



ORKUSTOFNUN  
Jarðhitadeild

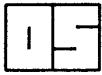
*Anda*

**UM SÚLFÍT OG SÚLFÍÐ  
Í HITAVEITUVATNI**

Jón Örn Bjarnason  
Guðrún Sverrisdóttir

OS-95004/JHD-02 B

Janúar 1995



**ORKUSTOFNUN**  
Grensásvegi 9, 108 Reykjavík

Verknr. 530 361

## **UM SÚLFÍT OG SÚLFÍÐ Í HITAVEITUVATNI**

Jón Örn Bjarnason  
Guðrún Sverrisdóttir

OS-95004/JHD-02 B

Janúar 1995

## EFNISYFIRLIT

1. INNGANGUR	3
2. JOÐGREINING SÚLFÍTS	3
3. ÁHRIF SÚLFÍÐS	4
4. SJÁLFOXUN SÚLFÍTS	4
5. HEIMILDIR	7

## TÖFLUSKRÁ

Tafla 1. Mælingar súlfíts og súlfíðs í dreifikerfi Hitaveitu Suðurnesja.	5
--	---

## 1. INNGANGUR

Þar sem tæringar verður vart í hitalögnum og ofnum úr jární eða stáli, er uppleystu súrefni nær alltaf um að kenna. Tvær orsakir geta legið til þess að það sé að finna í hitaveituvatni.

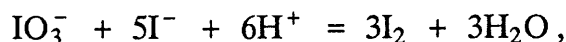
Algengast er, að súrefni síist inn í miðlunartanka eða leiðslur þar sem lát er á, ellegar um veggj plaströra þótt heilir séu.

Hitt þekkist þó líka, að súrefnið komi með jarðhitavatni úr borholum, en því aðeins að hitastig vatnsins sé fremur lágt. Í þessum tilvikum hefur heitt vatn oft blandast köldu, súrefnisríku grunnvatni. Langoftast inniheldur jarðhitavatn þó ekki súrefni í mælanlegu magni, en hins vegar talsvert sulfíð, sem eyðir súrefni. Saman mynda þessi efni sulfat, sem er skaðlaust.

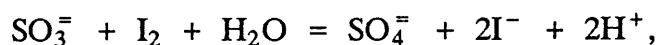
Til þess að koma í veg fyrir skemmdir á ofnum, lögnum og öðrum búnaði af völdum súrefnis hafa einkum verið farnar þrjár leiðir. Ein er sú að einangra súrefnisríkt vatn frá ofnum og lögnum með varmaskiptum. Í annan stað er háhitagufu gjarnan blandað í vatn þar sem hún er fyrir hendi, en jarðgufa inniheldur einatt brennisteinsvetni, sem eyðir súrefni. Og í þriðja lagi er natríumsulfíti stundum blandað í vatn í sama tilgangi.

## 2. JOÐGREINING SÚLFÍTS

Þær hitaveitur, sem kosið hafa að blanda sulfíti í vatnið, þurfa öðru hverju að fá það staðfest að styrkur sulfítsins sé hæfilegur. Hann verður að vera nógu mikill til þess að eyða því súrefni sem til fellur, en ekki svo mikill að vatnið verði óhæft til neyslu. Sulfítstyrkurinn er ákvarðaður með svokallaðri joðtítrun. Þá er sýni af hitaveituvatninu sýrt og títrað með kalíum joðat ( $KIO_3$ ) lausn, sem inniheldur gnótt af kalíum joðiði ( $KI$ ). Joðat og joðið mynda saman joð samkvæmt efnahvarfinu



en joð, sem þannig myndast, oxar sulfít í sulfat,



og hækkar með því oxunartölu brennisteins um 2, úr +4 í +6. Eins og sjá má oxar eitt mól af joðati þrjú mól af sulfíti. Þegar sulfítlausn er títruð með joðati í ljósbláan endapunktur með sterkju sem efnavísi má því reikna mólstyrk sulfíts,  $M_{SO_3^{2-}}$ , út frá mólstyrk joðats,  $M_{IO_3^-}$ , með jöfnunni

$$M_{SO_3^{2-}} = \frac{3 \cdot V_{IO_3^-} \cdot M_{IO_3^-}}{V_{SO_3^{2-}}},$$

þar sem  $V_{IO_3^-}$  táknar rúmmál (títur) joðatlausnar og  $V_{SO_3^{2-}}$  rúmmál sulfítsýnis. Í

aðferðarlýsingu Orkustofnunar er miðað við að joðatlausnin sé 0,002083 M, en styrk súlfíts í ppm má síðan finna með því að margfalda mólstyrk þess með mólmassa, 80060 mg/mól. Innihaldi vatnið ekki súlfíð, er lítið meira um þessa mælingu að segja.

