



ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

ÚTLÁN
Bókasafn Orkustofnunar

KISILL OG BRENNISTEINSVETNI
I AFFALLSVATNI FRÁ GUFUBORHOLUM

eftir

Stefán Arnórsson



KISILL OG BRENNISTEINSVETNI
Í AFFALLSVATNI FRÁ GUFUBORHOLUM

eftir

Stefán Arnórsson

EFNISYFIRLIT

0. Ágrip af niðurstöðum
1. Inngangur
2. Kísill
 - 2.1 Eðli uppleysts kísils og jafnvægi við steintegundir
 - 2.2 Fjölliðun og útfelling
 - 2.3 Affallsvatn frá gufuholum í Bjarnarflagi
 - 2.4 Breytingar á sýrustigi við dvöl affallsvatns í lóni
 - 2.5 Dvalartími í lónum með tilliti til kísilútfellinga
 - 2.6 Útfelling kísils með áli
3. Brennisteinsvetni
 - 3.1 Inngangur
 - 3.2 Affallsvatn í Bjarnarflagi
 - 3.3 Eyðing brennisteinsvetnis eftir blöndun affallsvatns við grunnvatn

SKRÁ YFIR MYNDIR

Mynd	Heiti
1	Kleyfnistuðull kísilsýru á hitabilinu 25-300°C.
2	Uppleysanleiki kvars, kalsedóns og ópals á hitabilinu 25-350°C eftir 3-fasa ferlinum: vatn + gufa + kísilsteintegund.
3	Samband ópalmettunar (kísilútfellinga) og innstreymishita í gufuborholur fyrir pH 8, 9.5 og 10.0 á soðna vatninu.
4	Samband mælds hita og kísilhita í gufuborholum.
5-14	Hraði fjölliðunar á kísil við mismunandi hitastig og mismunandi sýrustig (pH). Selta vatnsins er lág (sýni frá Geysissvæðinu og Bjarnarflagi).
15	Breyting á hraða fjölliðunar með hita við sömu seltu (affallsvatn í Bjarnarflagi) og pH 9.8-10.0.
16	Breyting á styrk kísilsýru (ákvörðuð með þyngdarmælingu) við geymslu sýna af affallsvatni frá holu 7, Bjarnarflagi.
17	Innihald heildarkísils, ófjölliðaðs kísils og ópalmettun í mismunandi mikið kældu affallsvatni í Bjarnarflagi.

O. ÁGRIP AF NIÐURSTÖÐUM

Útfellingar af hreinum kísil úr heitu vatni verða ekki, nema vatnið sé kælt svo, að ópalmettun náist. Þeir þættir, sem mestu ráða um hitastig ópalmettunar eru innstreymis- hiti í gufuborholur, sýrustig vatnsins og uppleysanleiki ópals.

Auk þess að falla út sem ópal (hreinn kísill) getur kísill fallið út sem ókristallað álsilikat. Nær ekkert er vitað um uppleysanleika þessa álsilikats. Þó sýnir sig, að útfelling þess getur orðið 30-40°C ofan við ópalmettunarmörk. Verður þessi útfelling aðeins úr verulega basísku vatni (pH 9.5). Þess vegna er helst hættu á álsilikat útfellingu, þar sem háhitavatn hefur soðið af sér mikla gufu. Hér á eftir miðast umræða um útfellingu við ópal, þ.e. hreinan kísli.

Tvö efnahvörf eiga sér stað í vatni, sem er yfirmettað af ópal. Annars vegar bein útfelling, þ.e. ópalmyndun, og hins vegar fjölliðun kísils í lausn. Við allar aðstæður er fjölliðun mun hraðari en útfelling.

Sömu ytri aðstæður örva fjölliðun og útfellingu. Þær eru selta, sýrustig og hitastig. Fjölliðun er hröðust við pH 7-8 en mun hægari þar fyrir ofan og neðan. Latur nærri, að fjölliðunarhraði fjórfaldist við hitastigsaukningu um 10°C, a.m.k., þegar sýrustig (pH) er á bilinu 9.5-10.0. Auk nefndra ytri áhrifa örvar ólgustreymi útfellingu og þau föstu efni, sem vatnið kemst í snertingu við, hafa líka mikil áhrif á útfellingarhraða.

Svo virðist sem hraði fjölliðunar sé í réttu hlutfalli við styrk kísils umfram ópalmettun í lausn í öðru veldi, þegar fjölliðun hefst, en eftir því sem fjölliðaður kísill myndast stefnir hraðinn á það að vera í beinu hlutfalli við styrkinn í fyrsta veldi.

Til þess að draga sem mest úr kísilútfellingum úr affalls-

vatni ber að haga ytri aðstæðum svo, að þær séu sem óhagstæðastar útfellingu en sem hagstæðastar fjölliðun. Svo er, þegar heita affallsvatnið er sett beint í dvalarlón, þar sem kæling og fjölliðun á sér stað. Eigi fjölliðunin að vera nær fullkomin, þarf kæling að vera fullkomin, eða sem næst að hitastigi grunnvatnsins.

Við 5-10°C hita tekur nær fullkomin fjölliðun um 20 daga. Með því að láta affallsvatn dvelja svo lengi í lóni, tel ég ekki vafa á, að útfellingar ópals verði hverfandi í því vatni, sem úr slíku lóni rynni.

Í basísku affallsvatni (pH 9.5-10.0) eins og gerist í Námafjalli og Kröflu er mestur hluti súlfíðsins uppleystur sem HS^- (30-40 ppm). Aðeins 0.05-0.15 ppm af súlfíðinu er uppleyst sem brennisteinsvetni (H_2S) þegar vatnið hefur soðið í 130-100°C.

Brennisteinsvetni (H_2S) hefur í för með sér ýmsar alvarlegar eiturverkanir, einkum á líf í vötnum og eru skaðleysismörk 0.5-1.0 ppm H_2S fyrir viðkvæmstu fisktegundir.

Við geymslu í lóni tapast súlfíðið fljótlega að mestu leyti úr vatninu og rýkur út í andrúmsloftið, en við rennsli súlfíð-vatns gegnum berggrunn tapast það allt fljótlega vegna oxunar og útfellinga súlfíða. Þegar horft er í styrk H_2S í affallsvatn, má þó ljóst vera, að hætta á mengun af völdum brennisteinsvetnis í affallsvatni frá Kröfluvirkjun er ekki til staðar hvað tekur til Mývatns.

Settar hafa verið fram tillögur um losun affallsvatns í Þríhyrningardal eða sérstaklega byggð lón efst í Hlíðardal. Hvað tekur til kísilútfellinga er Þríhyrningadalur hentugra lónstæði vegna stærðamunar. Ef upprunaleg lekt jarðлага í Þríhyrningadal er nægileg, má búast við því, að Þríhyrningadalur fyllist aldrei, heldur hripaði vatnið stöðugt niður eftir að lónið næði ákveðinni stærð. Það er viðhorf mitt, að slík lausn væri farsælust við losun affallsvatns frá Kröfluvirkjun. Varðandi umhverfisvernd þykir mér einnig, að losun affallsvatns í Þríhyrningadal sé mun álitlegri en bygging dvalarlóna efst í Hlíðardal.

1. INNGANGUR

Spilling á umhverfi af völdum affallsvatns frá gufuholum á háhitasvæðum er aðallega tvíþætt. Annars vegar varma-
mengun og hins vegar efnamengun, en styrkur ýmissa upp-
leystra efna er miklu hærri í háhitavatni en í köldu grunn-
vatni eða yfirborðsvatni. Þau efni uppleyst í háhitavatni
hér á landi, sem fyrst og fremst geta reynst spillandi á
umhverfið eru kísill og brennisteinsvetni. Fjallar þessi
skýrsla um þessi efni og er gerð nokkur grein fyrir því,
hvernig dvöl affallsvatns í lónum, dregur úr spillandi
áhrifum affallsvatnsins.

Þær rannsóknir, sem þessi skýrsla byggir á, eru enn ófull-
gerðar og ber því að skoða hana sem framvinduskýrslu. Ekki
hefur verið lagt í það, að vitna í texta í greinar um efni
sem skýrsla þessi byggir að nokkru á, nema nokkur rit, sem
eru lykill að öðrum um þetta efni.

2. KÍSILL

2.1 Eðli uppleysts kísils og jafnvægi við steintegundir

Kísill, sem uppleystur er í vatni, myndar mólekúl, sem hefur formúluna: H_4SiO_4 . Mólekúlið er eins og tetrahedron að lögun með Si - atómið í miðjunni en einn OH - hóp í hverju hinna fjögurra horna tetrahedronsins.

Uppleyst kísilsýra hegðar sér sem veik sýra og er gildið á kleyfnistuðlinum nálægt 10^{-10} við $20^\circ C$, en fer lakkandi með vaxandi hita (sjá mynd 1). Til eru margar prentaðar heimildir um gildi á kleyfnistuðli við mismunandi hita og ber mörgum þeirra ekki vel saman. Reynsla mín varðandi ópalmettun og kísilhitaútreikninga bendir eindregið til þess, að gildi þau, neðan $50^\circ C$, sem lesa má út úr mynd 1, séu nærri lagi.

Kísill í heitu vatni er kominn úr því bergi, sem heita vatnið rennur um. Samfara ummyndun, þ.e. niðurbroti upphaflegra steintegunda og glers í berginu og myndun jarðhitasteintegunda, fer kísill í lausn. Styrkur þess kísils, sem helst í lausn, er háður myndun, þ.e. útfellinga kísilsteina. Ef hitinn er hærri en um $180^\circ C$ ræður uppleysanleiki kísilsteinsins kvars styrk kísils í vatninu. Við lægri hita gegnir kalsedón hlutverki kvarsins. Eins og sést af mynd 2 vex bæði uppleysanleiki kvars og kalsedóns með hita og þar af leiðandi styrkur kísils í lausn.

Kalsedón er nokkurskonar afbrigði af kvarsi, samsett úr þyrpingu smánála, en þessar nálar hafa sömu kristalbyggingu og kvars. Þessi munur á gerð kalsedón og kvarskorna skýrir mismunandi uppleysanleika steintegundanna.

Vatn, sem kemur inn í borholu á háhitasvæði inniheldur uppleystan kísil sem samsvarar uppleysanleika kvars við hitastig vatnsins. Við suðu í borholunni kólnar vatnið samfara gufumyndun og þá verður kísilinnihald vatnsins verulega herra en samsvarar uppleysanleika kvars, af því

að uppleysanleiki þessarar steintegundar minnkar með læk-
andi hita. Gufumyndunin veldur aukningu á styrk uppleysts
kísils í soðna vatninu og eykur það enn á yfirmettun.

Útfellingar kísils til að mynda kvars eru svo tregar úr
yfirmedtaðri lausn, að óhætt er að fullyrða, að þær eiga
sér ekki stað í gufuholum. Engra útfellinga af hreinum
kísil er að vænta, fyrr en svo mikill kísill er uppleystur
við ákveðið hitastig, að samsvari meiru en því, sem getur
leyst upp af ópal við það hitastig. Eins og sést af mynd
2 er ópal miklu leysanlegra en kvars og kalsedón og eykst
leysanleiki þess með hita.

Það er ekki aðeins háð uppleysanleika kvars, kalsedóns eða
ópals hversu mikill kísill getur haldist uppleystur í vatni
við ákveðið hitastig. Sýrustig (pH) hefur líka áhrif þar á.
Eins og fyrr var nefnt hegðar uppleystur kísill sér eins
og veik sýra og er það komið undir sýrustigi (pH) hversu
stór hluti kísilsýrunnar í lausn er óklofinn (H_4SiO_4) og
hversu stór hluti klofinn ($H_3SiO_4^-$). Athuganir hafa sýnt
það, að klofin kísilsýra ($H_3SiO_4^-$) í lausn tekur ekki þátt
í jafnvægi við kísilsteina. Með öðrum orðum uppleysan-
leiki hinna ýmsu kísilsteina (kvars kalsedón, ópal) hefur
aðeins áhrif á styrk óklofinnar kísilsýru (H_4SiO_4) í lausn.
Gildið á kleyfnistuðli kísilsýru við $20^\circ C$ er nálægt 10^{-10} .
Ef pH vatns mælt við $20^\circ C$ er 10 ($H^+ = 10^{-10}$) má auðveld-
lega lesa það út úr jöfnunni hér að neðan, að við þetta pH
er helmingur uppleystu kísilsýrunnar klofinn ($H_3SiO_4^-$).
Hinn helmingurinn er óklofinn (H_4SiO_4).

$$\frac{(H^+)(H_3SiO_4^-)}{(H_4SiO_4)} = 10^{-10} \text{ við } 20^\circ C \quad (1)$$

Vatn, sem streymir inn í borholur á háhitasvæðum hefur það
lágt pH, að óverulegur hluti (< 1%) af uppleystu kísil-

sýrunni er kloffinn (H_3SiO_4^-). Við suðu á vatninu, þegar það streymir upp borholuna, hækkar pH-gildi vatnsins verulega. Er það vegna þess, að kolsýra og brennisteinsvetni fara úr vatninu og yfir í gufuna, sem myndast við suðuna. Sýrustig á ósöltu háhitavatni (miðað við mælingu við 20°C), er yfirleitt á bilinu 9.5-10, ef þetta vatn hefur soðið af sér gufu þannig að hitastig þess er $100-200^\circ\text{C}$. Við svona hátt sýrustig (pH) er verulegur hluti kísilsýrunnar kloffinn, eða 25-50%. Sýrustigshækkunin, sem verður við suðu í gufuholum, leiðir til þess að aðeins hluti uppleystu kísilsýrunnar (sá óklofni) getur verið virkur til útfellingar, þótt fyrir suðu hafi allur uppleysti kísillinn verið virkur. Hækkun á sýrustigi (pH) við suðu, sem nægir til þess að kljúfa eitthvað af uppleystu kísilsýrunni, leiðir því til þess, að ópalmettun næst við lægra hitastig en ella. Salt háhitavatn hefur lægra sýrustig (pH) en ósalt og við suðu á slíku vatni hækkar sýrustigið ekki nægilega (pH 7-7.5) til þess að kljúfa uppleystu kísilsýruna neitt að ráði.

Á mynd 3 er sýnt samband ópalmettunar (útfellingarmörk kísils) og innstreymishita á vatni í gufuborholur, fyrir mismunandi sýrustig á vatninu (mælt við 20°C). Er gert ráð fyrir því, að styrkur uppleystra kísilsins í djúpvatninu ákveðist af uppleysanleika kvars við innstreymishitann, en eins og sést af mynd 4 er gott samband milli mælds innstreymishita og hitastigs, sem fundið er út frá uppleysta kísilnum og jafnvægi við kvars.

2.2 Fjölliðun og útfelling

2.21 Bakgrunnur

Búast má við kísilútfellingum úr jarðhitavatni á yfirborði, sem inniheldur meira af kísil í lausn, en samsvarar uppleysanleika ópals við hitastig vatnsins. Í yfirmettaðri lausn af þessu tagi er þó einnig tilhneyging til annars efnahvarfs, fjölliðunar (polymerisation). Fjölliðunin á sér stað á þann veg, að tvö og fleiri af hinum tetrahedronlögðu kísilsýrumólekúlum (monomer kísilsýra) renna saman í lausninni með því að bindast horn í horn og mynda kolla (colloids, polymer kísilsýra). Við eina bindingu tapast einn OH-hópur úr öðru mólekúlinu og eitt H (vetnisatóm) úr hinu, þannig að kísilatóm beggja mólekúlanna eru bundin saman með sameiginlegu súrefnisatómi.

Ljóst er, að í heitu vatni, sem er með meiri kísil í lausn en samsvarar uppleysanleika ópals, að bæði efnahvörfin útfelling og fjölliðun eru í gangi. Útfelling leiðir til ópalmýndunar á yfirborði þeirra föstu efna, sem vatnið er í snertingu við, en fjölliðunin breytir raunverulegri kísil-vatnslausn í kísilkolla-vatnslausn. Hraði þess efnahvarfs, sem leiðir til fjölliðunar er ætíð miklu meiri, en þess efnahvarfs, sem leiðir til útfellinga. Hraði beggja efnahvarfanna er mjög háður ytri aðstæðum. Getur fjölliðun að ópalmettun tekið frá nokkrum mínútum upp í nokkrar vikur. Samsvarandi tekur útfelling að ópalmettun frá einni viku upp í mörg ár.

Athuganir á útfellingum úr affallsvatni í Bjarnarflagi benda til þess, að útfelling eigi sér fyrst og fremst stað með samtengingu á kísilsýrumólekúlum (mónomer kísil) á yfirborði fastra efna, en ekki með samruna (coagulation) á fjölliðum kísil (polymer kísil), sem síðan sest til. Virðist útfelling með samruna fjölliðals kísils svo

treg í ósöltu vatni, að unnt sé fyrir slíkt vatn að draga mjög úr, jafnvel stöðva útfellingu, með því að haga ytri aðstæðum svo, að þær séu sem hagstæðastar fjölleiðun og sem óhagstæðastar útfellingu.

Þær ytri aðstæður, sem mestu ráða um hraða fjölleiðunar, ráða einnig mestu um hraða útfellingar. Þær eru

- (1) hitastig
- (2) selta
- (3) sýrustig
- (4) stig yfirmettunar
- (5) ólgustreymi (turbulence flow) og
- (6) eðli yfirborðs þeirra föstu efna, sem vatnið kemst í snertingu við.

Aukinn hiti, aukin selta, aukin yfirmettun og ólgustreymi örva bæði útfellingu og fjölleiðun. Við pH um 8 er fjölleiðun og útfelling örust en verulega hægari við hærri og lægra pH. Hrjúft yfirborð verkar örvandi á útfellingu, svo og grugg í vatninu. Er það í samræmi við þá almennu reglu, að hraði útfellinga sé í réttu hlutfalli við flatarmál fastra efna, sem vatnið er í snertingu við. Þá hefur reynsla sýnt, að útfelling er mun örari á galvaniserað járn en svart járn.

2.22 Athuganir á hraða fjölleiðunar

Athuganir á hraða fjölleiðunar, sem skýrsla þessi byggir á, voru fyrst og fremst gerðar með tilliti til affallsvatns frá væntanlegri Kröfluvirkjun. Vatn úr borholum í Kröflu inniheldur lítið af uppleystum efnum og er sýrustig (pH) borholuvatns, sem soðið hefur í 100°C, á bilinu 9.5-10. Efnainnihaldið er að öllu leyti mjög svipað því sem er í borholunum í Bjarnarflagi. Reynist efnasamsetning vatns og gufu í óboruðum vinnsluholum í Kröflu lík því, sem er í rannsóknarholunum frá 1974 og fyrstu vinnsluholunni, en það er talið mjög líklegt, eru breytingar á sýrustigi (pH) á bilinu 9.5-10 og hitastig neðan 100°C, þeir þættir ytri aðstæðna, sem mest áhrif hafa á hraða fjölleiðunar.

