

## Ochrana horúcovodného potrubia pri využívaní geotermálnych vôd z Ďurkova na vrtoch GTD-1,2,3

Gabriel Wittenberger<sup>1</sup>

### Protection of hotwater line of geothermal water from wells GTD-1,2,3 in Ďurkov

*The geothermal energy nowadays belongs to the most interesting, renewable, progressive and ecologically pure energies. Its utilization began long ago, but because the development and exploration show that fossil fuels are depletable in 40 – 50 years, it is needed to pay a greater attention to perspective and economically advantageous energies, among which the geothermal energy indisputably belongs. Since the development continually advances also in the drilling technique and technology, it is necessary to conform to this trend and to develop such technologies, procedures and devices, which would, unlike to those currently used, save time, machinery, environment and would be economically more acceptable. On the basis of results of injection pump tests and physical-chemical analyses it was found out that geothermal water is strongly mineralized. Depending on the manipulation method and exploitation water tends to form incrusts and also is significantly corrosive. To prevent this undesirable formation of the corrosion and incrustation, some geothermal water inhibitors were tested.*

**Key words:** geothermal energy, geothermal well, well completion, inhibitor, incrust, corrosion.

### Úvod

Geotermálna energia nepatrí vo svetovom rozsahu medzi najdôležitejšie energetické zdroje, ale lokálne môže byť veľmi dôležitá a schopná nahradiť tradičné neobnoviteľné zdroje energie – fosílna palivá, ktoré nielen že sa rýchlo mňajú, ale negatívne pôsobia na životné prostredie.

Problematike zemského tepla a jeho možného využitia ako energetického zdroja už dlhé roky venujú pozornosť geológovia i energetici. Významnú úlohu v tomto smere zohral u nás takmer 34 ročný naftový prieskum na východnom Slovensku. V jeho rámci už boli realizované vrty, ktoré prenikli do hĺbky niekoľkých kilometrov. Takéto vrtné diela umožňujú spoznať horninovú skladbu, ale aj merať teplotu v rôznych horizontoch pod povrchom zeme. Je zrejme, že bez podrobnej znalosti geologickej stavby skúmaného územia a ďalších údajov, ktoré súvisia s otázkami eventuálnej možnosti získavania geotermálnej energie, ostávajú príslušné úvahy len v teoretickej, ba až hypotetickej rovine.

### Inhibitory geotermálnych vôd

Na základe výsledkov čerpacích skúšok a fyzikálno-chemických analýz bolo zistené, že geotermálna voda je silne mineralizovaná a v závislosti na spôsobe jej manipulácie a ťažby je náchylná k tvorbe inkrustov a má taktiež značnú korozívnu schopnosť (v závislosti na stavových veličinách ako je tlak a teplota).

Kvôli zabráneniu neželanej tvorby korózie a inkrustácie boli skúšané tieto inhibitory geotermálnej vody: SP2556 (Baker Petrolite), Inipol AD 15 (CECA France), Stabil 2000, Ankodis 6.

### Vznik a ochrana geotermálnych zariadení proti korózii a tvorbe inkrustov

Jedným z veľkých problémov pri úprave geotermálnej vody je eliminácia pomerne vysokej mineralizácie, ktorá je približne 31 g.l<sup>-1</sup>, pričom v niektorých krajinách, využívajúce ich geotermálnu energiu je táto hodnota skoro zanedbateľná. V Litve pri meste Klaipeda sa využíva geotermálna voda s mineralizáciou 160 až 220 g.l<sup>-1</sup>, ktorá má vysoký obsah síranu vápenatého (ak geotermálna voda nie je upravovaná inhibítorom, v rozvodoch sa z nej oddeľuje sádrovec), v dánskom Thistede a v niektorých lokalitách Nemecka je hodnota mineralizácie až 240 g.l<sup>-1</sup>.

