898	-0.576	0.149	0.464	2.717
75	-3.638	0.803	0.875	-3.62	-0.644	0.05	0.35	3.338
84	-3.607	1.292	0.923	-3.464	-0.681	-0.004	0.286	3.695

*Anul 1999*

Temp. °C	Anhidrit	Crisotil	Calcit	Wollastonit	Silice amorfă	Calcedonie	Cuarț	Talc
40	-3.826	-0.384	0.9	-4.079	-0.406	0.407	0.752	2.968
55	-3.746	0.733	0.988	-3.673	-0.52	0.239	0.568	3.742
65	-3.693	1.521	1.051	-3.416	-0.591	0.134	0.449	4.265
75	-3.642	2.292	1.116	-3.17	-0.661	0.033	0.333	4.793
84	-3.622	2.577	1.142	-3.08	-0.686	-0.003	0.29	4.991

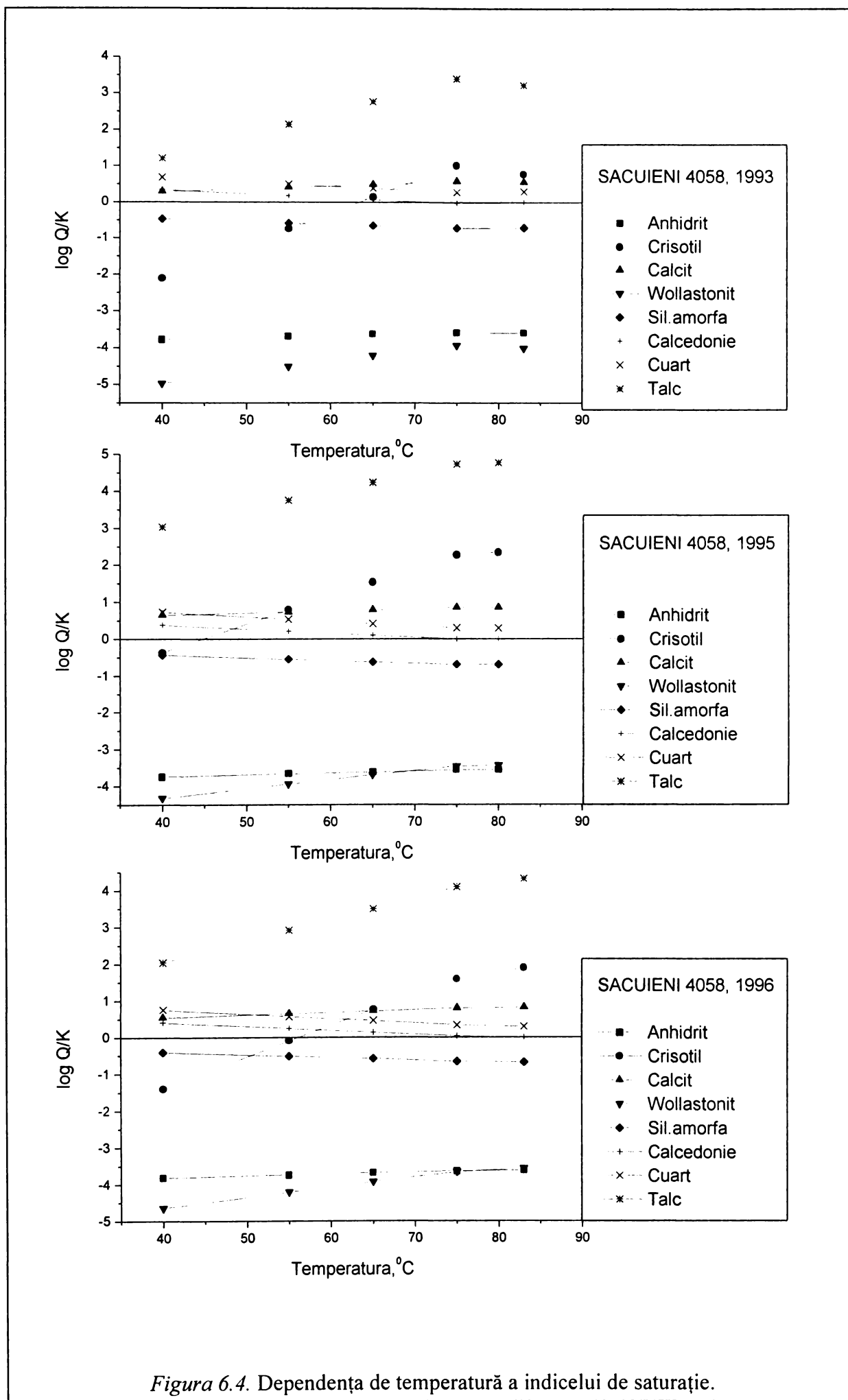


Figura 6.4. Dependența de temperatură a indicelui de saturație.



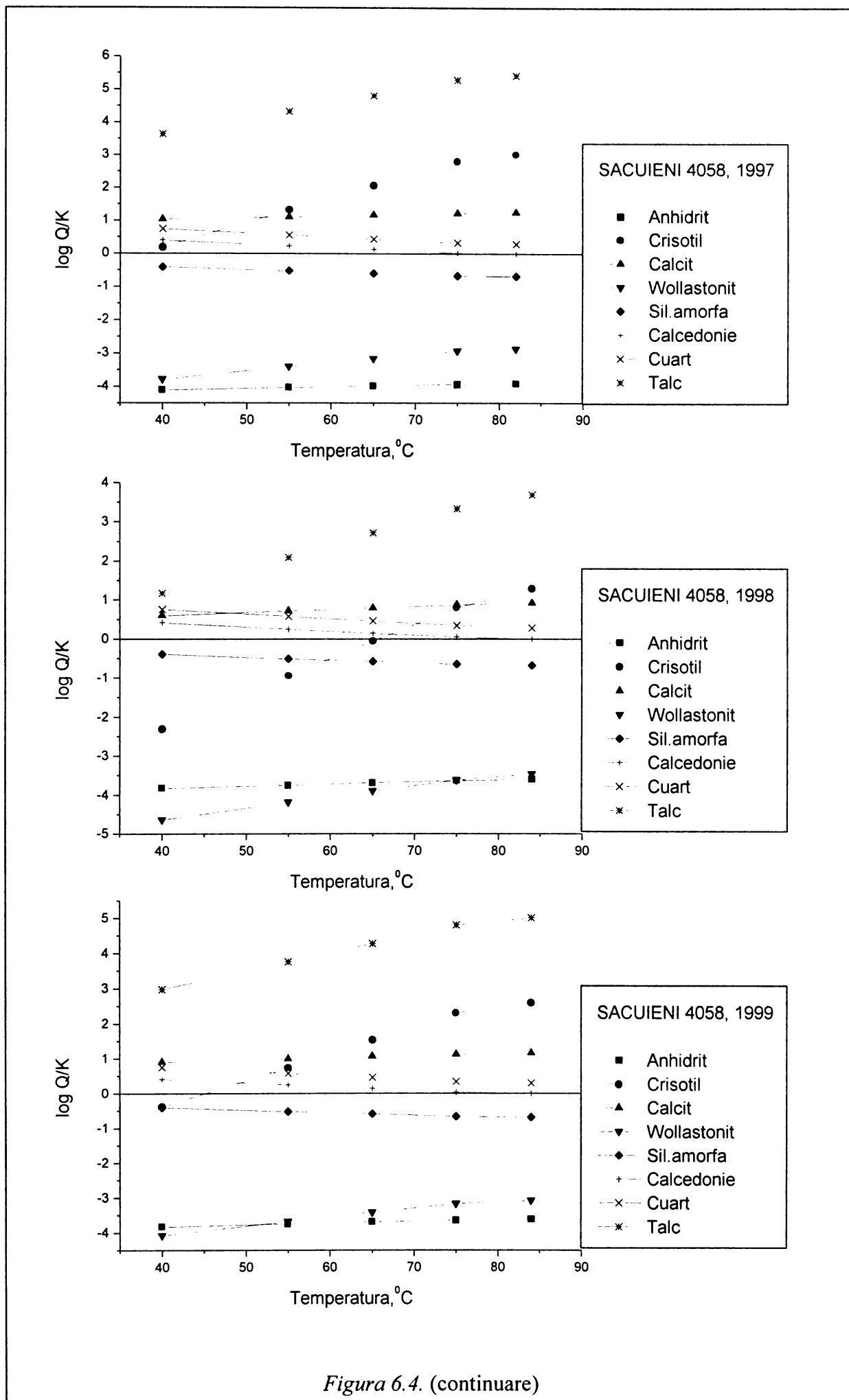


Figura 6.4. (continuare)

## 6.2. Monitorizarea depunerilor ce pot să apară la utilizarea apelor geotermale din Islanda

### 6.2.1. Sonda SN - 4 din Seltjarnarnes

Pe baza datelor obținute privind produsele de solubilitate teoretice (K) și calculate (Q) a mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale de la sonda SN - 4 din Seltjarnarnes la diferite temperaturi și ani s-au calculat indicii de saturație ( $\log Q/K$ ), ai căror valori sunt redată în tabelul 6.5. Dependența indicelui de saturație de temperatură pentru diferite minerale este redată în figura 6.5.

În 1995 multe minerale prezintă un echilibru la temperatura calcedoniei,  $108^{\circ}\text{C}$ . Crisotilul, wolastonitul, fluoritul, silicea amorfă și albitul sunt nesaturate. Adularia intersectează linia de echilibru la  $75^{\circ}\text{C}$ , iar analcime la aproape  $90^{\circ}\text{C}$ . Apare o ușoară suprasaturare cu calcit. Curba pentru calcedonie intersectează linia de echilibru la temperatura măsurată. Anhidritul și albitul intersectează linia de echilibru aproape de temperatura măsurată. La această temperatură apare o suprasaturare cu magnetită, talc și laumontit. Atunci când temperatura apei geotermale scade, mineralele: albit, laumontit, microcline, adularia, analcime și cuarț devin suprasaturate.

În 1996 la temperatura măsurată indicele de saturație al magnetitei este foarte ridicat. Majoritatea mineralelor intersectează linia de echilibru în intervalul de temperatură  $75-95^{\circ}\text{C}$ . Odată cu scăderea temperaturii foarte multe minerale devin suprasaturate: wairakit, laumontit, microcline, prehnit, albit, analcime, zoisit și calcit.

În anul 1997 temperatura de echilibru pentru calcedonie corespunde temperaturii măsurate. Crisotilul prezintă o suprasaturare la temperatura măsurată, dar la scăderea temperaturii devine nesaturat. Calcitul prezintă un indice de saturație de  $\sim 0,5$  la temperatura de ieșire a apei din sondă, iar la temperaturi mai mici indicele de saturație este în jur de 0,3, ceea ce nu mai prezintă pericol de depunere. Magnetita este suprasaturată la orice temperatură. Majoritatea mineralelor prezintă tendință de depunere la temperaturi scăzute, ce pot fi atinse la utilizarea apelor geotermale.

În 1998 curbele se intersectează în intervalul de temperatură  $75-108^{\circ}\text{C}$ . Aceasta se poate interpreta prin existența unei ape provenite de la un acvifer cu temperatură de circa  $75-80^{\circ}\text{C}$ . La temperatura măsurată mineralele sunt nesaturate, saturate sau foarte apropiate de linia de saturație. Nu sunt probleme de depuneri, doar talcul e suprasaturat, dar acesta nu creează probleme. Magnetita este de asemenea suprasaturată, ceea ce se datorează probabil coroziunii conductei. La fel ca și în anii anteriori suprasaturarea mineralelor crește mult cu scăderea temperaturii.

Tabelul 6.5. Indicii de saturație ( $\log Q/K$ ) ai mineralelor posibil a se separa prin răcirea apei geotermale provenită de la sonda SN - 4 din Seltjarnarnes la diferite temperaturi și pentru anumiți ani

## Anul 1995

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Crisotil	Albit	Calcit	Fluorit	Microcline	Wollast.	Sil amorf	Analcime	Calcedonie	Magnetită	Cuarț	Talc
40	1.982	-0.465	4.992	-2.203	2.947	0.458	-0.663	3.858	-1.876	-0.204	1.777	0.609	0.882	0.954	1.654
60	0.783	-0.291	3.4	-1.721	1.852	0.446	-0.829	2.475	-1.631	-0.344	0.942	0.398	1.356	0.72	1.576
80	-0.241	-0.105	2.169	-1.189	0.916	0.471	-0.947	1.285	-1.368	-0.468	0.232	0.211	1.835	0.502	1.646
100	-1.108	0.09	1.091	-0.607	0.123	0.525	-1.029	0.268	-1.088	-0.579	-0.365	0.044	2.314	0.304	1.839
108	-1.411	0.168	0.718	-0.362	-0.154	0.554	-1.053	-0.09	-0.973	-0.62	-0.573	-0.018	2.494	0.231	1.946

## Anul 1996

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Wairakit	Crisotil	Albit	Calcit	Microcline	Analcime	Calcedonie	Magnetită	Prehnit	Zoisit	Talc
40	1.941	-0.496	4.685	4.685	-2.031	2.859	0.353	3.817	1.649	0.649	0.862	3.007	0.636	1.906
60	0.742	-0.321	3.156	3.156	-1.491	1.764	0.351	2.434	0.814	0.438	1.411	2.091	-0.33	1.887
80	-0.283	-0.134	1.86	-1.061	-0.889	0.827	0.388	1.243	0.103	0.25	1.98	1.396	-1.055	2.025
96.8	-1.658	0.198	0.163	-2.028	0.246	-0.429	-0.429	-0.373	-0.84	-0.02	2.932	0.71	-1.749	2.539

## Anul 1997

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Crisotil	Albit	Calcit	Fluorit	Microcline	Sil amorfă	Analcime	Calcedone	Magnetită	Cuarț	Talc
40	1.775	-0.625	4.413	-1.914	2.716	0.344	-0.775	3.651	-0.189	1.532	0.624	0.94	0.969	1.972
60	0.575	-0.449	2.883	-1.296	1.62	0.35	-0.94	2.267	-0.33	0.696	0.412	1.55	0.734	2.029
80	-0.451	-0.262	1.587	-0.615	0.682	0.397	-1.058	1.075	-0.455	-0.016	0.224	2.182	0.515	2.247
96.7	-1.69	0.03	0.054	0.492	-0.451	0.52	-1.168	-0.381	-0.617	-0.868	-0.019	3.116	0.227	2.794

Tabelul 6.5. Continuare  
Anul 1998

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Crisotil	Albit	Calcit	Fluorit	Microcline	Sil amorfă	Analcime	Calcedone	Magnetită	Cuarț	Talc
40	1.945	-0.493	4.584	-2.204	2.821	0.12	-0.73	3.821	-0.146	1.593	0.667	0.755	1.012	1.768
60	0.747	-0.317	3.056	-1.7	1.726	0.111	-0.895	2.439	-0.286	0.758	0.456	1.277	0.778	1.713
80	-0.278	-0.13	1.762	-1.131	0.79	0.143	-1.013	1.248	-0.41	0.048	0.269	1.83	0.56	1.82
98.4	-1.746	0.23	-0.047	0.053	-0.551	0.273	-1.139	-0.479	-0.603	-0.958	-0.021	2.853	0.215	2.339

Anul 1999

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Crisotil	Albit	Calcit	Fluorit	Microcline	Sil amorfă	Analcime	Calcedonie	Magnetită	Cuarț	Talc
40	1.669	-0.346	4.269	-1.981	2.638	-0.006	-0.783	3.545	-0.224	1.487	0.589	0.702	0.934	1.836
60	0.469	-0.176	2.739	-1.424	1.541	-0.015	-0.95	2.161	-0.364	0.651	0.378	1.281	0.7	1.834
80	-0.558	0.006	1.442	-0.809	0.603	0.013	-1.07	0.968	-0.488	-0.061	0.191	1.887	0.482	1.986
84.3	-1.624	0.245	0.118	0.034	-0.372	0.086	-1.171	-0.283	-0.626	-0.796	-0.017	2.667	0.236	2.348

Anul 2000

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Crisotil	Albit	Calcit	Fluorit	Microcline	Sil amorfă	Analcime	Calcedonie	Magnetită	Cuarț	Talc
40	1.999	-0.437	4.899	-1.631	2.951	0.163	-0.76	3.875	-0.19	1.768	0.623	0.893	0.968	2.252
60	0.8	-0.264	3.371	-1.139	1.856	0.149	-0.926	2.492	-0.331	0.933	0.411	1.396	0.733	2.186
80	-0.224	-0.079	2.076	-0.59	0.92	0.174	-1.045	1.302	-0.455	0.222	0.224	1.922	0.515	2.273
87	-0.544	-0.012	1.675	-0.384	0.626	0.19	-1.078	0.927	-0.495	0	0.163	2.111	0.444	2.334

Anul 2001

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Crisotil	Albit	Calcit	Fluorit	Microcline	Sil amorfă	Analcime	Calcedonie	Magnetită	Cuarț	Talc
40	1.796	-0.468	4.422	-1.649	2.733	0.124	-0.803	3.672	-0.183	1.542	0.63	1.447	0.975	2.249
60	0.597	-0.294	2.894	-1.159	1.638	0.112	-0.968	2.289	-0.323	0.708	0.419	1.952	0.741	2.18
80	-0.428	-0.107	1.599	-0.611	0.702	0.139	-1.087	1.098	-0.448	-0.003	0.231	2.479	0.522	2.266
87	-1.707	0.197	0.017	0.346	-0.467	0.238	-1.201	-0.405	-0.614	-0.882	-0.019	3.312	0.225	2.645

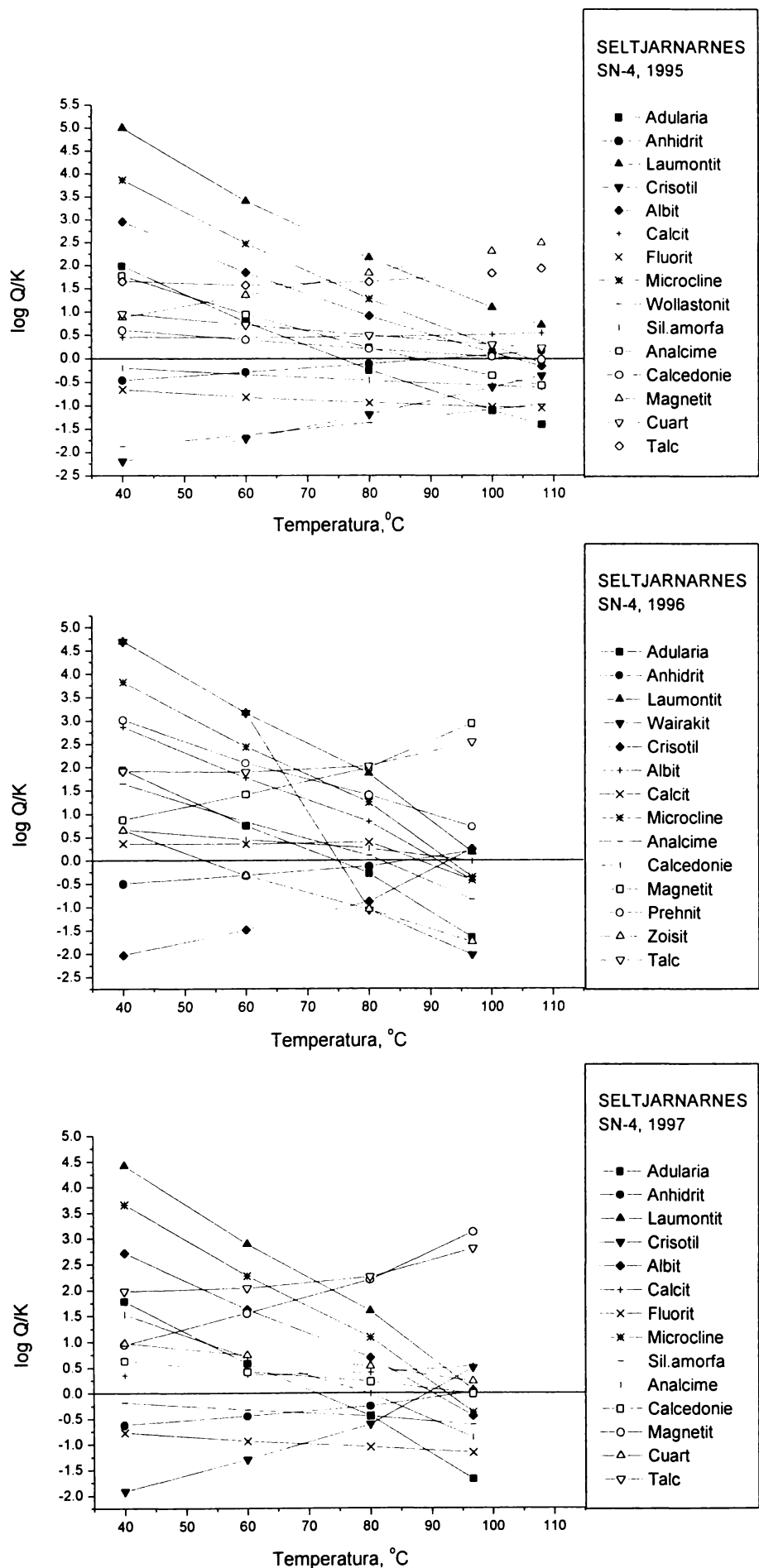
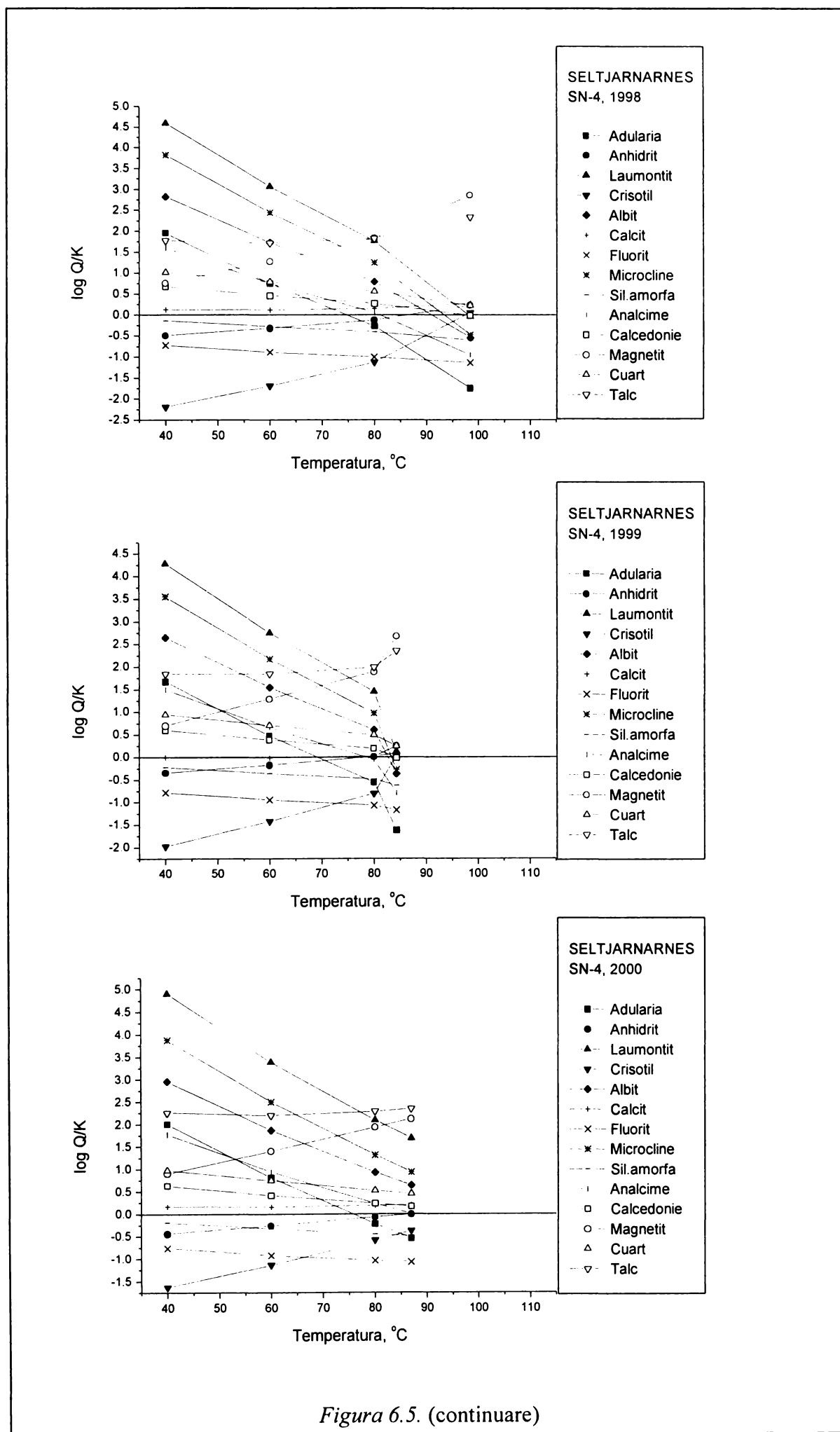
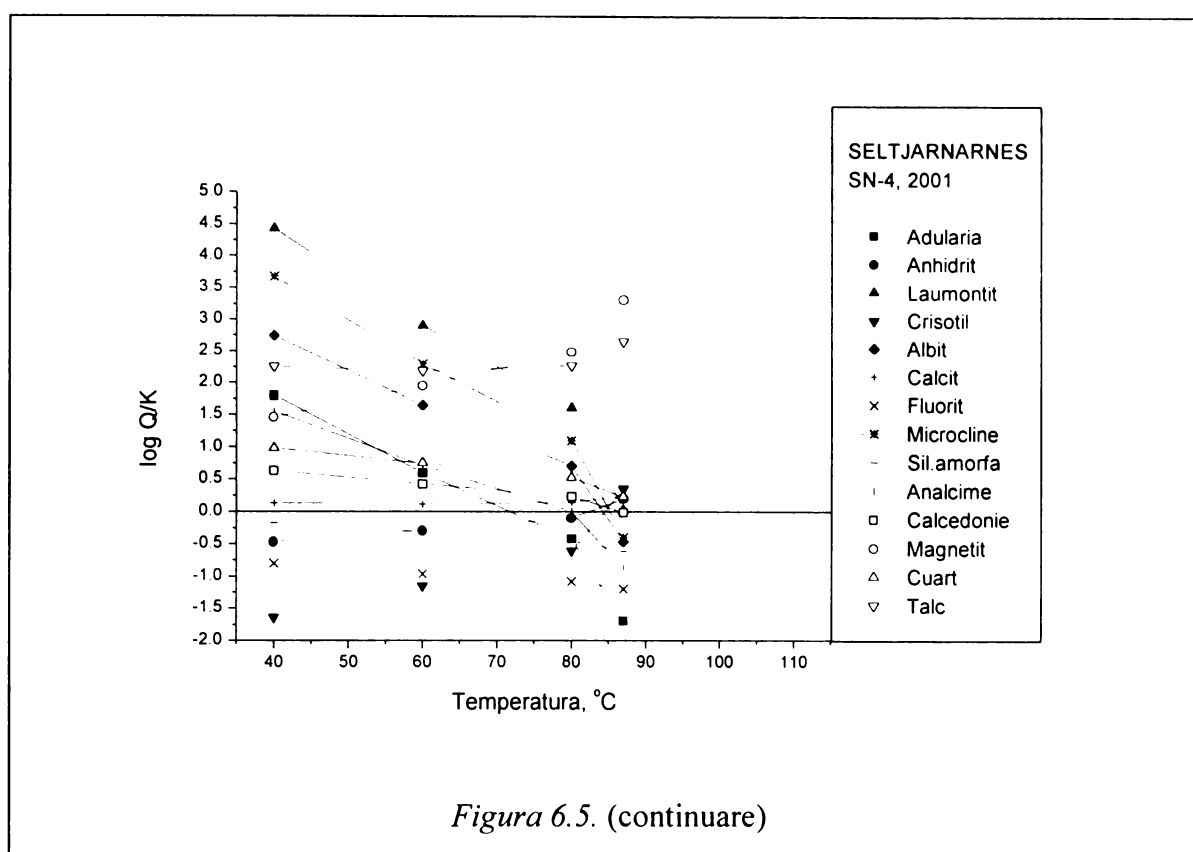


Figura 6.5. Dependența de temperatură a indicelui de saturație.





