



ORKUSTOFNUN
Jarðhitadeild

**UM AÐFERÐIR VIÐ MÆLINGAR Á MEÐBURÐI
Í SVARTSENGI**

Trausti Hauksson

OS-83094/JHD-33 B

Október 1983



ORKUSTOFNUN
GRENSÁSVEGI 9, 108 REYKJAVÍK

**UM AÐFERÐIR VIÐ MÆLINGAR Á MEÐBURÐI
Í SVARTSENGI**

Trausti Hauksson

OS-83094/JHD-33 B

Október 1983

EFNISYFIRLIT

	bls.
1 INNGANGUR	3
2 LEYSANLEIKI KÍSILS Í GUFU	3
3 EFNASAMSETNING ÞÉTTIVATNS OG SKRIÐVATNS	4
4 EFNASAMSETNING ÚTAFELLINGA Í TÚRBÍNU	5
5 HELSTU MÆLIAÐFERÐIR TIL ÁKVÖRDUNAR MEÐBURÐAR	6
6 NIÐURSTÖÐUR OG TILLÖGUR	8
HEIMILDIR	9
 VIÐAUKI: Greining kísils með "molybdat blárri" aðferð	 11

TÖFLUR

1 Efnasamsetning þéttrar gufu og skriðvatns og reiknuð meðburðurprósenta	5
2 XRF-greining útfellinga í túrbínu 3	6
3 Samanburður á natrium- og kísilmælingu í þéttivatns- og skriðvatnssýnum	8

MYNDIR

1 Kísilstyrkur í gufu við breytilegan skiljubrýsting og innstreymishita	10
2 Reiknuð áhrif meðburðar og sýrustigs á leiðni þéttrar gufu við 25°C	10

1 INNGANGUR

Jarðhitavatn inniheldur ætíð mikið af uppleystum efnum. Meðburður slíkra efna í gufu sem skilin er frá vatni getur valdið vandræðum svo sem skeljun og tæringu í túrbínunum og varmaskiptum. Skeljun af völdum auðuppleystra efna svo sem natriumklóríðs er auðvelt að fjarlægja en kísill og kalsíum geta myndað harða skel. Hinn saltríki jarðsjór í Svartsengi og á Reykjanesi inniheldur mikið af klóríði en það hefur hvetjandi áhrif á tæringu, og ef súrefni kemst að veldur það spennu-tæringu ryðfrís stáls.

Nauðsynlegt er að tryggja að sem allra minnst berist af uppleystum efnum með gufu inn í túrbínu og er mælt með að styrk efna í gufu sé haldið innan eftirfarandi marka (Gabrielli, F. 1978):

Cl	<	0,005 mg/kg
SiO ₂	<	0,020 mg/kg
O ₂	<	0,005 mg/kg
Uppleyst efni	<	0,05 mg/kg

Til að tryggja slíkt verður að mæla styrk uppleystra efna í þéttivatni reglulega, helst samfelld.

Í skýrslu þessari er fjallað um aðferðir til að mæla styrk efna í þéttri gufu og er sérstaklega tekið mið af aðstæðum í Svartsengi.

2 LEYSANLEIKI KÍSILS Í GUFU

Ef gufa er í snertingu við vatnsfasa, sem inniheldur uppleystan kísil, flyst kísill á milli fasa uns jafnvægi er náð. Jafnvægisfasti kísils í gufu og vatni er háður hitastigi og hefur hann verið mældur við þrýsting hærri en 20 bar (E.E. Coulter 1956). Nálgun fyrir þrýsting 20 til 50 bar gaf eftirfarandi samband fyrir jafnvægisfastann:

$$\log K = 2,62 - 3000/T$$

Ef þessi jafna er notuð til að "extrapolera" mæliniðurstöður og reikna kísilstyrk í jarðhitagufu við skiljuþrýsting lægri en 10 bar abs fást niðurstöður þær sem sýndar eru á mynd 1. Myndin sýnir kísilstyrk í gufu sem skilin er frá vatni er inniheldur kísil í samræmi við jafnvægisstyrk við kvars í berggrunninum. Miðað við aðstæður í Svartsengi ættu 0,03 mg/kg SiO₂ að leysast í gufu en það samsvarar um 0,006% meðburði kísils. Þar sem kísillinn er uppleystur í gufunni hefur

aukin skiljuvirkni engin áhrif á styrkinn. Þvottur með þéttivatni lækkar styrk uppleysts kísils í gufu því við snertingu við kísilsnautt þéttivatn flyst kísill úr gufufasa í vatnsfasa uns jafnvægi er náð. Slíkur þvottur á sér að jafnaði stað vegna þéttingar gufu á leið frá skilju.

