

Skýrsla 2021-023  
30. september 2021



# Óvissureikningar á gaslosun virkjana

**Pétur Már Gíslason**

Rannsóknir og nýsköpun

Útgefandi: Orkuveita Reykjavíkur  
Umsjón og ábyrgð: Ingvi Gunnarsson

## Skráningarblað skýrslna

Skýrsla nr. 2021-023	Útgáfudagur 29.9.2021	Útgáfustaður Reykjavík
Heiti skýrslu <b>Óvissureikningar á gaslosun virkjana</b>		
Upplag Smelltu til að skrifa.	Fjöldi síðna 27	Dreifing
Höfundur/ar Pétur Már Gíslason	Verknúmer 70 % 10045677 30% 10045731	
Unnið fyrir Orkuveitu Reykjavíkur	Samvinnuaðilar Ingvi Gunnarsson Pálmar Sigurðsson Sigurður Rúnar Rúnarsson	
Útdráttur <p>Ítarleg lýsing á efnagreiningum og úrvinnslu gagna sem snúa að framkvæmd aflmælinga borhola og uppskrift af reikniriti fyrir óvissu einstakra TFT mælinga á einstaka holum var útfærð. Meðal óvissa upptektar CO<sub>2</sub> frá virkjanasvæðum var áætluð út frá stikkprufu sem samanstóð af gögnum frá árinu 2020 frá 5 holum af Hellisheiði og 5 holum af Nesjavöllum.</p> <p>Meðal óvissa upptektar CO<sub>2</sub> (magn CO<sub>2</sub> / tíma) úr vinnsluholum er áætluð um ±9% miðað við 95% óvissubíl. Gróflega metin óvissa losunartalna CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> losað í andrúmsloftið) frá vinnsluholum var metin um ±12% miðað við 95% óvissubíl. Frávik í flæðimælingum, nánar tiltekið frávik í niðurstöðum TFT mælinga og frávik reiknaðs massaflæði út frá afkúrvu og mælds massaflæðis í TFT mælingum, hafa ráðandi áhrif á heildar óvissu CO<sub>2</sub> upptektar. Óvissa í efnagreiningu á styrk CO<sub>2</sub> útskýrir um 2-4 prósentustig af heildar óvissunni, en ávinningur af því að breyta efnagreiningarferlinu á CO<sub>2</sub> styrk er talinn lítill.</p>		
Efnisorð Gaslosun, efnagreiningar, CO <sub>2</sub> , aflmælingar, Hellisheiði, Nesjavöllir, óvissa.	Yfirfarið Sigrún Sif Sigurðardóttir	



## Efnisyfirlit

1	Inngangur .....	1
2	Fræði .....	1
2.1	Líkindadreifing óvissu .....	2
3	Aðferðafræði við útreikninga á losun CO <sub>2</sub> .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.1	Ferlar: Undirbúningur sýnatöku .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.2	Ferlar: Undirbúningur sýnatöku .....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
3.3	Styrkur CO <sub>2</sub> reiknaður .....	11
4	Flæðimælingar .....	11
4.1	Vinnsluholur – Toppþrýstingur .....	11
4.2	Vinnsluholur – Vermis og flæðimælingar .....	13
4.3	Vinnsluholur – CO <sub>2</sub> upptekt .....	16
5	Samantekt .....	18
6	Heimildir .....	22
7	Viðauki A – Hugmyndir að nýjum reikniferli við gasgreiningu .....	23
8	Viðauki B – Óvissumat margliða í vermis reikningum .....	25
8.1	Viðauki B - $Ts \rightarrow Psat$ .....	26
8.2	Viðauki B – $Psat \rightarrow Hs$ & $Psat \rightarrow Hb$ .....	26

## Myndir

Mynd 1: Dæmi um líkindadreifingar með miðju í $\mu t$ innan bilsins $\mu mælt \pm a$ . (A) Jöfn dreifing, (B) Samhverf þríhyrningsdreifing, (C) Normal dreifing. Myndir teknar frá [5] .....	3
Mynd 2: Flæði gass um Hellisheiðarvirkjun. Losun gass má reikna sem mismun upptektar og niðurdælingar. ....	4
Mynd 3: Einföld skýringarmynd fyrir ferð gufu ( $\rightarrow$ ) og vatns ( $\rightarrow$ ) í gegnum gufuveituna á Hellisheiði. Mynd fyrir Nesjavelli er eins nema vatn frá gufuveituskilju fer beint í niðurdælingu. Myndin sýnir afstöðu mismunandi þrýstimæla í kerfinu. Toppþrýstingur ( $P_0$ ) > Sýnatökuskiljuþrýstingur ( $P_s$ ) > Gufuveituprýstingur ( $P_v$ ) > Lágþrýstigufu þrýstingur ( $P_l$ ). ....	16