În anul 1999 se observă un echilibru al mineralelor la temperatura măsurată. Persistă suprasaturarea cu talc și magnetită. În anul 2000 crisotilul, adularia, anhidritul, silicea amorfă și fluoritul sunt nesaturate la temperatura măsurată. Calcitul prezintă un indice de saturație pozitiv, dar foarte mic. Din experiența practică rezultă că nu apar probleme de depuneri de calcit. Suprasaturarea cu calcedonie se accentuează cu scăderea temperaturii. La temperatura măsurată apare o suprasaturare cu cuarț, albit, microcline, laumontit, talc și magnetită. Cel din urmă mineral prezintă un indice de saturație foarte mare la temperatura măsurată, la restul de minerale se constată o creștere a indicelui de saturație la scăderea temperaturii.

Diagrama din anul 2001 e asemănătoare cu cea din 1999. Se observă o suprasaturare cu magnetită la temperatura măsurată, 87°C. Mineralele sunt în echilibru cu calcedonia la 87°C. Silicea amorfă, fluoritul sunt nesaturate. Magnetita prezintă o suprasaturare la orice temperatură.

Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între -3,61...+3,82 pentru apele geotermale ale sondei Seltjarnarnes SN-4 în perioada 1995-2001. Se remarcă o scădere a temperaturii apei geotermale în această perioadă. Atât la temperatura de ieșire a apei geotermale din sondă, cât și la temperaturi mai scăzute apare o suprasaturare cu magnetită. Sistemul cu excepția anului 2000 este în echilibru cu calcedonia.



### 6.2.2. Sonda SN - 12 din Seltjarnarnes

Pe baza datelor obținute privind produsele de solubilitate teoretice (K) și calculate (Q) a mineralelor posibil de a se separa prin răcirea apelor geotermale de la sonda SN - 12 din Seltjarnarnes la diferite temperaturi și ani s-au calculat indicii de saturație ( $\log Q/K$ ), ai căror valori sunt redată în tabelul 6.6. Dependența indicelui de saturație de temperatură pentru diferite minerale este redată în figura 6.6.

În anul 1995 există un echilibru cu calcedonia. Laumontitul, cuațul, calcitul și anhidritul sunt foarte aproape de linia de echilibru. Talcul și magnetita sunt suprasaturate la orice temperatură. Albitul, analcime și adularia sunt nesaturate la temperatura măsurată,  $107,8^{\circ}\text{C}$ , dar la scăderea temperaturii devin suprasaturate. Crisotilul, fluoritul și silicea amorfă sunt nesaturate. Curbele intersectează linia de echilibru într-un interval larg de temperatură. Ca urmare echilibrul e perturbat datorită amestecării cu apă mai rece provenită de la un alt acvifer [110].

În 1996 apare o suprasaturare cu talc și s-ar putea să se formeze depuneri de calcit. Anhidritul și albitul sunt în echilibru cu calcedonia. Crisotilul și silicea amorfă sunt nesaturate. Adularia e nesaturată la temperatura măsurată.

În 1997 echilibrul e perturbat ca urmare a amestecării cu ape cu temperaturi diferite. Curbele intersectează linia de echilibru începând cu temperatura  $60^{\circ}\text{C}$ . Datorită dispersiei curbilor s-a făcut calculul indicelui de saturație și la o temperatură mai ridicată decât cea a apei la ieșire pentru a observa dacă se reechilibrează sistemul la temperaturi mai mari, care ar putea fi în rezervorul geotermal.

În anii următori este evidentă amestecarea apei geotermale cu apă mai rece, ceea ce duce la modificarea echilibrului chimic [109]. O parte din minerale sunt în echilibru la temperatura măsurată, iar altele la temperaturi de  $60-80^{\circ}\text{C}$ . Apare o suprasaturare cu prehnit, talc, anhidrit, laumontit, calcit la temperatura de ieșire a apei din sondă. Indicele de saturație pentru ultimele 3 minerale este apropiat de zero, încât probabil aceste minerale nu pun probleme de depuneri.

Diferența ionică calculată cu ajutorul programului Watch variază între  $-3,02 \dots +1,66$  pentru apele geotermale ale sondei din Seltjarnarnes SN-12, în perioada 1995-2001.

Sistemul este în echilibru cu calcedonia. Diagramele indică o amestecare a apelor geotermale provenind de la acvifere de temperaturi diferite. Se observă o suprasaturare accentuată cu magnetită în 1995 și începând din 1997 un indice de saturație pozitiv pentru prehnit, laumontit, calcit la temperatura măsurată, însă la scăderea temperaturii suprasaturarea calcitului scade, nepunându-se probleme de depuneri. Pentru cea mai mare parte din minerale tendința de suprasaturare crește cu scăderea temperaturii.

Tabelul 6.6. Indicii de saturație (logQ/K) ai mineralelor posibil a se separa prin răcirea apei geotermale provenită de la sonda SN-12 din Seltjarnarnes, la diferite temperaturi și pentru anumiți ani

## Anul 1995

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Crisotil	Albit	Calcit	Fluorit	Sil. amorfă	Analcime	Calcedonie	Magnetită	Cuarț	Talc
40	1.654	-0.434	4.197	-2.499	2.581	0.212	-0.773	-0.206	1.413	0.607	3.042	0.952	1.353
60	0.455	-0.262	2.669	-2.012	1.486	0.196	-0.939	-0.346	0.578	0.396	3.533	0.718	1.282
80	-0.57	-0.078	1.374	-1.471	0.549	0.217	-1.058	-0.47	-0.134	0.209	4.04	0.5	1.361
100	-1.438	0.115	0.294	-0.878	-0.245	0.267	-1.141	-0.581	-0.732	0.042	4.559	0.302	1.564
109	-1.734	0.19	-0.067	-0.637	-0.514	0.293	-1.164	-0.621	-0.934	-0.018	4.753	0.231	1.671

## Anul 1996

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Crisotil	Albit	Calcit	Microcline	Sil. amorfă	Calcedonie	Talc
40	1.883	-0.454	-2.678	2.832	0.427	3.759	-0.224	0.589	1.138
60	0.684	-0.28	-2.201	1.737	0.413	2.376	-0.364	0.378	1.056
80	-0.34	-0.094	-1.677	0.802	0.437	1.186	-0.488	0.191	1.118
100	-1.209	0.1	-1.105	0.009	0.489	0.169	-0.599	0.024	1.301
108.8	-1.407	0.151	-0.949	-0.174	0.507	-0.067	-0.626	-0.017	1.366

## Anul 1997

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Wairakit	Crisotil	Albit	Calcit	Microcline	Analcime	Calcedonie	Prehnit	Zoisit	Talc
40	2.158	-0.572	5.25	1.293	-3.165	3.091	0.429	4.034	1.896	0.6286	3.651	1.562	0.74
60	0.958	-0.397	3.721	0.307	-2.612	1.995	0.426	2.65	1.061	0.422	2.736	0.597	0.734
80	-0.067	-0.211	2.426	-0.495	-1.998	1.058	0.463	1.459	0.349	0.235	2.042	-0.127	0.886
100	-0.935	-0.015	1.346	-1.126	-1.325	0.263	0.531	0.441	-0.249	0.067	1.563	-0.616	1.168
107.8	-1.361	0.097	0.827	-1.409	-0.925	-0.126	0.579	-0.062	-0.539	-0.02	1.385	-0.792	1.373
120	-1.665	0.186	0.462	-1.597	-0.604	-0.402	0.621	-0.423	-0.744	-0.084	1.288	-0.883	1.555
140	-2.268	0.392	-0.242	-1.922	0.156	-0.951	0.726	-1.146	-1.145	-0.218	1.2	-0.942	2.025

Tabelul 6.6. Continuare

Anul 1998

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Wairakit	Crisotil	Albit	Calcit	Microcline	Analcime	Calcedonie	Prehnit	Zoisit	Talc
40	1.952	-0.437	4.855	0.898	-2.628	2.869	0.267	3.828	1.695	0.613	3.471	1.128	1.237
60	0.754	-0.263	3.328	-0.086	-2.181	1.775	0.249	2.446	0.861	0.402	2.526	0.148	1.126
80	-0.269	-0.078	2.035	-0.886	-1.682	0.84	0.269	1.257	0.15	0.216	1.799	-0.593	1.163
100	-1.136	0.117	0.957	-1.515	-1.131	0.048	0.318	0.24	-0.446	0.049	1.285	-1.099	1.325
107.2	-1.467	0.203	0.553	-1.737	-0.876	-0.255	0.346	-0.151	-0.672	-0.018	1.126	-1.247	1.43
120	-1.863	0.318	0.075	-1.984	-0.528	-0.616	0.389	-0.621	-0.94	-0.101	0.975	-1.382	1.595
140	-2.464	0.522	-0.627	-2.307	0.12	-1.162	0.474	-1.342	-1.339	-0.235	0.854	-1.457	1.956

Anul 1999

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Wairakit	Crisotil	Albit	Calcit	Microcline	Analcime	Calcedonie	Prehnit	Zoisit	Talc
40	2.427	-0.459	5.771	1.814	-2.59	3.348	0.105	4.303	2.159	0.628	4.386	2.464	1.304
60	1.23	-0.284	4.244	0.83	-2.168	2.254	0.084	2.922	1.325	0.417	3.433	1.481	1.169
80	0.207	-0.098	2.952	0.031	-1.697	1.32	0.101	1.733	0.615	0.231	2.697	0.737	1.178
100	-0.659	0.098	1.875	-0.597	-1.177	0.528	0.146	0.717	0.019	0.064	2.174	0.226	1.31
108.4	-1.069	0.206	1.375	-0.869	-0.873	0.154	0.179	0.233	-0.261	-0.019	1.976	0.044	1.426
120	-1.385	0.299	0.994	-1.065	-0.606	-0.135	0.212	-0.143	-0.474	-0.086	1.855	-0.061	1.548
140	-1.986	0.504	0.293	-1.387	0.01	-0.681	0.293	-0.864	-0.873	-0.22	1.723	-0.141	1.877

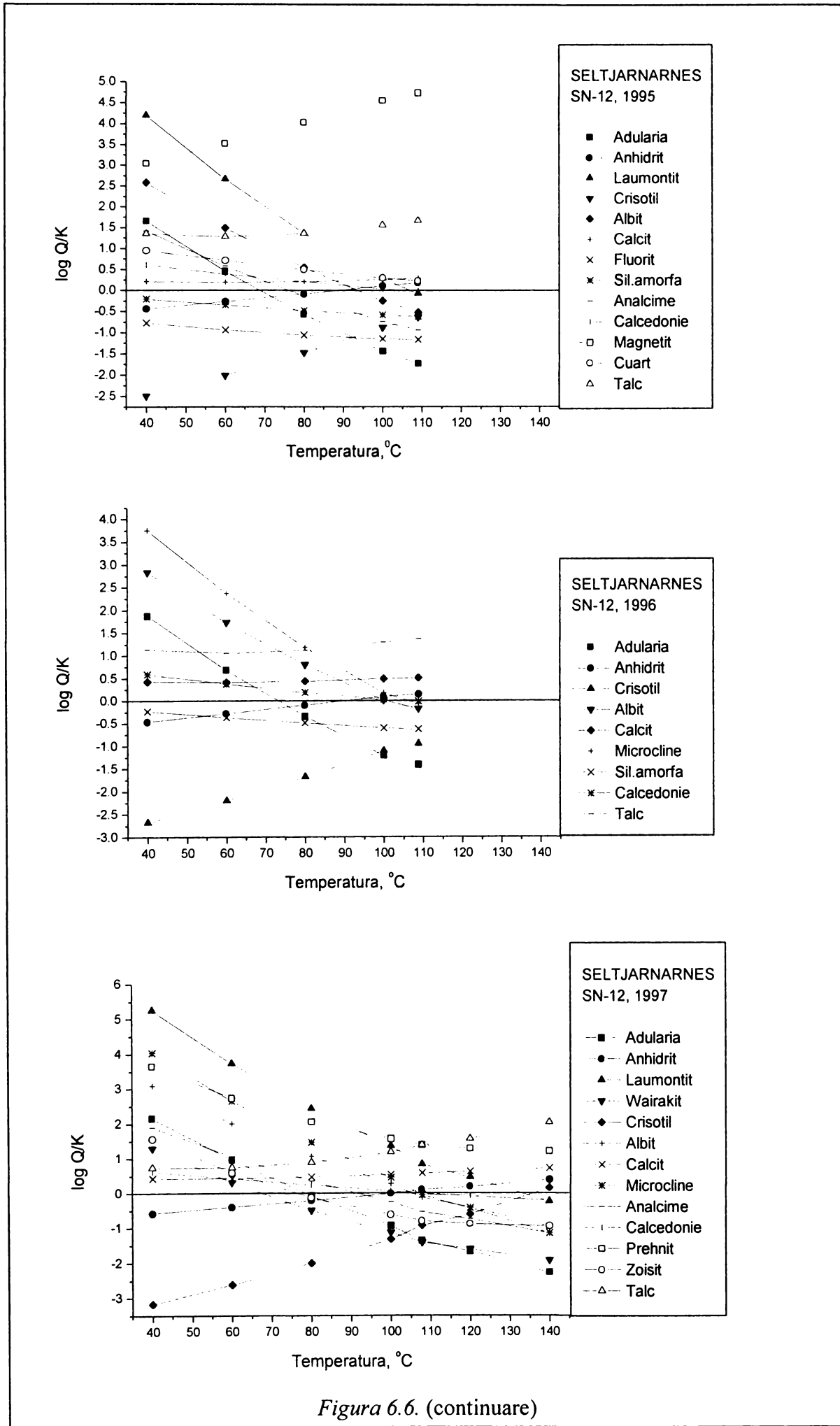
Tabelul 6.6. Continuare

Anul 2000

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Wairakit	Crisotil	Albit	Calcit	Microcline	Analcime	Calcedonie	Prehnit	Zoisit	Talc
40	2.317	-0.386	5.669	1.712	-2.264	3.278	0.279	4.193	2.128	0.589	4.328	2.43	1.552
60	1.119	-0.213	4.141	0.727	-1.809	2.183	0.259	2.811	1.293	0.378	3.384	1.451	1.449
80	0.095	-0.03	2.847	-0.074	-1.306	1.248	0.276	1.621	0.583	0.191	2.655	0.709	1.49
100	-0.773	0.163	1.768	-0.704	-0.755	0.455	0.32	0.603	-0.015	0.025	2.139	0.201	1.652
107.5	-0.977	0.213	1.519	-0.841	-0.602	0.269	0.335	0.363	-0.154	-0.016	2.039	0.105	1.713
120	-1.5	0.36	0.885	-1.174	-0.157	-0.21	0.386	-0.258	-0.509	-0.126	1.826	-0.086	1.918
140	-2.102	0.562	0.182	-1.498	0.484	-0.757	0.466	-0.98	-0.909	-0.259	1.7	-0.165	2.272

Anul 2001

Temp. °C	Adularia	Anhidrit	Laumontit	Wairakit	Crisotil	Albit	Calcit	Microcline	Analcime	Calcedonie	Prehnit	Zoisit	Talc
40	1.892	-0.398	4.786	0.829	-2.31	2.849	0.26	3.768	1.691	0.597	3.411	1.07	1.522
60	0.694	-0.225	3.258	-0.156	-1.854	1.755	0.241	2.386	0.857	0.386	2.468	0.09	1.42
80	-0.33	-0.041	1.964	-0.957	-1.35	0.819	0.26	1.196	0.146	0.199	1.741	-0.651	1.462
100	-1.198	0.152	0.885	-1.587	-0.797	0.026	0.306	0.178	-0.451	0.032	1.226	-1.159	1.626
107.5	-1.451	0.214	0.585	-1.753	-0.612	-0.198	0.326	-0.119	-0.619	-0.017	1.106	-1.273	1.701
120	-1.926	0.351	1.00E-03	-2.058	-0.179	-0.639	0.377	-0.684	-0.946	-0.118	0.919	-1.442	1.911
140	-2.528	0.554	-0.702	-2.382	0.464	-1.186	0.458	-1.406	-1.346	-0.252	0.794	-1.52	2.266



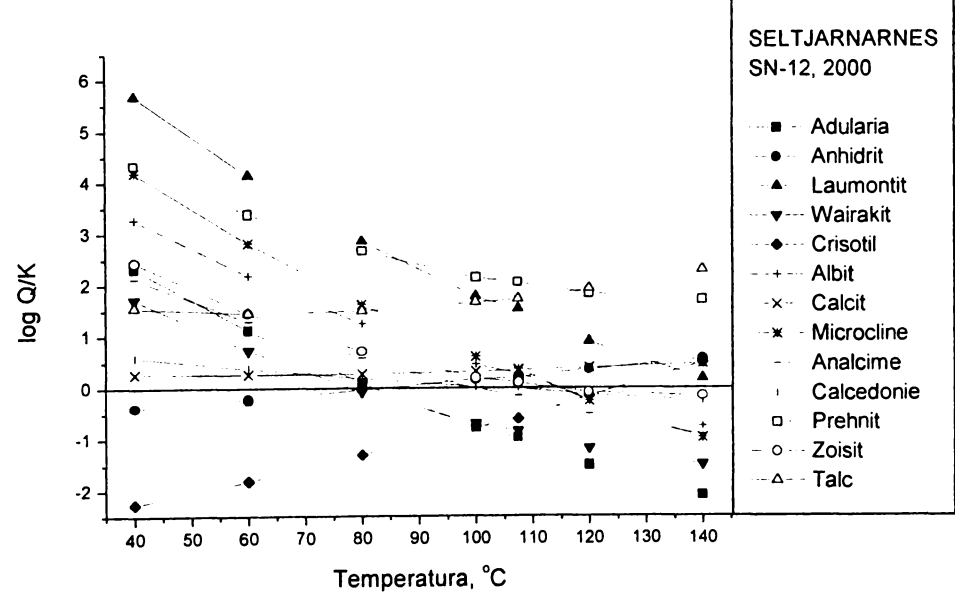
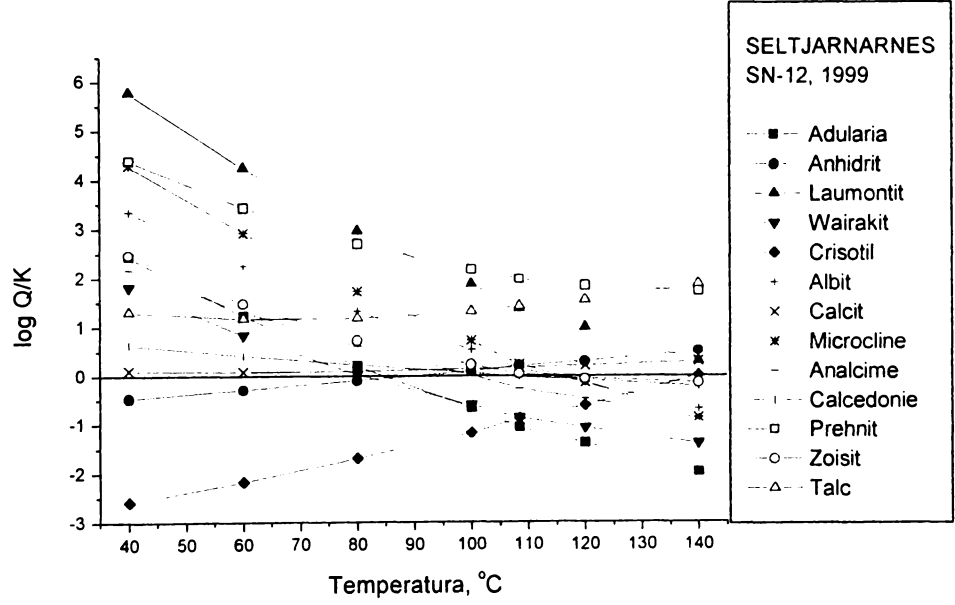
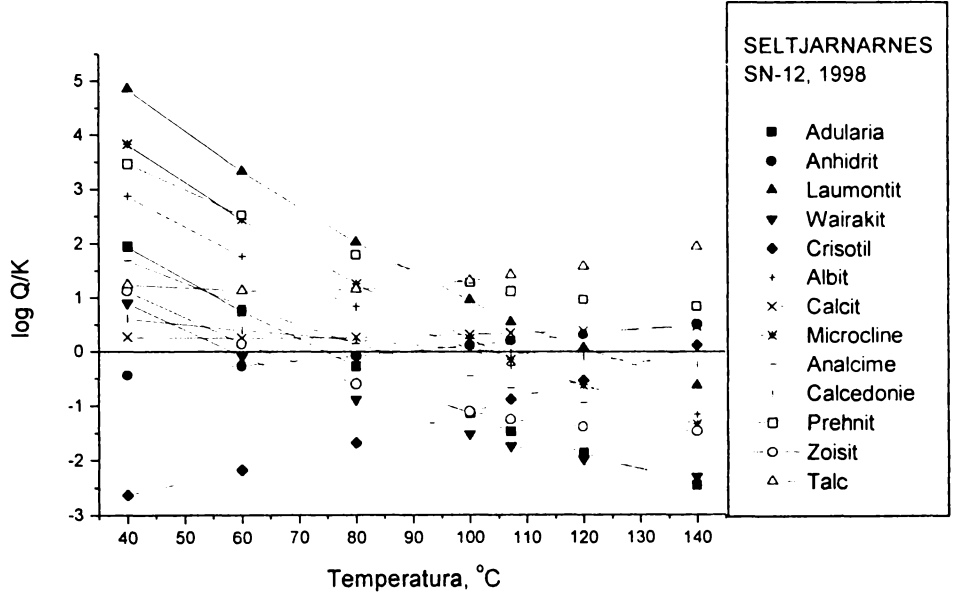
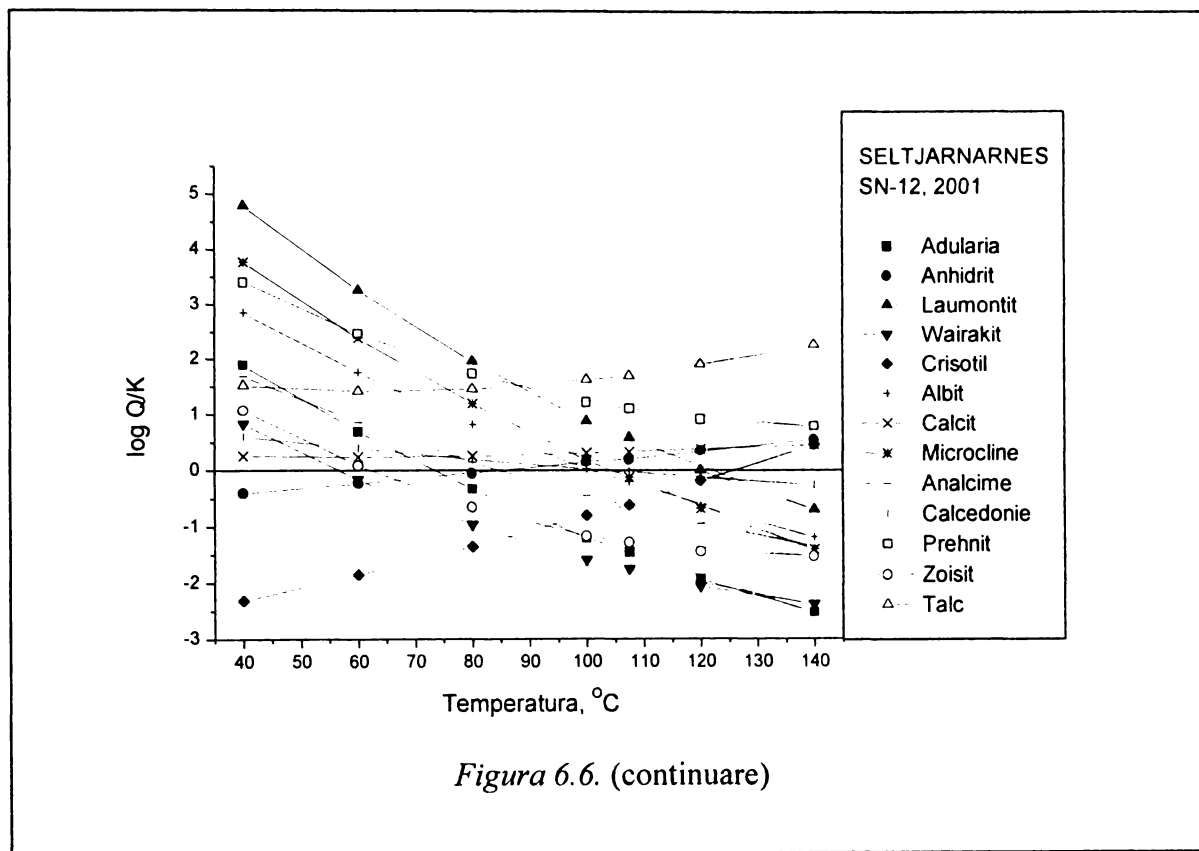


Figura 6.6. (continuare)





### ESTIMAREA TEMPERATURII REZERVORULUI

#### 7.1. Utilizarea 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 [51]. 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 [111]. 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 [112]. Geotermometrele de silice [113] ( 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.