3 EFNASAMSETNING ÞÉTTIVATNS OG SKRIÐVATNS

Í töflu 1 er sýndur efnastyrkur í þéttri gufu og skriðvatni.

Safnað var gufu úr stút neðan á pípu fyrir framan túrbínu. Reiknaður meðburður efna úr jarðsjó er mjög breytilegur milli efna og gefur natríum lægst gildi 0,011%. Meðburður kísils, kalsíums, klóríðs og kalíums er um 0,03 - 0,05%. Magnesíum og flúor eru á mörkum mæli-nákvæmni og sýna væntanlega allt of háa meðburðarprósentu.

Úr eftirhitara var safnað þéttivatnssýni og er meðburðarprósenta þess sýnis lægri. Athyglivert er að kalsíum mælist ekki sem bendir til þess að það verði allt eftir í túrbínunni, eða þá að það berst burt með þéttivatni sem myndast í henni. Við nýtingu gufunnar í túrbínunni þéttist um 4,5% af henni. Súlfat mælist nokkuð hátt og er líklegt að súlfið oxist í súlfat á leið gegnum túrbínuna. Sýrustig, pH, er um 6,6 og koldíoxíðstyrkur 29,6 mg/l sem bendir til þess að styrkur bíkarabónats sé hár og vantar því katjónir til að vega á móti neikvætt hlöðnum bíkarbónatjónum. Hugsanlegt er að málmjónir sem myndast vegna tæringar vegi á móti en járnstyrkur var ekki mældur.

Skriðvatni var safnað bæði fyrir framan og aftan túrbínu. Athyglivert er að kísill gefur hærri meðburðarprósentu í skriðvatni en natríum í báðum tilfellum og bendir það til þess að kísill leysist hratt og skolist út með skriðvatninu.

Tafla 1 Efnasamsetning þétttrar gufu og skriðvatns og reiknuð meðburðarprósenta.

	Gufa framan túrbínu		Þéttivatn eftirhitara		Skriðvatn framan túrb.		Skriðvatn eftirhitara	
	mg/l	% Mb*	mg/l	% Mb*	mg/l	% Mb*	mg/l	% Mb*
pH/°C	4,4/22	-	6,6/22	-				
m/°C	213/23	-	400/23	-				
SiO ₂	0,26	0,051	0,025	0,005	14,6	2,87	1,35	0,27
Na	0,91	0,011	0,36	0,004	106	1,33	14,4	0,181
K	0,38	0,028	0,20	0,015				
Ca	0,64	0,054	0,0	0,000				
Mg	0,015	1,39	0,01	0,93				
SO ₄	-	-	0,39	1,25				
Cl	5,9	0,038	2,2	0,014	63	0,40	35	0,22
F	0,025	20,8	0,028	23,3				
CO ₂	2590	-	29,6	-				
H ₂ S	41	-	0,6	-				
Uppl.e.	8,1**	0,030**	3,2**	0,012**	400	1,50	88,5	0,33

* Miðað er við efnasamsetningu vökvans úr holu SG-8.

** Fengið með því að leggja saman mæld gildi allra efna nema CO₂ og H₂S.

4 EFNASAMSETNING ÚTFELLINGA Í TÚRBÍNU

Við upptekt á túrbínu 3 í sumar náðust þrjú sýni af útfellingu og voru þau greind með röntgen flúrljómun (XRF) og röntgen diffraktion (XRD) mælingu. Guðmundur Þóroddsson safnaði sýnunum. Sýni 8304 er af hrúðri í húsi (neðri casing); 8305 er úr rennu á hjóli og 8306 úr vendiskóflu. Tafla 2 sýnir niðurstöður XRF-greiningarinnar.

