

ORKUSTOFNUN
JARÐHITAEILD

K Í S I L Ú T F E L L I N G A R

eftir

Jón Steinar Guðmundsson

Ágúst 1972

ORKUSTOFNUN
JARDHITAEILD

K I S I L Ū P P E L L I N G A R

eftir

Jón Steinar Guðmundsson

Ágúst 1972

EFNISYFIRLIT

		Bls.
0.	FORMÁLI	1
1.	ALMENNT	1
2.	TAFÍMI	1
3.	FRÆ	3
4.	VÍTISÓÐAHREINSUN	3
5.	ÖNÐUR HREINSUN	4
6.	STÍFLUN VENTLA	5
7.	KOLDÍOKID	6
8.	YMSLEGT	6
9.	NIBURSTÖÐUR OG TILLÖGUR UM FRAMHALD	7
10.	HEIMILDARIT	8

0. FORMÁLI

Skýrsla þessi fjallar um útfellingu kísils. Byggt er á lestri skýrslna og greina, nokkrum tilraunum og loks hugmyndum, sem af þessu hafa sprottið. Ekki er reynt að gefa tæmandi upplýsingar um almennt viðurkennd atriði, heldur frekar að varpa fram hugmyndum, sem kanna þarf nánar.

1. ALMENNT

Uppleystur kísill SiO_2 er sem kísilsýra H_4SiO_4 í vatni. Sýran er veik. Í jarðhitavatni stjórnast styrkur kísilsýrunnar af uppleysanleika kvars, sem eykst með vaxandi hita (heimildir 1 og 2). Þegar jarðhitavatn sýður á leið upp borholu, verður gufutap og kólnun. Vatnið verður yfirmettað af kísil. Þegar mettunarmörkum opals er náð, getur annað tveggja gerzt. Kísilsýran myndi fjölliður/koll (polymer/colloid), sem verða áfram í upplausn, eða falli út sem kísilhrúður eða skel. Vitað er, að fjölliðun er hægt (heimildir 3-8), en ekkert áreiðanlegt er til um hraða útfellingar. Kollaður kísill tekur eflaust einhvern þátt í hrúðrun/skeljun og þá þannig, að hann mýkir útfellinguna.

Útfellingar í rörum Hitaveitu Reykjahlíðar voru stakar nálar, sem vissu móti straumnum. Bilið á milli nálanna var svipað og nálarnar sjálfar. Nálarnar brotna auðveldlega. Við hné, og annars staðar þar sem ólga (turbulence) var mikil, höfðu nálarnar vaxið saman og myndað samfellda skel.

2. TAFTÍMI

Þá kísilsýran tíma til að kollast, verður útfelling minni (heimild 9). Tilraunir voru gerðar með vatni úr

Hitaveitu Reykjahlíðar (júní 1972). Ammonium molybdat lit-aðferðin var notuð til ákvörðunar á monomer kísilsýru. Engar leiðréttingar voru gerðar vegna hita/rúmmálsbreytinga vatnsins.

Mynd 1 sýnir hvernig styrkleiki monomer kísilsýru breytist sem fall af tíma við mismunandi pH gildi (stillt með saltsýru). Eðlilegt pH er 9,80. Hæg kólnun frá u.þ.b. 70°C til 25°C á sér stað. Við pH 9,80 er fjölliðun/kollun hægst, við pH 9,40 eykst hún, en við pH 7,50 dregur af. Mestur fjölliðunarhraði er því milli pH 9,40 og 7,50.

Mynd 2 sýnir mjög þra breytingu á styrkleika kísilsýrunnar. Þó svo þetta sé við hagstætt hitastig má álykta, að pH 8,50 gefi mestan fjölliðunarhraða.

Mynd 3 sýnir muninn á styrkleika kísilsýrunnar við sama pH gildi en mismunandi hitastig. Ferlarnir eru svipaðir og draga fram mikilvægt atriði varðandi flutning jarðhitavats, þ.e. samband hitastigs og mettunarmarka. Þó svo tafpró sé fyrir hendi og gefi kísilsýrunni tíma til að kollast, þá miðast það við ákveðið hitastig/mettunarmörk. Sé vatnið síðan flutt í rörum, kólnar það, mettunarmörkin lækka og hætt er við útfellingu.

Tafpró með taftímanum 170 mín. var prófuð við pH 9,80 og pH 9,40 (stillt með gufublastri). Fjölliðun var hraðari við lægra pH gildið, í samræmi við fyrri niðurstöður. Mynd 4 sýnir, að hegðun kísilsýrunnar í tafprónni var hliðstæð ferlum á mynd 1, enda aðstæður samberilegar.

Geymi Hitaveitu Reykjahlíðar var skipt í 8 hólf, þannig að taftíminn varð u.þ.b. 20 mín. Á mynd 4 (pH 9,80) sést, að fyrst eftir u.þ.b. 100 mín. nálgast ferillinn jafnvægisörkin, sem væri því eðlilegur taftími. Við lauslega skoðun nokkru eftir hólfunina virtist sem útfellingar í hitaveiturörum væru lausari í sér. Þessu ber þó að taka með varfærni vegna breytinga annarra liða samtímis, svo sem betra veðurfars.

Notkun tafpróa getur orðið lausn við vissar aðstæður. Að vísu er ekki enn sannað hérlandis, að taftími dragi úr útfellingu, en hraða ber söfnun gagna því til staðfestingar.

3. FRÆ

Fjölliðun og útfelling kísils getur aukizt við snertingu við opal (heimild 3). Því var áætlað að setja kísilgúr- og kvarsfre í hveravatn og sjá hvort fjölliðun breyttist nokkuð.

Sýni voru tekin af Geysissvæðinu úr hverunum Blesa, Smiðsauga og Sísjóðanda. Styrkleiki monomer kísilsýru var mældur sem fall af tíma með ammonium molybdat litaðferð. Engar leiðréttingar voru gerðar vegna hita/rúmmálsbreytinga vatnsins, því að áhugi var aðallega fyrir hugsanlegum mismun á hegðun sýnanna.

Eins og myndir 5-10 bera með sér, er engan mun að sjá. Fjölliðunarhraðinn virðist vera sá sami í ómeðhöndluðu vatni, vatni með kísilgúr og vatni með kvarssandi. Um mismunandi útfellingarhegðun segir tilraunin ekkert.

Á öðrum ferlum en fyrir Blesa, eykst styrkleiki kísilsýrunnar fyrst. Ekki er ljóst af hverju þetta stafar, en auglýnilega skiptir upphaflegur styrkleiki máli, þ.e.a.s. hve nálægt metunarmörkunum sýnin eru.