Við tilraunir á hraða fjölleiðunar á árinu 1975 var notað affallsvatn frá borholu 7 í Bjarnarflagi. Jóniskur styrkur þessa vatns er ekki fjarri 0.01, en hann er góður mælikvarði á seltuna. Sýrustig vatnsins (pH) mældist 9.9-10.0 við 20°C. Var hraði fjölleiðunar fundinn út við mismunandi hitastig. Var það gert á þann hátt, að endurtekin var mæling á styrk ófjölleiðaðs kísils með litmælingu í nokkurn tíma eftir að sýni var safnað. Raunar svarar ekki aðeins ófjölleiðaður kísill í efnagreiningunni, heldur líka dímer og polymer kísill, að litlu leiti þó.

Niðurstöður benda til þess, að hraði fjölleiðunar við ákveðið hitastig (og ákveðið pH og ákveðna seltu) sé eingöngu háður styrk (C) ófjölleiðaðs kísils uppfrám ópalmettun. Virðist sem hraðinn sé í réttu hlutfalli við styrk (C) ófjölleiðaðs (monomer) kísils umfrám ópalmettun í öðru veldi, þegar fjölleiðun fer af stað eða:

$$\frac{dC}{dt} = a(C_0 - C_1)^2, \text{ og } a \cdot t = \left(\frac{1}{C_0} - \frac{1}{C} \right) \quad (2)$$

$$\text{þar sem } C = C_0 - C_1, \quad (3)$$

en C_0 er upphafleg yfirmettun og C_1 þá hluti kísilsins, sem hefur fjölleiðast. a er hraðastuðull.

Við aukningu á myndun fjölleiðaðs kísils virðist sem hraðinn breytist í þá átt að vera í réttu hlutfalli við styrk kísilsins umfrám ópalmettun eða:

$$\frac{dC}{dt} = a(C_0 - C_1) \text{ og } a \cdot t = \ln C \quad (4)$$

Þessi niðurstaða getur ekki talist óbyggjandi enn sem komið vegna ónógra mælinga og dreifingar á mældum gildum. Fyrir öll gildi á C gildir, að hraði samkvæmt jöfnu (2) sé meiri en samkvæmt jöfnu (4).

Með kenningunni um það, að tíðni árekstra mólekúla og atóma standi í réttu hlutfalli við hraða efnahvarfa er unnt að skýra auðveldlega á myndrænan hátt þá niðurstöðu að hraði fjölliðunar sé upphaflega samkvæmt jöfnu (2) og breytist smám saman í það að fylgja jöfnu (4), eftir því sem fjölliðaður kísill myndast. Til þess að mynda fyrstu tvíliðu (dímeru) kísilagnirnar þurfa tvö kísilmólekúl að rekast á með einhverri lágmarks hreyfiorku.

Hraðinn á myndun slíkra tvíliða er þannig í réttu hlutfalli við tíðni árekstra á einliða (mónómer) kísil. Hugsum okkur ílát með C mólekúlum af einliða kísil. Fyrir hvert kísilmólekúl gildir, að tíðni árekstra þess við eitthvert hinna kísilmólekúlanna er í réttu hlutfalli við fjölda þeirra, sem er $C-1$. Nú er C mjög stór tala (10^{18} - 10^{20}), þannig að $C-1=C$. Af þessu má ljóst vera að heildartíðni árekstra milli kísilmólekúlanna er jöfn tíðni árekstra eins mólekúls við öll hin margfaldað með fjölda allra C mólekúlanna eða C^2 . Með öðrum orðum

$$\text{hraðinn } \left(\frac{dC}{dt}\right) = aC^2 \quad (5)$$

Jafna (5) er sú sama og jafna (2). (Sjá enn fremur jöfnu (3).

Eftir því sem fjölliðum gengur lengra fækkar ófjölliðum (mónómer) kísil og í staðinn kemur einliða, tvíliða fjölliðaður kísill. Þríliða fjölliða kísill myndast við samruna einliða kísils við tvíliða kísil og þannig koll af kalli.

Vegna meiri massa síns er hitareikulleiki (Brownian motion) fjölliðaðs kísils í lausn minni en ófjölliðaðs kísils. Er hinn fjölliðaði kísill því miklu óvirkari í árekstrum og veldur fyrst og fremst árekstri við ófjölliðaðan kísil á þann veg, að verða á vegi hitareikuls ófjölliðaðs kísils. Hugsum okkur, að veruleg fjölliðun hafi átt sér stað,

þannig að tíðni árekstra milli ófjölliðaðs kísils og fjöl-
liðaðs kísils er miklu meiri en innbyrðis milli ófjöllið-
aðs kísils. Við þessar aðstæður er hraði fjölliðunar, þ.e.
hraðinn á eyðingu ófjölliðaðs kísil í beinu hluti hlutfalli
við styrk hans, C, í lausninni eða

$$\text{hraðinn } \left(\frac{dC}{dt}\right) = aC \quad (6)$$

Jafna (6) er sú sama og jafna (4). (Sjá ennfremur jöfnu
(3)).

Það er að nokkru háð heildarstyrk eða fjölda agna af fjöl-
liðuðum kísil hvert gildið er á hraðastuðlinum í jöfnu
(6). Hraði fjölliðunar nálgast að fylgja þessari jöfnu,
þegar hlutfall fjölliðaðs kísils við ófjölliðan er á þann
veg, að tíðni árekstra á ófjölliðum kísil er hverfandi
miðað við árekstra ófjölliðaðs við fjölliðaðan kísil. Þetta
þýðir að endanlegur hraði fjölliðunar (fyrir ákveðið, hita-
stig, seltu og sýrustig) er háður upphaflegri yfirmettun.
Við meiri upphaflega yfirmettun verður endanlegur hraði á
eyðingu ófjölliðaðs kísils meiri en ella. Stafar það af
því, að aukið magn á fjölliðuðum kísil eykur tíðni árekstra
við ófjölliðaðan kísil.

Nokkrar mælingar á hraða fjölliðunar við mismunandi pH og
hitastig voru gerðar af höfundum þessarar skýrslu árið 1972.
Þessar niðurstöður ásamt þeim frá því sumar eru settar
fram á myndum 5 til 14.

Sem áður segir eru niðurstöður mælinga á hraða fjölliðunar
ekki svo einhlítar, eins og sést af myndum 5-14, að unnt
sé að fullyrða, að hraðinn sé í samræmi við jöfnur (2) og
(4) hér að framan. Þegar fjölliðunin er orðin mjög hæg
vegna lítillar yfirmettunar ($\ln C = 4$; $C = 50\text{ppm}$) veldur
mjög lítil skekkja í efnagreiningu (1-3%) verulegu fráviki.
Er því erfitt að finna glögg samband milli hraða fjöllið-
unar og yfirmettunar, þegar yfirmettun er lítil, og þar
með ekki vitað með vissu, að sama gildi um hraða fjöllið-
unar og yfirmettunar, þegar yfirmettun er lítil, og þar með

ekki vitað með vissu, að sama gildi um hraða fjölliðunar og við meiri yfirmettun.

Kísill umfram ópalyfirmettun er fundinn út frá litmælingu á ófjölliðum (mónomer) kísil. Í þessari litmælingu er ákvarðaður allur ófjölliðaður kísill. Til þess að finna þann kísil sem er umfram ópalmettun þarf að draga frá klofinn kísil (H_3SiO_4^-), sem aldrei fjölliðast og þann styrk kísils, sem samsvarar ópalmettun. Venjulega er skekkja (samkvæmni = precision) í litmælingu innan við 3%, enda sýndu niðurstöður tvímælinga (duplicate analyses) að samkvæmni var innan við 3% í langflestum tilfellum. Þessi skekkja eykst hlutfallslega, þegar reiknaður er út óklofinn kísill umfram ópalmettun. Á mynd 10 er gefið til kynna miðað við 3% mælingaskekkju, hversu stór skekkjumörkin eru varðandi ópalyfirmettun, og verður skekkjan sérstaklega afgerandi við lága yfirmettun. Þessi skekkja er háð pH-gildi vatnsins. Þegar pH-gildi er svo hátt (9.5), að verulegur hluti ófjölliðaða kísilsins er klofinn (H_3SiO_4^-), veldur ákveðin mæliskekkja meiru frávikum í útreikningi á ópalyfirmettun heldur en þegar pH-gildið er það lágt, að óverulegur hluti kísilsins er klofinn.

Þegar langur tími er liðinn frá söfnun sýnis, má búast við breytingum á sýrustigi (pH) vatnsins til lækunar, ef oxun á brennisteinsvetni á sér stað, en til hækkunar, ef kolsýra og brennisteinsvetni rjúka úr vatninu. Þessar sýrustigsbreytningar hafa áhrif á sambandið milli hraða fjölliðunar og yfirmettunar, þ.e. breyta gildi hraðastuðulsins á í jöfnum (2) og (4). Slík breyting gerir erfiðara um vik að ákveða samband yfirmettunar við hraða fjölliðunar við lága yfirmettun (þá er fjölliðun hæg). En pH-breytingar á sýninu valda líka annarri skekkju, sérstaklega þegar pH-gildið er hátt (um 10). Styrkur klofins kísils breytist með sýrustigi og þarf að taka þessa breytingu með í dæmið við útreikning á ópalyfirmettun. Sem dæmi má nefna, að útreiknuð ópalyfirmettun upp á 20 ppm við pH=10 reiknast 11.3 ppm við pH=10.05. Munurinn er 43.5%.

Hraði fjölliðunar hefur verið athugaður við 5 mismunandi hitastig fyrir affallsvatn í Bjarnarflagi, þar sem sýrustig (pH) vatnsins mældist á bilinu 9.8 til 10. Sýnir sig, að hraði fjölliðunar eykst hlutfallslega með hita (mynd 15). Við hækkun á hita um 10°C lætur nærri, að hraði fjölliðunar fjórfaldist. Bent skal á það, að þessi hraðaaukning þarf ekki að gilda fyrir vatn með aðra seltu og annað sýrustig. Ekki verður séð af niðurstöðum á myndum 5-14, að sýrustigsbreytingar á bilinu 9.5-10 hafi nein veruleg áhrif á hraða fjölliðunar.

Að hraði fjölliðunar sé háður ópalyfirmettun, felur í sér, að fullkomin fjölliðun náist ekki á endanlegum tíma. Eftirfarandi dæmi gefur nokkra hugmynd hversu hratt ófjölliðaður kísill eyðist við fjölliðun: (pH 9.9 og hiti 28°C). Sé upphafleg yfirmettun 150 ppm SiO_2 eru 60 ppm SiO_2 ófjölliðuð eftir 100 mín, og samsvarandi 27 ppm eftir 1000 mín eða 16.7 klst og 10 ppm SiO_2 eftir 20 sólarhringa.

2.23 Útfelling

Útfellingar kísils úr affallsvatni í Bjarnarflagi eru mestar fyrst næst hljóðdeyfunum, þar sem hitastig vatnsins er hæst. Ópalyfirmettun er þó verulega minni nálægt 100°C en við lægri hitastig. Stafar það af því, að aukning á yfirmettun verður vegna kælingar. Þessi athugun sýnir, að hitastig ræður miklu um útfellingarhraða engu síður en um hraða fjölliðunar. Fyrir ákveðið hitastig (og ákveðna seltu og sýrustig), gildir þó, að styrkur óffjölliðaðs kísils ræður mestu um hraða útfellingar, ásamt flatarmáli og eðli þess fasta efnis, sem vatnið er í snertingu við. Skiptir litlu eða engu máli gagnvart útfellingarhraða, a.m.k. fyrir ósalt vatn, hvort fjölliðaður kísill sé uppleystur í vatninu.

Reynist samband útfellingarhraða og hitastigs svipað og fjölliðunarhraða við hitastig, dregur mjög úr útfellingu við kælingu vatnsins og minnkun á yfirmettun, en fjölliðun

hlýtur að ráða mestu um hver yfirmettun ópals er á hverjum tíma. Sem dæmi mætti nefna, að kísill félli 48 sinnum hraðar út úr affallsvatni, sem er 30°C heitt og yfirmettað af ópal um 30 ppm SiO₂ miðað við vatn sem er 10°C og ópalyfirmettað um 10 ppm SiO₂.

Prófanir hafa sýnt það, að kísill í ósöltu vatni eins og í Námafjalli og Kröflu fellur ekki út við geymslu í langan tíma, í hreinu íláti, þrátt fyrir mikla ópalyfirmettun. Þetta þýðir, að hinn fjölleiða kísill (kísilkollarnir) haldast í lausn. Þó getur einhver útfelling átt sér stað, ef vatnið er gruggugt, samanber niðurstöður á mynd 16.

Ástæðan fyrir því, að fjölleiður kísill fellur svo treglega út, mun vera sú, að samruni kísilkollanna í ósöltu vatni er erfiður. Kísilkollar taka til sín (adsorbera) neikvæða hleðslu og hindrar hún samruna. Í söltu vatni dragast katjónir að kísilkollunum, upphefja hleðslu þeirra og auðveldlega þannig samruna (coagulation), sem svo leiðir til ópalútfellingar.

Nánari lýsing á útfellingu er gefin í kafla 2.3 um affallsvatn í Bjarnarflagi.

2.3 Affallsvatn frá borholum í Bjarnarflagi

Gufa sú og vatn sem kemur upp úr borholum í Bjarnarflagi eru leidd í skiljur við holurnar, þar sem vatn og gufa eru skilin við 9-11 ata þrýsting. Við þennan þrýsting er hitastig vatnsins ekki fjarri 180°C. Gufan frá skiljum er leidd til notkunar í rafstöð Laxárvirkjunar og Kísiliðjuna. Vatnið er leitt frá skiljunum í steypa hljóðdeyfa. Þar verður frekari suða og gufumyndun. Leitar gufan út í andrúmsloftið, en frá hljóðdeyfunum streymir 100°C vatn í gröfnum skurðum. Leitar vatnið úr þessum skurðum vestur í hraunið milli borholanna og Kísiliðjunnar. Tapast það þar niður í hraunið á mörgum stöðum.

Affallsvatn frá holum 6 og 7, sem eru syðstar sameinast í gröfnum skurðum og rennur vatnið úr skurðunum við austari enda gufuleiðslu að Kísiliðju. Þar myndar lækurinn ílanga tjörn norðan megin við veginn, sem gufuleiðslan liggur á, en sunnan hljóðdeyfis frá holu 8. Nokkurn spöl vestan holu 8 slær affallsvatnið frá holum 6 og 7 sér norður á hraunið og rennur aðallega eftir sprungu, sem nú er stífluð af útfellingum. Norðar sameinast þetta vatn affallsvatni frá öðrum borholum.

Affallsvatn frá holu 8 myndar stóra tjörn norðan hljóðdeyfisins. Austast í þessa tjörn rennur vatn úr yfirfalli frá þró hitaveitunnar og er það ætlað frá holu 5. Eftir breytinguna á hitaveitunni er þetta yfirfallsvatn að nokkru volgt grunnvatn úr borholu við Grjótagjármisgengið, upphitað með beinni blöndun við gufu.

Vatn frá holum 4 og 9 rennur í sama hljóðdeyfinn og rennur breiður lækur frá honum út í tjörnina norður af holu 8. Úr þessari tjörn rennur lækur út á hraunið til vesturs og myndar víða smátjarnir í bollum í hrauninu. Þessi lækur sameinast vatninu frá holum 6 og 7, þar sem vatnið frá þessum holum streymir í breiðum læk meðfram áðurnefndri sprungu.

Eftir að allt vatnið hefur sameinast hríslast það um lögðir í hrauninu og stefnir í heildina í vesturátt að þróargarðinum norðan Kísiliðjunnar. Myndast víða grunnir pollar. Við veg, sem liggur austan fyrrnefnds þróargarðs, slær vatnsrennslið sér til norðurs. Hluti þess rennur í gegnum rör í vegi meðfram hitaveituleiðslunni og rennur þaðan til norðurs í lögð í hrauninu ásamt leðju frá Kísiliðjunni og hverfur þar í hraunið. Hinn hlutinn rennur austur með hitaveituleiðslunni og hverfur niður í gjótu í hrauninu skammt austur af skúr Jarðvarmaveitna, sem er á nefndri hitaveituleiðslu.

Mest af affallsvatninu virðist tapast niður í hraunið á þeim tveim stöðum, sem nefndir voru hér að framan, eða samtals 50-60 l/sek haustið 1975. Allt affallsvatnið var þá 80-100 l/sek.

Tjarnirnar í hrauninu eru yfirleitt mjög grunnar og er giskað á, að meðaldýpi þeirra sé ekki meira en 1/2 metri. Tiltölulega stórt yfirborð tjarnanna leiðir til snöggrar kælingar. Þannig er hiti affallsvatns frá holum 6 og 7 40-60°C í ílöngu tjörninni meðfram gufuleiðslu að Kísiliðju. Vatn það, sem rennur úr tjörninni norðan holu 8 er tæplega 30°C heitt. Þar, sem affallsvatn frá öllum holunum sameinast er hitastig 20-25°C, en þar sem það tapast niður í hraunið var hitinn 18°C. Allar ofangreindar tölur um hitastig taka til mælinga frá því í júlí 1975, en þá var lofthiti 14°C og lítill vindur. Þurrt hafði verið og því ekki um kælingu að ræða af völdum úrkomu. Þessar tölur gefa því til kynna, að nær fullkomin kæling verður á mestum hluta vatnsins, áður en það tapast niður í hraunin.

Útfelling úr affallsvatninu er langmest næst hljóðdeyunum, þar sem vatnið er heitast en er fremur óveruleg vestur á hrauninu, þar sem affallsvatnið hefur náð að kólna að mestu. Rétt við hljóðdeyfana er útfellingin gráleit og mun það stafa af örsmáum kristöllum af brennisteinskís, sem fellur út með kísilnum. Þessi útfelling brennisteinskíss virðist hverfa, þegar vatnið hefur runnið nokkurn

spöl, líklega vegna þess að brennisteinsvetni tapast úr vatninu út í andrúmsloftið.