Nástrekom inhibítora do geotermálnej vody sa mineralizácia nezníži ale mierne zvýši (pribudne v nej látka inhibítora). Jeho hlavná úloha však spočíva v tom, že sa zapája do tvorby kryštalických jadier a mikrokryštálikov, kde ich postupne deformuje a narúša, teda dochádza k neustálej tvorbe a vzápätí k rozpadu kryštálu.

Mechanizmus účinku inhibítora inkustácie spočíva v tom, že urýchľujú tvorbu kryštalických zárodočných centier, čím vznikne veľké množstvo malých kryštálikov a tiež v tom, že nepriaznivo ovplyňujú rast kryštálov v kryštalickej mriežke. Rast kryštálov je spomalený, kryštalická mriežka sa deformuje,

<sup>1</sup> Ing. Gabriel Wittenberger, PhD., Katedra ropného inžinierstva F BERG TU v Košiciach, Park Komenského 19, 043 84 Košice, Tel.: (+421-55)6023148, Fax: (+421-55)6023128, [gabriel.wittenberger@tuke.sk](mailto:gabriel.wittenberger@tuke.sk)  
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 2. 2. 2006)

vznikajúce kryštály majú nepravidelný tvar a namiesto hutnej a pevne prilipnutej vrstvy sa vytvorí amorfna a nekompaktná vrstva, resp. sa vytvára v menšej miere alebo k jej tvorbe ani nedochádza. Molekuly inhibítora sa adsorbujú na povrch kryštálu, pričom časť molekuly zostáva desorbovaná a tak sa vytvára vrstva brániaca spájaniu a zhlukovaniu kryštálov.

Aby boli zlúčeniny vápnika udržané v rozpustenom stave, je potrebné, aby parciálny tlak CO<sub>2</sub> neklesol na ústí vrtu pod hodnotu 2,9 MPa, to znamená, aby pH geotermálnej vody na ústí vrtu nestúplo nad 5,53 (v uzavretom tlakovom systéme a neupravovanej geotermálnej vode). Počas ochladzovania geotermálnej vody vo výmenníkovej sústave, pri zachovaní dostatočného tlaku, sa postupne voda stáva nedosýtenou vzhľadom na vápenato-uhličitanový systém jednak v dôsledku zvýšenia rozpustnosti CaCO<sub>3</sub> s poklesom teploty, ako aj so zvýšením rozpustnosti CO<sub>2</sub> pri nižších teplotách. Dôsledkom toho vzniká výrazná kombinovaná korózia, spôsobená vysokým obsahom rozpustených plynov, najmä CO<sub>2</sub>, ako aj vysokou koncentráciou chloridov, síranov, hydrouhličitanov a amónnych iónov za spolupôsobenia zvýšenej teploty a tlaku. Pre vysoký obsah chloridov okrem plošnej korózie vzniká aj značná jamková korózia ( pitting ).

Ak by sa neudržal potrebný tlak v systéme, nastane tvorba hutných usadenín CaCO<sub>3</sub> na stenách potrubí a na výmenníkových plochách, ktorej rýchlosť závisí na stupni odplynenia. Zvýšenie pH na 5,6 znamená tendenciu k zanášaniam inkrustom v rozmedzí teplôt 125 °C až 97 °C (to zodpovedá koncentrácii CO<sub>2</sub> 7880 mg l<sup>-1</sup> pri teplote 125 °C až 6300 mg l<sup>-1</sup> pri 97 °C), pri pH 5,7 už hrozí inkrustácia v rozsahu teplôt 134 °C až 70 °C a nad hranicou pH 5,7 v celom rozsahu teplôt uvažovanom vo výmenníkovej sústave.