Að setja kísilfræ í vatn yfirmettað af kísil og þannig fá útfellinguna á fræin, en ekki rörveggi o.p.h., er kannski mikilvægasta hugmynd þessarar skýrslu. Ofangreindar tilraunir komu reyndar ekki jákvætt út, heldur ekki neikvætt. Við mikið þrýstifall og hitabreytingar, þar sem yfirmettun er mikil, gæti hugsanlega virkað. Koma þá til greina aðstaður við sjóefnavinnslu. Auk ofangreindra atriða gætu kornastærðir og form kísilsins og margt fleira haft afgerandi áhrif. Jafnvel eitthvað annað en kísill getur verið heppilegt. Alla vegana, sú hugmynd að fá útfellinguna á korn sem eru viðráðanleg, skiptir máli.

4. VÍTISÓDAHREINSUN

Tilraunir voru gerðar til að kanna áhrif vítisóða (NaOH) á stál, steypukopar (brass), gúmmí og asbest, einnig

rörbút með útfellingu. Allt að 50% upplausn við 80°C var prófuð. Notaður var segulhrærari með hitaplötu. Tilraunarsýnin voru 5 klst. í vítisódaupplausninni.

Asbestið þyngdist lítillega, sennilega vegna myndunar kalsíum hydroxíð $\text{Ca}(\text{OH})_2$ húðar, þegar vítisóði hvarfast við sement. Kalsíum hydroxíð er torleysanlegt í vatni og því álitamál, hvort varnarhúð myndist eða skolist burt. Þæst aðeins úr því skorið með tilraunum á pípunum sjálfum. Framleiðendur asbestpípnanna segja vítisóða ekki skaðlegan (sjá fylgiskjal).

Stál, steypukopar og gúmmí virtust ekkert breytast, enda í samræmi við reynslu annarra. Besta má við, að ál þolir alls ekki vítisóða og ber að hafa það sérstaklega í huga við val á dælu.

Vítisódaupplausnin hafði ekki mikil áhrif á útfellinguna í rörbútnum, þó losnuðu einstaka flögur. Við rörbútsendana mátti merkja hreinsun, sennilega vegna meira streymis en annars staðar.

Við heimsóð að Hótel Reykjahlíð var mynduð hringrás og 47% (180 kg + 200 l) vítisóða dælt í 4 klst. Fyrst var hitastig 85°C, en lækkaði síðan um 10-15°C á klst. Rennsli fyrir prófun var 2 l/mín. og breyttist það ekkert við ofangreindar aðgerðir. Gormur var nú rekinn í rörin og fannst stífla, sem var grafin upp. Eitthvað líkt trébút sat fast í rörinu, og hafði safnast sandur og kísill umhverfis. Eftir að trébúturinn hafði verið fjarlægður, reyndist rennslið vera 36 l/mín.

Um áhrif vítisóða á útfellingar í pípum er því enn ekki vitað. Þó má segja, að úrt rennsli sé nauðsynlegt, svo að einhver árangur náist. Rétt væri að prófa aftur, þá við aðstoður þar sem minnkað rennsli er talið stafa af kísilútfellingu.

5. ÖNNUR HREINSUN

Auk hreinsunar með vítisóða kemi til greina að nota gufu. Heit gufa myndi þenja rörin og því hugsanlega

brjóta skelina. Því samfelldari sem skelin er, því líklegra að aðferðin virki.

Vanlegri notkun gufu væri að hleypa henni á rör fyllt t.d. 80% með köldu vatni. Miklir dykkir og skellir myndast þá við snöggt samfall gufunnar, þegar hún kemur í vatnið. Við þessar aðstæður er hugsanlegt að útfellingar molni, því það gera þær auðveldlega. Síðan mætti fylla rörið 60% með vatni, svo koll af kolli.

Einhverskonar hringdæling með kornum eða kúlum, sem hafa meiri eðlisþyngd en vatn, gæti hugsanlega brotið nálarnar, þá með beinum skriðþungakrafti.

Sé hægt að koma því við, er eflaust best að reka vír eða gorm í rör til að hreinsa kísilútfellingar.

Flússýra leysir örugglega upp kísil, en er ákaflega vandmeðfarin. Ekki er ráðlegt að nota hana nema öll önnur ráð brestu.

6. STÍFLUN VENTLA

Rétt þykir að fjalla um stíflun ventla við tver aðstæður. Annars vegar við svo gífurlegt þrýstifall, að bullsför á stóru svæði beggja vegna ventils. Hins vegar við það vægt þrýstifall, að ekki er hægt að tala um suður

Við bullandi suðu verður eftir á fleti sá kísill, sem var í því vatni, sem fór í gufumyndunina. Við þessu er lítið hægt að gera annað en að ráða staðnum, sem suðan fer fram á.

Þrátt fyrir vægt þrýstifall myndast mikil ólga (turbulence) við ventla, en ólgan einkennist af gífurlegum þrýstibreytingum. Á lágþrýstisvæðum geta gufubólur myndast, sérstaklega á nibbum og kornum. Í vatni með kolluðum kísil er bólu myndun því sérstaklega hagstæð. Skeljun verður þegar bólur myndast á fleti. Hugsanlegt er að minnka skeljun af þessu tagi með því að dæla gasi, t.d. CO_2 , í það miklu magni að gasbólur myndist. Þær hafa síðan stuðpúðasáhrif á þrýstibreytingarnar og draga því úr myndun gufubóla og þar með skeljun.

Augljóst þykir að ventlar með lágmarksólgu eru heppilegastir. T.d. ventlar, sem á einfaldasta máta væru plaströr, sem hægt væri að loka með klemmu utanfrá.

7. KOLDIOXID

Koldíoxíð CO_2 getur haft þýðingarmiklu hlutverki að gegna við nýtingu jarðhitavatns. Það kemur í miklu magni úr borholum og er auðveldlega skilið frá þéttivatni. Hægt er að byggja upp mikið magn af koldíoxíð með hringrás (recycle). Að vísu koma aðrar gastegundir með, t.d. brenni-steinsvetni H_2S , en það er í minna magni.

Koldíoxíð eykur uppleysanleika kalsíum karbónats CaCO_3 og getur því komið í veg fyrir kalkskeljun, t.d. við Svartsengi.

Uppleyst koldíoxíð lækkar sýrustig vatns með myndun kolsýru. Þannig væri stundum hægt að stilla pH gildi fyrir hagstaða fjúlliðun o.p.h.

Eins hefur komið fram (heimild 10), að koldíoxíð getur gert vatn, yfirmettað af kísilsýru, stöðugra. Um notagildi koldíoxíð vegna stíflunar ventla sjá kafla 6.