Stöllóttur kísilhrúður myndast á örfáum stöðum, þar sem hiti vatnsins er um og yfir 70°C . Við þessa hrúðurmyndun verða til bríkur og á bak við hverja brík örgrunnur (1 cm) pollur, kannske eitt fet á hvern veg, með sléttum botni, þöktum útfellingum. Greinilegt er, að útfellingin er langmest framan á bríkunum, þar sem vatnsstreymið fellur fram af í sundurslitnum bunum.

Á þeim stöðum, þar sem eru lygnur og strengir í lækjum affallsvatnsins eða þar sem lækur streymir út í tjörn, sést greinilega, að útfellingin er mest þar sem ólgustreymi er á vatninu. Í botnum tjarna virðist vera fremur lítil útfelling og minni en á steinum, stráum eða öðrum gróðri í vatnsborðinu.

Af þeirri lýsingu á útfellingu, sem dregin er upp hér að framan, er ályktað, að þeir þættir, sem mest ráða hraða útfellingar, sé yfirmettun á annað borð fyrir hendi, séu hitastig vatnsins, ólgustreymi og snerting vatns við fast efni í vatnsborði.

Á mynd 17 er sýnt samband ófjölliðaðs kísils umfram ópalmettun affallsvatns í Bjarnarflagi. Af myndinni sést, að yfirmettun er óverulega lítið hærri, þar sem hiti vatnsins er um 50°C samborið við 20°C . Þetta þýðir, að hraði fjölliðunar er sáralítið meiri en hraði kælingar. Þess vegna hlýtur sú minnkun, sem verður á útfellingu að stafa af áhrifum hitastigs á útfellingu, en ekki af áhrifum yfirmettunar. Falli útfellingarhraði með minnkandi yfirmettun hliðstætt við hraða fjölliðunar má gera sér í hugarlund, að útfelling verði hverfandi, eftir fulla kælingu affallsvatns og fjölliðun niður fyrir 10–20 ppm ópalyfirmettun.

Mælt sýrustig (pH) í 10 sýnum af $18\text{--}49^{\circ}\text{C}$ heitu affallsvatni í Bjarnarflagi var á bilinu 9.42–9.67. Til samanburðar skal þess getið, að affallsvatnið úr hljóðdeyfunum hefur sýrustig (pH) á bilinu 9.8–10.0. Þessi lækkun á sýrustigi gefur til kynna, að nokkur oxun á brennisteins-

vetni hafi átt sér stað. Sýrustigslökkunin eykur svolítið á yfirmettun og örvar útfellingu og fjölliðun eitthvað, en ekki virðist þó, að örvunin sé mikil.

Orsaka á útbreiðslu affallsvatnsins frá borholum í Bjarnarflagi er ekki eingöngu að leyta í kísilútfellingum, sem stífla niðurstreymisrásir í hrauninu. Það kísilgúrryk, sem berst í affallsvatnið frá Kísiliðjunni mun eiga drjúgan þátt í því að þetta botna í tjörnum í hrauninu. Það sýndi sig, að botnefnið í uppþornuðum tjörnum var að mestu leyti kísilgúr en ekki útfelling. Af þessu leiðir, að ekki er unnt að notfæra sér fyllilega athuganir á stíflun niðurstreymisrása af völdum affallsvatns í Bjarnarflagi við mat á hegðun affallsvatns, sem sett yrði út á hraun á öðrum svæðum.

2.4 Breytingar á sýrustigi við dvöl affallsvatns í lóni

Tvennskonar efnahvörf valda sýrustigsbreytingum, þegar basískt og ósalt affallsvatn frá gufuborholum dvelur í opnu lóni í snertingu við andrúmsloftið. Afloftun, þ.e. færsla kolsýru (CO_2) og brennisteinsvetnis (H_2S) úr vatninu og út í andrúmsloftið veldur nokkurri hækkun á sýrustigi (pH). Nemur þessi sýrustigshækkun varla meiru en 0.2-0.3 pH einingum. Oxun á súlfíði í brennistein og/eða súlfat veldur á hinn bóginn sýrustigslækkun. Sýnist mér ógjörningur að segja fyrir um hversu langt þessi oxun gangi og hversu mikilli lækkun á sýrustigi (pH) hún veldur. Athugunir á affallsvatni í Bjarnarflagi benda til þess, að áhrif oxunar ráði meiru en afloftunar og er heildarútkoman lækkun um 0.2-0.6 pH-einingar. Svo lítil sýrustigslækkun, miðað við minnkun súlfíðs í affallsvatninu, gefur til kynna, að mestur hluti súlfíðsins tapast sem brennisteinsvetni út í andrúmsloftið.

Dvalartími affallsvatns í lónunum í Bjarnarflagi er varla meiri en nokkrar klukkustundir. Miklu lengri dvalartími gæti leitt til meiri lækkunar á sýrustigi (pH) en mælist í Bjarnarflagi og því haft áhrif til hröðunar á fjölliðun og útfellingu, en jafnframt örva fullkomna afloftun, bæði á kolsýru og brennisteinsvetni.

Hinn uppleysti kísill hefur sterk áhrif í þá átt að halda sýrustigi affallsvatnsins sem óbreyttustu. Sé tekið mið af þessu og hinni hröðu minnkun súlfíðs í affallsvatninu í Bjarnarflagi vegna afloftunar, virðist fremur ólíklegt, að svo mikil sýrustigslækkun verði við nokkurra mánaða dvöl affallsvatnsins í lóni, að lækkunin leiði til afgerandi aukningar á hraða kísilútfellingar og fjölliðunar.

2.5 Áhrif dvalartíma í lóni á kísilútfellingar

Því verður ekki svarað hversu lengi affallsvatn þurfi að dvelja í lóni til þess að koma algerlega í veg fyrir kísilútfellingar úr því vatni, sem rennur úr lóninu. Þetta á a.m.k. við, þegar um er að ræða ósalt og basískt affallsvatn frá gufuborholum eins og það er á háhitasvæðum á Íslandi annars staðar en á Reykjaneskaga vestanverðum.

Meðan bein reynsla yfir margra ára tímabil liggur ekki fyrir um hraða útfellinga, hlýtur mat að ráða ákvörðun á stærð dvalarlóna fyrir affallsvatn frá gufuborholum. Þetta mat þarf að byggja á þeirri reynslu og þekkingu sem fyrir hendi er um kísilútfellingar, svo og taka tillit til umhverfissjónarmiða, tækniatriða og kostnaðar við byggingu og frágang dvalarlóna og þess vatns sem frá þeim rennur.

Það tækniatriði, sem gæti reynst þungt á metunum, við meðhöndlun affallsvatns er hraði kísilútfellinga í borholum, sem slíkt vatn væri sett ofan í, og útfellingar í vatnsæðum næst holunni.

Sé um ósalt affallsvatn að ræða er unnt að draga úr útfellingu fyrst og fremst með því að láta vatnið dvelja í lóninu það lengi að full kæling verði og sem allra mest af kísilnum nái að fjöliliðast, áður en vatnið rennur úr lóninu. Einnig hlýtur það fyrirkomulag að vera til mikilla bóta að leiða heita affallsvatnið vel inn í lónið, þannig að snerting þess við fast efni í botni og veggjum lónsins verði sem minnst meðan vatnið er heitt.

Sama gildir ekki, þegar um verulega salt vatn er að ræða. Eins og áður er greint frá (kafla 2.23) auðveldar seltan samruna (coagulation) á fjöliliðuðum kísil og leiðir samrunin til þess, að hinn fjöliliðaði kísill sest til og myndar útfellingu. Fyrir affallsvatn með hliðstæða seltu og sjór er því vel mögulegt að hafa dvalartíma það langan, að allur kísill umfram ópalmettun (miðað við kælt vatn) nái að falla út í lóninu.

Áhrif kælingarvatns í lóni er tvíþætt. Útfelling er hægari við lægri hita. Má gera ráð fyrir, að öðru jöfnu, að lækun um 10°C valdi fjórfaldri minnkun útfellingarhraða. Við kælingu eykst yfirmettun, sem stafar af því, að uppleysanleiki ópals, þ.e. ópalmettun, minnkar með lækandi hitastigi. Latur nærri að kæling um hverjar 10°C neðan við 100°C auki yfirmettun um 33 ppm SiO_2 . Til þess að útiloka áhrif kælingar á yfirmettun þarf yfirborð á lóni að vera það stórt miðað við dvalartíma, að kæling sem næst meðalárshita náist eða öllu heldur meðalgrunnvatnshita á því grunnvatni, sem affallsvatnið mun blandast saman við.

Kæling á affallsvatni er hröðust fyrst meðan hitastig vatnsins er það hátt, að uppgufun er veruleg, en uppgufunin veldur kælingunni. Síðar, við lægra hitastig er kælingin hægari, þegar hún verður að mestu með varmaleiðni. Samsvarendi gildir um fjölliðun kísils að hún er hröðust við hæst hitastig. Þó svo að lón séu með mjög stórt yfirborð miðað við rúmmál eins og í Bjarnarflagi, er kælingin ekki hraðari en svo, að hún eykur ekki meira á yfirmettun en fjölliðunin nær að eyða. Er það því góð viðmiðunarregla, að kæling niður í a.m.k. 30°C er aldrei hraðari en svo, að fjölliðunin nær að vega upp á móti þeirri aukningu yfirmettunar, sem kælingin veldur. Við lægri hita vinnur kælingin þó á.

Eins og rætt er um í kaflanum hér að framan verða nokkrar breytingar á sýrustigi affallsvatns við geymslu. Heildaráhrifin eru þau, að sýrustigið (pH-gildið) lækkar nokkuð. Ef þessi lækun hefur á annað borð einhver áhrif veldur hún aukinni útfellingu kísils og hraðari fjölliðun.

Sú regla er hér sett fram, að fjölliðun sé nær alger, þegar ópalyfirmettun nemur ekki meira en 10 ppm SiO_2 eftir fulla kælingu vatnsins. Þessi tala er ekki valin með öllu af handahófi. Latur nærri, að þetta gildi sé það lægsta sem unnt er að ákvarða með efnagreiningu á basísku vatni (pH 9.5-10). Mælist yfirmettun, sem er lægri en 10 ppm SiO_2 er hún varla marktæk. Til þess að ná svona lítilli yfir-

mettun fyrir vatn, sem inniheldur 700-1000 ppm kísil (SiO_2), en það samsvarar 250-280°C innstreymishita í borholur, er dvalartími í lóni samsvarandi 20 sólarhringum nægilegur. Er þá miðað við affallsvatn eins og í Námafjalli og Kröflu. Það er mat mitt, að eftir svo langan dvalartíma í lóni séu útfellingar hverfandi úr því vatni sem úr lóninu rennur og að setja megi slíkt vatn niður í borholur án nokkurra eða teljandi truflana af útfellingum. Fyrir 270°C heitt borholuvatn lætur nærri að fyrir 1 MW raforku, sem framleitt er þurfi rúmmál á dvalarlóni samsvarandi 10.000 m³.

Sé affallsvatni hleypt í lón með lekum botni og veggjum hripar hluti vatnsins eða það allt niður í lóninu. Kísilútfellingar hljóta þó að þetta botninn og við það stækkar lónið. Samfara stækkuninni verður betri kæling og meiri fjölliðun. Getur svo farið að lónið næði þeirri stærð, að dvalartíminn leyfi fulla kælingu og fjölliðun, áður en það fyllist. Ef upprunaleg lekt jarðlaganna er nægileg, mun lónið því aldrei ná að fyllast.

Miðað við 60-70 MW virkjun í Kröflu er rúmmál lónstæðis í Þríhyrningardal mjög ríflegt, en áætluð lónstæði í Hlíðardal eru í minnsta lagi. Sé upprunaleg lekt jarðlaga í botni og hlíðum Þríhyrningardals nægileg er útlit fyrir að Þríhyrningardalur fyllist ekki af affallsvatni frá fyrirhugaðri Kröfluvirkjun. Að þessu leyti hefur lónstæði í Þríhyrningardal kosti umfram lónstæði í Hlíðardal. Miðað við það, að hraði útfellinga á kísil fjórfaldist við hækkun hitastigs um 10°C, er áætlað að hraði kísilútfellinga úr vatni sem rennur úr neðsta lóninu í Hlíðardal séu að stærðargráðunni 10 sinnum hraðari en úr vatni, sem rynni úr lóni í Þríhyrningardal. Þó gæti svo farið að útfellingar úr affallsvatni frá lónum í Hlíðardal yrðu enn örari, ef vatnið rynni út í Hlíðardalslæk. Blöndun við vatnið í læknum illi einhverri lækun á sýrustigi, sem örvaði útfellingu og sömu áhrif gæti leirgruggið í lækjarvatninu haft.

2.6 Útfelling kísils með áli

Hér að framan hefur verið gerð ítarleg úttekt á útfellingum kísils og þá á þeirri forsendu, að kísillinn félli út sem ópal. Það skal viðurkennt, að þessi áhersla á ópalútfellingu er ekki í samræmi við þau vandamál kísilútfellinga, sem orðið hafa uppi á teningnum við nýtingu háhitavatns hér á landi. Þær útfellingar, sem mestum vandræðum hafa valdið, a.m.k. í hitaveitukerfum eru útfellingar kísils sem álsílikats. Ástæðan til þess hve ítarlega var fjallað um ópalútfellingar hér að framan en svo stuttarlega um álsílikatútfellingar hér á eftir, er einfaldlega sú að mikið er vitað um uppleysanleika ópals og hegðun kísils í lausn er bókstaflega ekkert um útfellingu álsílikats af því tagi sem hér um ræðir.

Í Hveragerði og við Námafjall hefur háhitavatn verið notað beint til upphitunar og neyslu, en frá þessu hefur þó verið horfið vegna útfellinga, sem eru álsílikat. Útfellingin er ókristölluð. Á báðum stöðunum er efnasamsetning útfellinganna sú sama og er álinnihaldið nálægt 11% (sem Al_2O_3). Átómhlutfall Al/Si í útfellingunni er nálægt 1/6. Ókristölluð Al-síliköt eru vel þekkt og liggja fyrir verulegar upplýsingar um leysanleika þeirra. Þó eru öll þau álsíliköt, sem rannsökuð hafa verið, með tiltölulega meira álinnihald og af þeim ástæðum er ekki hægt að notfæra sér niðurstöður athugana á uppleysanleika þeirra við hið álsnauða álsílikat, sem vitað er, að fellur út úr háhitavatni hér á landi.

Í Hveragerði og við Námafjall eiga útfellingar álsílikats sér stað, áður en ópalmettun er náð. Þarf kælingu á vatninu um 30-40°C frá því að álsílikat útfelling byrjar, uns ópalmettun er náð.

Út frá athugunum í Hveragerði hefur verið ályktað, að álsílikatútfellingar verði aðeins úr vatni, sem hefur hátt sýrustig (pH >9.5). Þetta er andstætt því sem fundið hefur

verði út um leysanleika álrikari ókristallaðra álsilikata, þar sem leysanleikinn fór vaxandi ofan við pH 6-7. Í samræmi við athuganirnar í Hveragerði er fyrst og fremst hætta á álsilikatútfellingum, þegar suða háhitavatns og afloftun er nægileg til þess að hækka sýrustigið upp fyrir pH 9.5. Enn sem komið er liggja ónógar upplýsingar fyrir um styrk uppleysts áls í heitu vatni og því ekki vitað hver áhrif álið í vatninu hefur á útfellingu álsilikats.

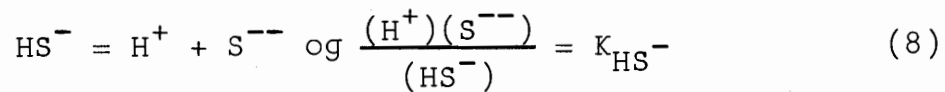
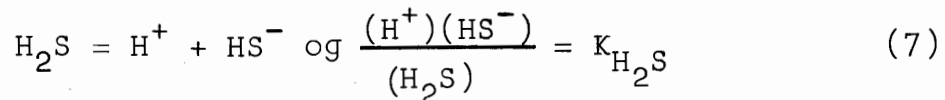
Þar sem kísilhrúður hefur myndast við hverri á háhitasvæðum eins og Geysissvæðinu, er kísilhrúðurinn snauður af áli. Sýrustig vatnsins (pH) er nálægt 9.

Til þess að finna út hvaða ytri aðstæður ráða mestu um álsilikatútfellingar og á hvern hátt, er talið vænlegast til árangurs að fylgjast með því úr hvers konar vatni slíkar útfellingar verða helst og við hvaða ytri aðstæður. Ber sérstaklega að hafa opin augu fyrir útfellingum, þegar suða og afloftun hækkar sýrustig (pH) upp fyrir u.p.b. 9.5. Slík sýrustigshækkun með suðu kæmi til góða til að minnka óþalútfellingu en hefur að því er virðist öfug áhrif varðandi útfellingu álsilikats.

3. BRENNISTEINSVETNI

3.1 Inngangur

Tveir megineiginleikar brennisteinsvetnis skipta mestu máli fyrir jarðefnafræðilega hegðun þess í heitu vatni. Efnið er rokgjarnt og það hefur eiginleika veikrar sýru. Brennisteinsvetni (H_2S) getur gefið frá sér vetnisjón (H^+) og myndað bísúlfíð (HS^-). Á sama hátt, en miklu tregar þó, getur bísúlfíð (HS^-) gefið frá sér vetnisjón (H^+) og myndað súlfíð. Kleyfnistuðlar brennisteinsvetnis (K_{H_2S}) og bísúlfíðs (K_{HS^-}) eru mælikvarði á tilhneygingu þessara efna til þess að gefa frá sér vetnisjón.



Við $20^\circ C$ er gildi K_{H_2S} nálægt 10^{-7} en gildi K_{HS^-} nálægt 10^{-14} . Breytast gildin með hita (sjá S. Arnórsson, 1973).

Í heitu vatni, sem hefur sýrustig (pH) á bilinu 9.5-10, er langmestur hluti heildar uppleysts súlfíðs til staðar sem bísúlfíð sem sjá má út úr jöfnum (7) og (8).

Hinir rokgjörnu eiginleikar brennisteinsvetnis (H_2S) leiða til þess, að efnið flyst úr vatni í gufu, sem myndast við suðu, eða út í andrúmsloftið, ef vatnið er í snertingu við það. Flutningur brennisteinsvetnis út í andrúmsloftið er einkum háður styrk brennisteinsvetnis í vatninu, hitastigi þess, lofthita og vindhraða.