Výsledky modelových skúšok a výpočtov ukázali, že pre čiastočne odplynenú geotermálnu vodu, napríklad ak prechádza cez tlakový odplyňovací ventil na separátore, je voda náchylná k tvorbe inkrustov a dosahuje hodnoty vyššie ako 110 mg l<sup>-1</sup>. Z toho vyplýva, že pri tomto spôsobe využívania si geotermálna voda udrží schopnosť inkrustácie aj v procese chladenia, a to pomerne výraznú. Pri voľnom atmosférickom odplyňovaní s poklesom CO<sub>2</sub> pod 0,2 MPa dosahuje geotermálna voda presýtenie voľnými iónmi vápnika 50 až 193 mg l<sup>-1</sup> v celom rozsahu teplôt, ktoré vo výmenníkovej sústave prichádzajú do úvahy.

Čerpacími skúškami bola potvrdená značná mineralizácia geotermálnych vôd z vrtoch GTD-1,2,3, ktorej hodnoty sú v tab. 1. (Priemerné hodnoty jednotlivých prvkov sú získané z troch náhodne nameraných hodnôt na vrtoch).

Tab. 1. Mineralizácia niektorých prvkov v geotermálnych vodách z vrtoch GTD-1,2,3.  
Tab. 1. Mineralization in geothermal water from wells GTD-1,2,3.

P.č	Vrt	M [mg.l <sup>-1</sup> ]	pH	Fe	Cu	As	Na	NH <sub>4</sub>	Ca	Mg	F	Cl	SO <sub>4</sub>
1	GTD-1	29 745,2	7,1	4,5	0,0058	36,7	9 816,3	53,7	327,6	124,4	2,0	15 189,3	565,2
2	GTD-1	30 646,4	7,4	3,6	0,0072	20,4	9 876,7	60,1	527,2	160,4	2,6	15 688,3	577,5
3	GTD-1	29 948,5	6,9	1,3	0,0072	20,6	10 250,0	57,1	96,5	100,2	1,7	15 686,3	597,1
<b>Priemer</b>		30 113,4	7,1	3,4	0,0067	25,9	9 981,0	56,9	317,1	128,3	2,1	15 521,3	597,7
1	GTD-2	20 408,1	7,2	5,7	0,0074	19,5	7 005,0	30,6	265,5	55,3	2,2	10 580,2	464,8
2	GTD-2	25 663,3	6,8	4,1	0,0156	27,7	8 905,0	33,4	269,3	55,1	1,8	13 725,7	551,6
3	GTD-2	25 804,5	6,7	6,1	0,0188	32,0	8 990,0	35,9	214,9	51,7	1,9	13 903,5	550,4
<b>Priemer</b>		23 958,3	6,9	5,3	0,0139	26,6	8 300,0	<b>33,3</b>	249,9	54,0	1,8	12 736,5	522,3
1	GTD-3	32 043,4	7,1	2,1	0,0011	36,5	11 150,0	39,9	200,1	54,9	1,7	17 147	767,9
2	GTD-3	32 907,1	7,2	1,4	0,0049	35,0	11 600,0	40,8	194,1	54,3	1,6	17 764	729,1
3	GTD-3	32 562,2	6,7	1,1	0,0039	35,4	11 470,0	43,1	174,4	45,1	2,1	17 778,3	693,2
<b>Priemer</b>		32 504,2	7,0	1,5	0,0033	35,6	11 406,6	41,3	189,5	51,4	1,8	17 563,1	730,0

Počas dlhodobej čerpacej skúšky bola geotermálna voda ošetrovaná inhibítorm a etalóny boli vyhotovené z nie bežnej ťažnej ocele, ale z pažnicovej ocele akostného stupňa J 55, preto aj namerané výsledky sú podstatne odlišné. Inkrustácia sa objavila len pred tepelným výmenníkom pri použití inhibítora Stabil 2000, aj to nesúvislá tenká vrstva, ktorá mala priemernú hrúbku 0,25 mm. Nakoľko inkrustácia nebola súvislá, často dochádzalo k sekundárnej korózii, ktorá je nebezpečnejšia. Inhibítora Stabil 2000 sa ukázal ako nevhodný pre úpravu geotermálnych vôd Košickej kotliny, nakoľko bol až pri dávke 90 mg l<sup>-1</sup> dostatočne účinný. Inhibítora Inipol AD 15 sa osvedčil univerzálne, pretože inkrustáciu potlačil úplne už pri dávke 90 mg l<sup>-1</sup> a dokonca čiastočne znížil aj koróziu [1].