8. YMISLEGT

Komið hefur fram (heimild 11), að salt (NaCl) getur aukið fjúlliðunarhraða kísilsýru. Vitað er (heimild 4), að jónir hafa aðeins útfellingaráhrif á koll. Með því að fella kollin út með jónum, er þannig rýst fyrir meiri fjúlliðun.

Erfitt getur orðið að beita venjulegri kollfræði við útfellingu kísils, því talið er, að kollaður kísill sé hvorki vatnskær (hydrophilic) né vatnsfællinn (hydrophobic), heldur beggja blands.

Þekkt er, að hljóðbylgjur (sonic og ultrasonic) geta haft áhrif á flokkun (flocculation) kolla. Því vaknar sú spurning, hvort þær snöggu þrýstibreytingar, sem verða

við ventla o.p.h. hafi svipuð áhrif? Þetta er atriði, sem ber að kanna.

9. NIÐURSTÖÐUR OG TILLÖGUR UM FRAMHALD

Staða þekkingar okkar um útfellingu kísils og almenna vinnslutækni háhitasveða er aftarlega á merinni, og þarf að ráða bráðan bug að. Fyrirsjáanlegt er, að hagkvæm nýting háhitavatns getur strandað á kísilútfellingum og skyldum málefnum.

Eðli hinna ýmsu háhitasveða og notkunarmöguleikar þeirra eru svo margbreytilegir, að öll afbrigði af hugsanlegum lausnum koma til greina. Nagir að vísa til þeirra mismunandi aðstæðna, er ríkja við hitaveitu og sjóefnavinnslu.

Erlendar tímaritsgreinar o.p.h., sem eru nærtækar, eru hettar að útvíkka þekkingu okkar og þarf því að leita á nýjar slóðir. Jafnhliða áframmaldandi leit að rituðu máli, þarf að koma á sambandi við menn og stofnanir, sem fjalla um skyld málefni.

Um leið og mið er tekið af reynslu annarra, er nauðsynlegt að koma á fót umfangsmiklum íslenskum rannsóknum, því að íslenskar aðstæður krefjast íslenskra lausna.

Þekking á kollfræði kísils er algjört frumatriði til skilnings á hegðun kísils í vatni. Til að byrja með þarf að safna fleiri og ítarlegri tímaritsgreinum og sjá hvað gefur (heimild 12).