Brennisteinsvetni hefur eituráhrif á margar lífverur, sér í lagi lífverur í vötnum. Sé styrkur brennisteinsvetnis

(H_2S) meiri en 0.5-1.0 ppm, getur efnið reynst skaðlegt ýmsum fisktegundum, þ.á.m. silungi (sjá McKee og Wolf, 1971). Það rit, sem hér er vitnað í, er skilið á þann veg, að skaðleysismörk eigi við brennisteinsvetni (H_2S) en ekki heildarstyrk á uppleystu súlfíði ($H_2S + HS^- + S^{--}$).

Í affallsvatni er styrkur uppleysts heildarsúlfíðs ($H_2S + HS^- + S^{--}$) ekki fjarri 40 ppm, þar sem vatnið kemur í hljóðdeyfi. Miðað við pH 9.5-10 á vatninu er styrkur brennisteinsvetnis (H_2S) af heildarsúlfíðinu 0.04-0.13 ppm, eða neðan skaðleysismarka. Til þessa mun sá skilningur hafa verið lagður í eiturverkandi áhrif brennisteinsvetnis, að um heildarsúlfíð ($H_2S + HS^- + S^{--}$) væri að ræða en ekki H_2S . Hefur nefndur skilningur valdið því, að mun meira hefur verið gert úr skaðlegum áhrifum brennisteinsvetnis á líf í vötnum en innihald H_2S í affallsvatni gefur tilefni til.

3.2 Affallsvatn í Bjarnarflagi

Í affallsvatni því, sem rennur frá hljóðdeyfunum í Bjarnarflagi, er styrkur heildarsúlfíðs ($\text{H}_2\text{S} + \text{HS}^- + \text{S}^{--}$) á bilinu 40-50 ppm. Minnkar styrkur heildarsúlfíðs fljótlega og er á bilinu 4-8 ppm, þar sem mestur hluti affallsvatnsins síður niður í jörðina, en þá er það 18°C heitt (sjá kafla 2.3). Þegar vatnið sígur niður er það aðeins nokkurra klukkustunda gamalt, ef marka má af því, hversu mikil fjölliðun kísils hefur átt sér stað.

Sýrustig (pH) affallsvatnsins er á bilinu 9.42-9.67 og styrkur brennisteinsvetnis (H_2S) því minni en 0.03 ppm þar sem mestur hluti affallsvatnsins sígur niður í jörðina, eða langt fyrir neðan skaðleysismörk fyrir líf í vötnum.

Örlítill sýrustigslækkun (pH), sem verður á affallsvatninu, (um 0.2-0.6 pH einingar), eftir að það kemur frá hljóðdeyfunum, sýnir, að hluti súlfíðsins hefur oxast yfir í brennistein og e.t.v. súlfat. Ef einhver oxun í súlfat hefur átt sér stað er hún lítil. Ella hefði orðið meiri lækkun sýrustigs (pH). Oxun súlfíðs í brennistein veldur nokkurri sýrustigslækkun, vegna þess að vetnið, sem upphaflega var bundið brennisteini (sem H_2S) binst súrefni í vatni, en vatn er veikari sýra en brennisteinsvetni.

Mestur hluti þess súlfíðs, sem tapast úr affallsvatninu í Bjarnarflagi við kælingu þess, rýkur út í andrúmsloftið sem brennisteinsvetni (H_2S).

3.3 Áhrif blöndunar við grunnvatn á súlfíð í affallsvatni

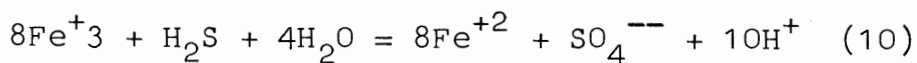
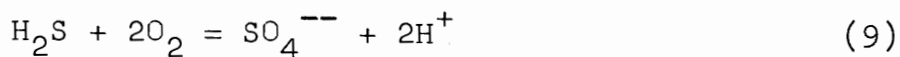
Það súlfíð, sem uppleyst er í affallsvatni, þegar það sígur niður í jörðina oxast yfir í sulfat eða tapast úr vatninu við það að bindast í steintegundir, einkum brennisteinskís.

Við efnagreiningar á heitu vatni, er óbundinn brennisteinn aldrei mældur, heldur aðeins sá brennisteinn sem bundinn er sem súlfíð ($H_2S + HS^- + S^{--}$) og sulfat (HSO_4^- , SO_4^{--}). Verður því ekki um það sagt, hvort uppleystur óbundinn brennisteinn sé til staðar í heitu vatni, en ekki getur það verið mikið. Væri innihaldið nokkrir tugir ppm, mundi vatnið verulega gruggað (hvítlegt, ljósgult).

Í útjaðri margra háhitasvæða, eins og við Námafjall, Kröflu, Kerlingarfjöll, Geysi og Landmannalaugar, streymir til yfirborðs meira eða minna volgt ölkelduvatn, sem inniheldur mikið sulfat. Er styrkur sulfatsins miklu meiri en gerist almennt í jafnheitu lághitavatni og djúpvatni af háhitasvæðum (tafla 1). Er talið, að ölkelduvatn þetta sé til orðið við blöndun háhitavatns við kalt grunnvatn eða upphitun kalds grunnvatns með íblöndun gufu. Súlfatið myndast svo við oxun á súlfíði. Efnasamsetning ölkelduvatnsins gefur því til kynna hver samsetning grunnvatns verður eftir blöndun við affallsvatn. Í ölkelduvatninu finnst jafnan ekkert súlfíð. Sem áður segir eru ölkeldurnar í útjaðri háhitasvæða og ekki um að ræða meira en örfárar kílómetra rennsli frá því að blöndun átti sér stað. Er því varla ástæða til að ætla að grunnvatn, sem blandast hefur affallsvatni, innihaldi neitt súlfíð í örfárar kílómetra fjarlægð frá blöndunarstað. Gagnvart Kröflu mætti nefna, að ölkelduvatn með tiltölulega miklu sulfati kemur til yfirborðs á öskjumisgenginu í brekkunni fyrir neðan Leirbotna. Þessi staður er í nálægt 2 km fjarlægð frá miðju aðalhverasvæðinu.

Oxun súlfíðs í sulfat verður annaðhvort vegna hvörfunar

við uppleyst súrefni í grunnvatninu eða samfara afoxun á uppleystum efnum svo sem þrígildu járni:



Búast má við því, að þær vetnisjónir sem myndast við oxun súlfíðs samkvæmt jöfnu (10) eyðist með jónskiptum milli vatns og silikata, sem innihalda Na, K, og Mg. Þannig er ekki við því að búast, að efnahvarfið, sem jafna (10) lýsir, leiði til súrnunar vatnsins. Minnkun H^+ með jónaskiptum mun hafa það í för með sér, að hvarfið gengur fyllilega til hægri. Sama gildir um efnahvarfið í jöfnu (9).

Auk eyðingar með oxun getur súlfíðið tapast úr vatninu með útfellingu málmsúlfíða. Sýnir sig, að járnsúlfíð (brennisteinskís (FeS_2) og pyrrhotít (FeS) eru mun stöðugri en ýmis járn-siliköt, magnetít og önnur járnnoxíð fyrir lítinn styrk súlfíðs (fá ppm) í vatni.

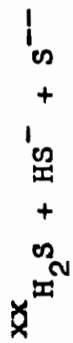
Þegar grunnvatn með nokkuð súlfíðinnihald kemst í snertingu við basískt berg, hlýtur súlfíðið að eyðast samfara nokkurri eyðingu járn-silikata og járnnoxíða og útfellingu járnsúlfíðs. Efnahvörf af þessu tagi munu líklega verða þess valdandi, að súlfíð getur ekki borist langt með köldu grunnvatni.

RITSKRÁ

1. S. Arnórsson, 1975: Application of the silica geothermometer in low-temperature hydrothermal areas in Iceland. Am. Jour. Sci., vol. 275, bls.
2. S. Arnórsson, 1973: Uppleyst efni í heitu vatni. Skýrsla OS, nóv. 1973.
3. McKee og Wolf, 1971: Water Quality Criteria, Gefið út af Reasearch Agency of California, State Water Resources Control Board, rit nr. 3-A.
4. Sv. Þórhallsson, K. Ragnars, S. Arnórsson, H. Kristmannsdóttir, 1975: Rapid scaling of silica in two district heating systems. Second U.N.Symposium on the Development and Use of Geothermal Resources, San Francisco, U.S.A., May 20-29, 1975.

Tafla 1 Súlfatríkt "ölkelduvatn" í útjaðri nokkurra háhitasvæða.
Styrkur efna í ppm.

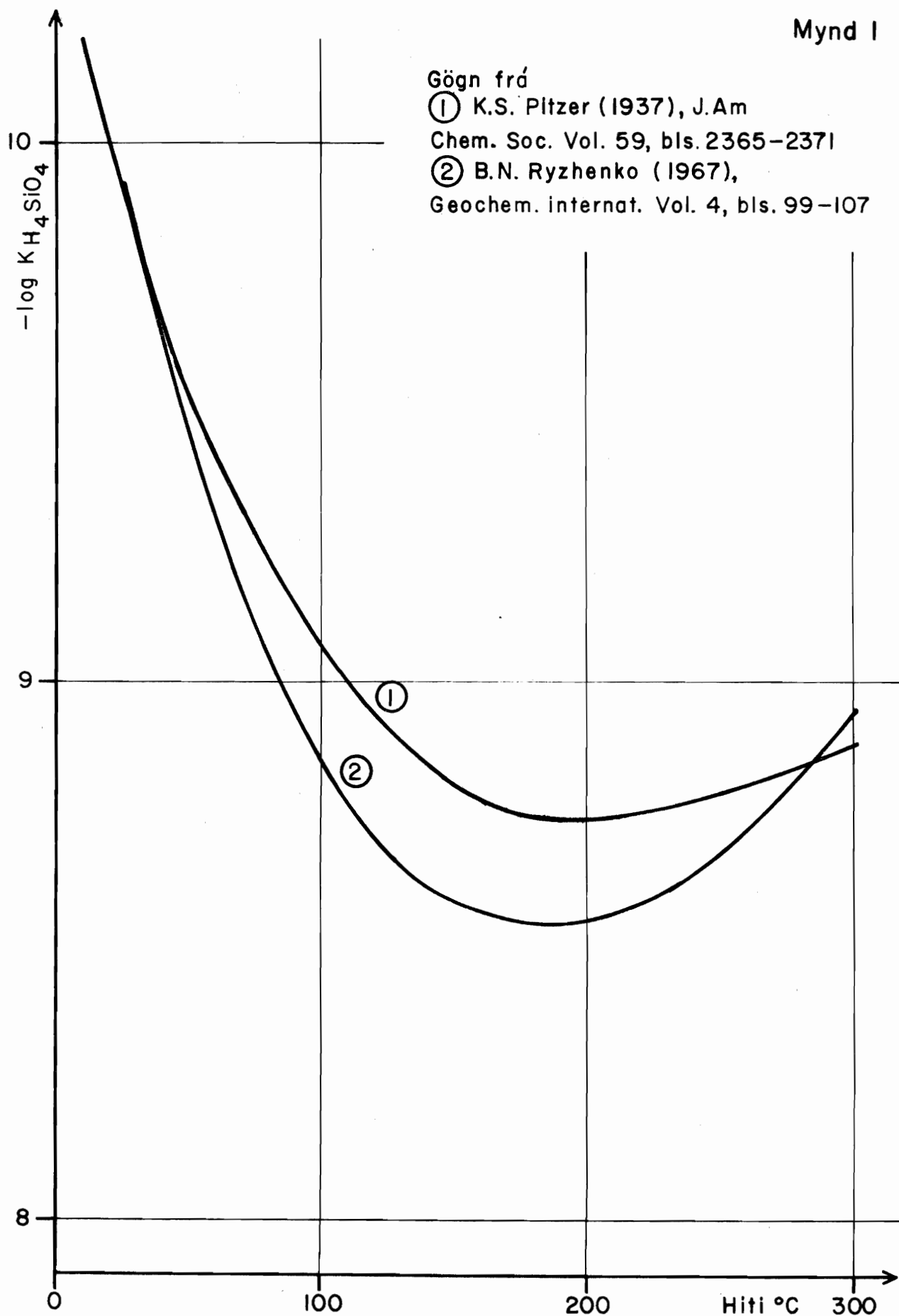
Staður	hiti ^o C	pH/ _o C	SiO ₂	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	CO ₂ ^x alls	SO ₄ ⁻⁻	H ₂ S ^{xx}	Cl ⁻	F ⁻	Uppl. efni
Grjótagjá	41	8.64/18	117	75.6	6.1	29.0	5.42	68.6	130.8	<0.1	20.5	0.34	474
Geysissvæði (Múli)	45	7.25/20	144	162.0	19.8	15.0	5.5	396.0	33.5	<0.1	31.7	1.80	702
Krafla (Hlíðardalur)	12	7.76/10	46	16.2	2.4	21.2	-	71.3	34.6	4.6		0.12	-
Kerlingarfjöll	24	6.69/22	109	73.5	7.3	38.2	-	55.1	329.5	<0.1	8.2	0.74	513
Ländmannalaugar	76	6.6/76	243	266.0	46.8	13.4	2.82	127.0	92.6	<0.1	323.8	7.2	1138





Gildi á kleyfnistuðli kisilsýru (H_4SiO_4)
á hitabilinu 25-300 °C

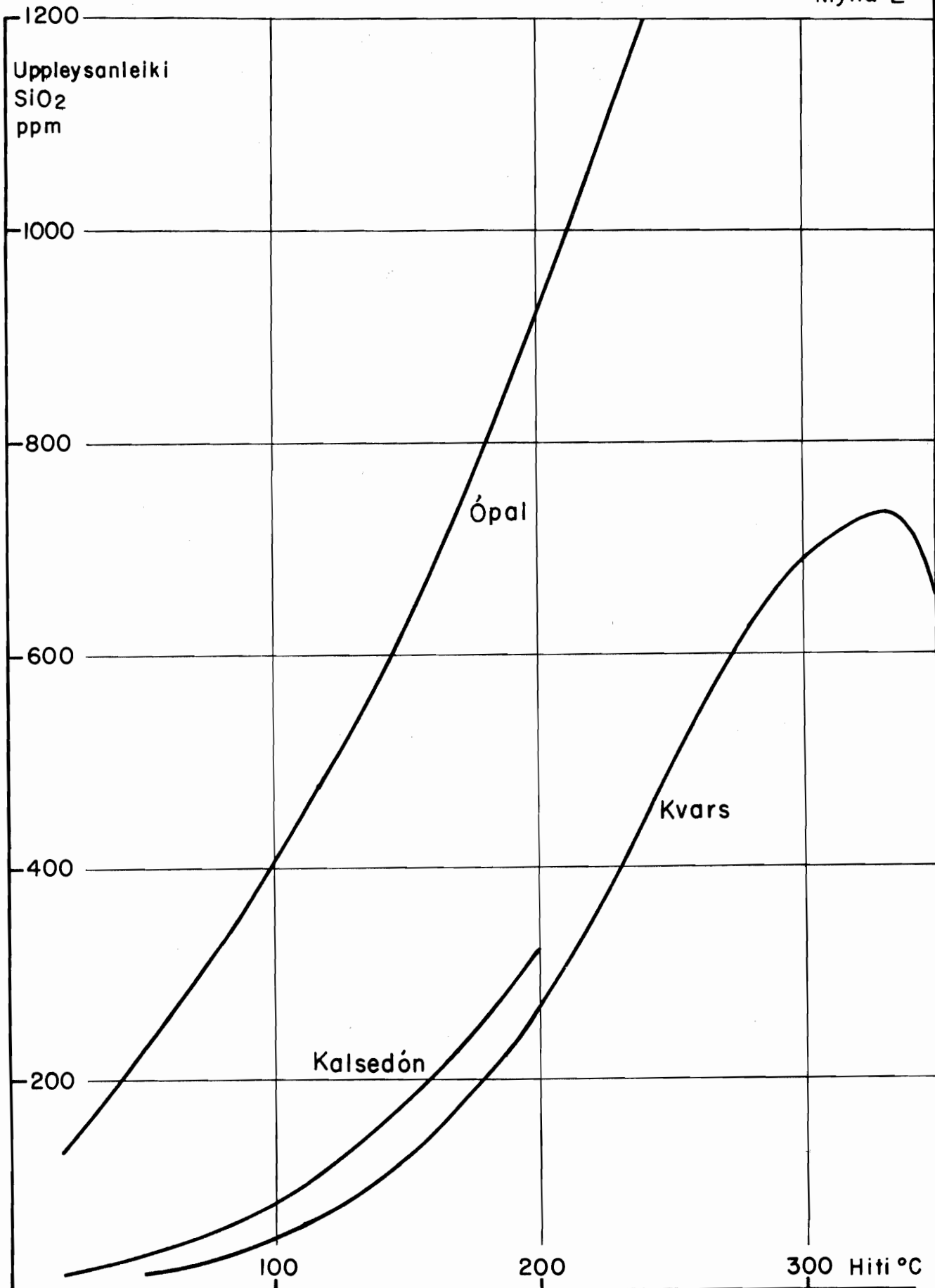
Mynd 1





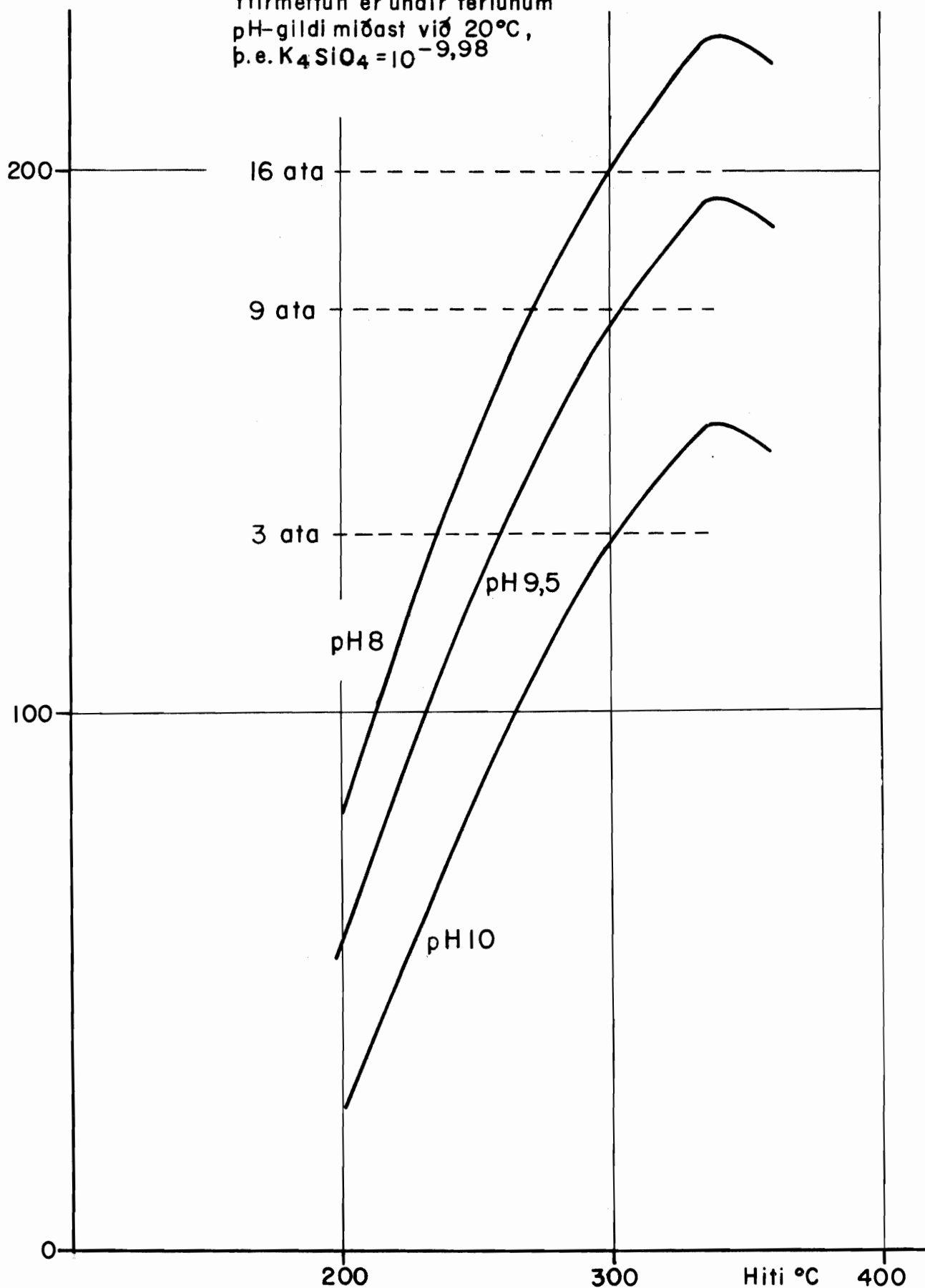
Uppleysanleiki kvars, kalsedóns og ópals á hitabilinu
25-350 °C eftir þriggja fasa ferlinum vatn+gufa+kísilsteind