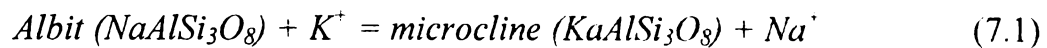
Solubilitatea cuarțului în apă în domeniul temperaturilor înalte crește treptat, urmând apoi o descreștere rapidă ca urmare a scăderii densității soluției cu creșterea temperaturii. Concentrația maximă de silice dizolvată posibil de a fi găsită într-o apă de adâncime în care

cuarțul controlează echilibrul este de 725 mgSiO<sub>2</sub>/l la 330<sup>0</sup>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 SiO<sub>2</sub> corespunzător echilibrului în interiorul rezervorului [114], dacă iese la suprafață lent, prin răcirea ei pot avea loc depuneri de silice datorită modificării condițiilor de echilibru, iar dacă mișcarea spre suprafață e rapidă atunci în apă se va regăsi întreaga cantitate de silice din profunzime, nemodificată.

Geotermometrul Na/K [115], [116] 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 [30] pentru calculul temperaturilor în profunzimea rezervorului geotermal. Programul are la baza acestor calcule funcțiile pentru geotermometrul de cuarț [113], pentru geotermometrul calcedonie [117] și geotermometrul Na/K [50]. Rezultatele sunt redate în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1. Temperaturile calculate cu geotermometre pentru zăcămintele din România și Islanda, în <sup>0</sup>C

Sonda	T (cuarț)	T (calcedonie)	T (Na/K)
Borș 529	154,7	129,8	166,7
Borș 4155	142,2	125,9	117,9
Ciumeghiu 4668	145,6	119,7	64,8
Săcuieni 4058	111,9	82,5	52,9
SN-4	135	107,9	68,5
SN-12	134,8	107,7	73

Dată fiind temperatura calculată prin geotermometrul de calcedonie foarte apropiată de temperatura măsurată la ieșirea din sondă a apelor geotermale rezultă că acest tip de geotermometru poate fi folosit pentru estimarea temperaturii în profunzime a ariilor geotermale studiate [118].

În cazul apelor provenite de la cele 2 sonde din Islanda temperaturile [119] calculate prin geotermometrul calcedonie sunt în fiecare an practic egale cu cele de la suprafață. Rezultă că aceasta e temperatura rezervorului. Pentru ape de temperaturi medii este indicată folosirea geotermometrului calcedonie.

Temperatura de zăcământ de la Săcuieni calculată cu ajutorul geotermometrului calcedonie este la fel cu temperatura la suprafață. Pentru celelalte sonde din România se estimează o temperatură de zăcământ mai mare față de temperatura apei la ieșirea din sondă.

## 7.2. Estimarea temperaturii rezervorului bazat pe modelul silice-entalpie

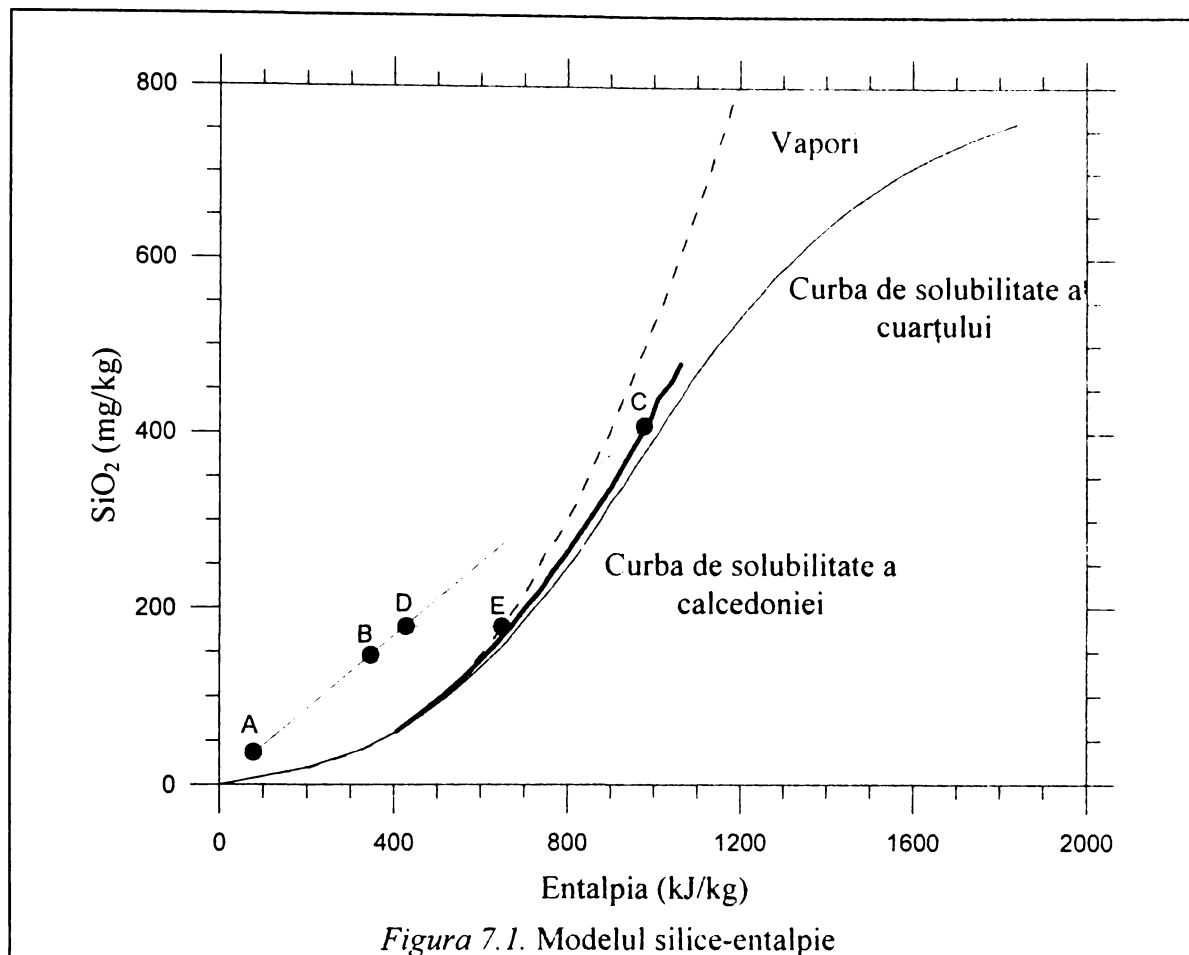
La temperaturi sub  $300^{\circ}\text{C}$  presiunea și sărurile minerale au un efect neglijabil asupra solubilității cuarțului și a silicei amorfe. Doar la temperaturi mai ridicate efectul acestor factori influențează mult solubilitatea. Singurul factor care controlează permanent concentrația silicei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

Modelul silice-entalpie este utilizat pentru a determina temperatura apei fierbinți din rezervor [120]. 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 [121] 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.

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.

Se presupune o sursă de apă rece având o concentrație redusă de silice, 20 ppm [122]. Linia ce unește punctul (A) ce reprezintă componenta netermală (apa rece) și punctul corespunzător apei geotermale studiate (B) va intersecta curba solubilității calcedoniei (C). Acest punct ne permite să determinăm concentrația inițială a silicei și entalpia apei în rezervor. Procedul 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. (figura 7.1).



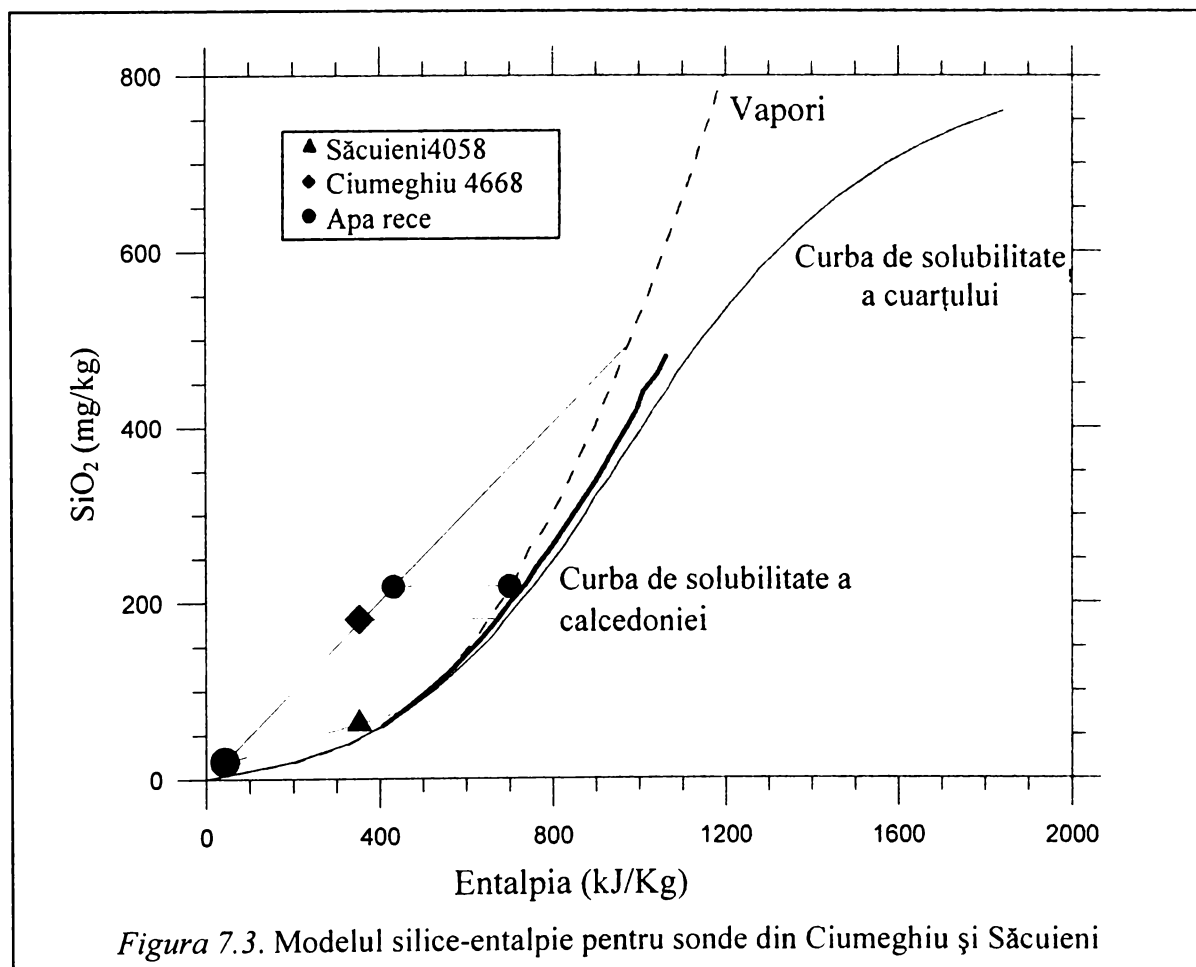
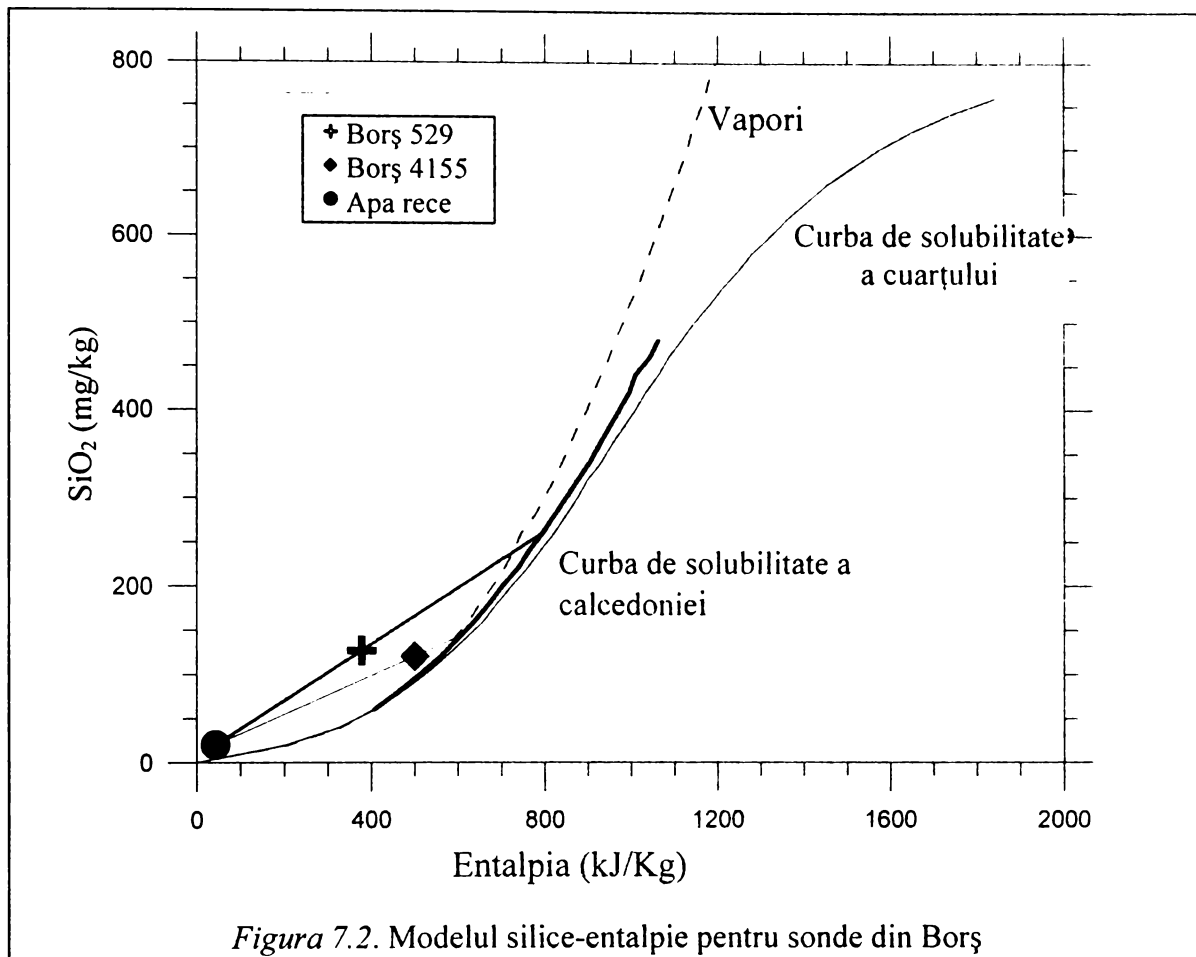
Cercetătorii Truesdall și Fournier [123] au stabilit și procedeul de determinare a entalpiei și temperaturii componente fierbinți atunci când vaporii se pierd la presiune atmosferică înainte ca amestecarea cu apa rece să aibă loc. Acest punct (D) corespunde entalpiei 419 kJ/kg/. Linia orizontală de la acest punct până la curba corespunzătoare vaporilor ne va conduce la determinarea entalpiei componente fierbinți (E).

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 [124].

În cazul sondei Borș 529 temperatura apei calde, bazat pe acest model (figura 7.2), este de circa 180°C, ceea ce înseamnă că în rezervor temperatura este mai mare decât cea estimată cu ajutorul geotermometrului calcedonie. 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.

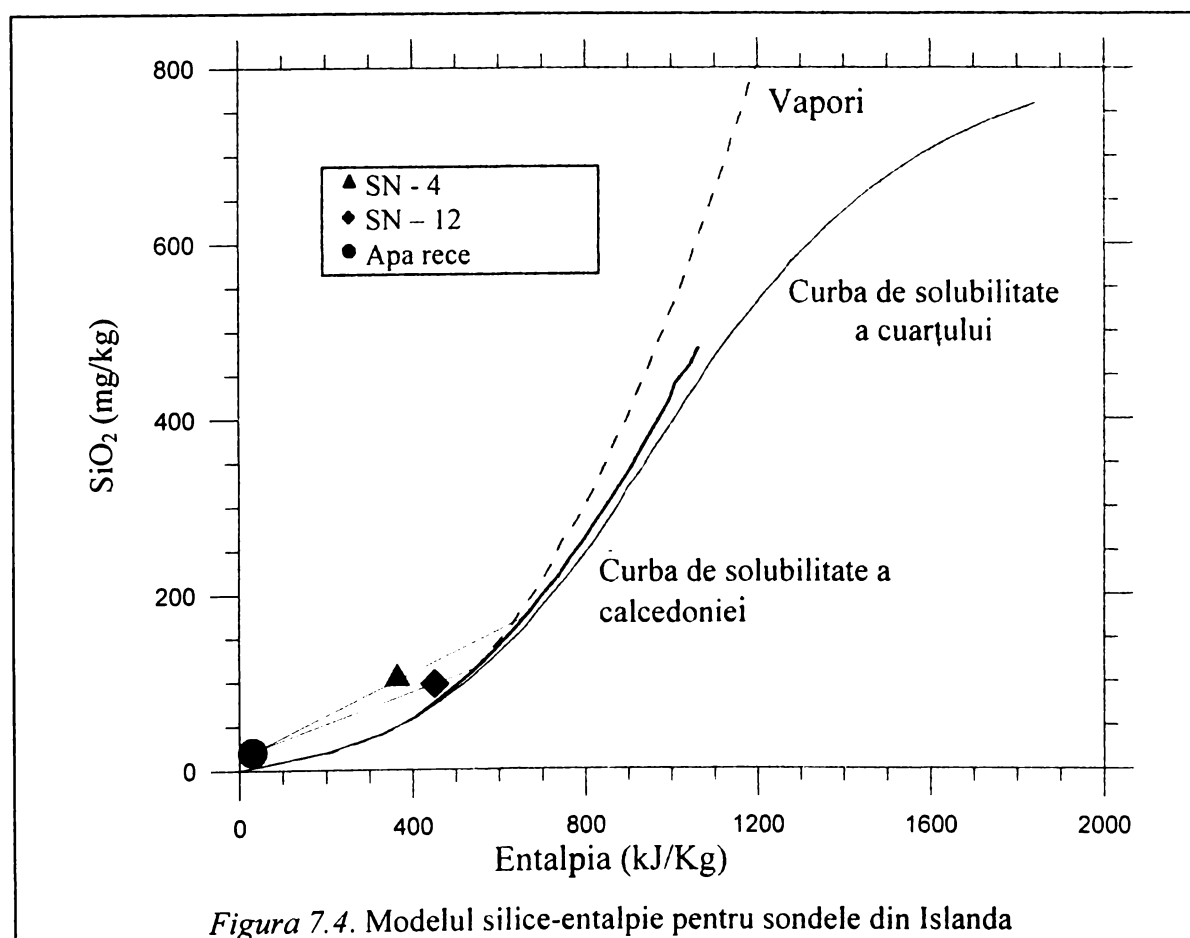
Pentru sonda Borș 4155, cu ajutorul modelului silice entalpie s-a găsit o temperatură de 145 °C, fapt ce ne-ar putea duce la concluzia că apa geotermală de temperatură mai ridicată se amestecă cu apă rece. Temperatura apei la suprafață variază foarte puțin de-a lungul perioadei studiate, așa încât raportul apă rece/apă caldă, care se amestecă, este foarte scăzut. Cele două sonde din Borș fiind foarte apropiate este posibil ca apa de adâncime să se amestece într-o anumită proporție.



La sonda 4668 din Ciumeghiu, temperatura rezervorului, calculată cu ajutorul geotermometrului calcedonie, este  $138,5^{\circ}\text{C}$  în 1998. 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 7.3) este de circa  $175^{\circ}\text{C}$ , presupunând o pierdere de vapori înainte de amestecare, respectiv  $160^{\circ}\text{C}$  dacă nu are loc pierderea de vapori.

La sonda 4058 de la Săcuieni, temperatura calculată cu geotermometrul calcedonie este egală cu cea măsurată la suprafață. În perioada studiată nu s-a constatat o răcire a apei la gura sondei. Temperatura rezultată în adâncime din modelul silice-entalpie este de aproximativ  $104^{\circ}\text{C}$ . 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. Punctul corespunzător acestei sonde în figura 7.3 este foarte aproape de curba solubilității calcedoniei.

La cele două sonde din Islanda SN-4 și SN-12 temperaturile calculate cu geotermometrul calcedonie corespund temperaturilor măsurate la ieșirea apei din sondă. Modelul silice-entalpie ne dă rezultate mai mari pentru temperatura apei de adâncime, ceea ce se datorează influenței apei reci din ocean ce se infiltrează în rezervor, răcindu-l [125]. În cazul sondei SN-4, care este mai apropiată de ocean, s-a observat o răcire cu circa  $20^{\circ}\text{C}$  în timp datorită amestecării cu apă rece, iar la sonda SN-12 temperatura măsurată la suprafață se



menține constantă în timp, în jur de 108°C. Temperaturile calculate cu ajutorul modelului (figura 7.4) sunt 150°C și respectiv 130°C.

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.

În situațiile în care temperatura calculată cu ajutorul geotermometrului calcedonie și cu modelul silice-entalpie este mai apropiată de temperatura la suprafață (cazul sondei din Săcuieni și a sondei SN-12) se observă o constanță a temperaturii măsurate pentru apa geotermală în perioada studiată.



## CAPITOLUL 8

### ANALIZA ȘI CARACTERIZAREA DEPUNERILOR REALE CE APAR LA UTILIZAREA APELOR GEOTERMALE

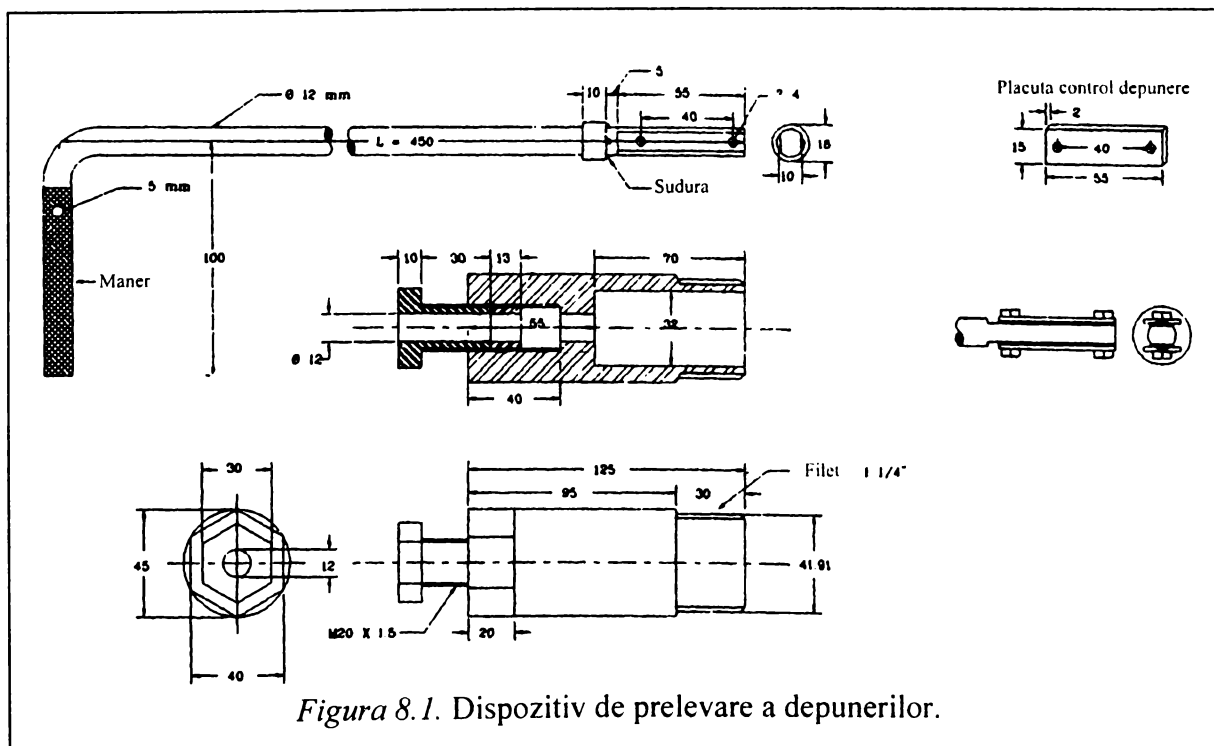
#### 8.1. Modul de lucru

##### 8.1.1. Prelevarea probelor de depuneri [87]

Depunerile se pot forma în gaura de sondă și în instalațiile de suprafață: degazoare, ventile, conducte, schimbătoare de căldură [126].

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.

În Islanda se folosește un dispozitiv de prelevare a depunerilor de tipul celui redat în figura 8.1. 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.



## **8.1.2. Metode de analiză folosite**

### **8.1.2.1 Analiza chimică a depunerilor**

#### *1. Determinarea oxidului de calciu (CaO) [127]*

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 s-a folosit metoda gravimetrică.

#### *2. Determinarea oxidului de magneziu (MgO) [128]*

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.

#### *3. Determinarea gravimetrică a bioxidului de siliciu (SiO<sub>2</sub>) [128]*

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.