Tafla 2 XRF-greining útfellinga í túrbínu 3

8304 Hrúður í húsi	8305 Útfelling í rennu á hjóli	8306 Útfelling á vendiskóflu
Ca	Cl	Cl
Cl	Ca	K
K	Mg	Ca
Mg	K	-
S	S	-
Si	Si	-
Fe	Fe	-
*	*	*/**

* Natríum mælist ekki með XRF aðferð

** Aðrir toppar hverfandi

Röntgen-diffraktion gaf halít (NaCl) toppa í öllum sýnum og einnig anhýdrít (CaSO₄) toppa í sýni 8304 og 8305.

5 HELSTU MÆLIADFERÐIR VIÐ ÁKVÖRDUN MEÐBURÐAR

Helstu atriði er ráða vali á mæliaðferð við mælingu meðburðar eru:

- Einföld framkvæmd
- Hægt að mæla samfelld
- Ódýr tækjabúnaður
- Stöðugleiki í langtíma rekstri
- Ekki truflun frá öðrum efnum

Til greina kemur að mæla leiðni, natríum, kalíum, kalsíum, klórið og kísil. Leiðnimæling er einföldust í framkvæmd, ódýr og stöðug við langtíma samfellda mælingu. Það sem mælir á móti henni að lágt sýrustig hefur veruleg áhrif á niðurstöður eins og sýnt er á mynd 2. Við mjög lága meðburðarprósentu verða áhrif sýrustigs ríkjandi og getur leiðnimæling gefið villandi niðurstöður í þéttivatni sem hefur yfirleitt pH um 4. Einnig veldur hátt bíkarbónat í þéttivatni úr eftirhitara hárrí leiðni.

Súlfið í þéttivatni truflar mælingu klóríðs og kísils. Til að mæla

þau efni þarf að afgasa þéttivatnið og má gera það með því að blása það með lofti. Þéttivatn er t.d. látið falla niður innan á röri (t.d. úr plasti), og loftstraumur látinn leika um vatnið mótstreymis. Kísil er hægt að greina samfelld með litmælingu með mælinákvæmni 0.001 mg/l sem nægir til að ákvarða kísilmeðburð. Þar sem kísill leysist í gufu er ráðlegt að fylgjast með kísilstyrk til að meta hversu vel hann skolast úr gufunni á leið hennar frá skilju að túrbínu. Samfelld klóríðmæling byggð á hefðbundnum aðferðum er erfið í framkvæmd þar sem klóríð er yfirleitt mælt með títrun eða fellingu. Klóríðelektróður hafa nægilega næmni, um 0.001 mg/l, en þéttivatn verður að vera súlfíðfrítt eins og fyrr segir.

Natríum, kalíum og kalsíum má ákvarða bæði með logaljós-gleyprnimælingu, logaljósmælingu ("Atomic Absorbtion Spectrophotometry" AAS eða "Flame Photometry" FP) eða með jónvirkum elektróðum. Lágt sýrustig truflar mælingar með elektróðum og þarf að bæta buffer í þéttivatn til að hækka sýrustig. Jónvirkrar elektróður með næmni 0.0001 mg/l Na eru fáanlegar og hægt að nota til samfelldra mælinga.

AAS-mælitæki er dýrt og ekki mögulegt að nota það nema fyrir einstakar prófanir. Slíkt tæki er til á Orkustofnun. Það er mjög næmt fyrir flestum katjónum sem skipta máli og ráðlegt að nota það ef þörf er á fáeinum prófunum á ári. FP-mælitæki eru ódýrari, bæði í innkaupum og einnig í rekstri. Slíkt tæki má nota til samfelldra mælinga á natríum, en við logaljósmælingu þarf að hafa gott eftirlit með tækinu og að framkvæma tíðar stillingar. FP-mælitæki er notað af Kröflu-virkjun fyrir reglulegar mælingar á natríum og hefur reynst vel. Næmni tækisins er um 0,05 mg/l Na sem er nægilegt til að ákvarða meðburð í Svartsengi. Lítil sem engin truflun er af öðrum jónum í þéttivatninu.