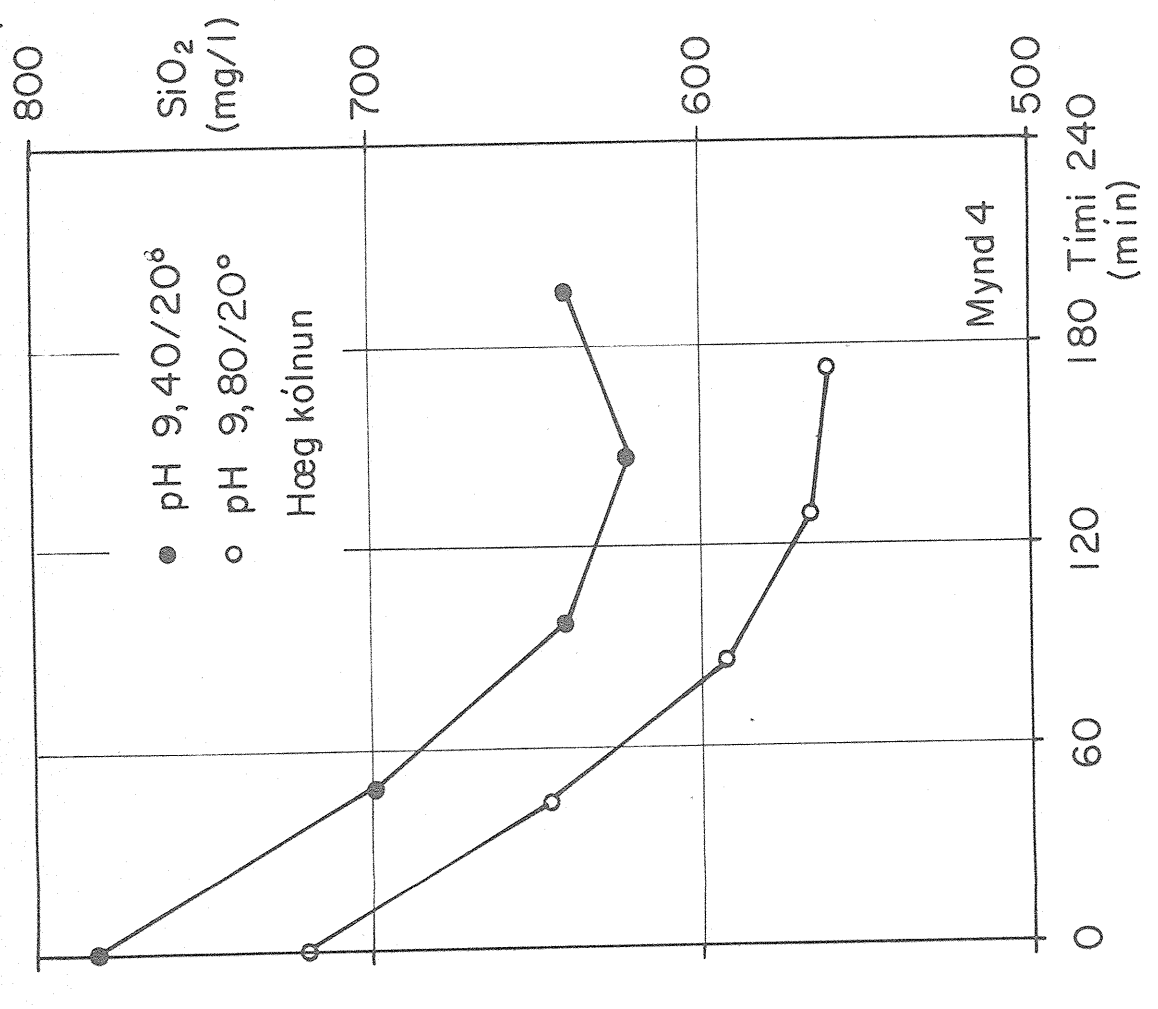
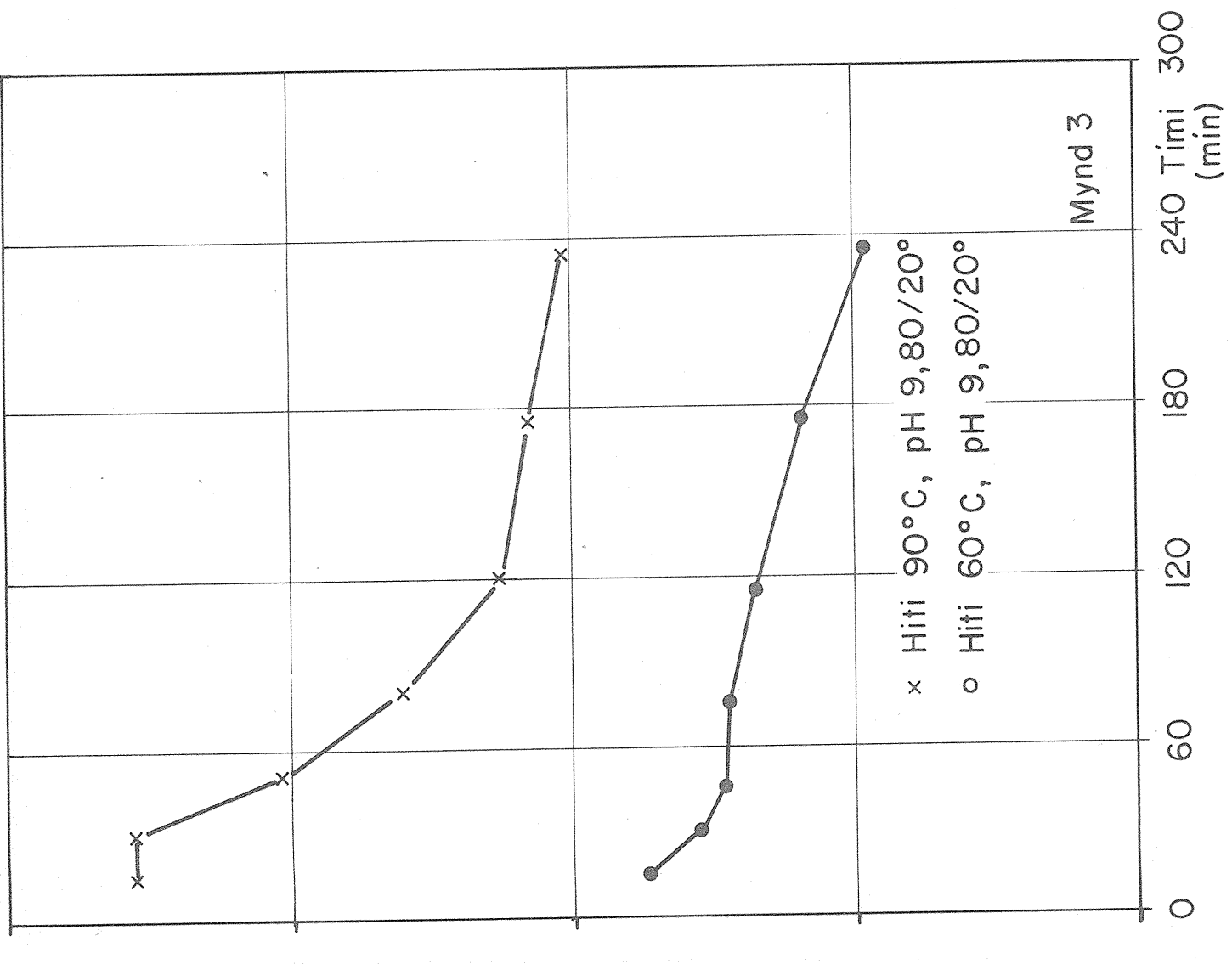
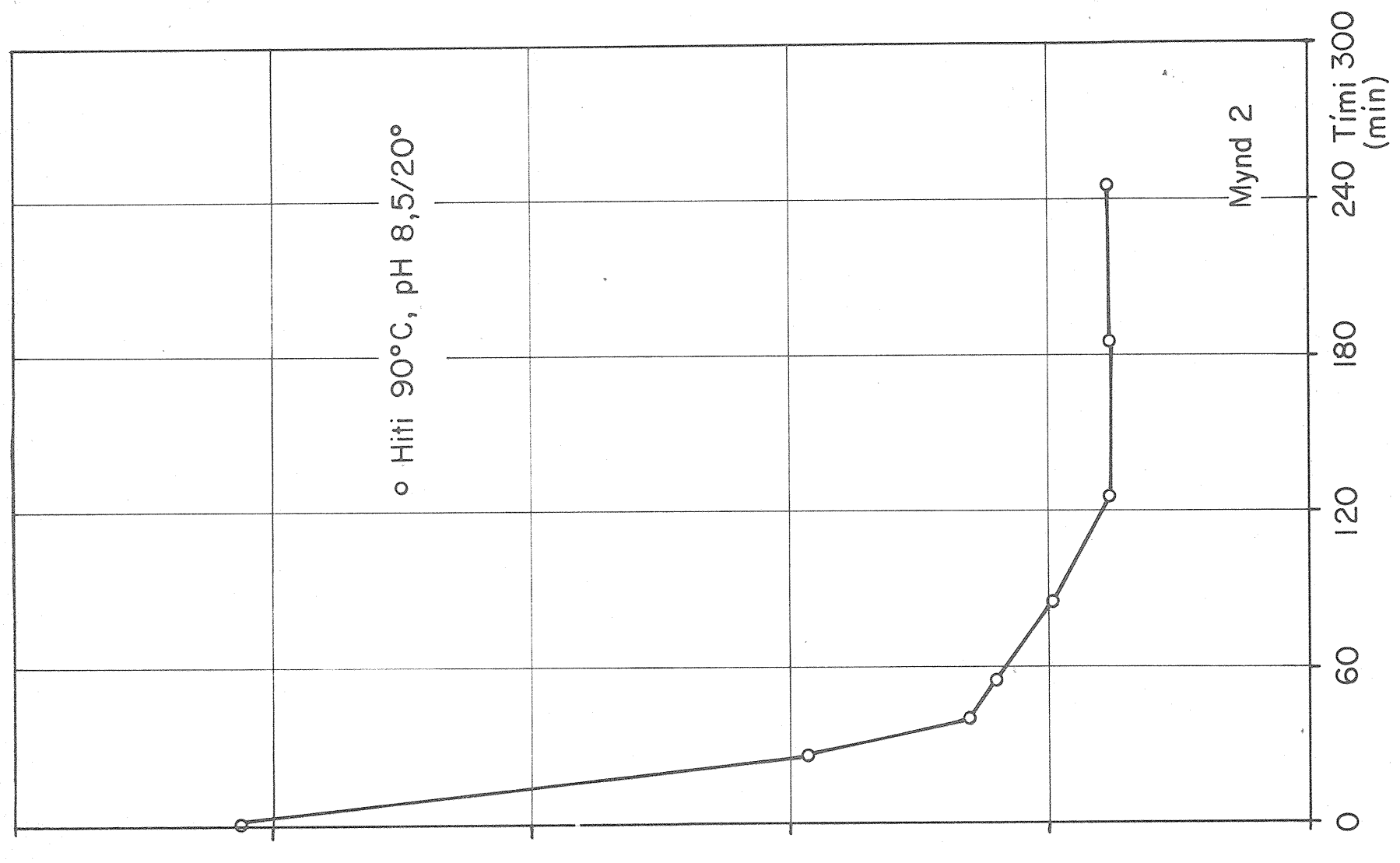
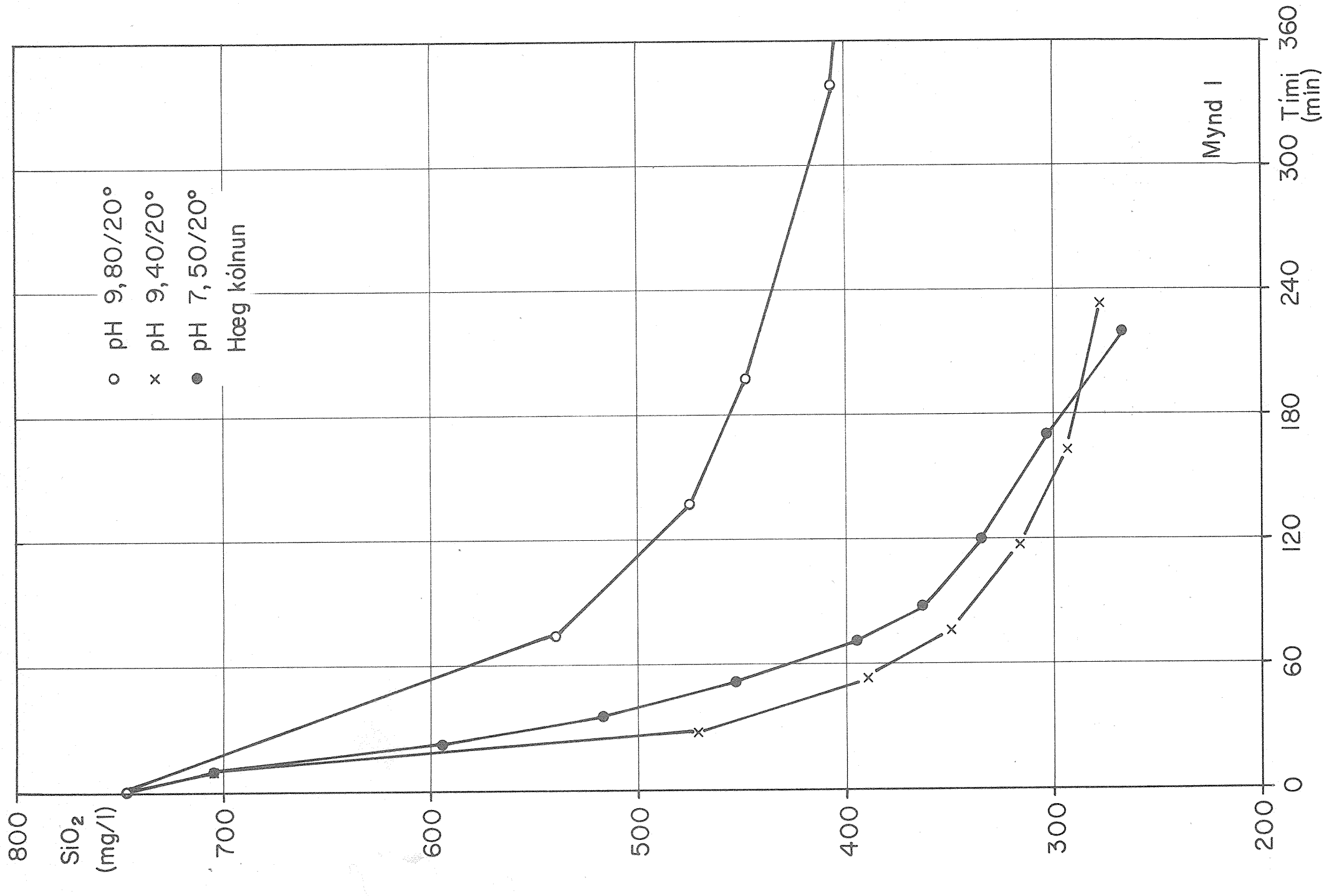
Koma þarf á kerfisbundnum rannsóknum á áhrifum taftíma. Sem byrjun mætti láta ómeðhöndlað og mismunandi tafið vatn renna í leiðslum í nokkrar vikur eða mánuði og bera saman. Tafpró hefur verið komið upp fyrir vatn Hitaveitu Reykjahlíðar, en hver getur dæmt um áhrif? Safna þarf gögnum, er veita áreiðanlegar upplýsingar. Spor í áttina væri að starfsmaður Hitaveitunnar útfyllti sérstök eyðublað við hverja hreinsun.