Pre zabezpečenie bezproblémového využívania mineralizovanej geotermálnej vody bude na základe výsledkov dlhodobej čerpacej skúšky do vrtu nastrekovaný inhibítora hexametafosfát sodný s obchodným

názvom Ankodis 6. Je to zmesný produkt neiónogénnych tenzidov, pozostávajúci z kopolyméru etylénoxidu a propylénoxidu s molekulovou hmotnosťou približne 600 a etoxylovaného oktadecylamínu, ktorý je už osvedčeným prípravkom pre takéto typ geotermálnych vôd. Chemické zloženie hexametáfosfátu sodného je zrejmé z jeho názvu  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , ktorý je anodický inhibítor s výborným pôsobením proti inkrustácii a preto ho možno zaradiť k tzv. prahovým inhibítorm. Jeho účinok je dostatočný už pri aplikovanej dávke  $1 \text{ mg l}^{-1}$ .

Na zosilnenie účinku inhibítora proti korózii bude pridávaný chlorid zinočnatý a kopolymér kyseliny acrylovej (Sokrat 44), prípadne kyseliny acrylovej a meleínovej (Sokrat 70), čím sa podstatne zníži agresivita korózie na  $0,1 \text{ mm.rok}^{-1}$ . Výsledkom pridávania Zn už v malých koncentráciách dochádza k tvorbe tenkého povlaku zinku na oceli pažnice, ktorá je tým chránená aj sekundárne.

Alternatívne bol v priebehu skúšky vrtu použitý americký inhibítor SP-2556 od fy. Baker Potroline. Výsledky boli veľmi dobré a cenová relácia, vzhľadom na nastrekované množstvo, výborná. Rozpadáva sa po 20 dňoch, a tým nijako neovplyvňuje kvalitatívne zloženie podzemnej vody v ložisku a vyhovuje štandardom a požiadavkám Európskej únie.

Pre zamedzenie neželanej korózie a tvorby inkrustov bude do geotermálnej vody nastrekovaný inhibítor, ktorý je dopravovaný do hĺbky približne 300 m pomocou dávkovacieho čerpadla, ktoré je umiestnené za  $4 \text{ m}^3$  nádržou, z ktorej sa inhibítor dávkuje. Celkové potrebné dávkované množstvo pri produkcii 2500 TJ za rok predstavuje 16-17 ton za rok.

Príklad náchylnosti geotermálnej vody na koróziu a inkrustáciu bez použitia inhibítorov je uvedený v tabuľke 2 [1], [2].

Tab. 2. Korózia a inkrustácia počas hydrodynamickej skúšky vo vrtu GTD-3 na ocelových etalónoch.

Tab. 2. The corrosion and incrustations during the hydrodynamics test in the well GTD-3 in steels etalons.

Miesto	Rozdiel hmotností [ g ]	Špecifický rozdiel hmotností [ $\text{mg.cm}^{-2}$ ]	Prírastok inkrustu, resp. strata koróziou [ $\text{mm.d}^{-1}$ ]	Prírastok inkrustu, resp. strata koróziou [ $\text{mm.rok}^{-1}$ ]
ústie	-0,24055	-7,517	-0,01285	-4,690
medzi separátormi	+2,28915	+71,5359	+0,35331	+128,94
za separátormi	-0,2909	-9,0906	-0,01155	-5,672