Í töflu 3 eru sýndar niðurstöður mælinga á styrk natríums og kísils í röð þéttivatnssýna. Natríum var mælt með AAS-tæki en kísill með molybdat-blárri aðferð (sjá viðauka 1) eftir að sýnin höfðu verið blásin með lofti í 30 mínútur til að losna við súlfíð. Sýni merkt A-1 til A-10 eru úr gufulögn við skiljur og sýni merkt B-1 - B-4 eru skriðvatn. Kísilstyrkur við skiljur er um 0,03 mg/l sem er svipað og reiknaður jafnvægisstyrkur við jarðsjó í Svartsengi. Natríumstyrkur mælist mjög lágur og breytilegur. Styrkur kísils í skriðvatni er hlutfallslega hærri en natríums miðað við jarðsjó í Svartsengi sem bendir til hraðari útskolunar kísils.

Tafla 3 Samanburður á natríum- og kísilmælingu í
þéttivatns- og skriðvatnssýnum.

Nr:	Na (mg/L)	SiO ₂ (mg/L)	% MB Na*	% MB SiO ₂ *
A-1	0,11	0,036	0,0014	0,0071
A-2	0,12	0,029	0,0015	0,0057
A-3	0,03	0,033	0,0004	0,0065
A-4	0,03	0,026	0,0004	0,0051
A-5	0,10	0,029	0,0013	0,0057
A-6	0,10	0,036	0,0013	0,0071
A-7	0,26	0,026	0,0033	0,0051
A-8	0,04	0,026	0,0005	0,0051
A-9	0,09	0,029	0,0011	0,0057
A-10	0,03	0,022	0,0004	0,0043
B-1	71,0	18,0	0,89	3,54
B-2	25,0	6,4	0,31	1,26
B-3	4,0	4,2	0,05	0,83
B-4	28,0	4,7	0,35	0,93

* Miðað er við efnasamsetningu vökvafasa úr SG-8.

6 NIÐURSTÖÐUR OG TILLÖGUR

Uppleyst efni berast með gufu í mismiklum mæli. Kísill leysist í gufu og reiknast jafnvægisstyrkur hans um 0,03 mg/kg í gufu sem skilin er frá jarðsjó við aðstæður eins og í Svartsengi. Önnur efni hafa hverfandi leysni í gufu og berast með gufu eingöngu sem uppleyst efni í vatnsdropum.

Meðburður efna fyrir framan túrbínu 3 í Svartsengi var samtals um 8,1 mg/kg sem svarar til 0,03% innihalds jarðsjávar. Í eftirhitara mældist meðburður samtals 3,2 mg/kg eða um 0,012% af jarðsjó. Úrskolun efna á leið gegnum túrbínu er mishröð og skolast kísill hraðast úr gufu. Natríum skolast nokkuð hratt úr gufu en klóríð hægar en önnur efni að meðaltali. Þetta sést bæði á breytingum í efnisstyrk gufu fyrir framan og aftan túrbínu og á styrk fyrirtalinna efna í skriðvatni. Styrkur efna í gufu fyrir túrbínu 3 í Svartsengi er hærri en hámark það sem framleiðendur túrbína mæla með.

Til að fylgjast með skiljuvirkni og úrskolun efna úr gufu er æskilegt

að fylgjast með kísilstyrk ásamt natríum- og klóríðstyrk. Leiðni-
mæling getur gefið villandi niðurstöður. Lagt er til að jónvirkar
elektróður verði notaðar til að fylgjast með natríum- og klóríðstyrk
og að kísilstyrkur verði einnig mældur við inntak túrbínu með mælitæki
sem getur gengið samfellt. Logaljósmæli má nota til að fylgjast
reglulega með natríumstyrk en erfitt er að mæla samfellt með slíku
tæki.