### 3. ÁHRIF SÚLFÍÐS

Stöku sinnum hefur hins vegar reynst nauðsynlegt að mæla styrk súlfíts í vatni sem þegar inniheldur súlfíð. Þegar þannig stendur á er óhjákvæmilegt að ákvarða styrk súlfíðs sérstaklega, og leiðréttu síðan súlfítmælinguna. Ástæðan er sú, að joð oxar súlfíð á svipaðan hátt og súlfít,



og hækkar oxunartölu brennisteins um 2 eins og áður, en nú úr -2 í 0. Þetta efnahvarf eyðir joði, og eykst þá um leið títur joðats. Þessi títrun mælir þannig í raun summu súlfíðs og súlfíts. Til þess að finna mólstyrk súlfítsins eins þarf því að draga mólstyrk súlfíðsins frá, annars reiknast sá fyrirnefndi of hér. Styrk súlfíðs má ákvarða með kvikasilfurstítrun.

Hér á eftir, í töflu 1, getur að líta dæmi um títrun vatns úr dreifikerfi Hitaveitu Suðurnesja, en í því vatni er einmitt að finna hvort tveggja í senn, súlfít og súlfíð. Með hverju sýni var títrað blindsýni af eimuðu vatni, og er títur þess skráður í þriðja dálk töflunnar. Rúmmál hvers sýnis var 50 ml. Mismunur tíkurs sýnis og blindsýnis er raunverulegur heildartítur súlfíðs og súlfíts. Sjötti dálkur sýnir svo heildarstyrk súlfíts og súlfíðs, reiknaðan í míkromólum í hverjum lítra. Í næstsíðasta dálk er skráður styrkur súlfíðs í sömu einingu, fundinn með kvikasilfurstítrun. Síðasti dálkur töflunnar sýnir loks mismun næstu tveggja dálka á undan, eftir margföldun með 80060 mg/mól til að breyta súlfítstyrknum í ppm.

Af töflu 1 má ráða, að í a.m.k. þremur af sýnunum fimm, þ.e. nr. 94-0169, 94-0170 og 94-0171, er ekkert súlfít, og óvíst að nokkuð sé í sýni 94-0168 heldur. Einungis í sýni 94-0172 mælist súlfít, svo marktækt sé.

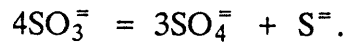
### 4. SJÁLFOXUN SÚLFÍTS

En hér hangir fleira á spýttunni. Styrkur súlfíðs mælist minnstur í sýninu sem tekið var við inntak dælustöðvar fyrir íblöndun súlfíts, meiri í sýni sem tekið var nokkru eftir íblöndun, en mestur fjærri dælustöðinni þar sem súlfítið er aftur horfið. Því vakna hér óhjákvæmilega grunsemdir um að hluti súlfítsins geti með einhverjum hætti umbreyst í súlfíð. Við efnaeftirlit hjá Hitaveitu Akureyrar hafa svipaðar grunsemdir raunar einnig vaknað, en þar blandast súlfíðríkt vatn frá Laugalandi á Þelamörk súlfítuöguðu vatni innan úr Eyjafirði.

Tafla 1. Mælingar súlfíts og sulfíðs í dreifikerfi Hitaveitu Suðurnesja.

Númer sýnis	Staður	Títur blínds (ml IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> lausn)	Títur sýnis (ml IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> lausn)	Mismunur sýnis og blínds (ml IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> lausn)	Heildarstyrkur SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> og H <sub>2</sub> S úr tífrun (10 <sup>-6</sup> mól/l)	Mældur styrkur H <sub>2</sub> S (10 <sup>-6</sup> mól/l)	Mismunur heildarstyrks og styrks H <sub>2</sub> S, raunstyrkur SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/kg)
94-0171	Dælustöð Fíjjum, inntak frá Svartsengi	0,136	0,169	0,033	4,1	3,8	+0,02
94-0172	Dælustöð Fíjjum, út á kerfi eftir íblöndun	0,138	0,260	0,122	15,2	7,3	+0,63
94-0170	Dælustöð Fíjjum, bakrennli frá flugvelli	0,122	0,193	0,071	8,9	9,1	-0,02
94-0169	Lyngmói 8, á bæjarlögn, nær	0,104	0,175	0,071	8,9	8,8	+0,01
94-0168	Norðurgarður 6, á bæjarlögn, fjær	0,096	0,184	0,088	11,0	9,4	+0,13

Á þessu fyrirbrigði er sú skýring nærtækust, að sjálfoxun (disproportionation) verði á súlfítinu í blöndunni, þannig að hluti þess afoxist í súlfíð, en afgangurinn oxist í sulfat, samkvæmt hvarfinu



Tveimur skilyrðum verður þó að vera fullnægt til að skýring þessi geti talist haldbær. Annað er það, að jafnvægisstuðull hvarfsins sé nægilega stór, en hann er auðvelt að reikna út frá myndunarefnaþætti hvarf- og myndefna, sem fletta má upp í töflum. Hitt er það, að sú aukning súlfíðs og minnkun súlfíts, sem mælist í hitaveituvatninu, komi heim við þetta efnahvarf. Skal nú hvort tveggja kannað.