Á Reykjanesi er tilvalið að kanna áhrif kísilfræja. Það mætti ýmsum formum af kísil í vatnið, áður en það sýður, og athuga hvort dregur úr skeljun.

10. HEIMILDIR

1. Stefán Arnórsson, 1968. Jarðefnafræðilathuganir á vatni úr borholum á háhitasvæðum. Skýrsla til Orkustofnunar, sept. 1968.
2. Stefán Arnórsson, 1968. Uppleysanleiki kvarz í heitu vatni og upplýsingar, sem kísilefnumagn í vatninu gefur um botnhita á lághitasvæðum og hitastig í borholum á háhitasvæðum. Skýrsla til Orkustofnunar, júní 1968.
3. D.E.White, W.W.Brannock, K.J.Murata, 1956. Silica in hot-spring waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 10, 27-59.
4. K.B.Krauskopf, 1956. Dissolution and precipitation of silica at low temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 10, 1-26.
5. S. Kitahara, 1960. The polymerization of silicic acid obtained by the hydrothermal treatment of quartz and the solubility of amorphous silica. *Rev. Phys. Chem. of Japan*, Vol.30, No.2, Dec. 1960.
6. R.K.Iler, 1952. Polymerization of silicic acid: Catalytic effect of fluoride. *J.Phys.Chem.*, Vol. 56.
7. G.B.Alexander, 1953. The polymerization of mono-silicic acid. *J.Phys. Chem.* Vol. 75, p. 2887.
8. S.A.Greenberg, D.Sinclair, 1955. The polymerization of silicic acid. *J.Phys.Chem.*, Vol. 59, 435.