#### *4. Determinarea oxidului de sodiu.*

Sodiul se determină gravimetric [128] în formă de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Metoda volumetrică [127] se bazează pe titrarea soluției, după separarea ionului sulfat (BaSO<sub>4</sub>), cu soluție de HCl 0,1N.

#### *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 [128].

#### *6. Determinarea oxidului de fier ( $Fe_2O_3$ ).*

Fierul adus în soluție s-a determinat prin titrare cu EDTA la pH=2-2,5 în prezență de acid sulfosalicilic ca indicator [129].

#### *7. Determinarea oxidului de aluminiu din depuneri [128]*

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

### **8.1.2.2. Analiza structurală a depunerilor**

Depunerile au fost supuse unui studiu structural complex: analiză termică și termodiferențială, analiză Roentgenografică și analiză IR.

Pentru analiza termică și termodiferențială s-a folosit un Derivatograf Q-1500D. (S-a folosit creuzet de ceramică. Regimul termic ales a fost de  $10^0$ / minut până la  $1000^0C$ . Sensibilitatea înregistratorului a fost: la TG -  $500\mu V$ , la DTA -  $500\mu V$ , iar la DTG -  $1000\mu V$ . Viteza de înaintare a hârtiei: 2 mm/minut).

Analiza prin difracția de raze X (XRD) se realizează folosind un anod de cupru. În prealabil proba se mărunțește folosind mojar de agat. Se pun câteva mg pe o lamelă de cuarț și se introduce în difractometru. Se pornește la  $2^0$ , se reglează pasul cu  $0,02^0$ , iar la fiecare  $0,02^0$  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  $60^0$ .

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  $5-45^0$ , iar elementele grele cu fluorură de litiu între  $25-110^0$ .

La analiza spectrofotometrică de absorbție în infraroșu prin metoda discurilor [130] probele solide fin mojarate se amestecă cu bromură de potasiu (80 - 90 %) fin mojarată, se usucă în etuvă la  $120^0C$ , iar prin presare se obține un disc transparent. Bromura de potasiu este transparentă într-un domeniu larg în IR. În aceleași condiții se prepară și se analizează și un disc de comparație de KBr.

## 8.2. Studii asupra compoziției chimice și structurale a depunerilor

### 8.2.1. Rezultatele analizelor de depuneri de la sondele din România

#### 8.2.1.1 Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 529 din Borș [131]

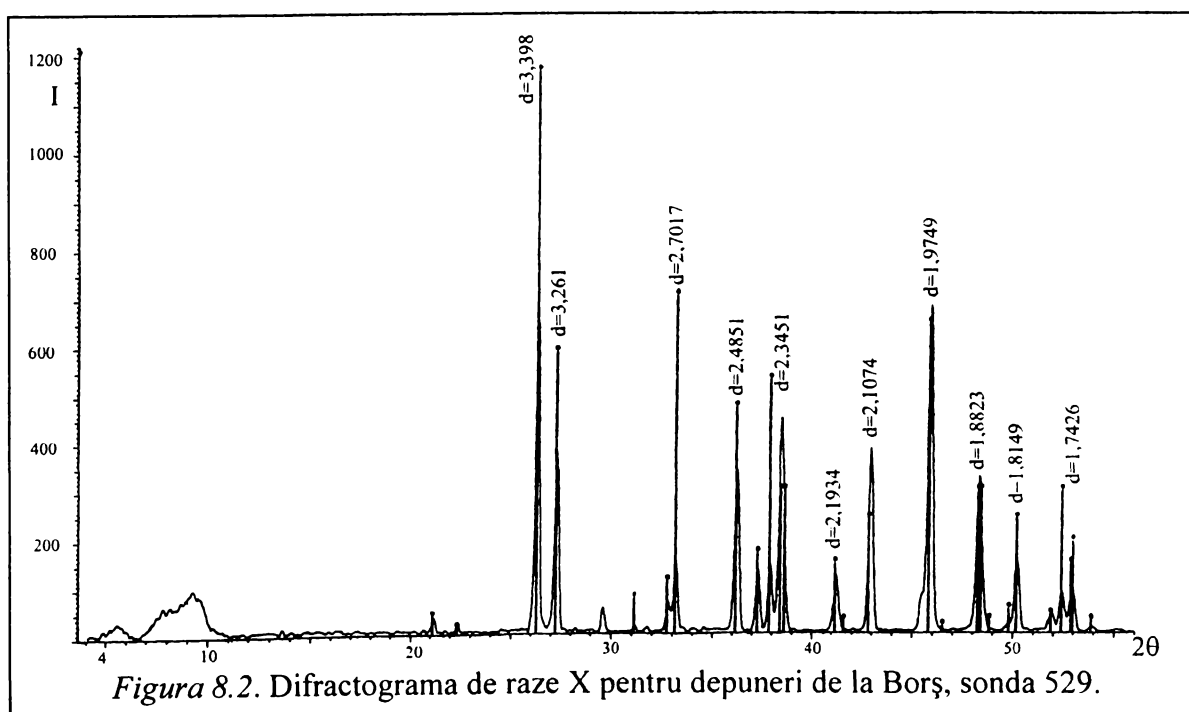
S-au înregistrat probleme majore de depuneri de crustă în interiorul conductei ce intră în rezervor până la circa 150 m adâncime și în sistemul de distribuție al apei geotermale spre sere. La înlocuirea țevii din interiorul sondei s-a luat o probă de depunere, care a fost riguros analizată atât prin metode analitice clasice, cât și prin difracție cu radiații X și prin analiză termo-diferențială și termogravimetrică.

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 8.1.

Tabelul 8.1. Compoziția chimică a depunerilor solide de la Borș, sonda 529, în %

CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pierderi la calcinare
54,4	1,1	0,3	0,4	42,7

Datele din tabel demonstrează că calciul este principalul element prezent în depunerea solidă, ceea ce ar putea însemna o depunere de carbonat de calciu. După această analiză preliminară 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. Difractograma obținută [132], [133] (figura 8.2) indică prezența cristalelor de aragonit.



Proba solidă a fost analizată și termo-diferențial și termogravimetric, utilizând un derivatograf de tip Q-1500D. Diagrama (figura 8.3) arată că la 650<sup>0</sup>C începe un proces lent de descompunere, care atinge maximum la 930<sup>0</sup>C. Pierderea de masă este de 43,2% în intervalul de temperatură 650-1000<sup>0</sup>C, ceea ce înseamnă că depunerea constă în carbonat de calciu, pierderea fiind dioxidul de carbon. Prin urmare componentul de bază al depunerilor este carbonatul de calciu, forma cristalină aragonit. Prin urmare componentul de bază al depunerilor este carbonatul de calciu, forma cristalină aragonit.

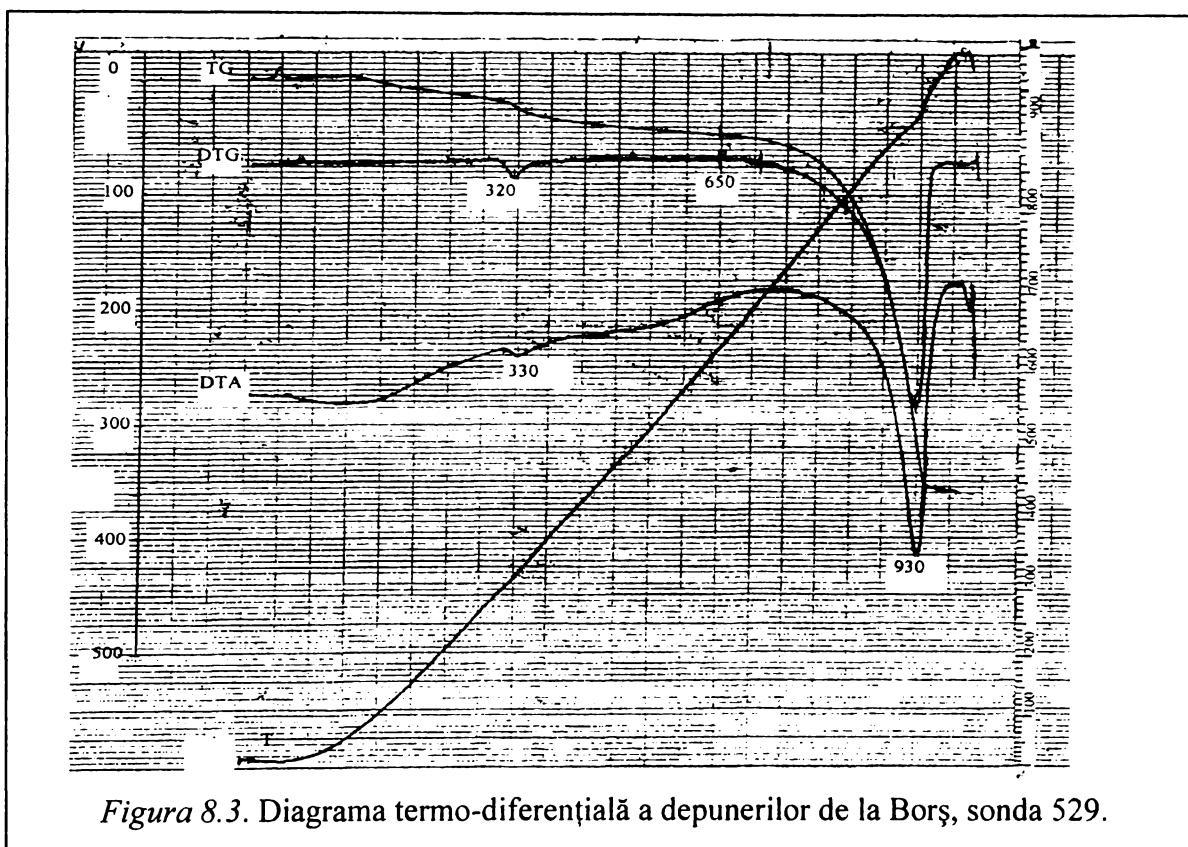


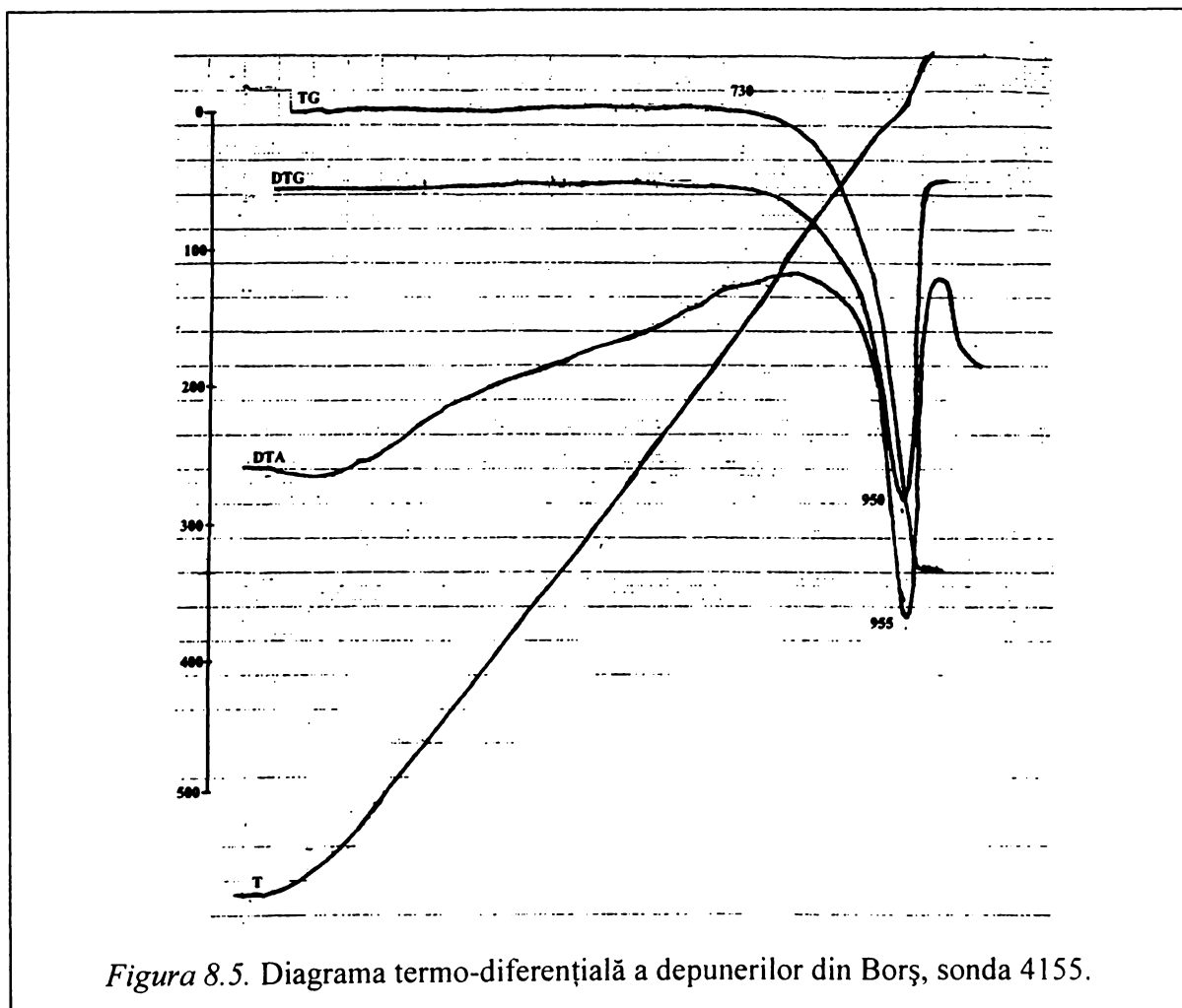
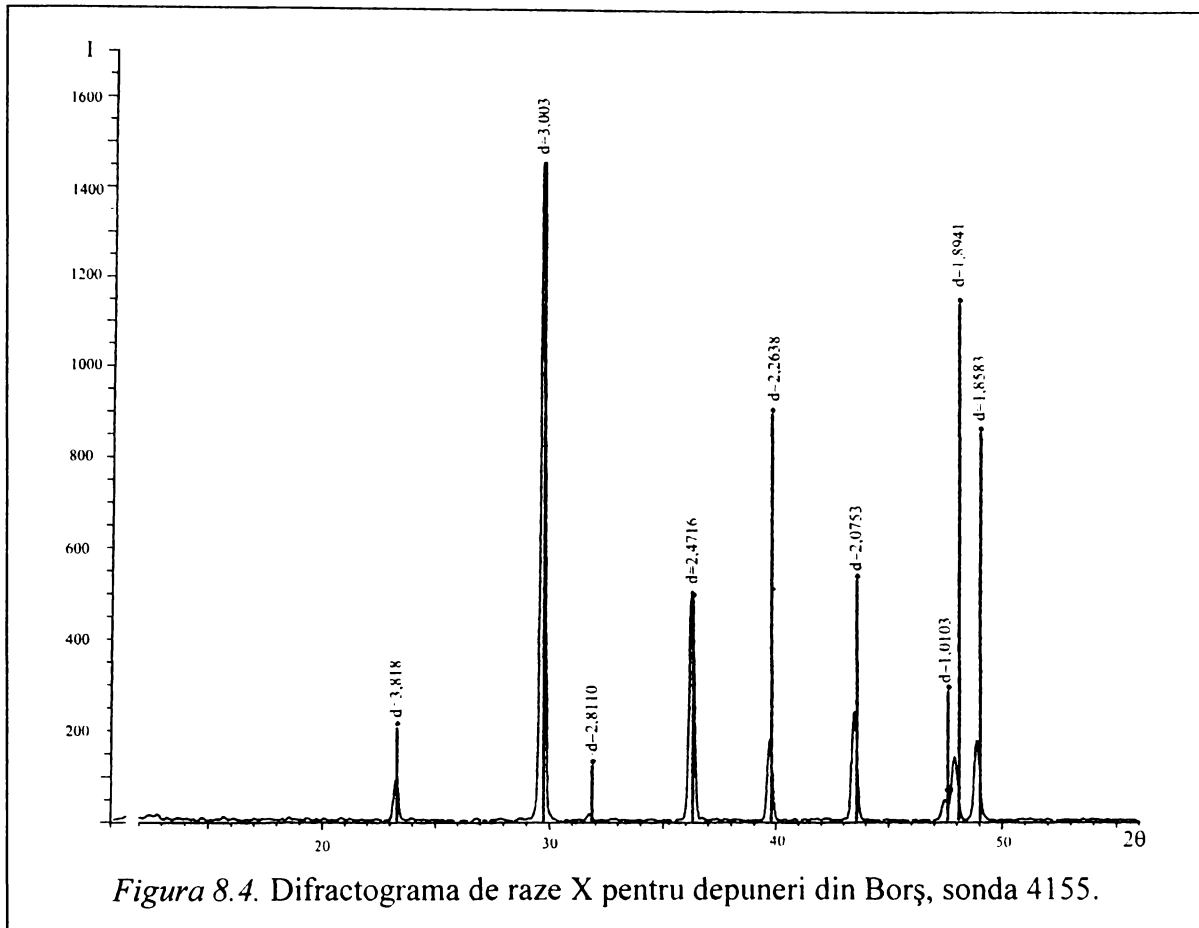
Figura 8.3. Diagrama termo-diferențială a depunerilor de la Borș, sonda 529.

### 8.2.1.2. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 4155 din Borș

Difractograma de raze X [132], [133] pentru depunerile solide prelevate de la Borș, sonda 4155 indică prezența cristalelor de carbonat de calciu și magneziu (figura 8.4).

Analiza termogravimetrică (figura 8.5) arată un efect endoterm care începe la aproximativ 730<sup>0</sup>C și înregistrează un maxim la 955<sup>0</sup>C. Pierderea de masă este de 42,7%, ceea ce explică prezența carbonaților, pierderea fiind dioxidul de carbon rezultat la descompunerea termică a carbonaților [134].

Analiza spectrofotometrică în infraroșu (figura 8.6) arată că 99,7% din proba de depuneri se dizolvă în acid clorhidric la pH=1, constând în Ca(Mg)CO<sub>3</sub>. Reziduul rămas ce reprezintă 0,3% constă în Si(OH)<sub>4</sub>. Din aceste date rezultă că depunerile sunt formate în principal din carbonat de calciu și magneziu.



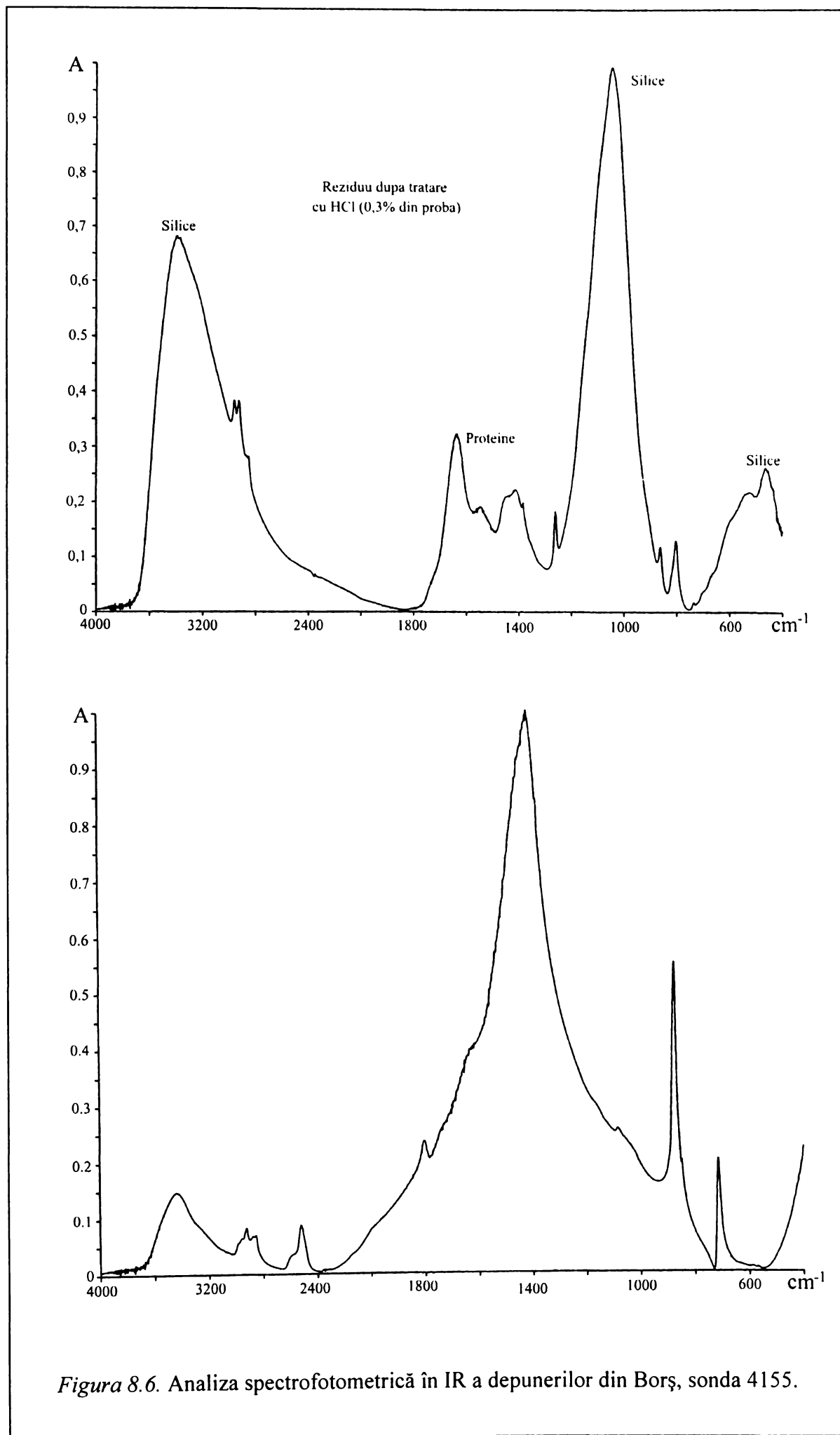


Figura 8.6. Analiza spectrofotometrică în IR a depunerilor din Borș, sonda 4155.

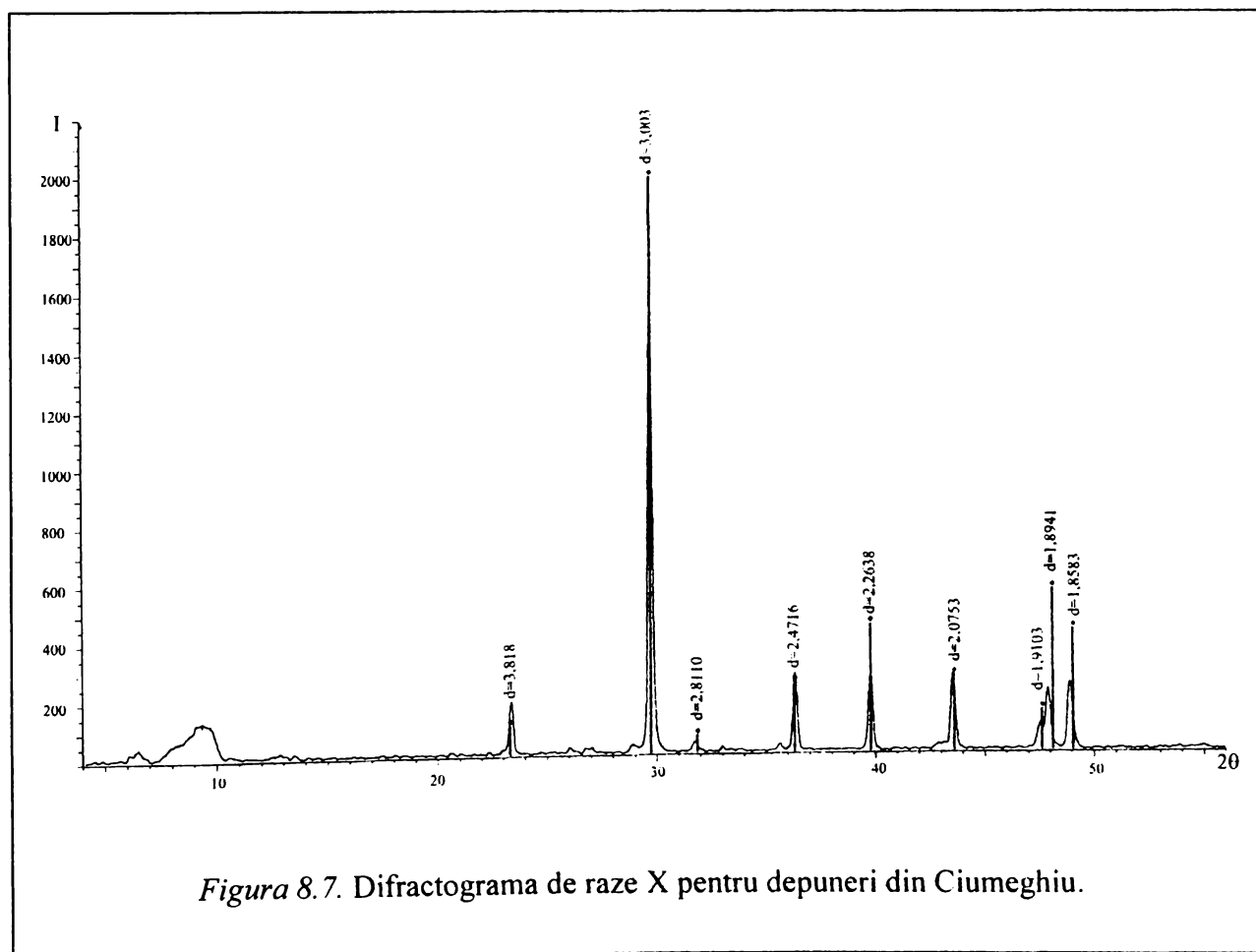


### 8.2.1.3. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 4668 din Ciumeghiu

Analiza spectrofotometrică de raze X [133] indică prezența cristalelor de carbonat de calciu și magneziu în depunerile prelevate de la sonda 4668 din Ciumeghiu (figura 8.7).

Analiza termogravimetrică (figura 8.9) indică efecte exoterme la temperaturile: 255, 342 și 390°C corespunzător unei pierderi în greutate de 8,7% și efecte endoterme cu maxime la 467°C și 925°C. Efectul termic corespunzător temperaturii de 925°C corespunde descompunerii carbonatului de calciu.