Mynd 2



Hitastig
ópalmettunar
°C

Mynd 3

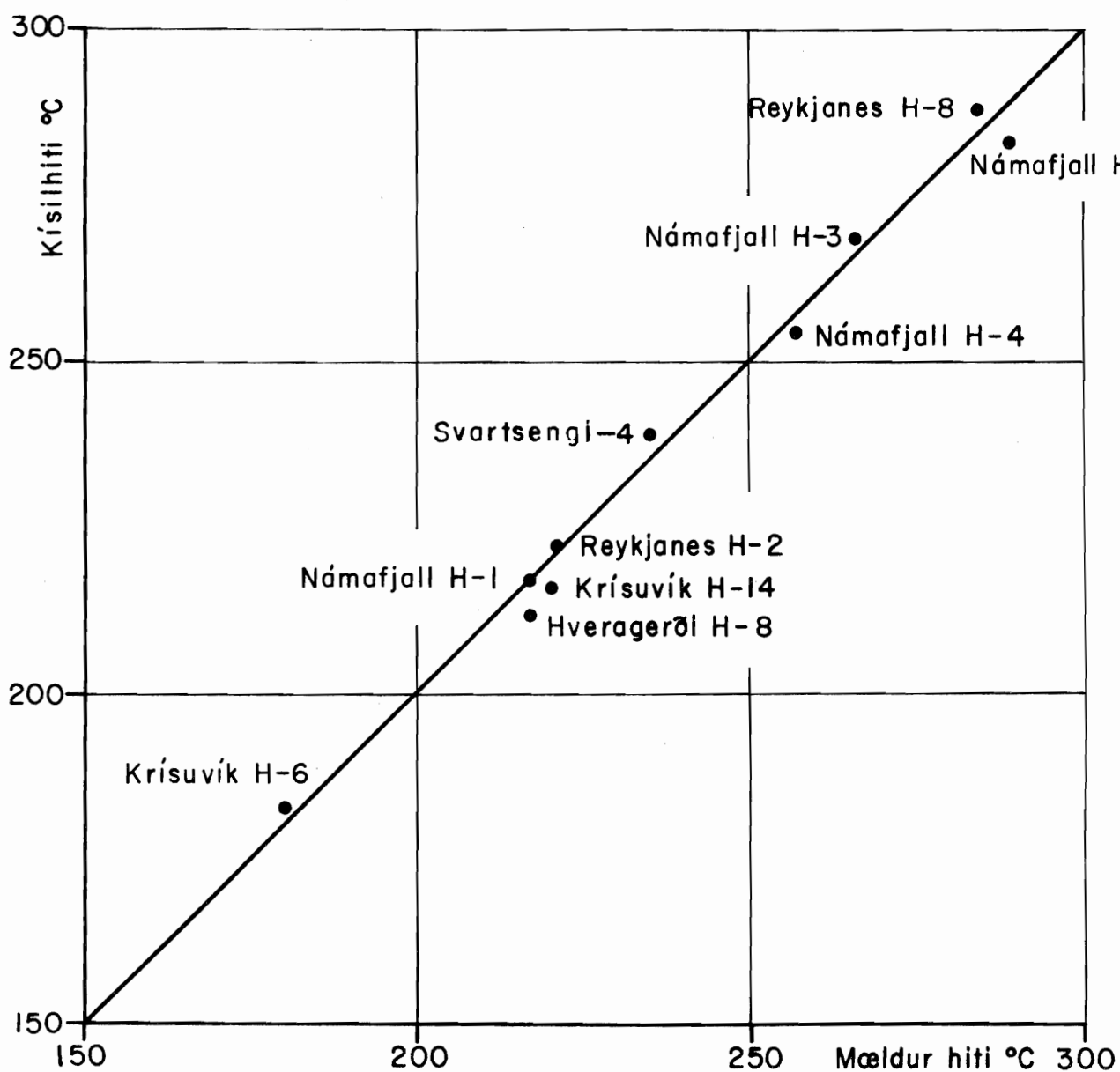
Yfirmsmetun er undir ferlunum
pH-gildi miðast við 20°C,
þ.e. $K_4SiO_4 = 10^{-9,98}$ 



Samband mælds hita og kísilhita í gufuborholum

Mynd 4

- Jafnvægi við kvars
- Jafnvægi við kalsedón

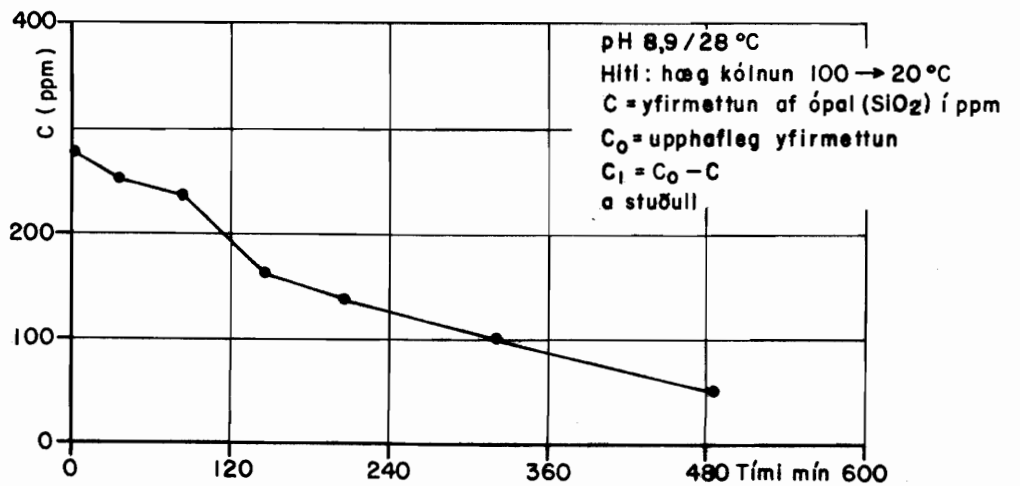
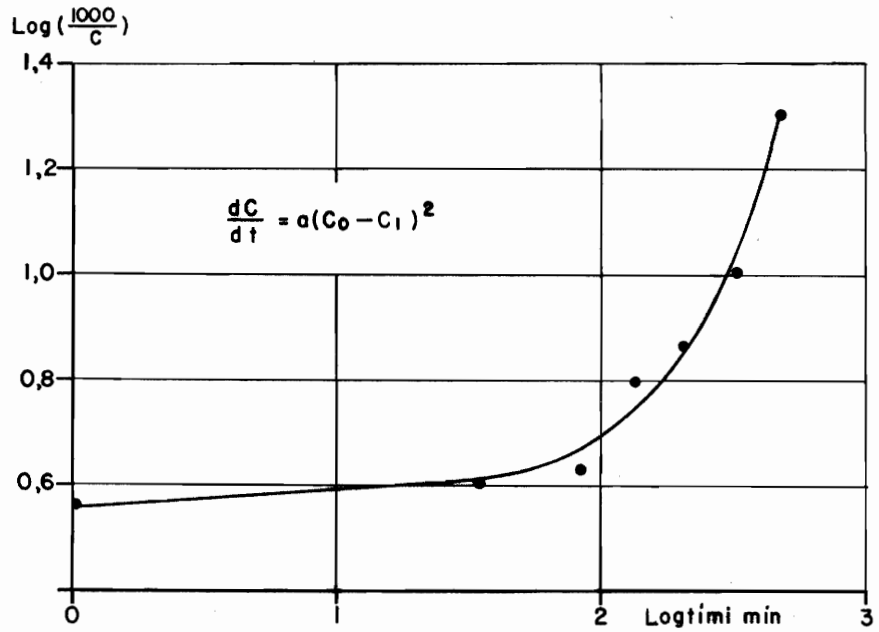
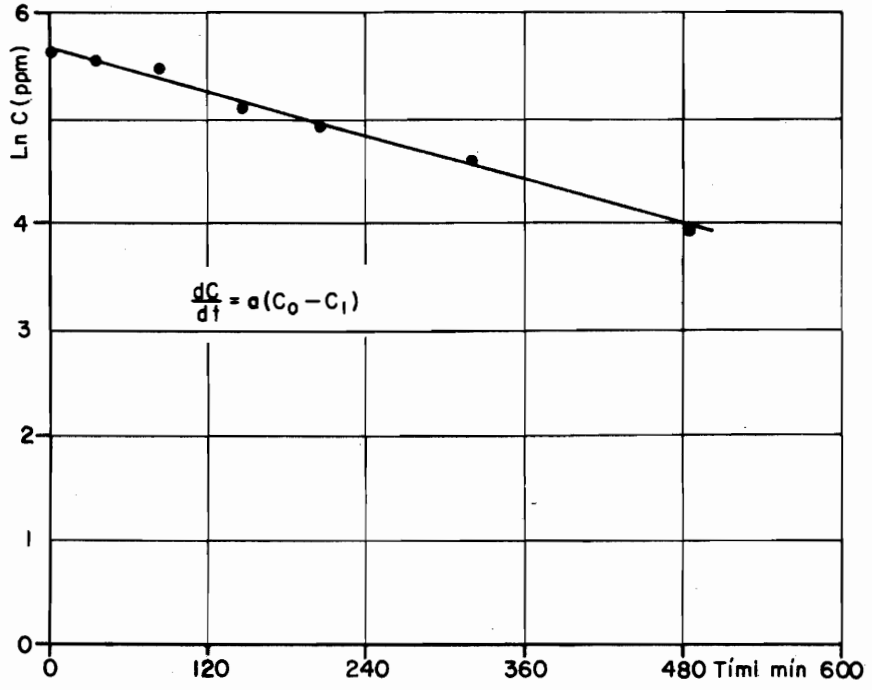