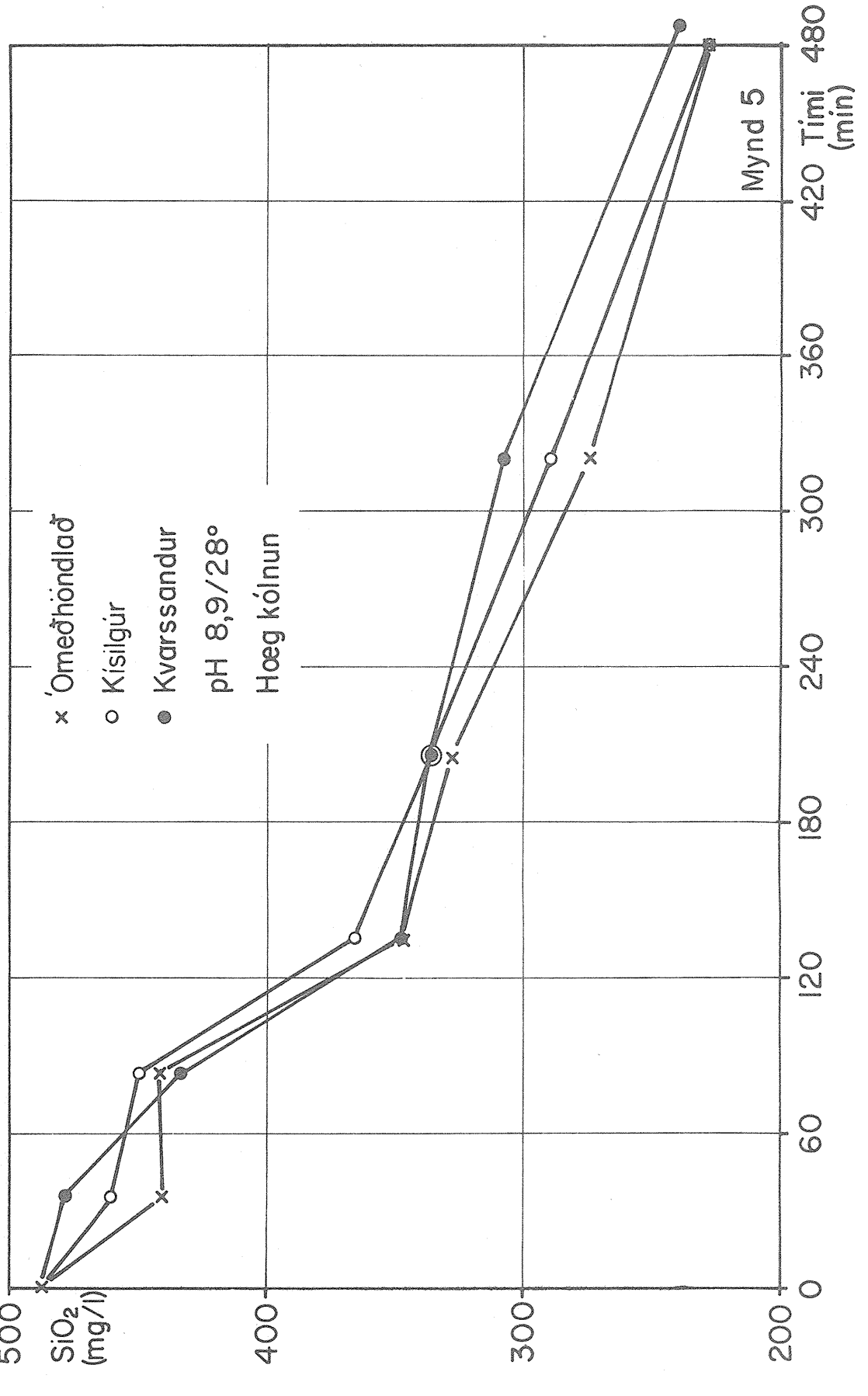
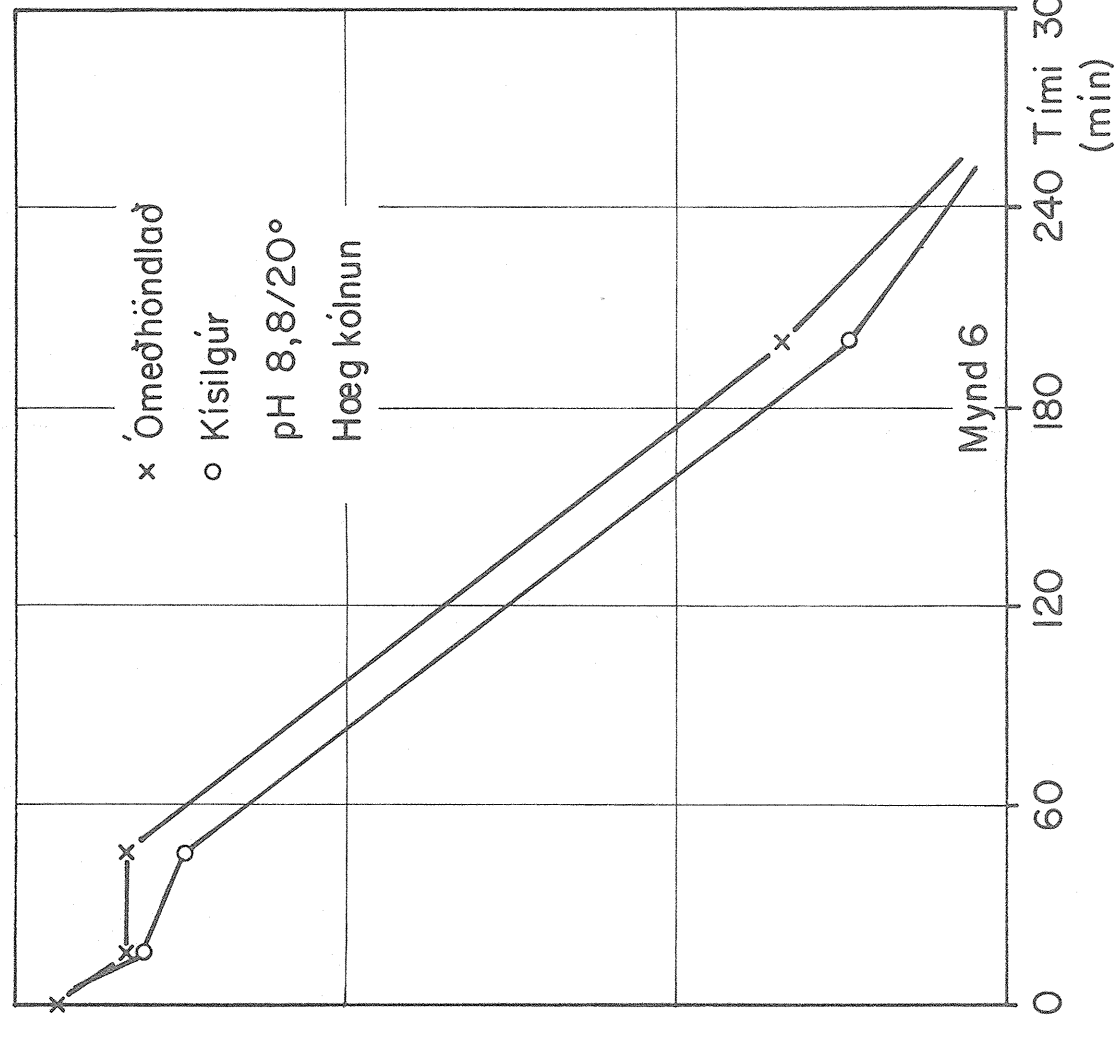
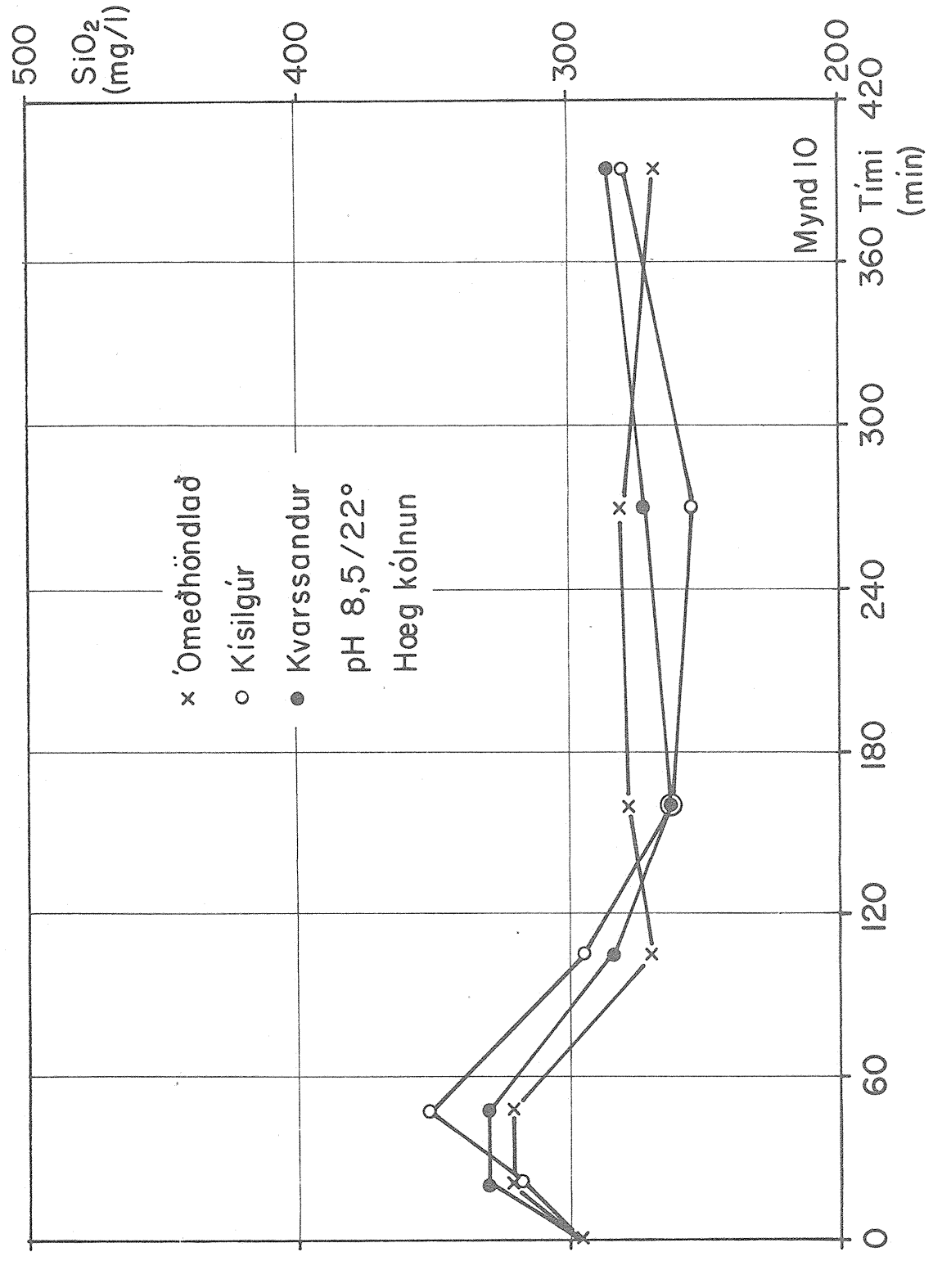
9. T. Yanagose, Y. Suginochara, K. Yangose, 1970. The properties of scales and methods to prevent them, U.N. Symp., Pisa 1970.
10. Guðmundur H. Guðmundsson, 1969. Kísilfellingar-tilraunir úr jarðsjó á Reykjanesi með koltvísýring. Skýrsla til Rannsóknarstofnunar Iðnaðarins, júlí 1969.
11. Baldur Línfal, 1971. Concentrating of geothermal brine in an experimental evaporator. Skýrsla til Rannsóknaráðs ríkisins, des. 1971.
12. R.K.Iler, 1955. The colloidal chemistry of Silica and Silicates. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1955 (bókin er uppseld).