Na výstupnom potrubí každého ťažobného vrtu bude nainštalované elektronicko-fyzikálne zariadenie CALC-TECH CT-250 electronic, ktoré bude slúžiť na úpravu geotermálnej vody. Je to zariadenie, ktoré zabraňuje spájaniu sa kryštálikov vápnika do ihlicových útvarov s vysokou súdržnosťou. Mikroskopické čiastočky vápnika zostávajú vo vode vo svojej pôvodnej veľkosti ( $10 \mu\text{m}$ ) a ihlicové štruktúry viac nevznikajú. Nemôžu sa teda navzájom spájať a neprichytávajú sa na povrch rúr a výmenníkov. Samotná inštalácia predstavuje navinutie 6 cievok za sebou na potrubie hneď za výstupom potrubia z vrtu. Pre inštaláciu je potrebný 2 m úsek rovného potrubia. Cievky sa napájajú na dva generátory. Prvý na výrobu impulzov a druhý na variovanie frekvencie impulzov podľa rýchlosti prietoku geotermálnej vody. Pomocou ovládacích prvkov na čelnej strane prístroja CALC-TECH electronic CT-250 je možné prístroj nastaviť podľa konkrétnych podmienok.

## Záver

Geotermálnej energii sa dostáva vo svete stále viac a viac pozornosti. Problematika využívania geotermálnej energie na výrobu elektrickej energie, alebo na vykurovanie je v súčasnosti veľmi aktuálna hlavne z dôvodov neustáleho rastu cien energií.

Slovensko, sledujúc svetové trendy, sa v nedávnej minulosti taktiež zaradilo medzi štáty, ktoré sa snažia využiť domáce geotermálne zdroje aj napriek vyššie spomínanej vysokej mineralizácii a niektorým technicko-ekonomickým problémom. Výsledky geologicko-výskumných a prieskumných prác zaraďujú Slovensko medzi regióny s nadpriemerným vysokým geotermálnym potencionálom. Analýzy a skúšky potvrdili, že na potlačenie vysokej mineralizácie sa zo štyroch použitých inhibítorov (SP2556, Inipol AD15, Stabil 2000 a Ankodis 6) úspešne osvedčili inhibítory SP2556 a Inipol AD15, ďalšie dva sa z dôvodu neúčinnosti prestali aplikovať.

Projekt na využívanie geotermálnej energie vo Východoslovenskom neogéne je v súčasnosti ukončený z hľadiska fázy čerpacích pokusov a je celkovo pripravený k samotnej realizácii – vlastnej ťažbe.

*Práca vznikla v rámci riešenia projektu  
VEGA č. 1/0361/03.*

#### **Literatúra - References**

- [1] Beňovský, V., Drozd, V., Halás, O., Váňa, O., Vranovská, A.: Geothermal energy utilisation in Slovakia and its future development, *Proceedings World Geothermal Congress 2000, Kyushu - Tohoku, Japan, May 28, 2000.*
- [2] Geroč, J.: Možnosti využitia geotermálnej energie v Košickej kotline. Seminár „Hospodárenie s palivami a energiou“, Košice, 1993.
- [3] Pinka, J., Dobra, E.: Herľanský Gejzír a prírodné bohatstvo v okolí, 2004.
- [4] Gonet, A., Stryczek, S., Pinka, J., Wolinski, J.: Drilling a Geothermal Well GTD-1 in Slovakia. In *Transactions of the Universities of Košice, 2/1999, Vydavateľstvo Štroffek Košice, p. 94-101, 1999.*
- [5] Pinka, J., Dobra, E.: Najnovšie poznatky o výsledkoch geotermálneho prieskumu v južnej časti Košickej kotliny, *Slovgas VIII. ročník, február 1999.*
- [6] Wittenberger, G., Pinka, J.: Nový vývoj vo vrtaní geotermálnych vrtoch, *Acta Montanistica Slovaca, Ročník 9, 2004, str. 344-347, ISSN 1335-1788.*
- [7] Böszörményi, L.: Vývoj predstáv o košickom geotermálnom projekte, *monografia, Vydavateľstvo Štroffek, 2001.*