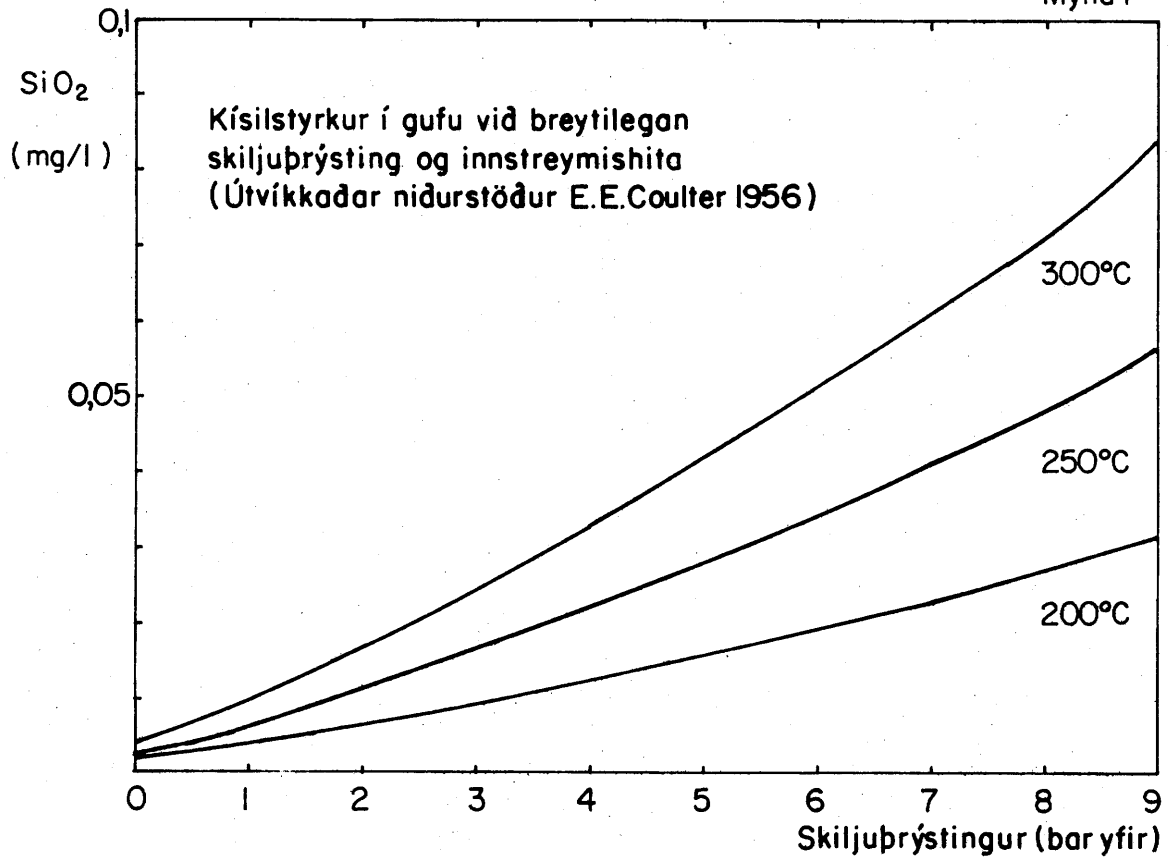
HEIMILDIR

F. Gabrielli, F.R. Henry, R.C. Keirstead, J.A. Ray, W.R. & Sylvester
1978: "Prevent corrosion and deposition problems in high-pressure
boilers". Power, July 1978: 85-92