Analiza spectrofotometrică în infraroșu (figura 8.8) conduce la concluzia că 95% din depunere constă în  $\text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ . Reziduu acid insolubil constă în principal în hidrocarburi organice (parafine) cu urme de ceruri poliesterice. Acest reziduu organic explică pierderile în greutate observate la analiza termogravimetrică.



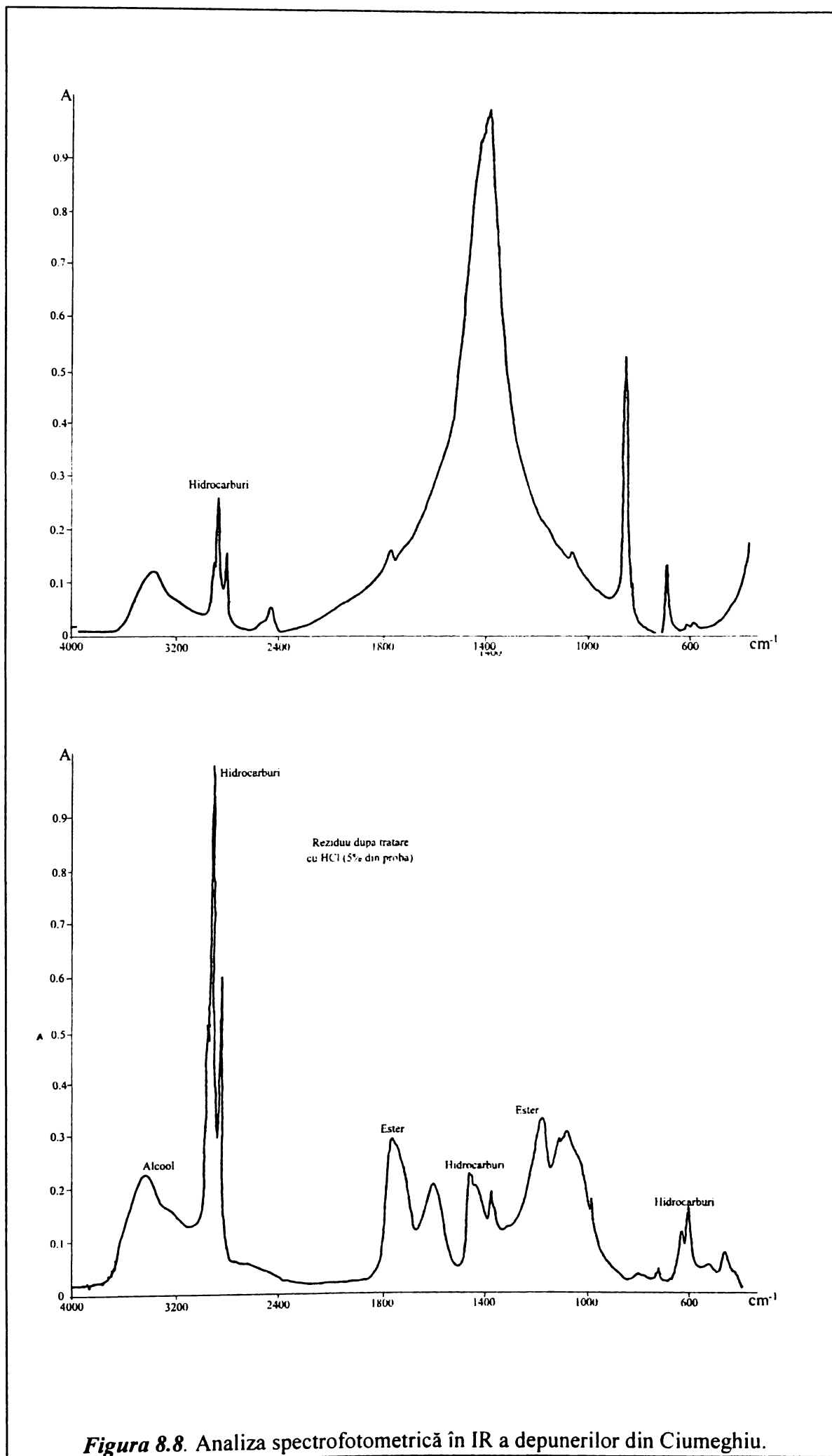


Figura 8.8. Analiza spectrofotometrică în IR a depunerilor din Ciameghiu.

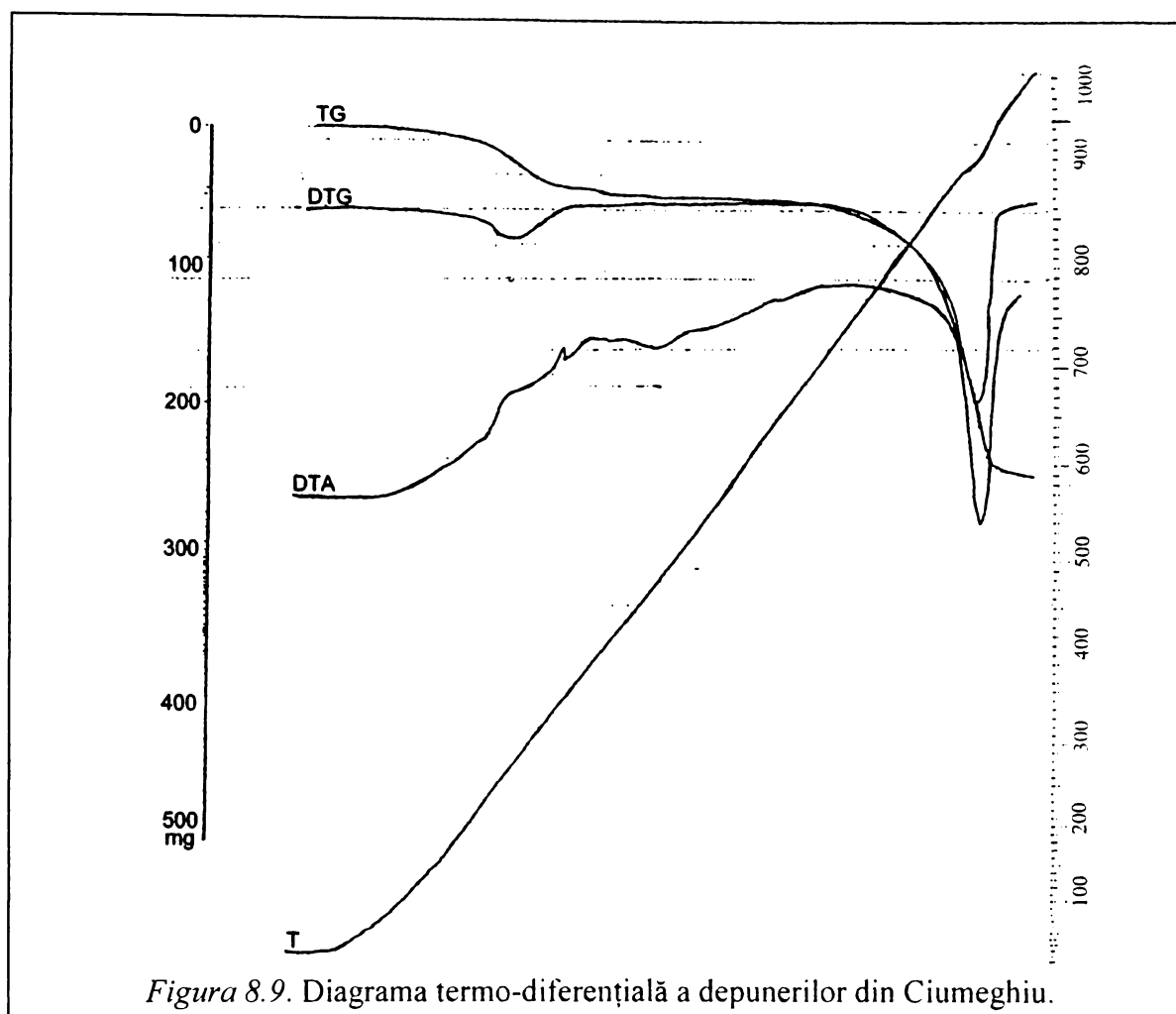


Figura 8.9. Diagrama termo-diferențială a depunerilor din Ciumeghiu.

#### 8.2.1.4. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 4058 din Săcuieni [131], [135]

Forajul 4058 de la Săcuieni 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. Analiza chimică a depunerilor rezultate în urma utilizării apelor geotermale de la Săcuieni, sonda 4058 este redată în tabelul 8.2. Proba de depuneri a fost întâi supusă dezagregării. Conținutul de calciu, magneziu, aluminiu și fier s-a determinat complexometric.

Tabelul 8.2. Compoziția chimică a depunerilor solide din instalațiile de la Săcuieni, sonda 4058, în %.

CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P.c.
53	1,5	0,8	1,6	43

Datele din tabelul 8.2 demonstrează că principalul element în depunerea solidă este calciul, ceea ce ar putea însemna o crustă de carbonat de calciu. Pentru elucidarea corectă a acestei probleme crustele provenite de la forajul 4058 Săcuieni au fost ulterior analizate prin

spectrometria de raze X. S-au folosit radiații de tipul  $K\alpha Cu$  obținând informații privind existența cristalelor de carbonat de calciu și de magneziu (figura 8.10).

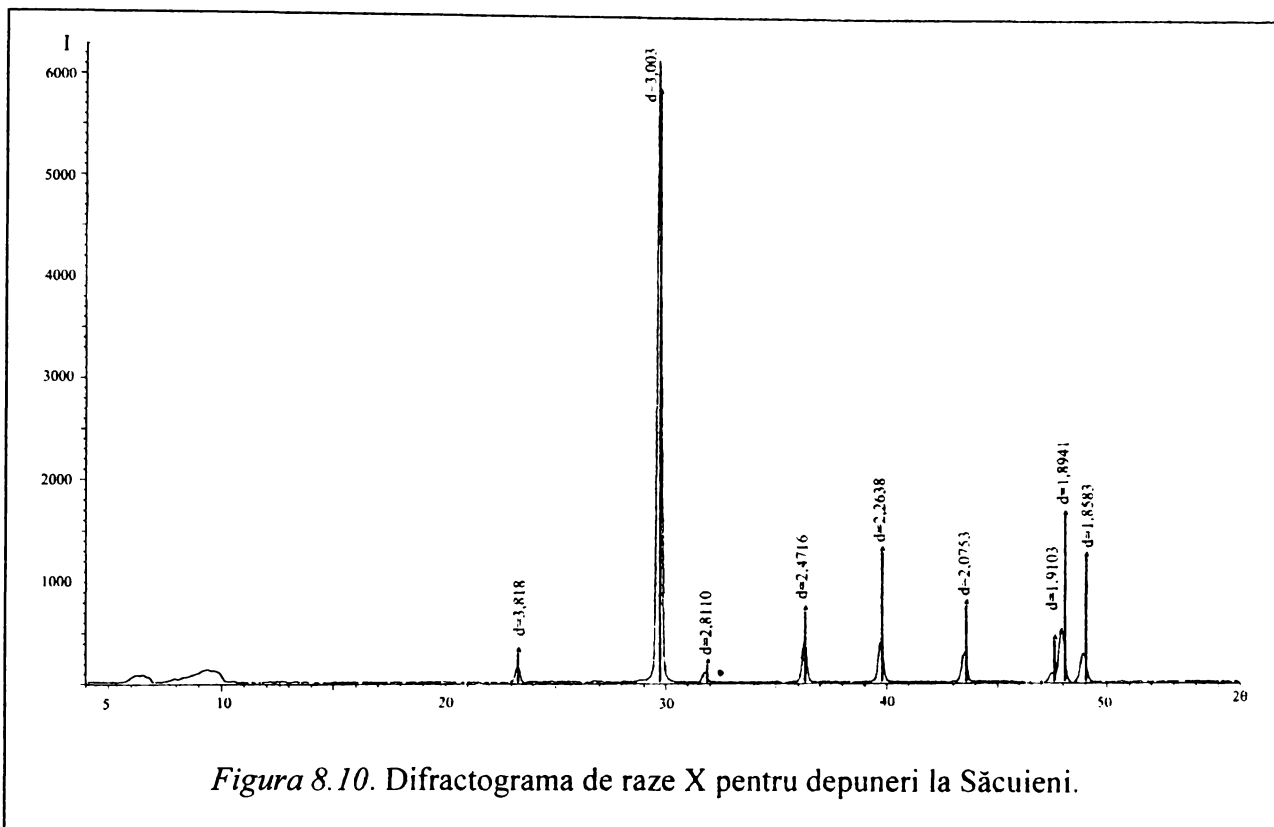


Figura 8.10. Difractograma de raze X pentru depuneri la Săcuieni.

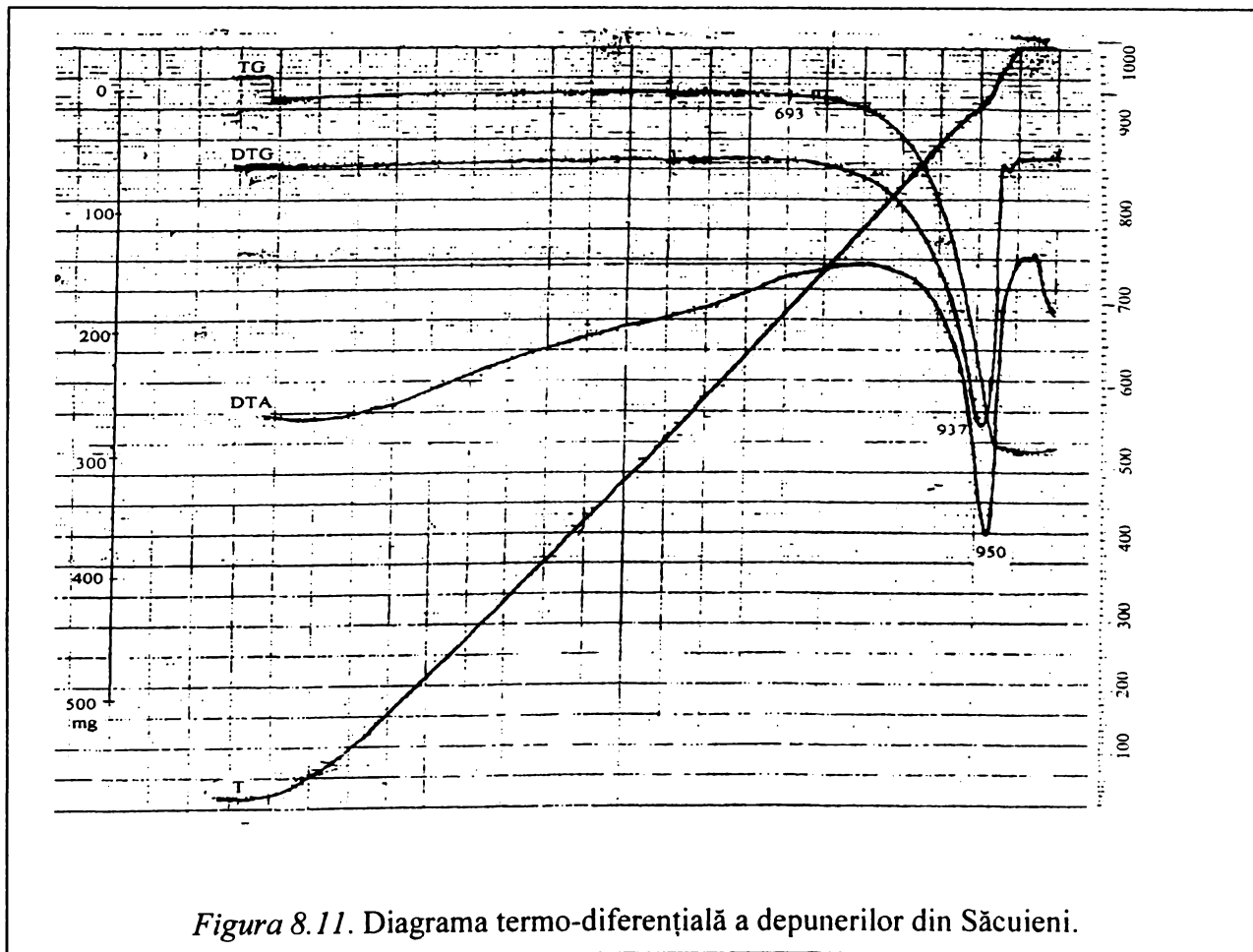


Figura 8.11. Diagrama termo-diferențială a depunerilor din Săcuieni.

Proba de depuneri a fost analizată termogravimetric folosind un derivatograf Q-1500D. Diagrama (figura 8.11) indică un efect endoterm care începe la  $693^{\circ}\text{C}$  și atinge un maxim la  $950^{\circ}\text{C}$ . Pierderea de masă este de 44%, ceea ce înseamnă că proba conține în principal carbonați, pierderea fiind dioxidul de carbon.

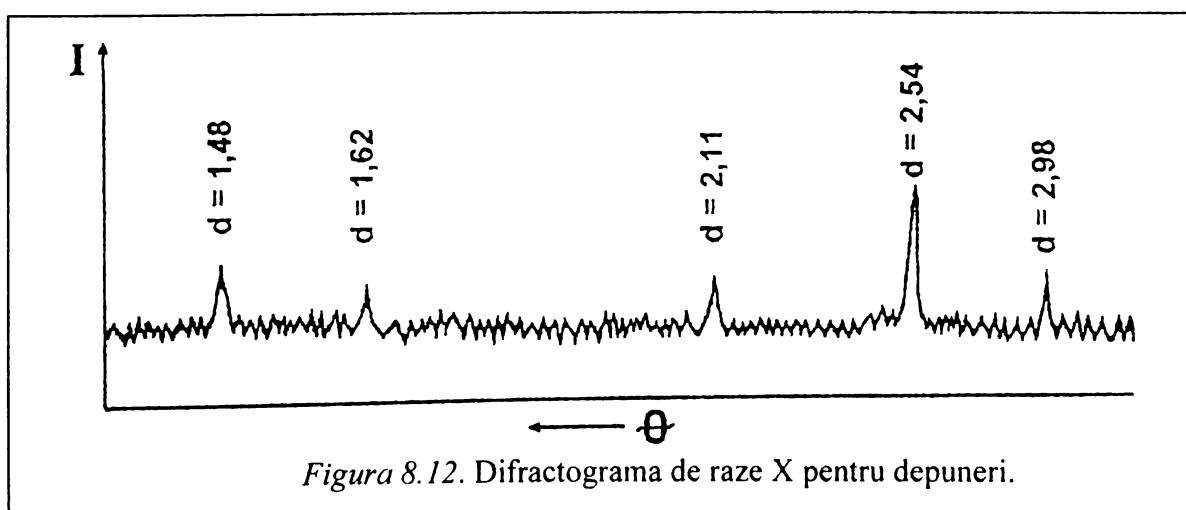
În urma analizelor efectuate rezultă că structura chimică a crustei constă în carbonați de calciu și magneziu, majoritar fiind  $\text{CaCO}_3$ , iar pierderile prin calcinare reprezentând  $\text{CO}_2$ , ceea ce confirmă prezența carbonaților.

## 8.2.2. Rezultatele analizelor de depuneri de la sonde din Islanda

### 8.2.2.1. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei SN-4 din Seltjarnarnes

Plăcuțe de control care au fost instalate timp de un an în conducta de distribuție a apei geotermale spre consumatori au fost scoase și înlocuite cu altele în vederea monitorizării depunerilor. Plăcuțele au fost supuse unor analize riguroase. La început s-au analizat la microscop putându-se observa un aspect maroniu, ceea ce indică și un proces de coroziune. Au mai fost observate cristale albe, câteva cristale galbene și unele depuneri cu aspect metalic. Rezultatul acestei analize constă că la suprafața plăcuțelor au avut loc fenomene de depunere și coroziune. Nu s-a putut trage însă o concluzie clară după această inspecție preliminară.

În continuare s-a făcut o analiză prin difracție cu radiații X [136], utilizând radiații  $\text{K}\alpha\text{Cu}$ . Difractograma obținută este redată în figura 8.12.



Din aceste date se constată că faza cristalină a depunerilor este magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Aceste date sunt în concordanță cu datele din literatură.

Depunerile au fost supuse și unui studiu de spectrometrie de fluorescență a radiațiilor X, folosind anod de argint. Difractogramele obținute sunt redată în figurile 8.13, a și b. Datele

din figura 8.13, a indică prezența fierului și siliciului, iar datele din figura 8.13, b indică prezența fierului, cromului, calciului, titanului, cuprului și zincului. Prezența în depunere a siliciului indică depuneri de silicați. Urmele de Cr, Cu, Zn și Ti apar ca urmare a materialului de construcție al plăcuței, iar Ca poate fi ca urmare a unor minore depuneri de carbonat de calciu [87].

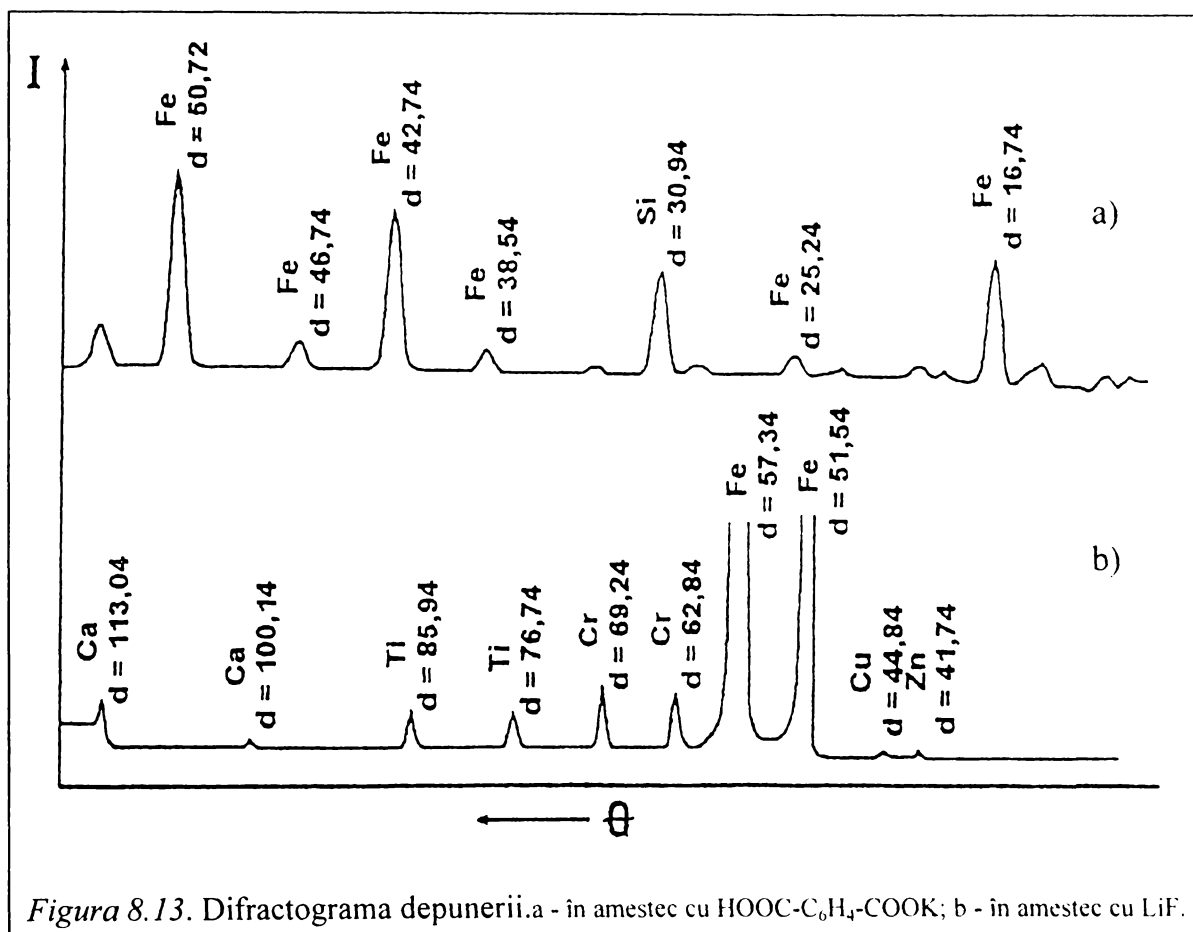


Figura 8.13. Difractograma depunerii. a - în amestec cu HOOC-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-COOK; b - în amestec cu LiF.

S-a făcut analiza plăcuțelor și la microscopul electronic prevăzut cu sistem de scanare [137]. Imaginea depunerilor la suprafață este redată în figura 8.14. Se observă găuri negre datorate coroziunii acoperite de depuneri solide.

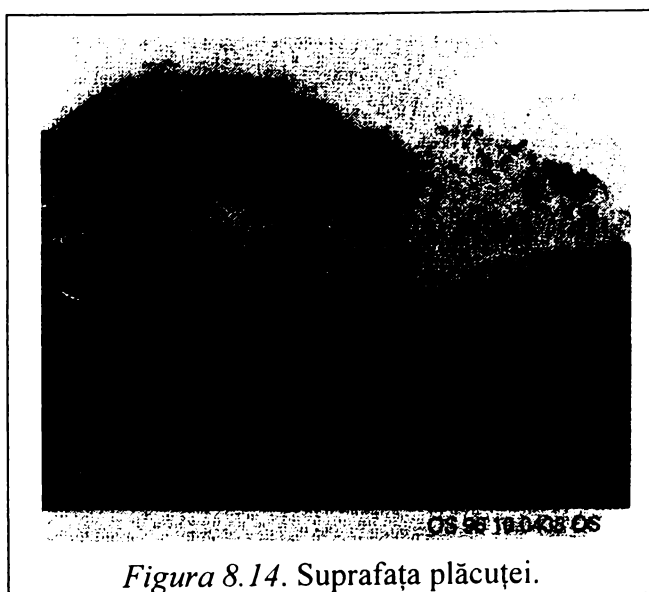


Figura 8.14. Suprafața plăcuței.

O secțiune transversală prin probă a fost analizată la microscopul electronic, rezultatul fiind ilustrat în figura 8.15.