22.1'76 St.A./IS
Tnr. 138 Tnr. 45
J-Jarðefnafr. J-Ým.
Fnr. 13848

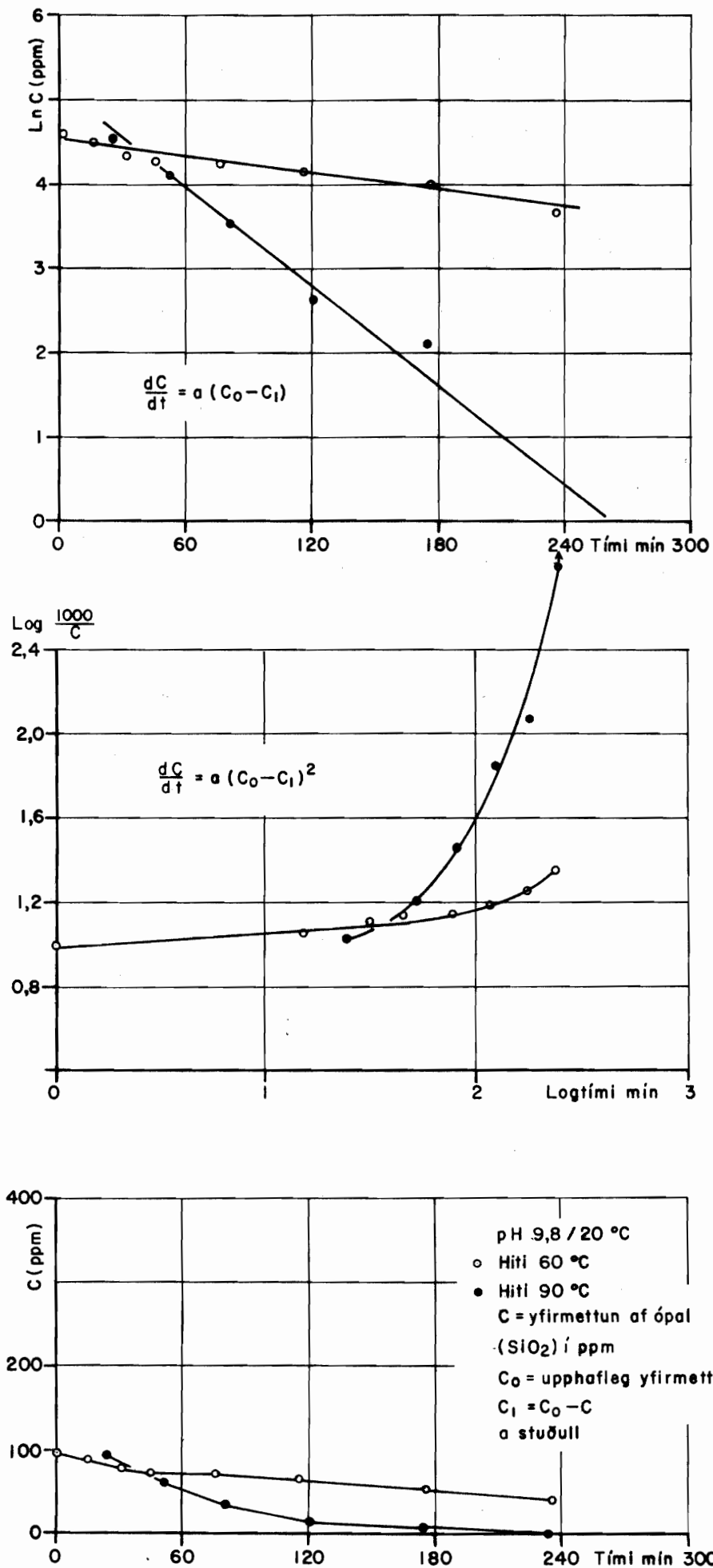
Mynd 5

ORKUSTOFNUN
Jardhitadeild

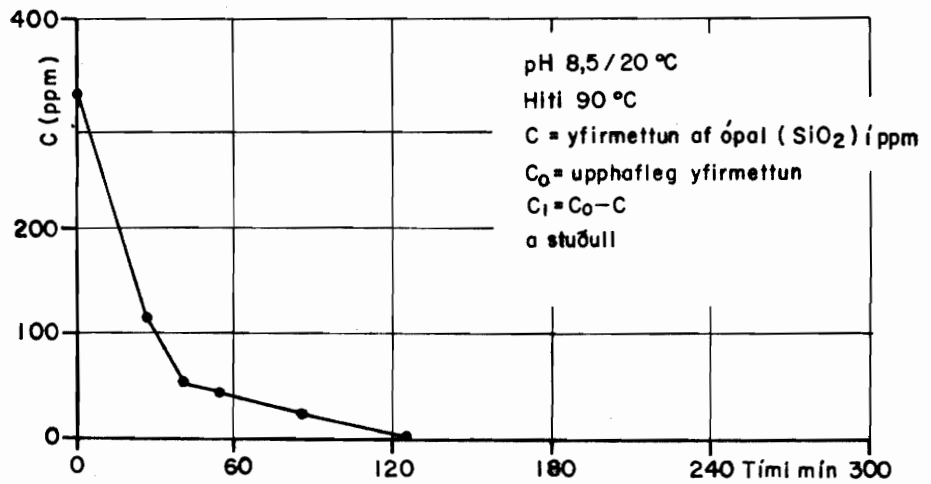
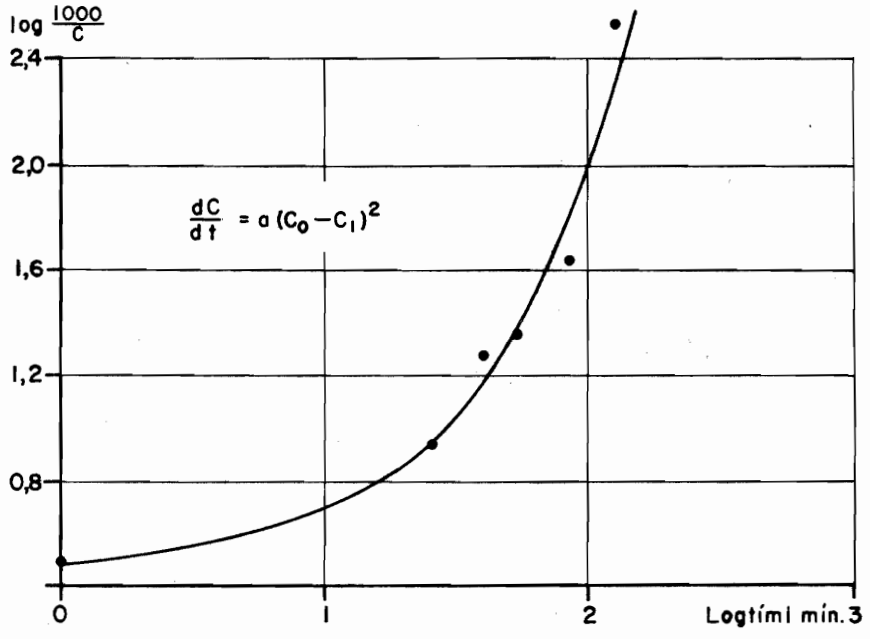
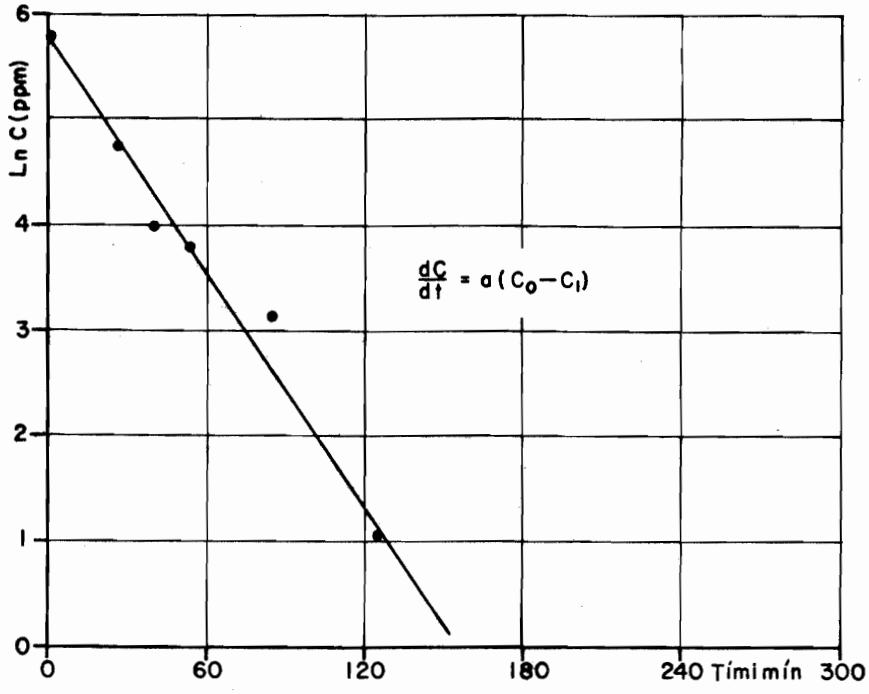
Hraði fjölliðunar á kísil
Sýni úr hvernium Blesa á Geysissvæðinu. Mælt 1972



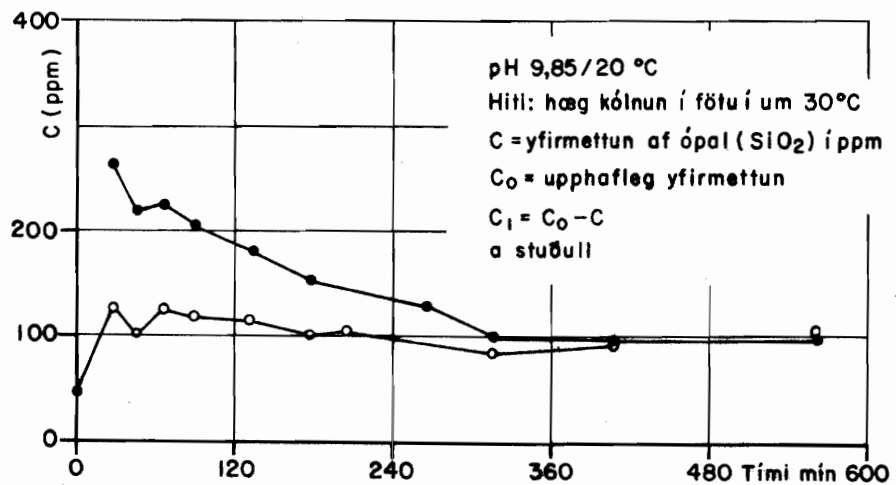
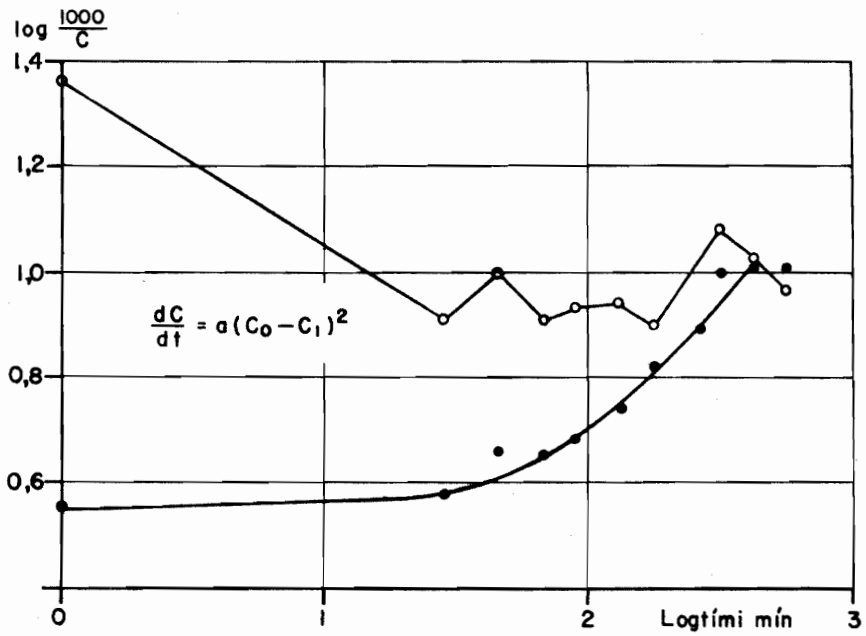
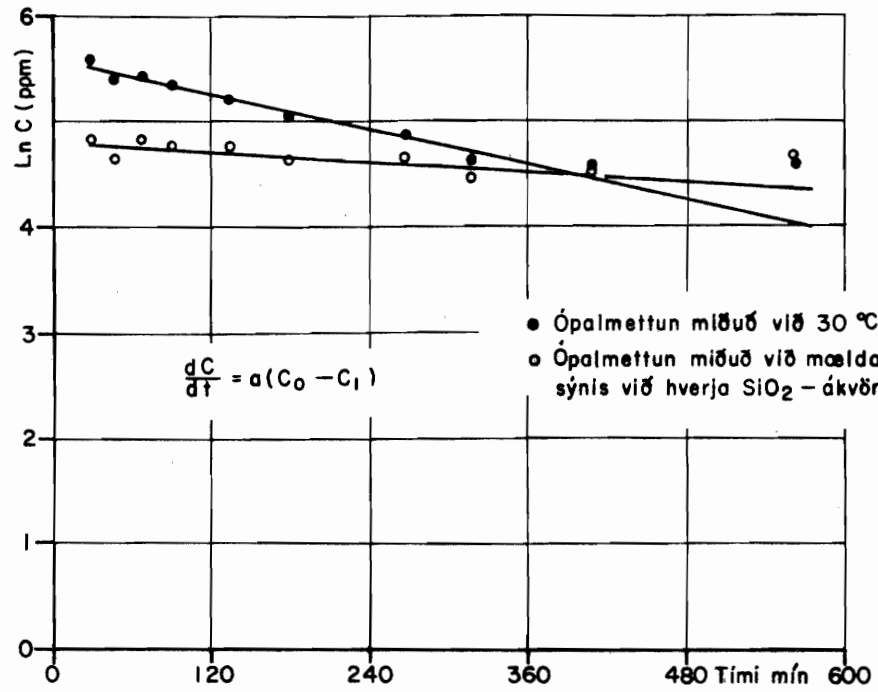
Mynd 6



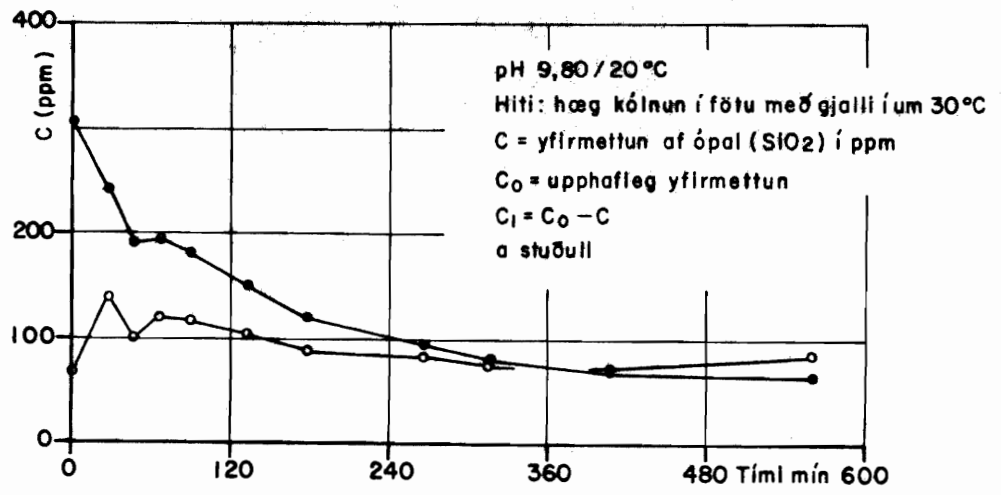
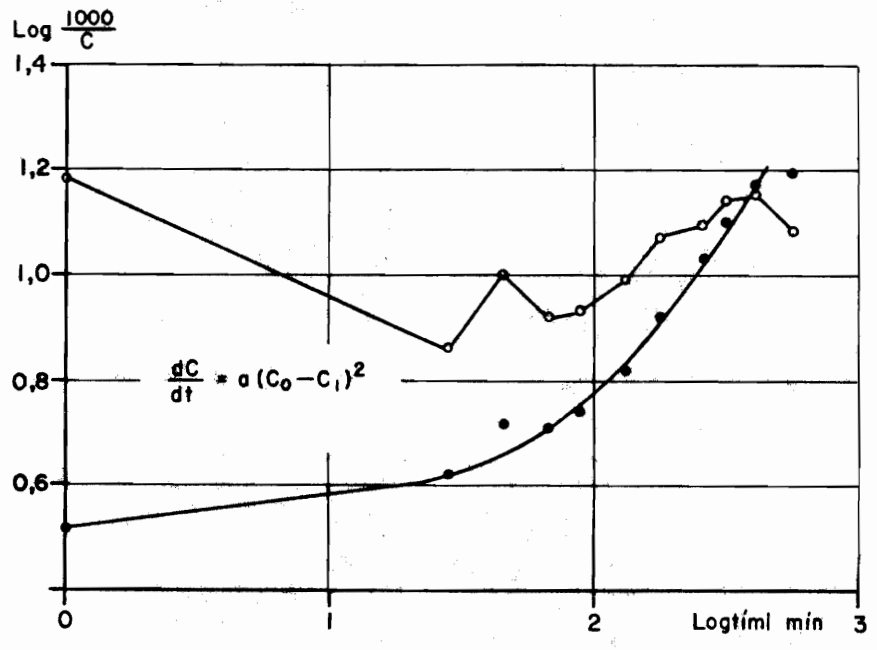
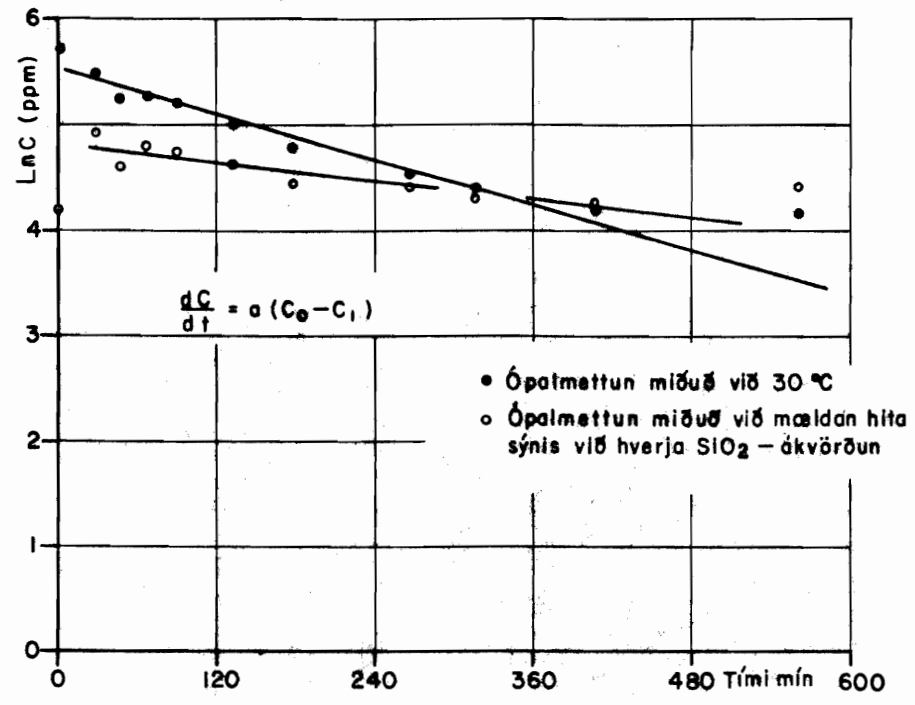
Mynd 7



Mynd 8



Mynd 9

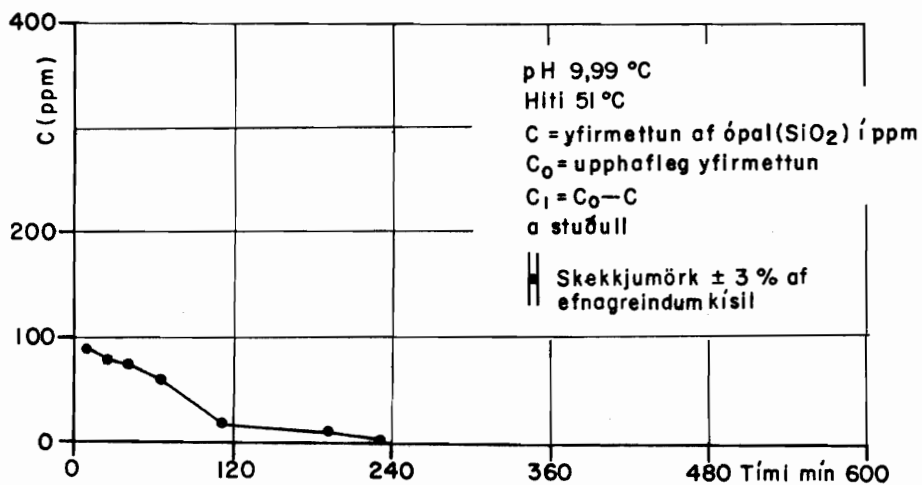
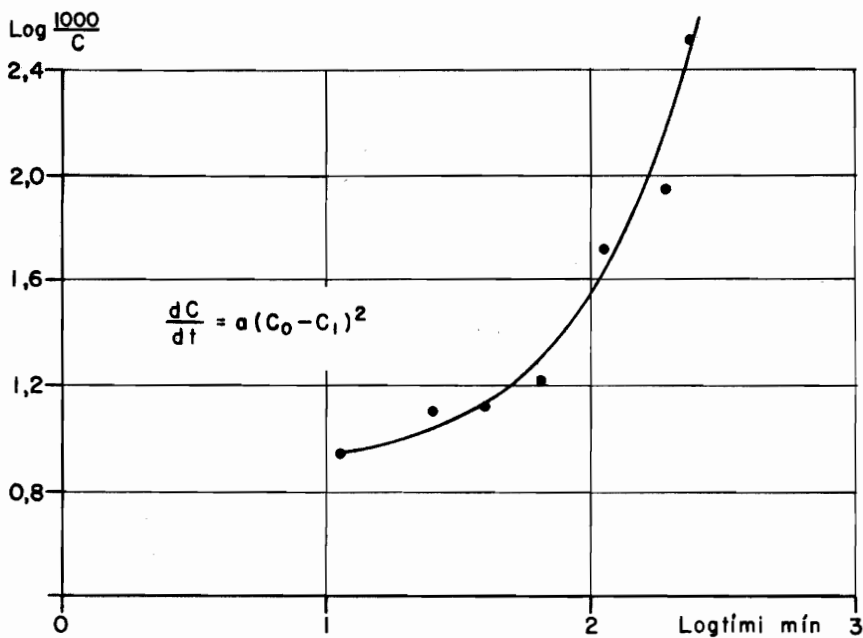
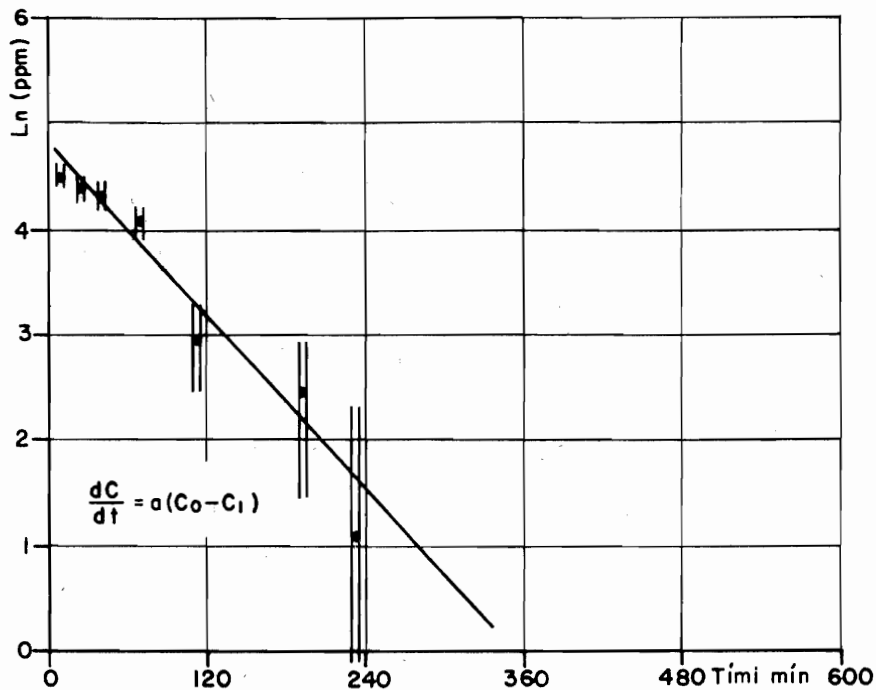