Í sígildri bók Latimers (1952) má m.a. finna Gibbsorku fyrir myndun margra efna. Fyrir súlfítjón í vatnslausn er hún  $-116,1$  kcal/mól, fyrir sulfatjón  $-177,34$  kcal/mól, en fyrir súlfíðjón  $+22,1$  kcal/mól. Gibbsorkubreyting hvarfsins er því

$$\Delta G = 3 \cdot (-177,34) + 22,1 - 4 \cdot (-116,1) = -45,52 \text{ kcal/mól},$$

og úr jöfnunni

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K$$

fæst að jafnvægisfastinn,  $K$ , er  $2,3 \cdot 10^{33}$  við  $25^\circ\text{C}$ .

CRC handbókin (1981) gefur sama gildi og Latimer fyrir Gibbsorku myndunar sulfats, en nokkuð aðrar tölur,  $+20,0$  kcal/mól og  $-118,8$  kcal/mól, fyrir súlfíð og sulfít. Með þessu fæst  $\Delta G = -36,82$  kcal/mól og  $K = 9,8 \cdot 10^{26}$ .

Samband jafnvægisfastans og virkni efnanna er

$$K = \frac{(\text{SO}_4^-)^3 (\text{S}^-)}{(\text{SO}_3^-)^4}.$$

Sé gert ráð fyrir því að virknistuðlar allra jónanna séu svipaðir má setja inn í jöfnuna gildi styrks í stað virkni. Í hitaveituvatni á Suðurnesjum mælist styrkur sulfats um 10 ppm eða  $1,04 \cdot 10^{-4}$  M. Á Fitjum reyndist heildarstyrkur súlfíðs, reiknaður sem brennisteinsvetni, um 0,25 ppm. Nú hefur sýrustig hitaveituvatnsins yfirleitt mælst u.þ.b. 8,8. Með því að kleyfnistuðull  $\text{HS}^-$  jónarinnar er nálægt  $1 \cdot 10^{-14}$  er styrkur súlfíðjónarinnar,  $\text{S}^-$ , um  $4,63 \cdot 10^{-11}$ . Ef þessi gildi eru sett inn í jöfnuna hér að ofan reiknast styrkur  $\text{SO}_3^-$  við jafnvægi vera  $1,23 \cdot 10^{-14}$  M eða um  $10^{-9}$  ppm, séu gögn Latimers notuð. Sé stuðst við gögn úr CRC handbókinni reynist styrkur  $\text{SO}_3^-$  við jafnvægi hins vegar tæplega  $4 \cdot 10^{-8}$  ppm. Jafnvægi sjálfoxunarhvarfsins liggur því m.ö.o. mjög langt til hægri, hvor fastinn sem réttari er.

Sjálfoxunarhvarfið breytir fjórum mólum af sulfíti í þrjú af sulfati og eitt af sulfíði. Í hitaveituvatninu á Fitjum mældist styrkur sulfíts 7,9 míkrómól á hvern lítra (þ.e. 15,2

– 7,3) nokkru eftir íblöndun, eins og sjá má í töflu 1. Við sjálfoxun alls þessa súlfíts ættu þá að myndast 2 míkromól súlfíðs ( $7,9/4$ ) í hverjum lítra. Styrkur súlfíðs ætti þá að aukast úr 7,3 í 9,3 míkromól í lítra af þessum sökum. Þetta kemur vel heim við mældan styrk súlfíðs í sýnum 94-0168, 94-0169 og 94-0170 eins og sjá má af töflunni.

Niðurstöður hugleiðinganna hér að framan eru tvær, og má draga þær saman sem nú segir. Þegar ákvarða skal styrk súlfíts í vatni með joðtítrun, er ávallt nauðsynlegt að greina súlfíð sérstaklega, með kvikasilfri eða á annan hátt, og draga styrk þess frá. Súlfít getur myndað súlfíð með sjálfoxun, í mólhlutföllunum 4:1.

## 5. HEIMILDIR

Latimer, W.M., (1952) : *The Oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions* (2nd ed.) Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.

Weast, R.C., and Astle, M.J. (eds.), (1981) : *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (62nd ed.) CRC Press, Boca Raton, Florida.