Fierul observat în figura 8.15 se datorează coroziunii, iar siliciul depunerii. Se văd de asemenea urme de Ca, Mg și S, ceea ce indică depuneri de minerale cu conținut de Ca și Mg. Cristalele galbene ce au fost observate la microscopul obișnuit sunt de sulfură de fier,

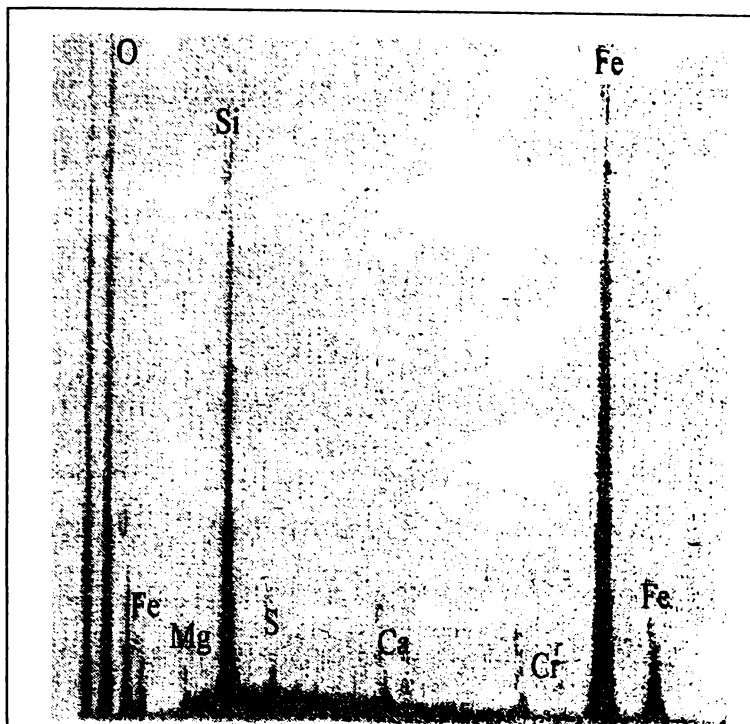


Figura 8.15. Analiza prin microscopie electronică a probei solide de la suprafața plăcuței

ceea ce este confirmat de faptul că a fost identificată și prezența sulfurii la microscopul electronic. Urmele de crom probabil se datorează materialului plăcuței.

Analiza structurală a depunerilor formate la utilizarea apelor geotermale provenite de la sonda SN-4 din Seltjarnarnes, Islanda arată că la temperatura de ieșire a apei geotermale din sondă depunerile sunt formate dintr-o fază amorfă (silicați, carbonați și sulfuri metalice) și o fază cristalină ( $Fe_3O_4$ ).

### 8.2.2.2. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei LA – 02 din Sudureyri

În cazul sondei geotermale LA-02 din Sudureyri au fost analizate depuneri solide depuse pe plăcuțele de control în interiorul conductei de distribuție. Analiza prin difracție de radiații X (figura 8.16) a condus la concluzia că proba solidă constă în cristale de carbonat de

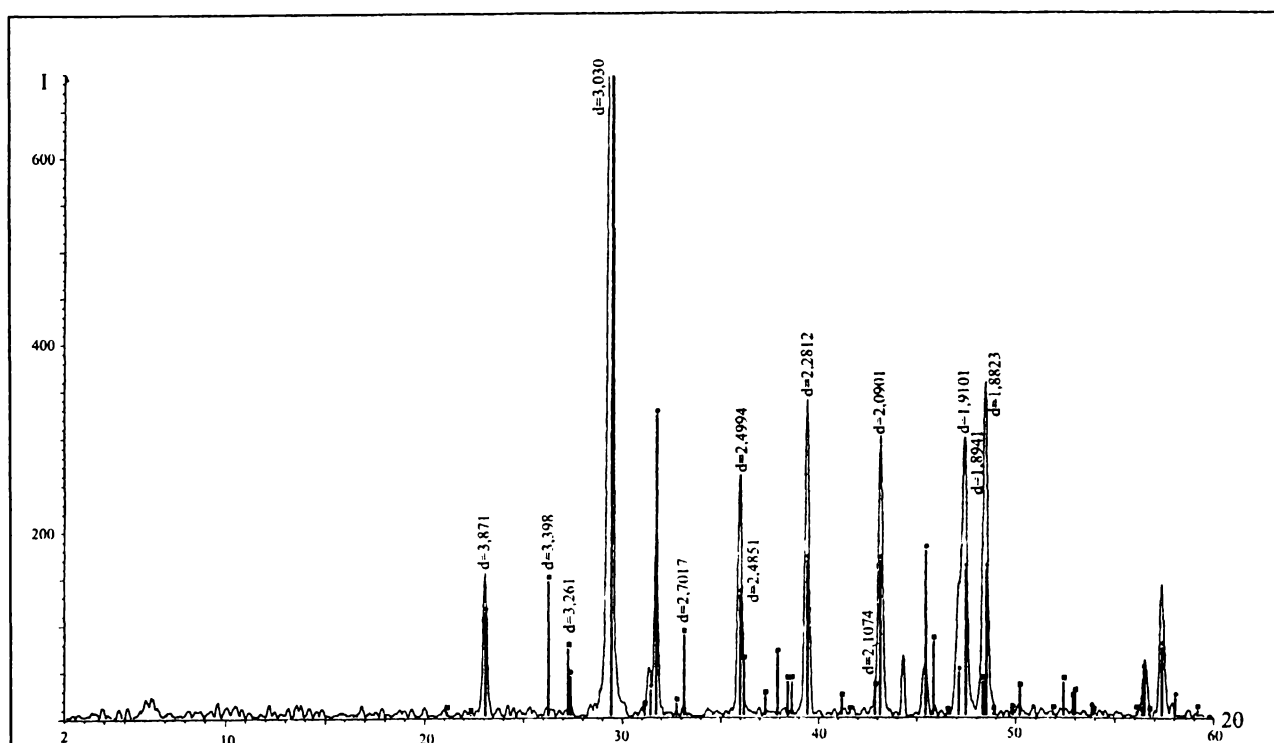


Figura 8.16. Difractograma depunerii solide prelevate la Sudureyri

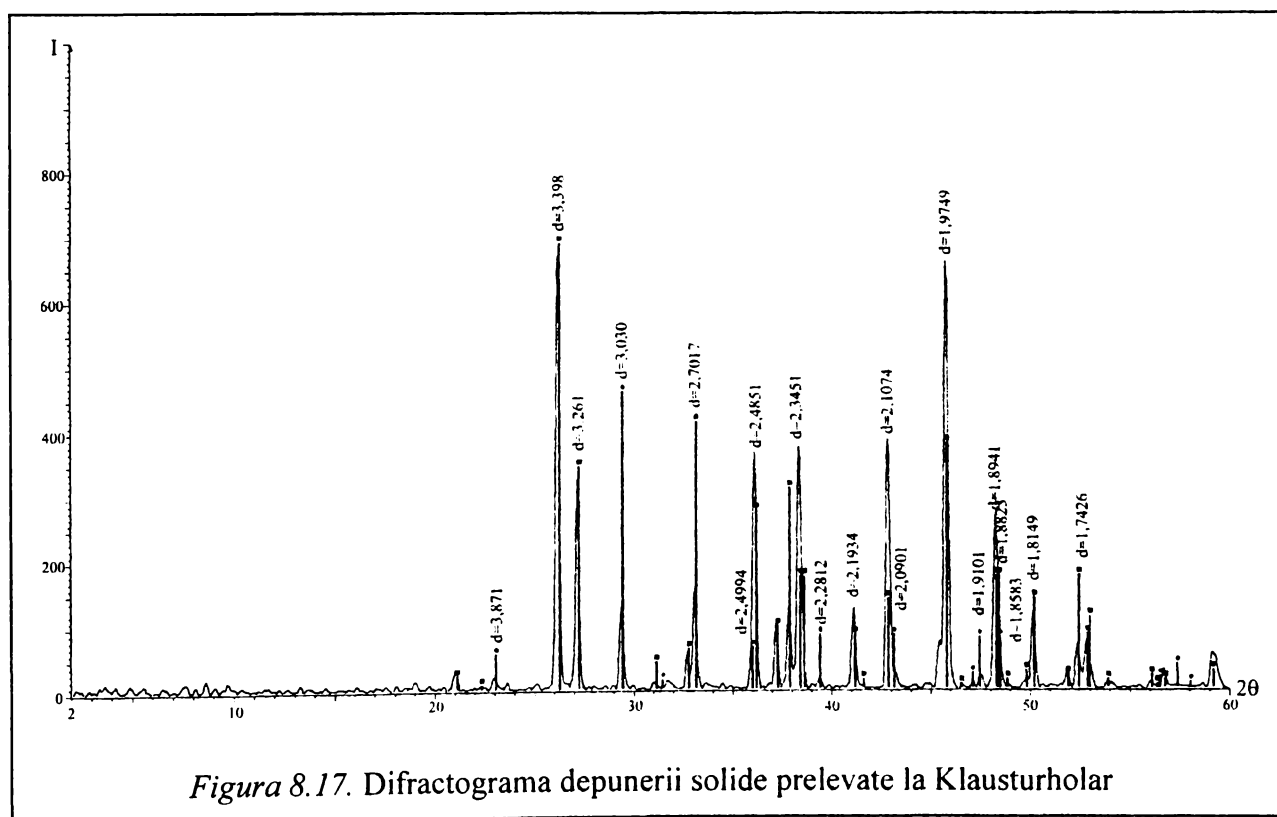


calciu sub formă de calcit în principal, dar și aragonit [138]. S-au mai observat cristale de halit (NaCl) probabil datorită infiltrării apei de ocean în straturile superioare ale acviferului geotermal.

### 8.2.2.3. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 7 din Klausturholar

La sonda 7 din Klausturholar în interiorul țevii introduse în rezervor se formează cruste solide spre suprafață datorită scăderii presiunii, ceea ce produce o pierdere de dioxid de carbon, modificându-se pH-ul. Depunerea are o grosime de 1-2 cm într-o săptămână. Pentru a nu se colmata țevile se procedează la îndepărtarea mecanică a depunerii săptămânal.

Au fost prelevate probe solide depuse în interiorul conductei introduse în rezervor și au fost analizate prin difracție de radiații X. Rezultatul analizei (figura 8.17) indică că depunerea constă în cristale de carbonat de calciu sub formă de aragonit și calcit.



# CAPITOLUL 9

## TESTĂRI CU INHIBITORI

### 9.1. Schema tehnologică și rezultatele testărilor cu inhibitori la sonda 7 din Klausturholar

S-a căutat o soluție chimică pentru prevenirea formării depunerilor, care să nu implice costuri mari și să nu facă necesară oprirea instalației ca și în cazul curățirii mecanice. Schema instalațiilor de suprafață este redată în figura 9.1.

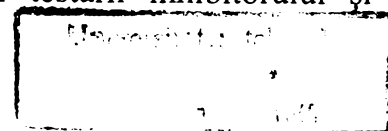
Cele două faze ale fluidului geotermal sunt separate cu ajutorul separatorului. Pentru recuperarea căldurii aburului geotermal în partea superioară a separatorului se introduce apă rece. Pe conducta de la sondă la separator s-a propus montarea instalației de luare a probelor de depuneri în modul prezentat în capitolul 8, care are avantajul că permite introducerea și scoaterea plăcuțelor de control fără a fi necesară oprirea producției.

În scopul testării inhibitorilor se folosește o pompă dozatoare cu o capacitate maximă de 3,1 l/h, un bidon de plastic de circa 200 l pentru soluția diluată de inhibitor, ce urmează a fi injectată în sondă printr-o conductă de inox cu interior de teflon, la o adâncime de 100 m. Datorită presiunii cu care iese fluidul geotermal pentru ca inhibitorul să poată fi introdus s-au făcut calcule tehnologice, realizându-se montajul din figura 9.2.

Inhibitorul utilizat a fost un produs al firmei Nalco, 1340HP, care este un poliacrilat. În vederea testării eficienței acestui inhibitor s-au folosit diferite concentrații din acesta. S-au prelevat probe de apă înainte de folosirea inhibitorului și după fiecare modificare a dozei de inhibitor. Modificând parametrii pompei dozatoare s-a modificat practic concentrația de inhibitor injectată. Modul de prelevare al fazei apoase a fost prezentat în capitolul 5.1.1.

Aceste probe au fost analizate în scopul determinării conținutului de calciu în laboratorul din Orkustofnun, Islanda, prin spectrofotometrie de absorbție atomică, la  $\lambda=422,6$  nm [94].

Rezultatele măsurătorilor practice efectuate pe parcursul testării inhibitorului și analizele de laborator sunt redate în tabelul 9.1.



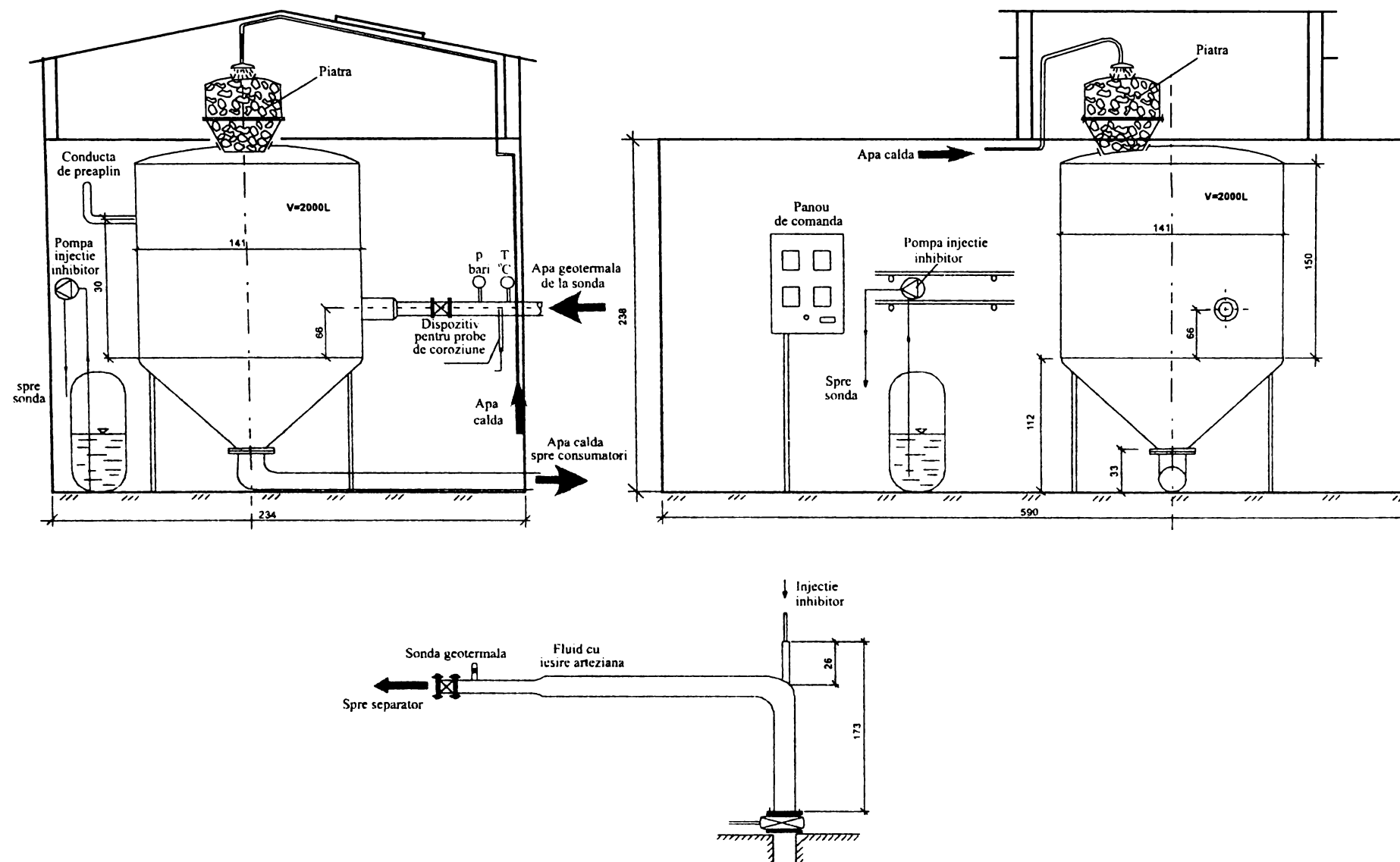
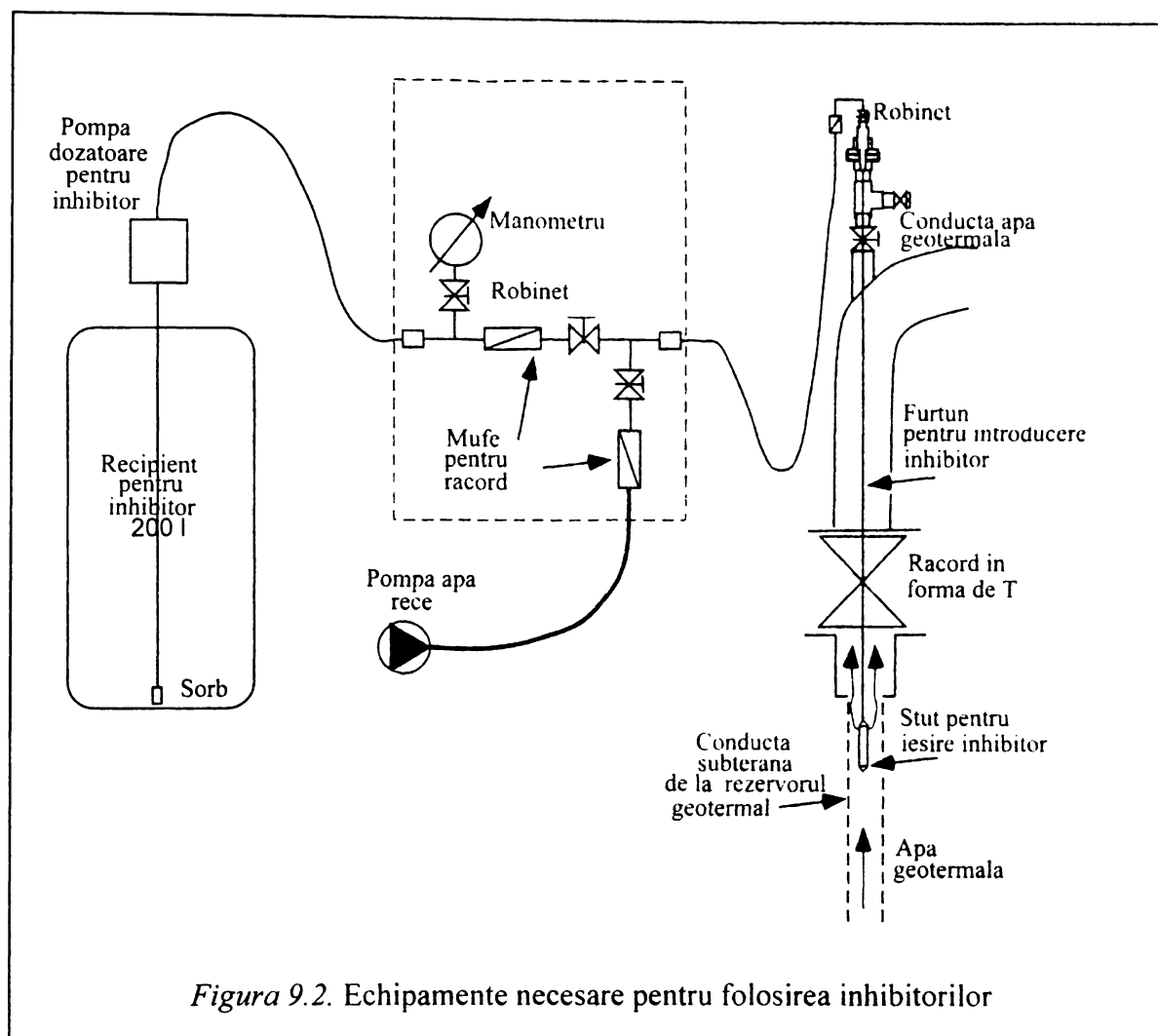


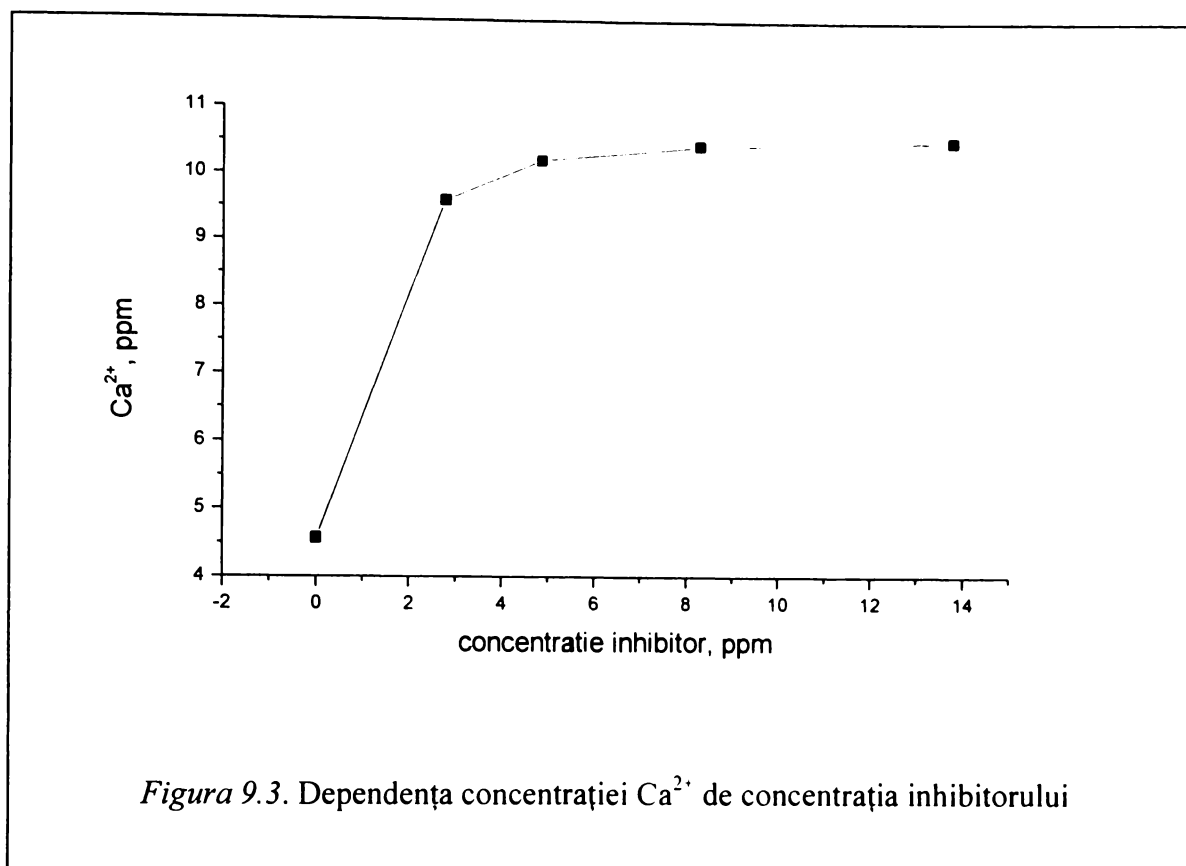
Figura 9.1. Echipamente de suprafață



Tabelul 9.1. Sonda 7 din Kloasturholar. Date experimentale

Prob a nr.	Pompa dozatoare		Rata inject. cu inhibitor [l/h]	Debit sondă [l/s]	Conc.calculată de inhibitor [ppm]	Conc. Ca <sup>2+</sup> [ppm]
	Pulsații/ min	%pulsații				
1	Fără inhibitor					4,57
2	50	40	0,4	2	2,77	9,6
3	55	55	0,7	2	4,86	10,21
4	55	80	1,2	2	8,3	10,44
5	80	80	2	2	13,8	10,51

Pe baza datelor din tabelul 9.1 se observă cea mai redusă concentrație a ionilor de calciu în apa geotermală netratată. La folosirea inhibitorului de tipul poliacrilatilor se remarcă o creștere a concentrației ionilor de calciu în soluție odată cu creșterea concentrației de inhibitor folosită. Rezultă că acest inhibitor acționează în sensul menținerii calciului în formă solubilă, nepermițând precipitarea acestuia sub formă de carbonat. Folosirea inhibitorului chiar și în concentrație redusă (2,77 ppm) practic dublează conținutul ionilor de calciu în apă. Nu se înregistrează diferențe mari în concentrația Ca<sup>2+</sup> în cazul utilizării unor doze mai ridicate de inhibitor (figura 9.3). Ca urmare este posibilă utilizarea acestui inhibitor în concentrație mică pentru a preveni formarea depunerilor de carbonat de calciu.



## 9.2. Realizarea instalației necesară folosirii inhibitorilor la sonda LA-02 din Sudureyri, Islanda

În vederea combaterii depunerii de cruste la sonda LA-02 cu ape geotermale de temperatură scăzută s-a realizat instalația prezentată în figura 9.4.

Inhibitorul utilizat a fost Phostreat Aquazur BW-769 provenit de la firma NALCO. Modificând parametrii pompei dozatoare s-a modificat rata injectării. Pe măsura injectării inhibitorului (la o adâncime de 110m) s-au luat periodic probe de apă (filtrate și acidificate) pentru analiza  $\text{Ca}^{2+}$  și probe de apă geotermală (nefiltrate, netratate chimic) în scopul analizei conținutului de fosfat din apă.

În laborator analiza ionilor de calciu din apa geotermală s-a făcut prin spectrofotometria de absorbție atomică prin aspirare directă a probei la  $\lambda=422,6$  nm folosind un spectrofotometru de tip Perkin –Elmer [94]. Analiza conținutului de fosfat din apă s-a făcut cromatografic, folosind un ion cromatograf de tip Dionex DX-500 cu o coloană AS-14. Pentru analiza conținutului de fosfați din inhibitor s-a folosit eluent 38mM NaOH, inhibitorul diluându-se de 400 de ori, iar concentrația de  $\text{PO}_4^{3-}$  din apă s-a realizat cu eluentul folosit anterior, cât și cu un amestec de 2,5 mM  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  și 1 mM  $\text{NaHCO}_3$ . Din analiza cromatografică inhibitorul utilizat rezultă că este de tipul polifosfaților.