22.1.76 St.A/IS
 Tnr.191 Tnr.50
 J-Jarðefnafr.J-Ým.
 Fnr.13853

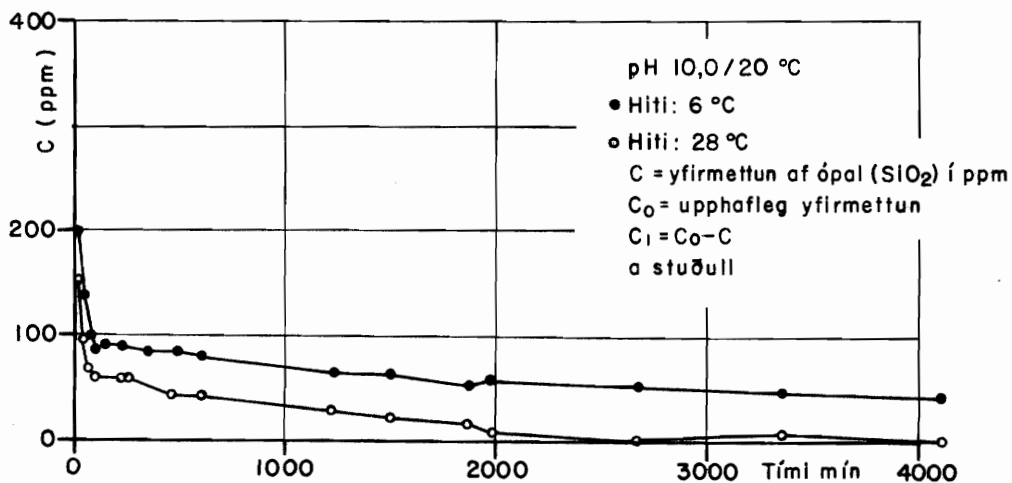
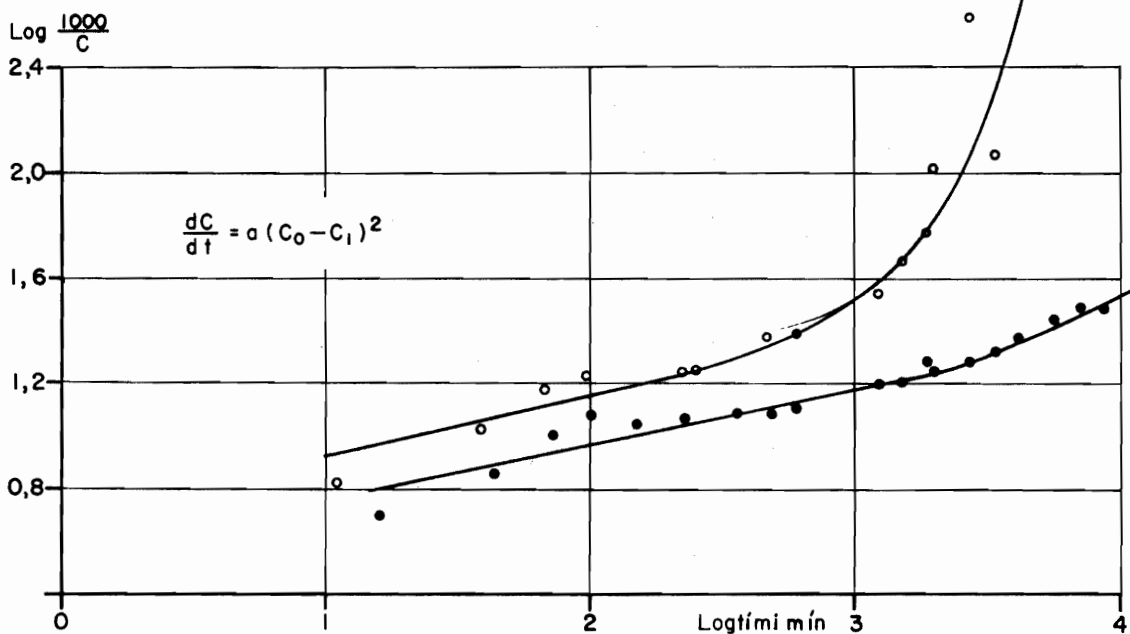
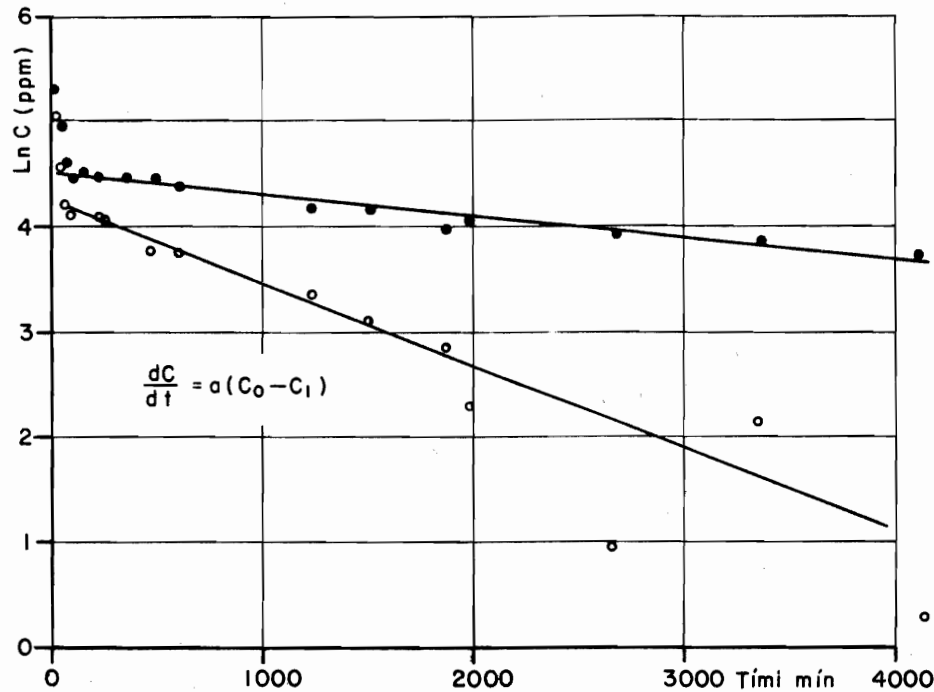
ORKUSTOFNUN
 Jarðhitadeild

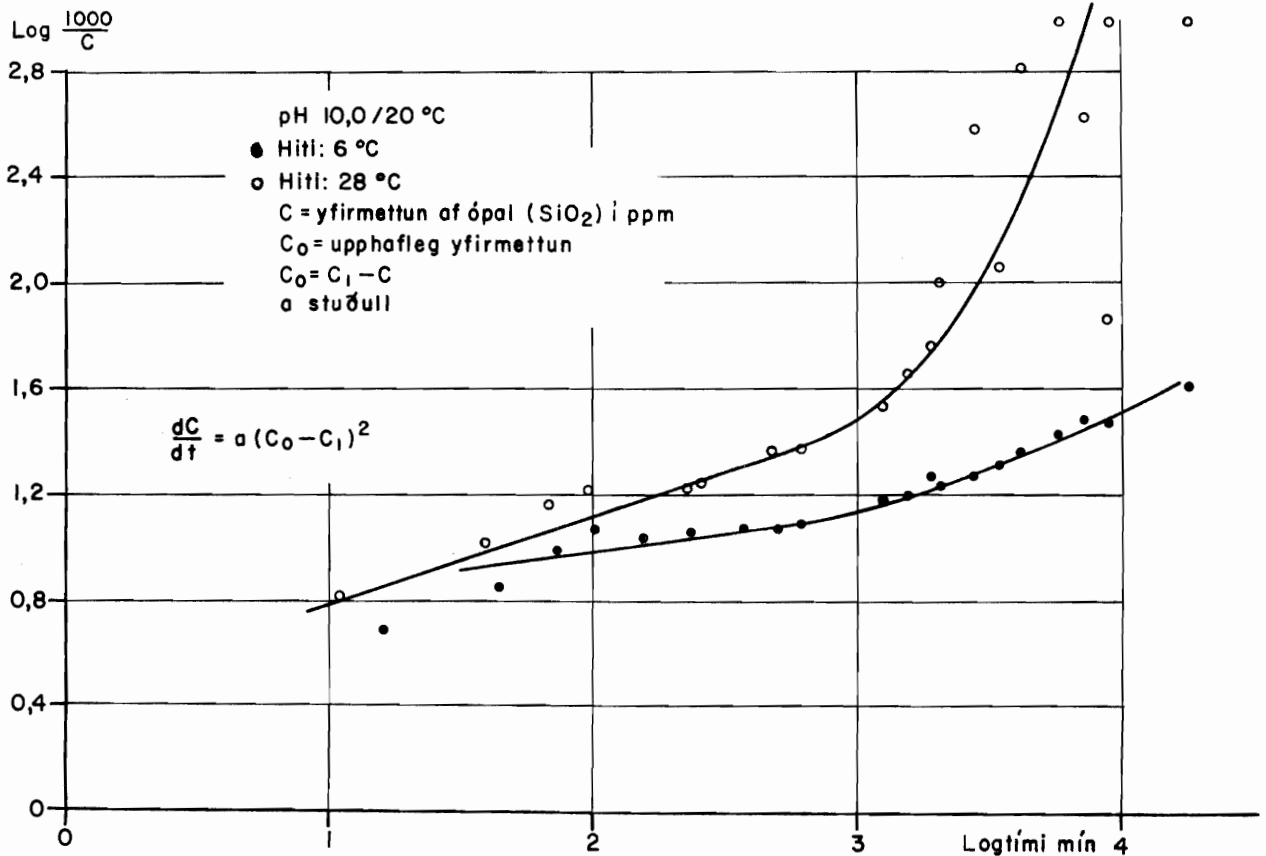
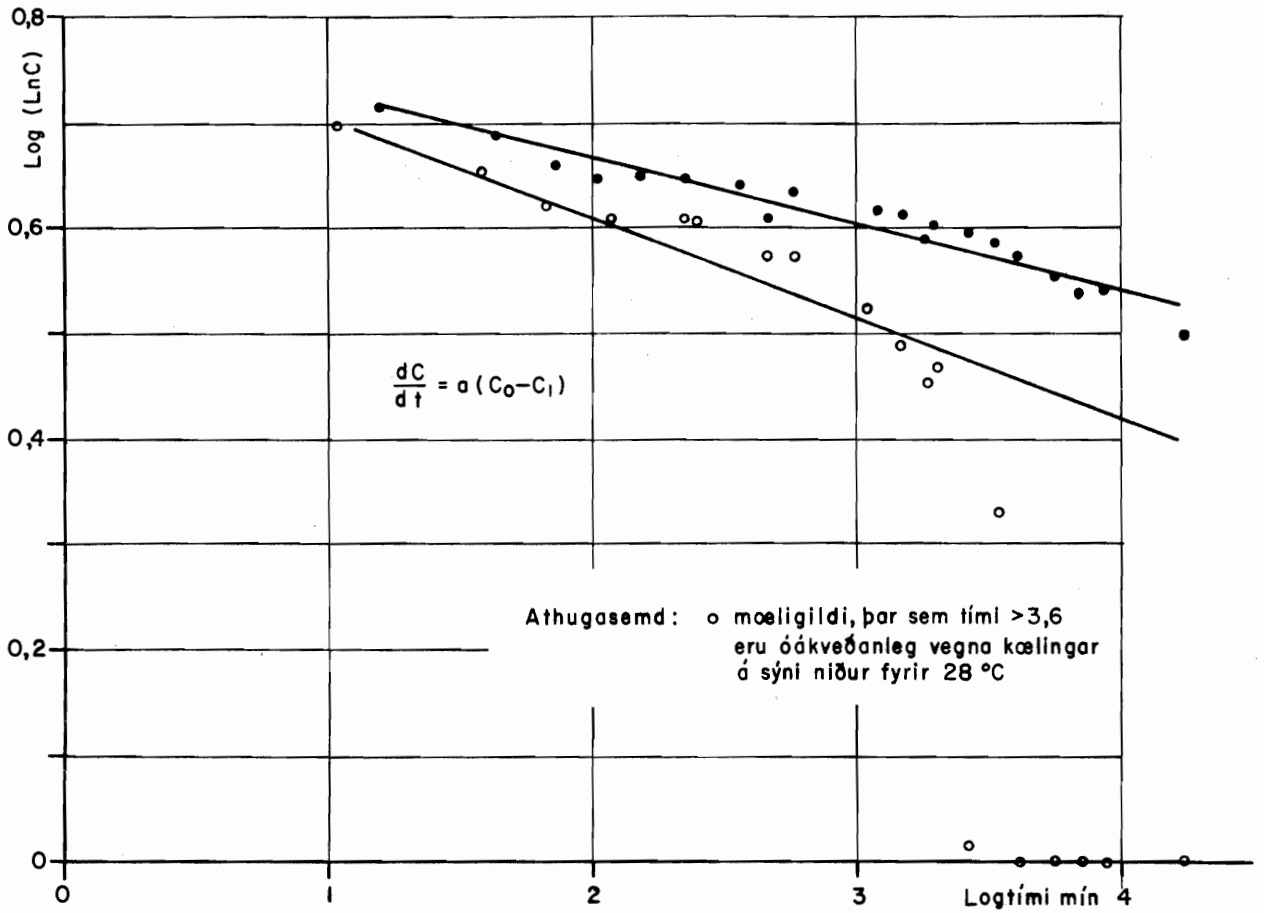
Hraði fjölliðunar á kísil
 Sýni af affallsvatni frá H.7 í Bjarnarflögi. Mælt 1975

Mynd 10



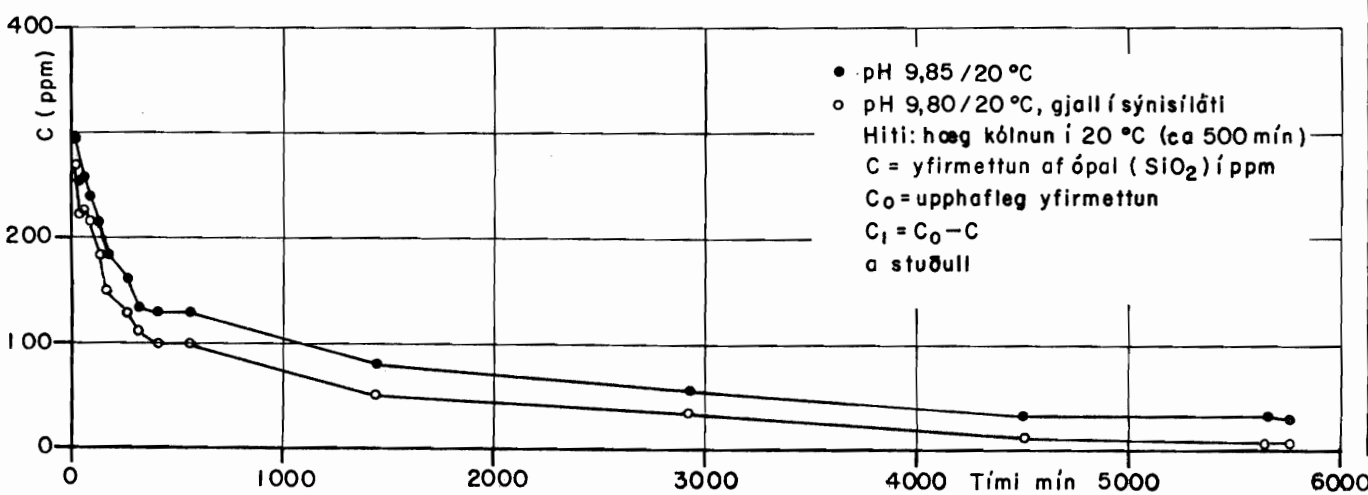
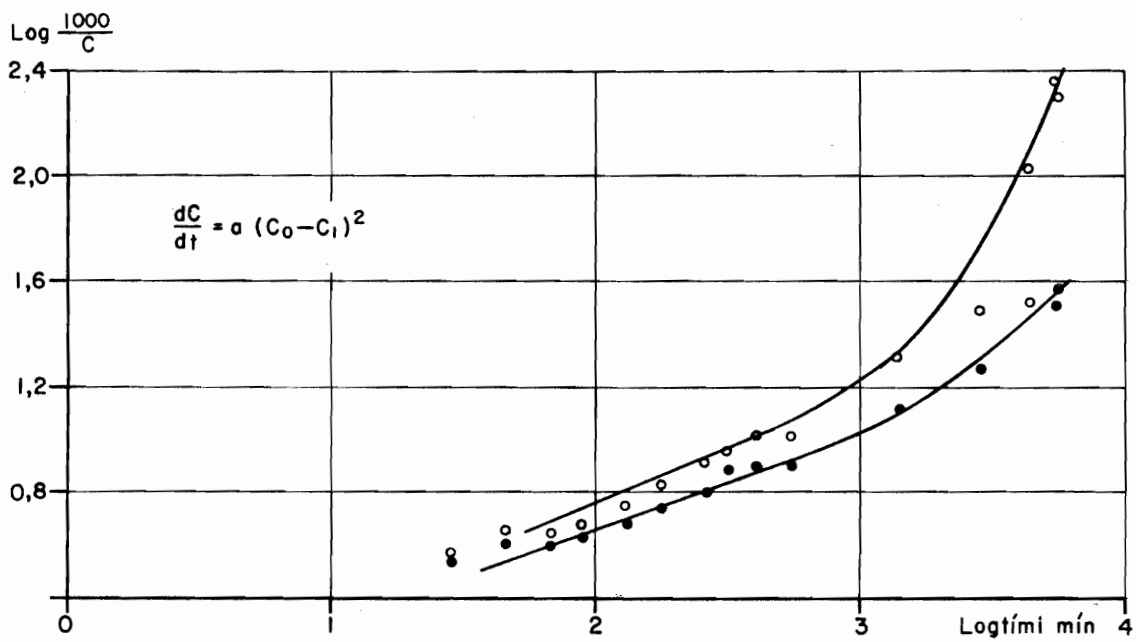
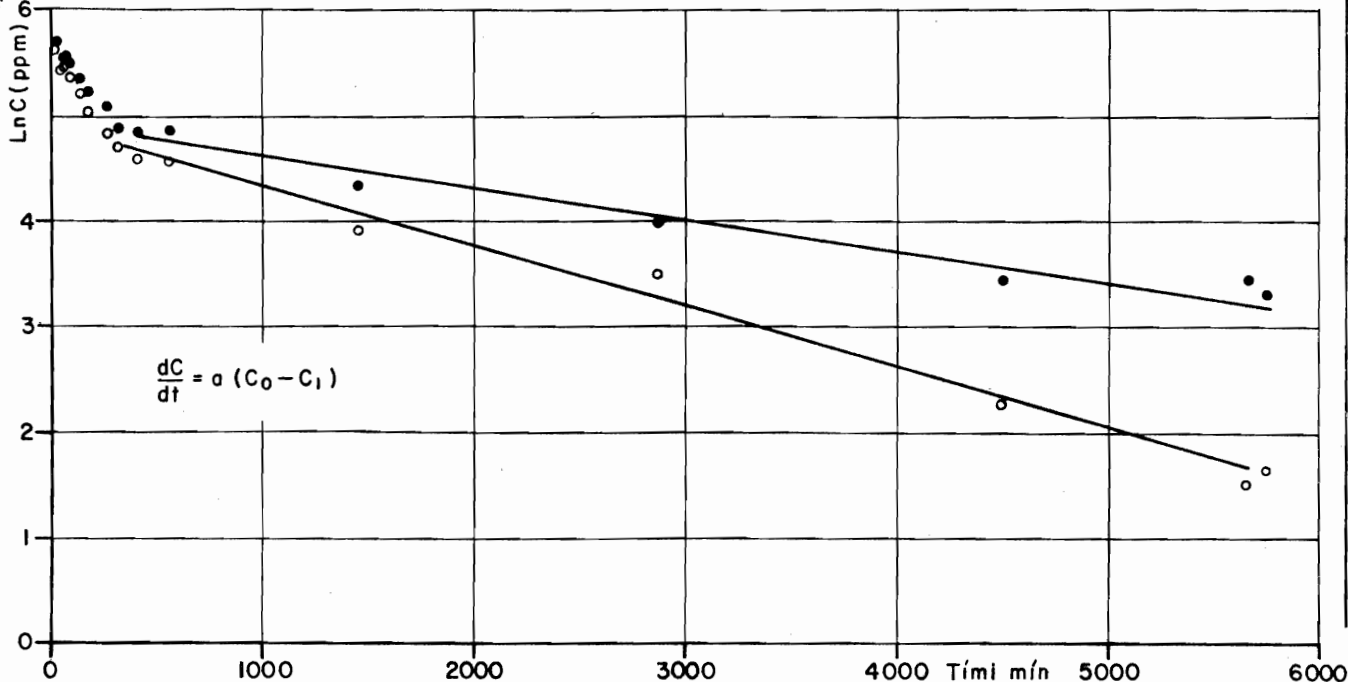
Mynd II