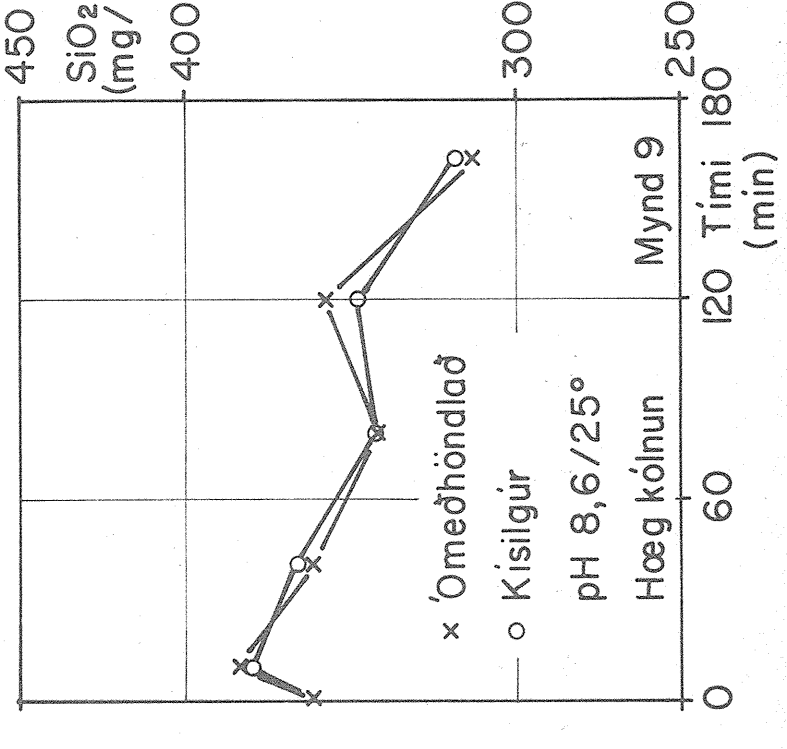
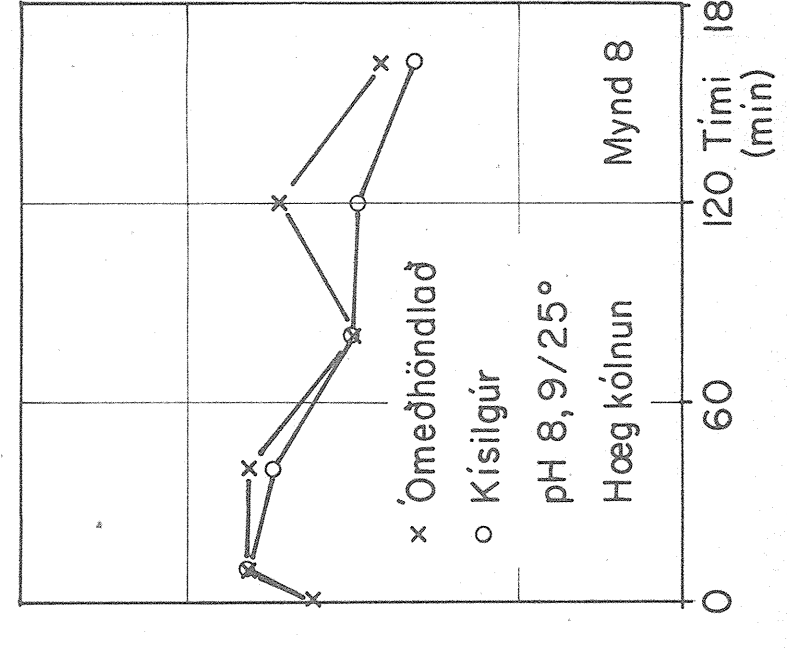
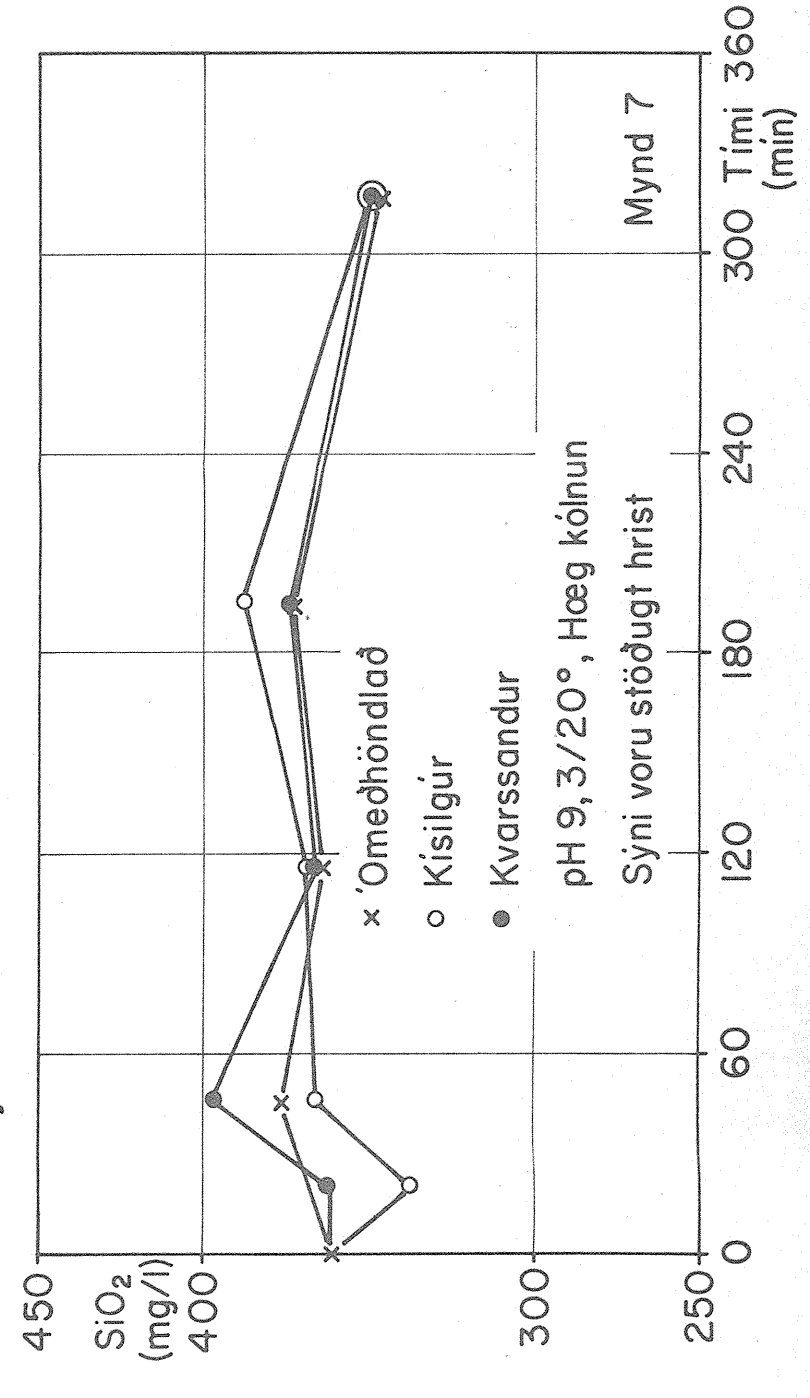
ORKUSTOFNUN

Styrkleiki monomer kísilsýru
 sem fall af tíma.

Smíðsauga



Sísjóðandi



ORKUSTOFNUN	
Styrkleiki monomer kísilsýru sem fall af tíma	
24.872 JSG/H	Tnr-37 Tnr-45 Tnr-2
J-Biskupst. J.-J. efnaftr. J.-V. roeknl	Fnr. 10707