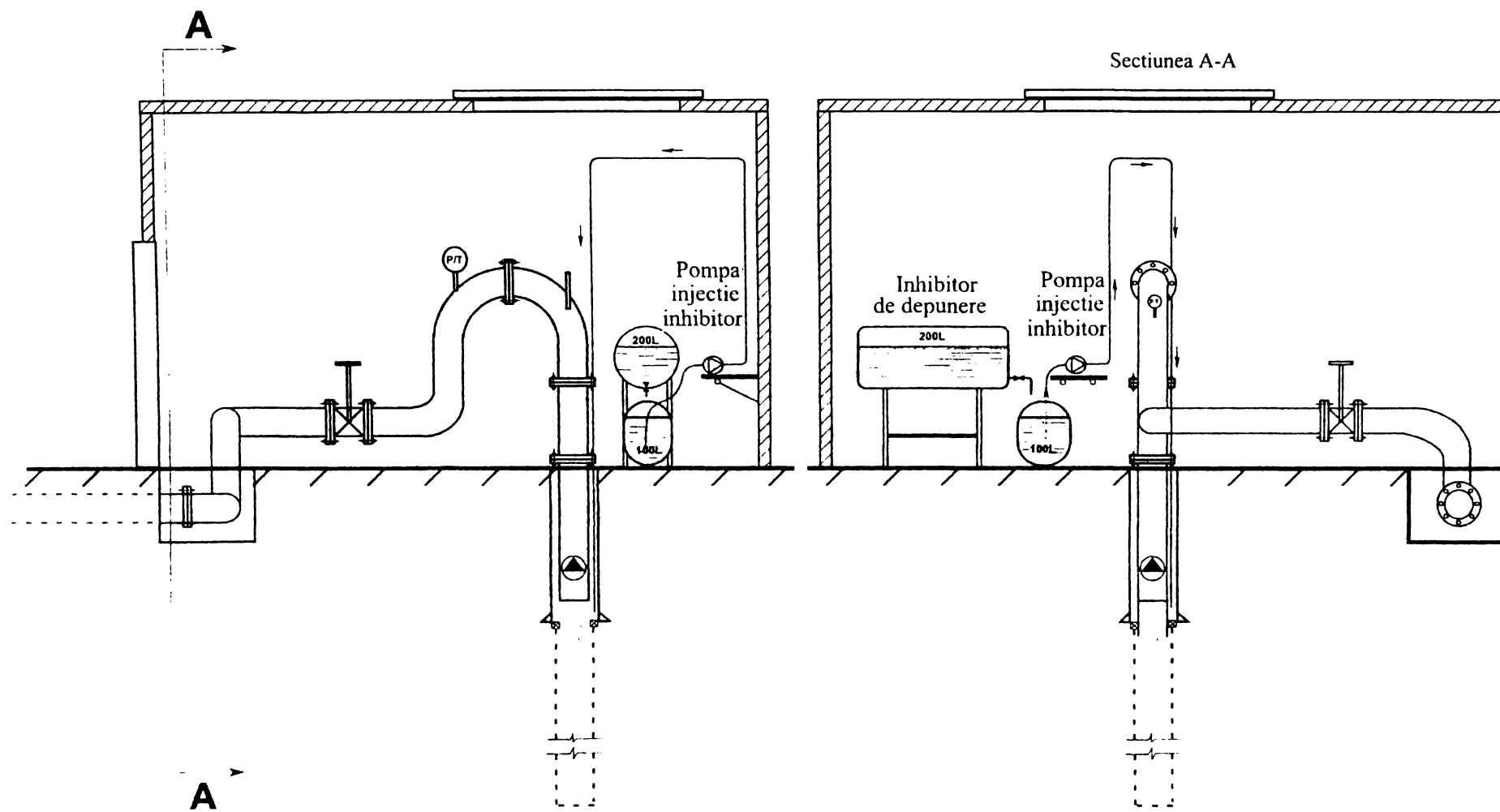


Figura 9.4. Schema tehnologică a instalației utilizată pentru testarea inhibitorilor

Rezultatele măsurătorilor practice efectuate pe parcursul testării inhibitorului și analizele de laborator sunt redată în tabelul 9.2.

S-a constatat experimental că inhibitorul utilizat în condițiile date previne depunerile (pe plăcuțele de control nu se observă depuneri). Timp de două săptămâni s-a utilizat prima variantă din tabelul 9.2. și nu s-a mai observat depunere de carbonat de calciu. Rezultă că inhibitorul folosit este eficient în doze foarte mici.

Tabelul 9.2. Sonda LA-02 din Sudureyri. Date experimentale.

Nr	Pompa dozatoare		Rata inj.cu inhibitor	Debit sondă	Conc.inhibitor	Conc.Ca <sup>2+</sup>
	Pulsații/min	%pulsații	l/h	l/s	ppm PO <sub>4</sub>	ppm
1	40	20	1,14	9,44	0,021	9,7
2	80	60	3,1	9,44	0,322	9,74



## CAPITOLUL 10

### CONCLUZII

Lucrarea de doctorat cuprinde studiile asupra compoziției chimice a apelor geotermale și monitorizarea depunerilor ce pot apărea în cazul utilizării lor. Aceste studii s-au efectuat în țară și la Centrul de Cercetare a apelor geotermale “Orkustofnun” din Reykjavik, Islanda.

Există o mare răspândire a resurselor geotermale pe plan mondial. Valorificarea acestora este mult mai mică comparativ cu potențialul existent. Utilizarea directă și în scopul producerii curentului electric nu implică costuri deosebite, este posibilă indiferent de vreme și este foarte puțin poluantă comparativ cu folosirea surselor convenționale de energie. Toate aceste aspecte ar trebui să conducă la amplificarea cercetării și exploatării resurselor geotermale.

Folosirea resurselor geotermale se face în funcție de temperatura acestora și de compoziția chimică a fluidului geotermal. Principalele utilizări ale apelor geotermale din țara noastră sunt: încălzirea serelor, a locuințelor și a altor instituții, procese de uscare industrială și în balneoterapie.

Islanda este țara în care apa geotermală constituie principala sursă de energie. Prezintă atât resurse de temperaturi ridicate care permit obținerea a 16% din necesarul de energie electrică al țării, cât și resurse de temperaturi scăzute, încălzirea locuințelor și a instituțiilor din țară făcându-se în proporție de 86% pe baza resurselor geotermale. Folosirea resurselor geotermale și utilizarea în mică măsură a combustibililor fosili a făcut ca Islanda să fie cea mai puțin poluată țară din Europa.

În lucrare sunt studiate sistematic și valorificate datele obținute de la patru foraje din nord-vestul României: sondele 529 și 4155 din Borș, sonda 4668 din Ciurmeghi și sonda 4058 din Săcuieni. Comparativ s-au luat în studiu două sonde din Islanda, care prezintă temperaturi apropiate de a celor din țara noastră. Acestea sunt sondele SN-4 și SN-12 din Seltjarnarnes, localitate situată în sud-vestul Islandei, fiind o suburbie a capitalei.

S-a luat în studiu și sonda 7 cu ape de temperaturi ridicate din Klausturholar datorită problemelor de depuneri pe care le prezintă.

Compoziția chimică a apelor geotermale permite stabilirea tipului de apă. Cunoașterea compoziției chimice este hotărâtoare pentru estimarea posibilităților depunerii de minerale în condițiile de exploatare ale sondelor geotermale. În acest mod se pot lua măsurile indicate pentru prevenirea proceselor de formare a crustelor în instalații.

S-a prezentat modul de prelevare al probelor de ape geotermale comparativ în România și Islanda. Procedura folosită este în funcție de particularitățile instalațiilor.

Metodele de analiză folosite pentru determinarea compoziției chimice a apelor geotermale diferă în funcție de aparatura disponibilă. Rezultatele experimentale au dus la concluzia că apele geotermale provenite de la sondele din Borș sunt cloro-sodice bicarbonatate. Din compoziția chimică a apelor din Ciumeghiu și Săcuieni rezultă că și aceste ape sunt cloro-sodice bicarbonatate. Datele referitoare la compoziția chimică a apelor geotermale ale sondei SN-4 indică că acestea sunt de tipul cloro-sodo-calcice. La fel și apele geotermale provenite de la sonda SN-12.

Mineralizația apelor de la sondele luate în studiu din România este mai ridicată, fiind de 6-7 g/l la Ciumeghiu, ajungând până la 14 g/l la Borș, iar mineralizația apelor de la sondele SN-4 și SN-12 din Seltjarnarnes este de 3-4 g/l.

O clasificare în funcție de anionii majoritari indică că apele din Borș sunt ape mature, cele din Ciumeghiu și Săcuieni sunt periperale, iar cele din Seltjarnarnes sunt mature și vulcanice.

Din punctul de vedere al cationilor majoritari ținând seama de curba de echilibru a lui Arnorsson rezultă că apele de la sonda 529 din Borș sunt cel mai aproape de această curbă de echilibru, iar apele provenite de la celelalte trei sonde din România sunt parțial echilibrate. Ținând seama de curba lui Giggenbach din diagrama ternară Na-K-Mg rezultă că apele din Ciumeghiu sunt în echilibru la 100-110<sup>0</sup>C, la fel ca apele provenite de la sonda SN-12 din Seltjarnarnes, iar apele sondei SN-4 sunt în echilibru la 120-130<sup>0</sup>.

Din punct de vedere al încrustării conductelor și a altor suprafețe metalice din instalațiile existente la utilizarea apelor geotermale, situația este dependentă de compoziția apei, de temperatură și de starea instalației. O monitorizare a depunerilor ce pot să apară la utilizarea apelor geotermale s-a făcut în capitolul 6. Astfel analizele chimice determinate în anii 1993-1999 pentru sondele Borș 529, Ciumeghiu 4668, Săcuieni 4058, în anii 1996-1999 pentru sonda Borș 4155 și cele din Seltjarnarnes, sondele SN-4 și SN-12 în perioada 1995-2001 au fost prelucrate cu ajutorul programului WATCH la temperatura de ieșire a apelor din sonde și la temperaturi mai scăzute, care se obțin practic ca urmare a utilizării acestora. Au

fost calculați indicii de saturație pentru diferite minerale, stabilindu-se mineralele care pot precipita în cazul răcirii apelor geotermale în rețelele de distribuție.

În cazul sondei 529 din Borș se estimează o suprasaturare cu carbonat de calciu. La sonda 4155 din Borș se preconizează o depunere de carbonat de calciu atât la temperatura de ieșire a apei din sondă, cât și la temperaturi mai scăzute.

În anul 1993 se observă că există un echilibru la sonda 4668 din Ciumeghiu, după care echilibrul este perturbat, sistemul reechilibrându-se la temperaturi mai scăzute datorită unei zone de alimentare cu apă rece ce vine în contact cu apa geotermală. Se estimează probleme de depuneri de carbonat de calciu. În cazul sondei 4058 din Săcuieni se estimează depuneri de carbonat de calciu în întreaga perioadă la orice temperatură.

Pentru sonda SN-4 din Seltjarnarnes la temperatura măsurată la gura sondei și la temperaturi mai mici, ce pot fi atinse pe parcursul utilizării se preconizează o suprasaturare cu magnetită. Odată cu scăderea temperaturii apei geotermale pot precipita și alte minerale: microcline, albit, adularia, analcime, cuarț. Datele privind indicele de saturație a diferitelor minerale indică o suprasaturare cu magnetită în 1995 și cu prehnit, laumontit, microcline, zoisit, wairakit la temperaturi mai mici decât temperatura măsurată la suprafață la sonda SN-12.

Geotermometrul calcedonie s-a dovedit folositor pentru apele de temperaturi scăzute luate în studiu. Temperaturile calculate cu ajutorul geotermometrului calcedonie sunt egale cu temperaturile măsurate la ieșirea apei la suprafață în cazul sondelor din Seltjarnarnes și a sondei 4058 de la Săcuieni. Pentru celelalte trei sonde din România se estimează o temperatură de zăcământ mai mare față de temperatura apei la gura sondei.

Bazat pe modelul silice-entalpie s-a determinat temperatura apei din rezervorul geotermal. În cazul sondei Borș 529 s-a găsit o temperatură de zăcământ de  $180^{\circ}\text{C}$ , iar pentru sonda Borș 4155 s-a determinat temperatura  $145^{\circ}\text{C}$ . Temperatura rezervorului ce alimentează sonda 4668 din Ciumeghiu este de aproximativ  $175^{\circ}\text{C}$ . Aceste valori puțin mai ridicate decât temperaturile calculate cu geotermometrul calcedonie se datorează întrepătrunderii apei reci din straturile superioare cu apa geotermală fierbinte din rezervor.

Modelul silice-entalpie estimează temperaturi de adâncime de  $150^{\circ}\text{C}$  și  $130^{\circ}\text{C}$  pentru sondele SN-4 și SN-12. Temperatura mai mică măsurată la suprafață se datorează influenței oceanice.

Analiza chimică și structurală a crustelor din instalațiile de exploatare ale apelor geotermale indică prezența cristalelor de aragonit la sonda 529 din Borș. La sondele 4155 din

Borș, 4668 din Ciumeghiu și 4058 din Săcuieni probele solide de depuneri sunt constituite în principal din carbonat de calciu sub formă de calcit și carbonat de magneziu.

Se remarcă prezența carbonatului de calciu în toate probele, ceea ce concordă cu estimările făcute cu ajutorul programului WATCH.

Problemele de încrustare estimate cu ajutorul programului WATCH pentru sonda SN-4 din Seltjarnarnes sunt confirmate practic. Astfel analiza prin difracție cu radiații X a condus la determinarea cristalelor de magnetită în proba de depunere. Spectrometria de fluorescență indică prezența fierului, siliciului, Ca, Cr, Zn, Cu, Ti. Microscopic rezultă că faza amorfă a depunerii e constituită din silicați, sulfuri metalice, carbonați. Procesele de încrustare se combină cu coroziunea. La utilizarea sondei SN-12 din Seltjarnarnes nu s-au înregistrat practic depuneri de minerale.

Analiza depunerilor de la Klauturholer a dus la constatarea că acestea sunt constituite din cristale de carbonat de calciu sub formă de aragonit și calcit. Pentru această sondă s-a realizat practic instalația necesară folosirii inhibitorilor. În urma testărilor experimentale s-a dovedit că inhibitorul folosit, de tipul poliacrilaților este eficient. Mecanismul de acțiune al acestuia constă în menținerea calciului în formă solubilă, nepermițând precipitarea. S-a stabilit doza minimă de inhibitor necesară pentru prevenirea formării depunerii: 2,7 ppm de inhibitor. Aceste rezultate privitoare la folosirea inhibitorului și stabilirea dozei optime necesare cu costuri relativ reduse pot rezolva problema de mare importanță a formării crustelor în instalații.

S-a realizat instalația necesară folosirii inhibitorilor la sonda LA-02 din Sudureyri, o sursă de apă geotermală de temperatură scăzută, comparabilă cu cea a apelor geotermale din România.

Intrucât depunerile de la sonda din Islanda la care s-au testat inhibitori sunt constituite din carbonat de calciu, care este componentul majoritar al depunerilor înregistrate la noi în țară se recomandă utilizarea acestor inhibitori și în România. Totodată tehnologia utilizată pentru inhibitori la sonda de temperatură scăzută LA-02 poate fi adaptată sondelor cu probleme de depuneri din țara noastră, investiția făcută devenind în scurt timp rentabilă.

Pentru creșterea siguranței în exploatare a instalațiilor de apă se recomandă montarea dispozitivului de prelevare a depunerilor (fără a fi necesară întreruperea funcționării sondelor) pe conducta de distribuție pentru a monitoriza eventualele depuneri formate.

## BIBLIOGRAFIE

- 1 Antics, M.: *Investigații hidrodinamice în zăcămintele geotermale*, Teză de doctorat, Ploiești, **1997**.
- 2 Cineti, A.: *Resursele de ape subterane ale României*, Ed.Tehnică. București, **1990**.
- 3 Fridleifsson, I.B.: *Conference Proceedings "On the Threshold: The United Nations and Global Governance in the New Millenium"*. United Nations University, Tokyo, January **2000**, p.565.
- 4 Tenu, A.: *Zăcămintele de ape hipertermale din nord-vestul României*. Ed.Acad.RSR București, **1981**.
- 5 Maghiar, T.: *Text book European Summer School on Geothermal Energy Applications*, Oradea, **2001**, p.109.
- 6 Cohut, I.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, **1992**, p.192.
- 7 Mocsy, I., ș.a.: *Utilizarea apelor geotermale*, Timișoara, **1982**, p.91.
- 8 Cohut, I.: *Current Status and Prospects of the Romanian Geothermal Industry*, Seminar on Geothermal Energy, Oradea, **1992**.
- 9 Cohut, I., Arpasi, M.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**, p.381.
- 10 Cohut, I., Bendea, C.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.147.
- 11 Wahl, E.F.: *Geothermal Energy Utilization*, USA, **1977**.
- 12 Fridleifsson, I.B.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.789.
- 13 Gordan, M., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.3299.

- 14 Fridleifsson, I.B.: *Investments in Geothermal Energy Worldwide*, International Symposium Geothermics '94 in Europe, Communications, Ed. BRGM France, **1994**.
- 15 Fridleifsson, I.B.: *Text book European Summer School on Geothermal Energy Applications*, Oradea, **2001**, p.93.
- 16 Lund, J.W., Boyd, T.L.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.297.
- 17 Thain, I.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 Gunnlaugsson, E., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.831.
- 20 Ragnarsson, A.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.363.
- 21 Bogarin, C.R.: *Geothermal Training in Iceland, Report 3*, Reykjavik, Iceland, **1996**, p.23.
- 22 Kristmannsdottir, H, et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.633.
- 23 Gilău, L.: *Characterizarea chimică a apelor geotermale din Câmpia de Vest a României*, Teză de doctorat, Cluj-Napoca, **1997**.
- 24 Kristmannsdottir, H., Tulinius, H.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.3465.
- 25 Kristmannsdottir, H.: *Geoth.Res.Counc.Transactions*, 10, **1986**, p.389.
- 26 Tulinius, H., et.al.: *Proceedings of the 21<sup>st</sup> Workshop on Geothermal Reservoir Engineering*, Stanford University, California, **1996**, p.489.
- 27 Giggenbach, W.F.: *Unitar/UNDP Publication, Centre of Small Energy Resources*, Rome, **1991**, p.119.
- 28 Giggenbach, W.F.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 45, **1981**, p.393.
- 29 Thurman, E.M.: *Organic geochemistry of natural waters*, Boston, **1985**.
- 30 Bjarnason, J.O.: *The speciation program WATCH, version 2.1*. Orkustofnun, Reykjavik, **1994**



- 31 Mackenzie, W.S., Guilford, C.: *Atlas of rock-forming minerals in thin section*, Longman U.K., **1982**.
- 32 Kristmannsdottir, H.: *Geothermics*, 18, **1989**, p.183.
- 33 Tarquini, B.: *International Workshop on Products & Technologies for Low Temperature Geothermal Industry*, Oradea, **1994**, p.28.
- 34 Savage, D.W., et.al.: *Chem.Eng.Sci.* 35, **1980**, p.1513.
- 35 Reed, M.H., Spycer, N.F.: *Geochim.Cosmochim.Acta* 48, **1984** p.1479.
- 36 Suto, Y., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.3901.
- 37 Sverrisdottir, G., et.al.: *Proceedings 2 of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Water-Rock Interaction*, USA, **1992**, p.1431.
- 38 Robie, R.A., et.al.: *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1452, **1978**, p.456.
- 39 Arnorsson, S., et.al.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 46, **1982**, p.1513.
- 40 Hasson, D.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, **2001**, p.49.
- 41 Todaka, N., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**, p.2475.
- 42 Koutsoukos, P.G.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, **2001**, p.69.
- 43 Konak, A.R.: *Chem Eng. Science*, 29, **1974**, p.1537.
- 44 Roques, H., Girou, A. : *Water Research*, 8, **1977**, p.907.
- 45 Linnikov, O.: *Desalination*, 128, **2000**, p.36.
- 46 Linnikov, O.: *Desalination*, 128, **2000**, p.47.
- 47 Linnikov, O.: *Desalination*, 121, **1999**, p.1.
- 48 Linnikov, O.D.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, **2001**, p.107.
- 49 Armannsson, H.: *Geothermics*, 18, **1989**, p.115.
- 50 Arnorsson, S., et.al.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 47, **1983**, p.547.
- 51 Arnorsson, S., Andresdottir, A.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.941.
- 52 Marshall, W.L., Slusher, J.: *J. Chem.Eng.Data*, 13, **1968**, p.183.
- 53 Andritsos, N., Karabelas, A.J.: *J.Heat Transfer*, 121, **1999**, p.225.



- 54 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**
- 55 Hasson, D., et.al. : *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 7, **1968**, p.59.
- 56 Gill, J., Nancollas, G.: *Crystal Growth*, 48, **1980**, p.34.
- 57 Arnorsson, S.: *Geothermics*, 18, **1989**, p.33.
- 58 **Stănăşel, O.**, Tarcă, A.: *Analele Universităţii din Oradea, Fascicola chimie IV*, Oradea, **1998**, p.156.
- 59 Karabelas, A.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, **2001**, p.117.
- 60 Plummer, L.N., Busenberg, E.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 46, **1982**, p.1011.
- 61 Mullin, J.W.: *Crystallization*, 3<sup>rd</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, **1993**, p.118.
- 62 Andritsos, N., et.al.: *Langmuir*, 13, **1997**, p.2873.
- 63 Engel, G.E., et.al.: *J.Appied Cryst.*32, **1999**, p. 1169.
- 64 Dunstall, M.G., Brown, K.L.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.3039.
- 65 Hauksson, T., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**, p.2487.
- 66 Pasquale, A., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**, p.2457.
- 67 Brown, K.L., McDowell, G.D.: *5<sup>th</sup> NZ Geothermal Workshop*, University of Auckland, **1983**, p.157.
- 68 Rothbaum, H.P., et.al.: *Geothermics*, v.8, **1979**, p.1.
- 69 Reed, M.H.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 46, **1982**, p.513.
- 70 Rimstidt, J.B., Barnes, H.L.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 44, **1981**, p.1683.
- 71 Henley, R.W. et al : *Reviews in Economic Geology*, vol I, **1984**.
- 72 Takeno, N., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.2943.
- 73 Povarov, O.A., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan,

- 2000, p.1587.
- 74 Evanoff, J., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Florence, Italy, **1995**, p.2481.
- 75 Kohls, M.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, **2001**, p.99.
- 76 Gill, J.S.: *Corrosion 96, NACE Conference*, paper 229, **1996**, p.18
- 77 Iovi, A.: *Tehnologia fosfaților tehnici*, Ed.Pol.Timișoara, **1986**.
- 78 Rieger, J., et.al.: *Tenside Surf.Det. 34*, **1997**, p.430.
- 79 Rieger, J., et.al.: *Langmuir 16*, **2000**, p.8300.
- 80 Leusen, F.J.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, **2001**, p.167.
- 81 Kostoglou, M., Karabelas, A.J.: *Ind.Eng.Chem.Res.*, **37**, **1998**, p.1536.
- 82 Verwer, P., Leusen, F.J.: *Reviews in Computational Chemistry. vol.12*, John Wiley and Sons, Inc.New York, USA, **1998**, p.327.
- 83 Ramos-Candelaria, M., et.al.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.2171.
- 84 Patel, S.: *Scaling in Seawater Desalination-Is molecular modelling the tool to overcome the problem?*, Lutherstadt Wittenberg, Germany, **2001**, p.77.
- 85 Tarquini, B.: *International Workshop on Products & Technologies for Low Temperature Geothermal Industry*, Oradea, **1994**, p.41.
- 86 Olafsson, M.: *Sampling methods for geothermal fluids and gases*, Orkustofnun, Reykjavik, report OS-88041/JHD-06, **1988**.
- 87 Stănășel, O.: *Geothermal Training Programme. Report 16*, Reykjavik, Iceland, **1996**, p.363.
- 88 Paces, T.: *Fluid sampling for geothermal prospecting*, Series of Technical Guides on the Use of Geothermal Energy, Rome, **1991**.
- 89 Klyen, L.E.: *Sampling Techniques for Geothermal Fluids*, DSIR New Zealand, Chemistry Division Report CD2322, **1982**
- 90 Luca, C., ș.a.: *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed.Did.și Ped.București, **1983**.
- 91 Iovi, A., Negrea, P.: *Tehnologia îngrășămintelor minerale-îndrumător de laborator*, Timișoara, **1997**.

- 92 Buliga, E., Unc, R.: *Chimie analitică și analiză instrumentală*, Ed.Politehnica, Timișoara, **1996**.
- 93 Mănescu, S. ș.a.: *Chimia sanitară a mediului*, Ed. Medicală, București, **1994**.
- 94 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**.
- 95 \*\*\*: *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 15<sup>th</sup> Edition APHA-AWWA-WPCF, Washington, **1980**.
- 96 Liteanu, C.: *Chimie analitică cantitativă-volumetrică*, Ed.Did.și Ped., București, **1964**.
- 97 Pătroescu, C., Gănescu, I.: *Analiza apelor*, Ed.Scrisul Românesc, Craiova, **1980**.
- 98 **Stănășel, O.**, Tarcă, A., Merca, V.: *Analele Universității din Oradea, Fascicola chimie VI*, Oradea, **1999**, p.108.
- 99 Gilău, L., **Stănășel, O.**, Gilău, D., Dogjanschi, L., Antonescu, A., Hozan, L.M.: *CD PROCEEDINGS, Twenty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, California, **2001**.
- 100 **Stănășel, O.**, Gilău, L., Stănășel, I.: *CD PROCEEDINGS, Twenty-Sixth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, California, **2001**.
- 101 Gilău, L., **Stănășel, O.**: *CD PROCEEDINGS, Twenty-Seventh Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, California, **2002**.
- 102 Kristmannsdottir, H., Armannsson, H.: *Geothermics 25*, **1996**, p.349.
- 103 Liping, B.: *Geothermal Training Programme, Report 3*, Reykjavik, Iceland, **1991**, p.45.
- 104 **Stănășel, O.**: *Proceedings of the World Geothermal Congress, Japan 2000*, p.3567.
- 105 **Stănășel, O.**: *Analele Universității din Oradea, Fascicola chimie VII*, **2000**, p.121.
- 106 **Stănășel, O.**: *Analele Universității din Oradea, Fascicola chimie V*, Oradea, **1998**, p.120.