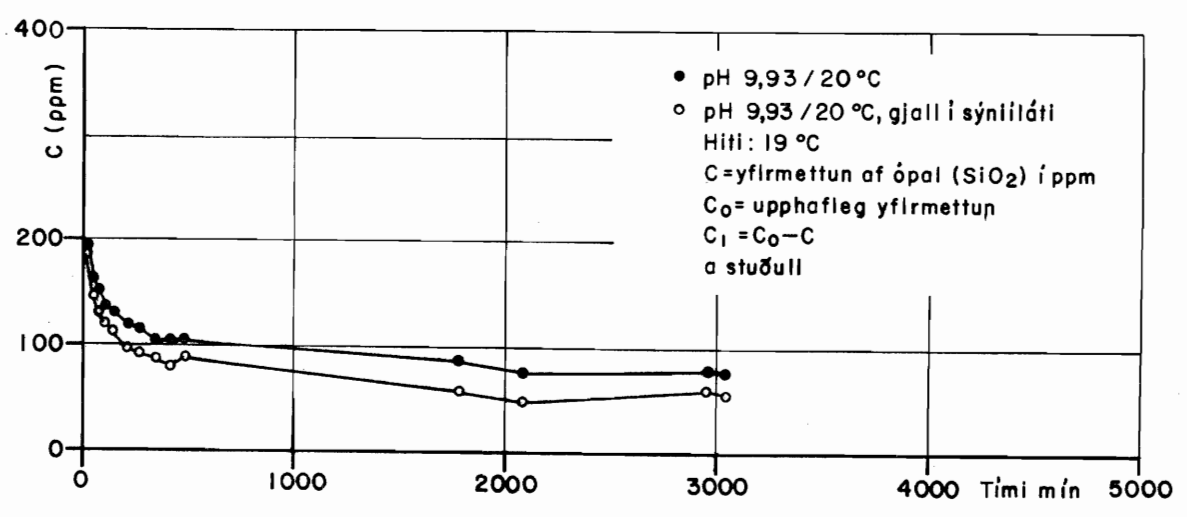
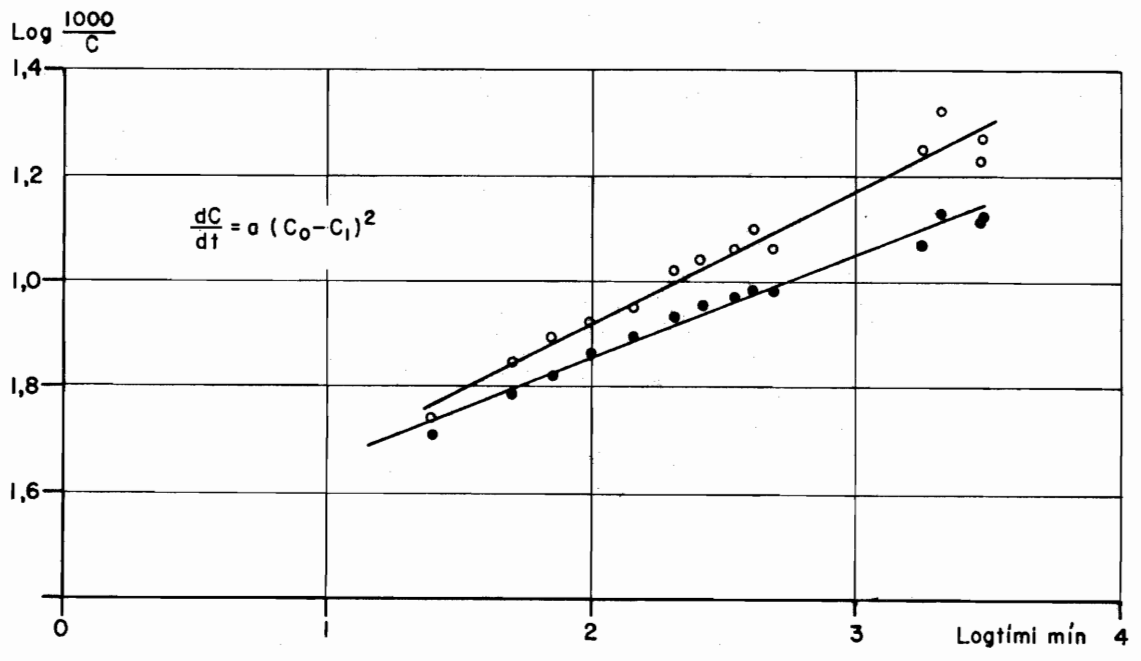
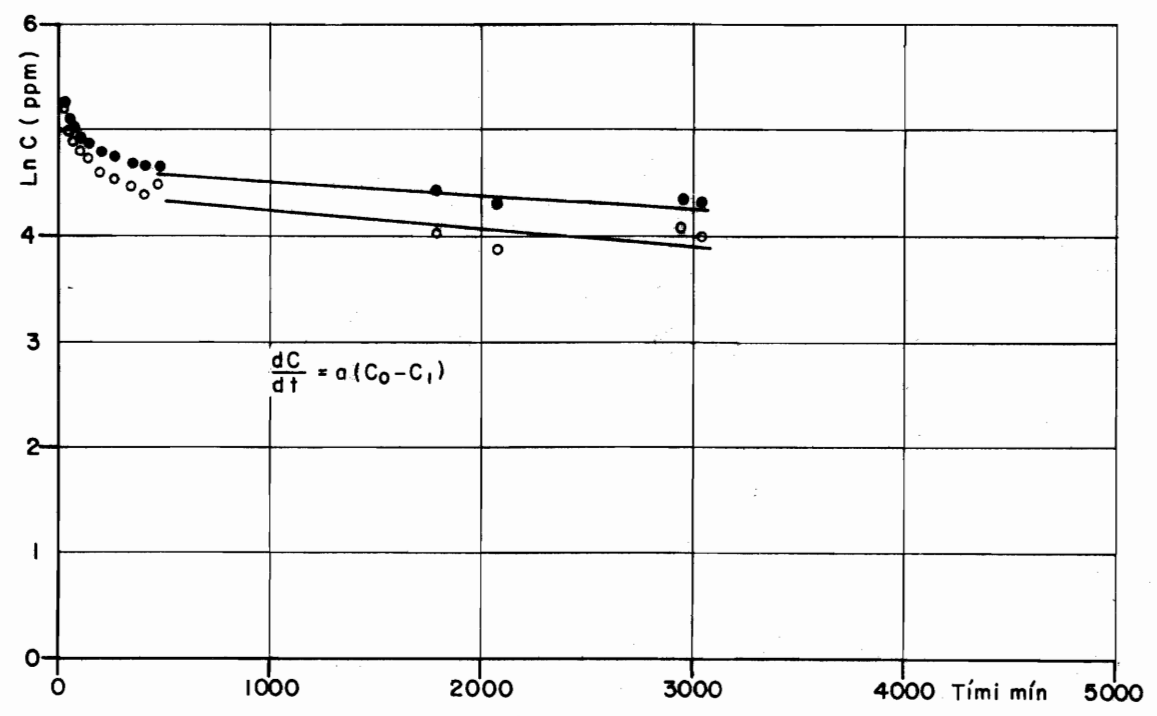


Hraði fjölliðunar á kísil
 Sýni af affallsvatni frá H.7 í Bjarnarflögi. Mælt 1975

Mynd 13



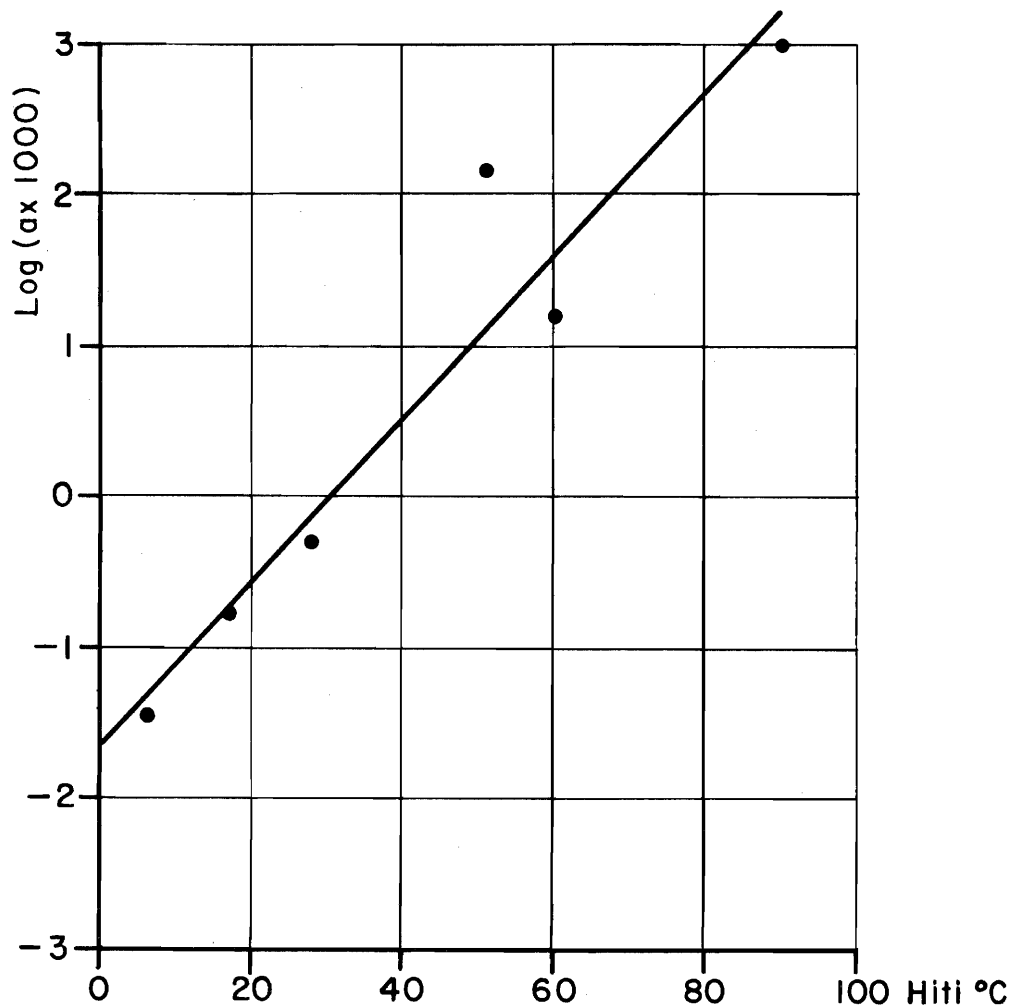
Mynd 14





Breyting á hraða fjölliðunar með hita fyrir sömu
seltu (affallsvatn í Bjarnarflagi) og pH 9,8-10,0

Mynd 15



Hraði fjölliðunar: $\frac{dC}{dt} = a(C_0 - C_1)$ eða $\frac{\ln C}{t} = a$

t = tími í mín.

C = $C_0 - C_1$

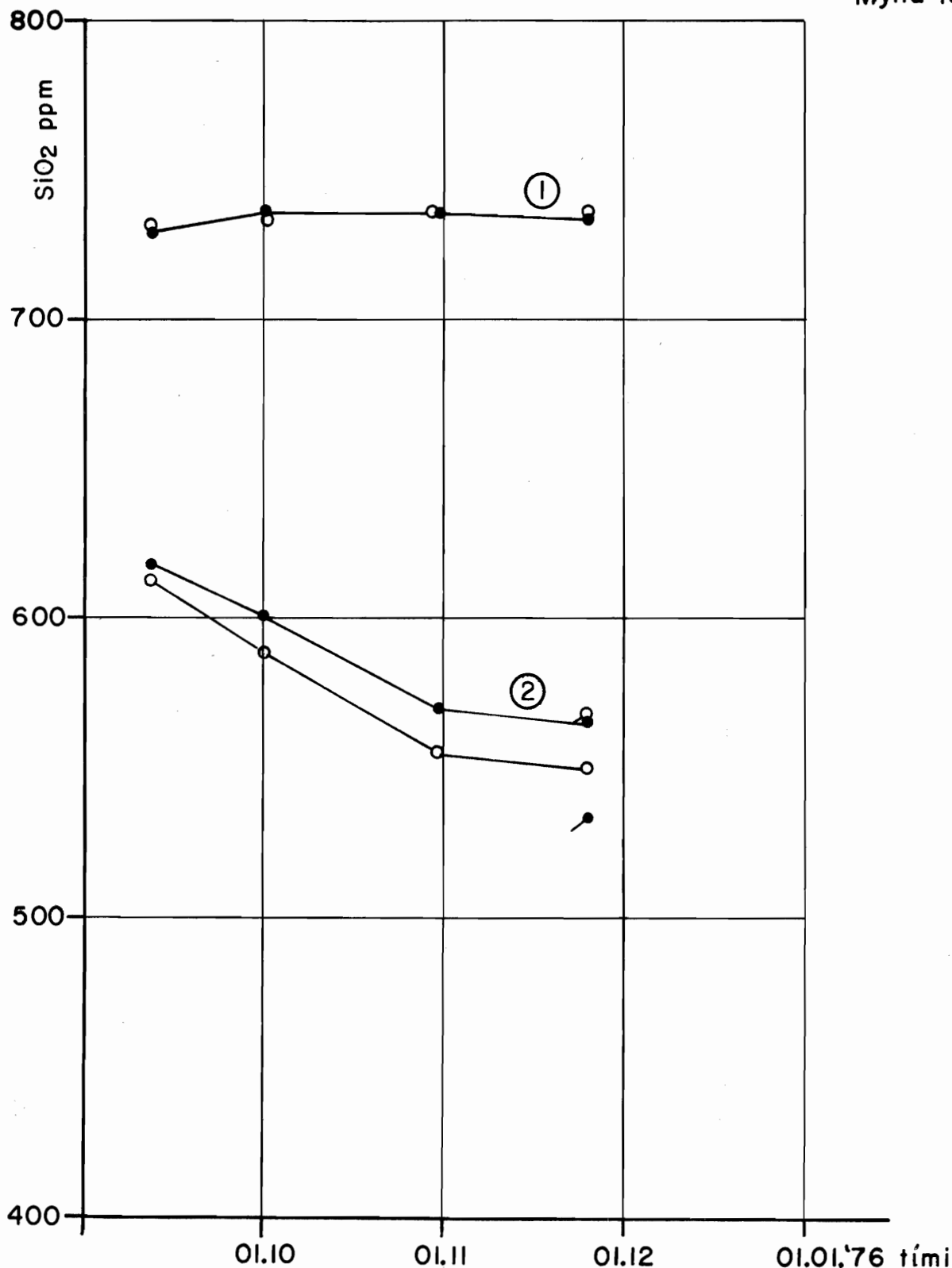
C = ópalyfirmettun, þ.e. hvarfgjarn kísill

C_0 = upphafleg ópalyfirmettun



Breyting á styrk kísils (ákvarðaður með þyngdarmælingu) við geymslu sýna af affallsvatni frá holu 7 í Bjarnarflagi

Mynd 16



- ① Sýni í hreinni plastfötu
- ② Sýni í plastfötu með gjalli í botni (vatn örllítið gruggugt)
- Bæði sýnin tekin í tvítaki
- Síuð sýni (06.11) af sýni ②



Innihald heildarkísils, ófjölliðaðs kísils og ópalmettun
í mismunandi kældu affallsvatni í Bjarnarflagi

Mynd 17

- Heildarkísill
 - Ófjölliðaður kísill
 - Ópalmettun
- pH var á bilinu 9,42 – 9,67/20 °C