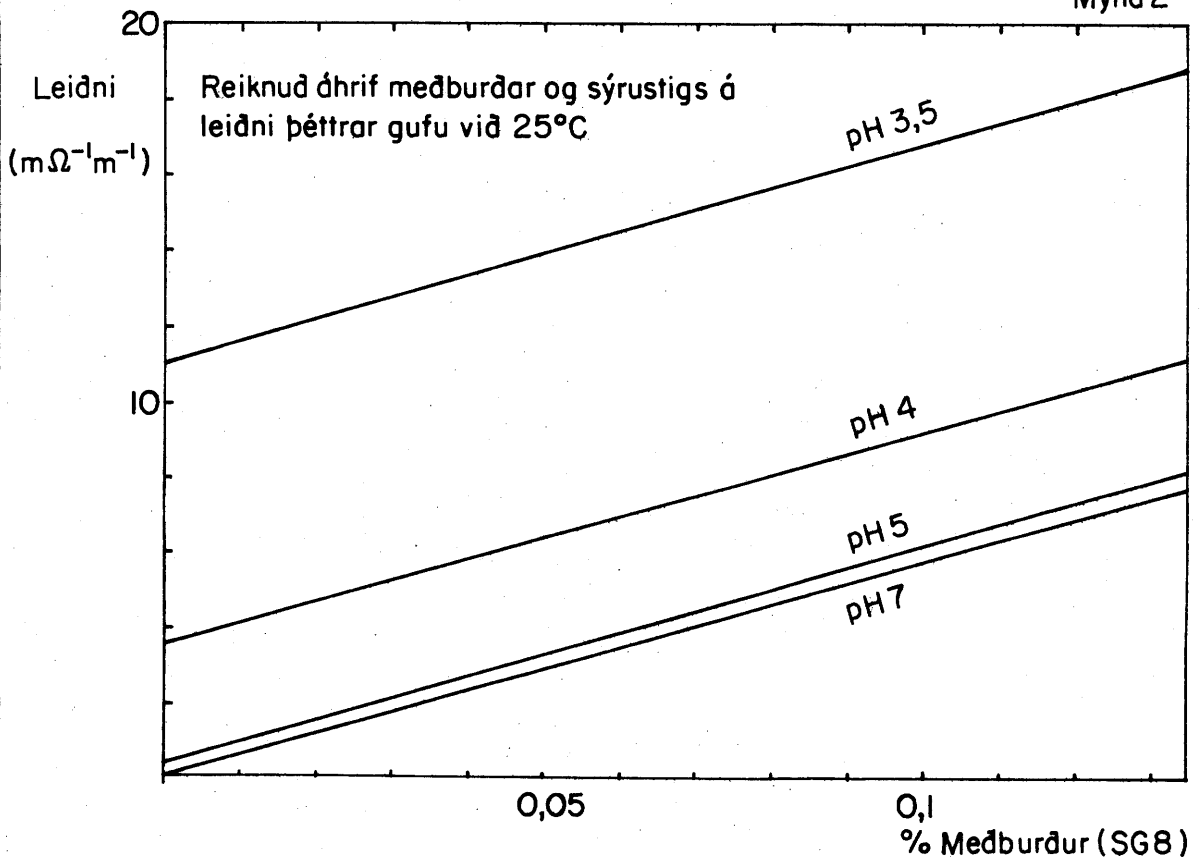
E.E. Coulter, E.A. Pirsh & E.J. Wagner 1956: "Selective Silica
Carry-Over in Steam". Transaction of the ASME.

SVARTSENGI

Mynd 1



Mynd 2



Viðauki

Greining kísils með "molybdat blárri" aðferð

Hvarfefni:

1. Ammonium molybdate 5.5% w/w.

55 g Ammonium molybdat, (NH₄)₆ Mo₇O₂₄ · 4H₂O leyst í 1000 ml. af eimuðu vatni.

Geymist í plastflösku.

2. Saltsýra 6N (1:1)

3. Brennisteinssýra 50% v/v.

4. Metól-súlfít.

20 g natrium súlfít (Na₂SO₃) leyst í 1000 ml af eimuðu vatni og bætt í 20 g af metól (p-methylaminophenol sulphate). Þegar metólið er uppleyst skal sía lausnina í gegnum Whatman síupappír no. 1.

Geymist í dökkri glerflösku.

5. Kísilstaðall 10 mg/L SiO₂

Leysið þurrkað natrium silikonflúorið (>99%) Na₂SiF₆ 0,898 g í 100 ml af eimuðu vatni í plastbikar og hrærið í með nikkell spatúlu. Flytjið í 1000 ml mælikolbu (plast) og fyllið að striki með eimuðu vatni.

Geymist í plastíláti.

6. Afoxunar miðill

Blandið 100 ml metól-súlfít lausn við 60 ml af 50% brennisteins-sýru og þynnið í 200 ml með eimuðu vatni. Lausnin nægir í 20 mælingar.

Notast strax.

Framkvæmd

Blöndun efna og mæling skal framkvæmast í plastílátum. 0,1 - 30 ml af sýni er pípetterað í 50 ml mælikolbu (plast) sem inniheldur 1 ml saltsýru 6N. Ef sýnið inniheldur súlfíð þarf að blása með lofti í allt að 20 mín. eða þar til ekki finnst H₂S þefur. Næst er 5 ml molybdat lausn bætt í og hrist. Eftir 10 mín. (hámark 30 mín.) bætið 10 ml af afoxunarmiðli og fyllið að striki með eimuðu vatni. Hristið og látið standa ca 1-2 klukkutíma. Staðlar og blindur eru meðhöndlaðir samhliða. Ljósgleypni er mæld við 700-850 nm (810 nm). Heppilegur staðall er 2,0 mg/l SiO₂ sem skammtað er 1, 2, 5 og 10 ml 50 ml kolbu.