- 107 **Stănăşel, O.**, Iovan, V., Stănăşel, I., Tarcă, A.: *Analele Universităţii din Oradea, Fascicola chimie IV*, Oradea, **1998**, p.129.
- 108 **Stănăşel, O.**, Iovan, V., Ciura, G.: *Analele Universităţii din Oradea, Fascicola chimie V*, Oradea, **1998**, p.124.
- 109 Drummond, S.E.Jr.: *Boiling and mixing of hydrothermal fluids: chemical effects on mineral precipitation*, PhD Thesis, Pennsylvania State University, **1981**.
- 110 Martinez, F.: *Geothermal Training in Iceland, Report 12*, Reykjavik, Iceland, **1997**, p.295.
- 111 Arnorsson, S., Svavarsson, H.: *Geoth.Res.Council, Transactions, 9-1*, **1985**, p.52.
- 112 Fournier, R.O., Truesdell, A.H.: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v 37, **1973**, p.1255.
- 113 Fournier, R.O., Potter, R.W.: *Geothermal Research Council Bulletin*, v.11, **1982**, p.3.
- 114 Tole, M.P., et.al.: *Geothermics*, 22, **1993**, p.159.
- 115 Arnorsson, S.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.929.
- 116 Arnorsson, S.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.935.
- 117 Fournier, R.O.: *Geothermics 5*, Great Britain, **1977**, p.41.
- 118 **Stănăşel, O.**, Tarcă, A., Merca, V.: *Analele Universităţii din Oradea, Fascicola chimie V*, Oradea, **1998**, p.78.
- 119 Sun, Z., Armannsson, H.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.2235.
- 120 Arnorsson, S.: *J. Volc. Geotherm. Res.*, 23, **1985**, p.299.
- 121 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**.
- 122 Pang, Z., Reed, M.: *Geochim.Cosmochim.Acta*, 62, **1998**, p.211.
- 123 Truesdell, A.H., Fournier, R.O.: *U.S.Geol. Survey J.Res.*, 5, **1977**, p.41.
- 124 Verma, M.P.: *Proceedings of the World Geothermal Congress*, Japan, **2000**, p.731.

- 125 Ushakov, S.: *Geothermal Training Programme, Report 18*, Reykjavik, Iceland, **2000**, p.385.
- 126 Ungemach, P.: *Text book European Summer School on Geothermal Energy Applications*, Oradea, **2001**, p.113.
- 127 \*\*\*: *Minereuri nemetalifere-Metode de analiză și încercări*, Ed.Tehnică, București, **1978**.
- 128 \*\*\*: *Culegere de instrucțiuni privind controlul procesului de fabricare al aluminei*, Inst. Unional de Cercet.Șt. și Proiectare pentru industria de Al, Mg și electrozi, **1964**.
- 129 Demetrescu, A.M. ș.a. : *Analiza tehnică a minereurilor*, Ed.Tehnică, București, **1966**.
- 130 Cullity, B.D.: *Elements of X-Ray Diffraction*, 2<sup>nd</sup> Edition, **1978**, p.397.
- 131 **Stănășel, O.**, Gilău, L., Tarcă, A., Merca, V.: *CD PROCEEDINGS, Twenty-Fifth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, California, January 24-26, **2000**.
- 132 Becherescu, D. ș.a.: *Metode fizice în chimia silicaților*, Ed.St. și Encicl., București, **1977**.
- 133 \*\*\*: *Mineral Powder Diffraction File. Data Book*, International Centre for Diffraction Data 1601 Park Lane Swarthmore, PA 19081, USA, **1986**.
- 134 **Stănășel, O.**: *Analele Universității din Oradea, Fascicola chimie VII*, **2000**, p.151.
- 135 **Stănășel, O.**, Bota, M.: *Analele Universității din Oradea, Fascicola chimie VIII*, Oradea, **2001**, p.289.
- 136 **Stănășel, O.**, Negrea, P., Iovi, A.: *Zilele Academice Timișene, Ediția a V-a*, Timișoara, **1997**, p.22.
- 137 **Stănășel, O.**, Gilău, L.: *CD PROCEEDINGS, Twenty-Fourth Workshop on Geothermal Reservoir Engineering Stanford University*, Stanford, California, January 25-27, **1999**.
- 138 Elguedri, M.: *Geothermal Training in Iceland, Report 1*, Reykjavik, Iceland, **1999**, p.1.

# ANEXA

## Rezultate obținute în urma rulării programului de simulare WATCH

### Sonda 4058 din Săcuieni, anul 1999

ICELANDIC WATER CHEMISTRY GROUP

Program WATCH, version 2.1

=====

Sacuieni-4058, 1999

Water sample (mg/kg)	Steam sample			
pH/deg.C	8.10/ 23.0	Gas (volume %)	Reference temperature	deg.C : 78.7 (Chalcedony)
CO2	2122.00	CO2 .00	Sampling pressure	bar abs. : 1.0
H2S	.00	H2S .00	Discharge enthalpy	kJ/kg : 330. (Calculated)
NH3	6.40	NH3 .00	Discharge	kg/s : .0
B	78.90	H2 .00	Steam fraction at collection	: .0000
SiO2	62.90	O2 .00	Measured temperature	deg.C : 84.0
Na	1610.00	CH4 .00		
K	21.30	N2 .00		
Mg	4.100			
Ca	13.20	Liters gas per kg	Condensate (mg/kg)	
F	.000	condensate/deg.C .00/ .0	pH/deg.C	.00/ .0
Cl	911.00		CO2	.00
SO4	5.90	Total steam (mg/kg)	H2S	.00
Al	.000	CO2 .00	NH3	.00
Fe	.250	H2S .00	Na	.00
TDS	11647.00	NH3 .00		

Ionic strength = .07338

1000/T (Kelvin) = 2.84

Ionic balance : Cations (mol.eq.) = .07129619

Anions (mol.eq.) = .07380174

Difference (%) = -3.45

## Chemical geothermometers (degrees C)

Quartz	108.5	(Fournier & Potter, GRC Bulletin, pp. 3-12, Nov. 1982)
Chalcedony	78.7	(Fournier, Geothermics, vol. 5, pp. 41-50, 1977)
Na/K	52.9	(Arnorsson et al., Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 47, pp. 567-577, 1983)

## Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.	Calc.		Theor.	Calc.
Adularia	-18.137	99.999	Albite, low	-17.321	99.999	Analcime	-13.825	99.999
Anhydrite	-5.317	-8.939	Calcite	-9.097	-7.955	Chalcedony	-3.019	-3.022
Mg-Chlorite	-81.086	99.999	Fluorite	-10.588	99.999	Goethite	-5.442	99.999
Laumontite	-28.300	99.999	Microcline	-19.673	99.999	Magnetite	-31.320	99.999
Ca-Montmor.	-91.391	99.999	K-Montmor.	-44.806	99.999	Mg-Montmor.	-92.428	99.999
Na-Montmor.	-44.741	99.999	Muscovite	-22.571	99.999	Prehnite	-37.629	99.999
Pyrrhotite	-110.444	99.999	Pyrite	-162.848	99.999	Quartz	-3.312	-3.022
Wairakite	-25.349	99.999	Wollastonite	11.518	8.438	Zoisite	-36.552	99.999
Epidote	-45.333	99.999	Marcasite	-138.013	99.999	Talc	17.059	22.050
Chrysotile	25.516	28.093	Sil. amorph.	-2.336	-3.022			

Sacuieni-4058, 1999

Aquifer liquid cooled to 75.0 °C

## Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.	Calc.		Theor.	Calc.
Adularia	-18.316	99.999	Albite, low	-17.484	99.999	Analcime	-13.949	99.999
Anhydrite	-5.268	-8.910	Calcite	-9.042	-7.926	Chalcedony	-3.052	-3.019
Mg-Chlorite	-81.270	99.999	Fluorite	-10.601	99.999	Goethite	-5.573	99.999
Laumontite	-28.522	99.999	Microcline	-19.882	99.999	Magnetite	-31.605	99.999
Ca-Montmor.	-92.557	99.999	K-Montmor.	-45.434	99.999	Mg-Montmor.	-93.572	99.999
Na-Montmor.	-45.354	99.999	Muscovite	-22.854	99.999	Prehnite	-37.809	99.999
Pyrrhotite	-112.323	99.999	Pyrite	-165.706	99.999	Quartz	-3.352	-3.019
Wairakite	-25.482	99.999	Wollastonite	11.649	8.479	Zoisite	-36.698	99.999
Epidote	-45.638	99.999	Marcasite	-140.607	99.999	Talc	17.333	22.126
Chrysotile	25.871	28.163	Sil. amorph.	-2.358	-3.019			



Sacuieni-4058, 1999

Aquifer liquid cooled to

=====  
Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.
Adularia	-18.823	99.999	Albite, low	-17.947
Anhydrite	-5.143	-8.836	Calcite	-8.904
Mg-Chlorite	-81.834	99.999	Fluorite	-10.646
Laumontite	-29.154	99.999	Microcline	-20.472
Ca-Montmor.	-95.877	99.999	K-Montmor.	-47.221
Na-Montmor.	-47.098	99.999	Muscovite	-23.662
Pyrrhotite	-117.369	99.999	Pyrite	-173.486
Wairakite	-25.868	99.999	Wollastonite	12.013
Epidote	-46.461	99.999	Marcasite	-147.653
Chrysotile	26.865	28.386	Sil. amorph.	-2.421

Sacuieni-4058, 1999

Aquifer liquid cooled to

=====  
Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.
Adularia	-19.372	99.999	Albite, low	-18.449
Anhydrite	-5.023	-8.769	Calcite	-8.778
Mg-Chlorite	-82.507	99.999	Fluorite	-10.703
Laumontite	-29.845	99.999	Microcline	-21.109
Ca-Montmor.	-99.473	99.999	K-Montmor.	-49.154
Na-Montmor.	-48.983	99.999	Muscovite	-24.539
Pyrrhotite	-122.464	99.999	Pyrite	-181.493
Wairakite	-26.300	99.999	Wollastonite	12.400
Epidote	-47.304	99.999	Marcasite	-154.879
Chrysotile	27.925	28.658	Sil. amorph.	-2.486

65.0 °C

---

Calc.		Theor.	Calc.
99.999	Analcime	-14.299	99.999
-7.853	Chalcedony	-3.146	-3.012
99.999	Goethite	-5.919	99.999
99.999	Magnetite	-32.374	99.999
99.999	Mg-Montmor.	-96.829	99.999
99.999	Prehnite	-38.339	99.999
99.999	Quartz	-3.461	-3.012
8.597	Zoisite	-37.137	99.999
99.999	Talc	18.096	22.361
-3.012			

55.0 °C

---

Calc.		Theor.	Calc.
99.999	Analcime	-14.680	99.999
-7.790	Chalcedony	-3.245	-3.006
99.999	Goethite	-6.260	99.999
99.999	Magnetite	-33.155	99.999
99.999	Mg-Montmor.	-100.358	99.999
99.999	Prehnite	-38.941	99.999
99.999	Quartz	-3.574	-3.006
8.727	Zoisite	-37.646	99.999
99.999	Talc	18.904	22.646
-3.006			

Sacuieni-4058, 1999

Aquifer liquid cooled to

=====  
Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.
Adularia	-20.282	99.999	Albite, low	-19.280
Anhydrite	-4.857	-8.683	Calcite	-8.616
Mg-Chlorite	-83.730	99.999	Fluorite	-10.816
Laumontite	-30.997	99.999	Microcline	-22.158
Ca-Montmor.	-105.305	99.999	K-Montmor.	-52.289
Na-Montmor.	-52.037	99.999	Muscovite	-25.971
Pyrrhotite	-130.239	99.999	Pyrite	-194.028
Wairakite	-27.040	99.999	Wollastonite	13.028
Epidote	-48.659	99.999	Marcasite	-166.147
Chrysotile	29.656	29.172	Sil. amorph.	-2.593

40.0 øC□

---

Calc.		Theor.	Calc.
99.999	Analcime	-15.313	99.999
-7.716	Chalcedony	-3.406	-2.999
99.999	Goethite	-6.768	99.999
99.999	Magnetite	-34.370	99.999
99.999	Mg-Montmor.	-106.077	99.999
99.999	Prehnite	-39.985	99.999
99.999	Quartz	-3.751	-2.999
8.949	Zoisite	-38.545	99.999
99.999	Talc	20.206	23.174
-2.999			

**Sonda SN - 12 din Seltjarnarnes, anul 1996**

ICELANDIC WATER CHEMISTRY GROUP

Program WATCH, version 2.1

=====

SN -12, 1996

Water sample (mg/kg)		Steam sample			
pH/deg.C	8.40/ 23.0	Gas (volume %)		Reference temperature	deg.C : 105.1 Chalcedony)
CO2	10.50	CO2	.00	Sampling pressure	bar abs. : 1.0
H2S	.11	H2S	.00	Discharge enthalpy	kJ/kg : 441. Calculated)
NH3	.00	NH3	.00	Discharge	kg/s : .0
B	.24	H2	.00	Steam fraction at collection	: .0000
SiO2	95.70	O2	.00	Measured temperature	deg.C : 108.8
Na	628.00	CH4	.00		
K	12.20	N2	.00		
Mg	.260				
Ca	532.00	Liters gas per kg		Condensate (mg/kg)	
F	.620	condensate/deg.C	.00/ .0	pH/deg.C	.00/ .0
Cl	1744.00	Total steam (mg/kg)		CO2	.00
SO4	283.00	CO2	.00	H2S	.00
Al	.016	H2S	.00	NH3	.00
Fe	.004	NH3	.00	Na	.00
TDS	3920.00				

Ionic strength = .06867

Ionic balance : Cations (mol.eq.) = .05297683 Anions (mol.eq.) = .05423229 Difference (%) = -2.34

Chemical geothermometers (degrees C)

Quartz 132.5 (Fournier & Potter, GRC Bulletin, pp. 3-12, Nov. 1982)

Chalcedony 105.1 (Fournier, Geothermics, vol. 5, pp. 41-50, 1977)

Na/K 70.3 (Arnorsson et al., Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 47, pp. 567-577, 1983)

Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.	Calc.
Adularia	-17.025	-18.432	Albite, low	-16.305	-16.479
Anhydrite	-5.680	-5.529	Calcite	-9.528	-9.021
Mg-Chlorite	-80.177	-86.826	Fluorite	-10.532	-11.545
Laumontite	-26.946	-26.278	Microcline	-18.365	-18.432
Ca-Montmor.	-84.350	-95.578	K-Montmor.	-40.989	-50.265
Na-Montmor.	-41.018	-48.312	Muscovite	-20.856	-21.531
Pyrrhotite	-97.235	-102.790	Pyrite	-143.268	-128.827
Wairakite	-24.584	-26.278	Wollastonite	10.668	9.632
Epidote	-43.187	-40.148	Marcasite	-120.146	-128.827
Chrysotile	23.231	22.282	Sil. amorph.	-2.191	-2.817

SN-12, 1996

Aquifer liquid cooled to 100.

=====  
Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.	Calc.
Adularia	-17.222	-18.429	Albite, low	-16.485	-16.476
Anhydrite	-5.607	-5.507	Calcite	-9.438	-8.949
Mg-Chlorite	-80.302	-87.093	Fluorite	-10.538	-11.535
Laumontite	-27.182	-26.269	Microcline	-18.598	-18.429
Ca-Montmor.	-85.558	-95.063	K-Montmor.	-41.648	-50.009
Na-Montmor.	-41.660	-48.056	Muscovite	-21.151	-21.444
Pyrrhotite	-99.806	-104.969	Pyrite	-147.012	-130.980
Wairakite	-24.710	-26.269	Wollastonite	10.824	9.715
Epidote	-43.603	-40.442	Marcasite	-123.575	-130.980
Chrysotile	23.648	22.543	Sil. amorph.	-2.218	-2.817

	Theor.	Calc.
Analcime	-13.065	-13.662
Chalcedony	-2.800	-2.817
Goethite	-4.482	-4.776
Magnetite	-29.310	-26.944
Mg-Montmor.	-85.524	-98.722
Prehnite	-36.615	-35.373
Quartz	-3.053	-2.817
Zoisite	-35.777	-36.922
Talc	15.282	16.648

.0 °C

---

	Theor.	Calc.
Analcime	-13.199	-13.659
Chalcedony	-2.841	-2.817
Goethite	-4.674	-5.004
Magnetite	-29.703	-27.453
Mg-Montmor.	-86.708	-98.203
Prehnite	-36.778	-35.438
Quartz	-3.101	-2.817
Zoisite	-35.893	-36.945
Talc	15.608	16.909



SN - 12, 1996

Aquifer liquid cooled to 80.0 øC

=====

Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.	Calc.		Theor.	Calc.
Adularia	-18.078	-18.418	Albite, low	-17.267	-16.465	Analcime	-13.785	-13.648
Anhydrite	-5.333	-5.427	Calcite	-9.116	-8.679	Chalcedony	-3.008	-2.817
Mg-Chlorite	-81.027	-88.234	Fluorite	-10.584	-11.499	Goethite	-5.398	-5.876
Laumontite	-28.227	-26.235	Microcline	-19.604	-18.418	Magnetite	-31.224	-29.446
Ca-Montmor.	-91.007	-92.921	K-Montmor.	-44.599	-48.943	Mg-Montmor.	-92.051	-96.041
Na-Montmor.	-44.539	-46.991	Muscovite	-22.478	-21.080	Prehnite	-37.570	-35.722
Pyrrhotite	-109.811	-113.335	Pyrite	-161.889	-139.213	Quartz	-3.299	-2.817
Wairakite	-25.306	-26.235	Wollastonite	11.474	10.088	Zoisite	-36.504	-37.053
Epidote	-45.230	-41.598	Marcasite	-137.142	-139.213	Talc	16.968	18.086
Chrysotile	25.398	23.721	Sil. amorph.	-2.329	-2.817			

SN - 12, 1996

Aquifer liquid cooled to 60.0 øC

=====

Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.	Calc.		Theor.	Calc.
Adularia	-19.092	-18.408	Albite, low	-18.193	-16.456	Analcime	-14.486	-13.638
Anhydrite	-5.082	-5.362	Calcite	-8.839	-8.426	Chalcedony	-3.195	-2.817
Mg-Chlorite	-82.157	-89.587	Fluorite	-10.673	-11.469	Goethite	-6.090	-6.720
Laumontite	-29.492	-26.206	Microcline	-20.784	-18.408	Magnetite	-32.763	-31.458
Ca-Montmor.	-97.642	-90.502	K-Montmor.	-48.170	-47.738	Mg-Montmor.	-98.562	-93.603
Na-Montmor.	-48.023	-45.786	Muscovite	-24.092	-20.672	Prehnite	-38.631	-36.062
Pyrrhotite	-119.909	-121.535	Pyrite	-177.458	-147.221	Quartz	-3.517	-2.817
Wairakite	-26.078	-26.206	Wollastonite	12.204	10.557	Zoisite	-37.383	-37.194
Epidote	-46.879	-42.782	Marcasite	-151.241	-147.221	Talc	18.494	19.550
Chrysotile	27.386	25.185	Sil. amorph.	-2.453	-2.817			

SN - 12, 1996

Aquifer liquid cooled to 40.0 °C

=====

Log solubility products of minerals in deep water

	Theor.	Calc.		Theor.	Calc.		Theor.	Calc.
Adularia	-20.282	-18.399	Albite, low	-19.280	-16.448	Analcime	-15.313	-13.631
Anhydrite	-4.857	-5.311	Calcite	-8.616	-8.189	Chalcedony	-3.406	-2.817
Mg-Chlorite	-83.730	-91.239	Fluorite	-10.816	-11.447	Goethite	-6.768	-7.552
Laumontite	-30.997	-26.183	Microcline	-22.158	-18.399	Magnetite	-34.370	-33.533
Ca-Montmor.	-105.305	-87.703	K-Montmor.	-52.289	-46.342	Mg-Montmor.	-106.077	-90.787
Na-Montmor.	-52.037	-44.391	Muscovite	-25.971	-20.201	Prehnite	-39.985	-36.479
Pyrrhotite	-130.239	-129.733	Pyrite	-194.028	-155.138	Quartz	-3.751	-2.817
Wairakite	-27.040	-26.183	Wollastonite	13.028	11.138	Zoisite	-38.545	-37.380
Epidote	-48.659	-44.031	Marcasite	-166.147	-155.138	Talc	20.206	21.344
Chrysotile	29.656	26.978	Sil. amorph.	-2.593	-2.817			

# CUPRINS

	pag.
<b>Introducere</b> .....	3
<b>PARTEA I. Studii asupra apelor geotermale și a utilizării lor</b> .....	5
<b>Capitolul 1. Utilizarea zăcămintelor geotermale pe plan mondial</b> .....	5
1.1. Clasificarea zăcămintelor geotermale.....	5
1.2. Surse neconvenționale de energie.....	7
1.3. Resurse geotermale ale României.....	7
1.4. Valorificarea resurselor geotermale pe plan mondial.....	11
<b>Capitolul 2. Prezentarea sondelor luate în studiu</b> .....	19
2.1. Sonde geotermale din nord-vestul României.....	19
2.2. Sonde geotermale din Islanda.....	20
<b>Capitolul 3. Importanța stabilirii compoziției chimice a apelor geotermale</b> .....	24
3.1. Caracterizarea chimică a apelor geotermale.....	24
3.2. Prezentarea programului de simulare WATCH.....	25
<b>Capitolul 4. Depuneri solide formate la utilizarea apelor geotermale</b> .....	28
4.1. Tipuri de depuneri.....	28
4.2. Mecanisme de formare a depunerilor.....	31
4.2.1. Mecanisme propuse.....	31
4.2.2. Mecanismul formării depunerii de sulfat de calciu.....	36
4.3. Factori ce influențează formarea depunerilor.....	40
4.3.1. Studiul factorilor ce influențează depunerile alcaline.....	42
4.3.2. Studiul factorilor ce influențează depunerile nealcaline.....	43
4.3.3. Studiul factorilor ce influențează depunerile cu conținut de siliciu...	44
4.4. Prevenirea și combaterea depunerilor.....	47
4.4.1. Metode de prevenire și combatere a depunerilor.....	47
4.4.2. Studii privind mecanismul de acțiune al inhibitorilor .....	49
<b>PARTEA II. Cercetări experimentale</b> .....	51
<b>Capitolul 5. Studii asupra compoziției chimice a apelor geotermale din România și Islanda</b> .....	51

5.1. Modul de lucru .....	51
5.1.1. Prelevarea și stabilizarea probelor.....	51
5.1.1.1. Ape geotermale din țară.....	51
5.1.1.2. Ape geotermale din Islanda.....	51
5.1.2. Metode de analiză folosite.....	55
5.1.2.1. Ape geotermale din România.....	55
5.1.2.2. Ape geotermale din Islanda.....	56
5.2. Compoziția chimică a apelor geotermale provenite de la sonde din România și Islanda.....	60
5.2.1. Compoziția chimică a apelor geotermale de la sonde din România..	60
5.2.2. Compoziția chimică a apelor geotermale de la sonde din Islanda....	61
5.3. Caracterizarea chimică a apelor geotermale analizate.....	63
<b>Capitolul 6. Monitorizarea depunerilor.....</b>	<b>66</b>
6.1. Monitorizarea depunerilor ce pot să apară la utilizarea apelor geotermale din România .....	66
6.1.1. Sonda 529 din Borș.....	66
6.1.2. Sonda 4155 din Borș.....	71
6.1.3. Sonda 4668 din Ciumeghiu.....	75
6.1.4. Sonda 4058 din Săcuieni.....	80
6.2. Monitorizarea depunerilor ce pot să apară la utilizarea apelor geotermale din Islanda .....	85
6.2.1. Sonda SN-4 din Seltjarnarnes.....	85
6.2.2. Sonda SN-12 din Seltjarnarnes.....	91
<b>Capitolul 7. Estimarea temperaturii rezervorului.....</b>	<b>98</b>
7.1. Utilizarea programului Watch pentru estimarea temperaturii rezervorului.....	98
7.2. Estimarea temperaturii rezervorului bazat pe modelul silice-entalpie.....	100
<b>Capitolul 8. Analiza și caracterizarea depunerilor reale ce apar la utilizarea apelor geotermale.....</b>	<b>105</b>
8.1. Modul de lucru.....	105
8.1.1. Prelevarea probelor de depuneri .....	105
8.1.2. Metode de analiză folosite.....	106
8.1.2.1. Analiza chimică a depunerilor.....	106
8.1.2.2. Analiza structurală a depunerilor.....	107
8.2. Studii asupra compoziției chimice și structurale a depunerilor.....	108

	108
8.2.1. Rezultatele analizelor de depuneri de la sondele din România.....	
8.2.1.1 Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 529 din Borș.....	108
8.2.1.2. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 4155 din Borș.....	109
8.2.1.3. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 4668 din Ciumeghiu.....	112
8.2.1.4. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 4058 din Săcuieni.....	114
8.2.2. Rezultatele analizelor de depuneri de la sonde din Islanda.....	116
8.2.2.1. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei SN-4 din Seltjarnarnes.....	116
8.2.2.2. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei LA-02 din Sudureyri.....	118
8.2.2.3. Studii asupra depunerilor solide rezultate la utilizarea apelor geotermale ale sondei 7 din Klausturholar. ....	119
<b>Capitolul 9. Testări cu inhibitori.....</b>	<b>120</b>
9.1. Schema tehnologică și rezultatele testărilor cu inhibitori la sonda 7 din Klausturholar, Islanda.....	120
9.2. Realizarea instalației necesară folosirii inhibitorilor la sonda LA-02 din Sudureyri, Islanda.....	123
<b>Capitolul 10. Concluzii.....</b>	<b>126</b>
<b>Bibliografie.....</b>	<b>130</b>
<b>Anexa.....</b>	<b>138</b>
<b>Cuprins.....</b>	<b>146</b>