## Töflur

Tafla 1: Nokkrar algengar líkindadreifingar sem eru notaðar í óvissuútreikningum ásamt umbreytingu vikmarka yfir í staðalfrávik. ....	2
Tafla 2: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar í undirbúningi og sýnatöku. ....	6
Tafla 3: Breytur og óvissur þeirra, afleiddar stærðir í undirbúningi og sýnatöku. ....	7
Tafla 4: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar í efnagreiningu. ....	9

Tafla 5: Breytur og óvissur þeirra, afleiddar stærðir í efnagreiningu. ....	10
Tafla 6: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar við þrýtingsmælingar með síritum. .	12
Tafla 7: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar við þrýtingsmælingar frá skífumælum. .....	13
Tafla 8: Breytur og óvissur þeirra, mældar og afleiddar stærðir í vermi- og flæðimælingum.....	15
Tafla 9: Breytur og óvissur þeirra, afleiddar stærðir í CO <sub>2</sub> upptekt. ....	18
Tafla 10: Listi yfir þau gögn sem notuð eru til að meta óvissu upptektar CO <sub>2</sub> á Hellisheiði og Nesjavöllum.....	19
Tafla 11: Meðaltal niðurstaða úr töflu 12. ....	20
Tafla 12: Reiknuð staðalfrávik fyrir tilfellin í töflu 10 .....	21
Tafla 13: Margliðustuðlar í 10. stigs margliðum.....	26



# 1 Inngangur

Undanfarin ár hefur Orkuveitan gefið út umhverfisskýrslu sem meðal annars inniheldur upplýsingar um losun gróðurhúsalofttegunda samstæðunnar. Til ársins 2018 vakti athygli hversu nákvæmar tölur voru birtar þar, sérstaklega koltvíoxíð (CO<sub>2</sub>) losun frá virkjunum sem er birt með nákvæmni upp á eitt tonn en heildarlosun frá virkjunum nemur um 40 þúsund tonnum. Þá vöknudu spurningar um það hversu áreiðanlegar þessar tölur eru, þ.e. hvaða óvissa er fólgin í útreikningi þeirra, og þar með hvort ekki sé rétt að birta þær þannig að framsetningin endurspegli þá óvissu sem óhjákvæmilega fylgir mælingum og útreikningum í svo flóknu kerfi sem hér um ræðir. Þar sem útblástur frá virkjunum er langstærsti hlutur heildarlosunarinnar var ákveðið að byrja þar, taka saman hvernig tölurnar eru reiknaðar og út frá hvaða gögnum.

Árið 2018 var skýrsla 2018-024 [1] skrifuð þar sem þáverandi verklag við mælingar á losun CO<sub>2</sub> á Hellisheiði var skoðað og óvissa metin. Nýverið var verklagi við útreikninga breytt svo tilefni er til að endurskoða óvissuútreikninga og aðlaga þá að nýju verklagi. Þessi skýrsla er að mestu byggð á skýrslu 2018-024, en uppfærð miðað við núverandi stöðu.

## 2 Fræði

Óvissumat og reikningar eru fræðigreinin út af fyrir sig. Hér verður ekki útlistuð umfangsmikil útskýring á öllum þeim hugtökum, aðferðum og hefðum innan þessa sviðs en lesenda er bent á eftirfarandi lesefni til að glöggva sig á efninu:

- I. Farrance and R. Frenkel, “Uncertainty of Measurement: A Review of the Rules for Calculating Uncertainty Components through Functional Relationships,” Clin. Biochem. Rev., vol. 33, no. 2, pp. 49–75, May 2012.[2]
- Stutt yfirlit yfir helstu hugtök í óvissuútreikninga.
- I. Farrance and R. Frenkel, “Uncertainty in measurement: a review of monte carlo simulation using microsoft excel for the calculation of uncertainties through functional relationships, including uncertainties in empirically derived constants,” Clin. Biochem. Rev., vol. 35, no. 1, pp. 37–61, Feb. 2014.[3]
- Lýsir hvernig má framkvæma óvissumat á gögnum með Monte Carlo aðferð í Excel
- JCGM, “Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement,” 2008. [4] (einnig þekkt sem GUM)
- Inniheldur útskýringu á hugmyndafræði, skilgreiningu á hugtökum ásamt dæmum um útreikninga.
- ISO útgáf af þessu skjali má finna sem: ISO/IEC, “Guide 98-3: Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement,” 2008.[5]
- JCGM, “International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM),” vol. 3. pp. 1–92, 2012.[6]
- Umfangsmikill listi yfir skilgreiningar á hugtökum notuð í óvissuútreikningum.
- ISO/IEC, “Guide 98-1: Uncertainty of measurement — Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement,” 2009 .[7]
- Umfjöllun um aðferðafræði við óvissuútreikninga. Lýsir uppbyggingu mæлилíkans, minnst stuttlega á analýtískt mat á óvissu og Monte Carlo aðferð við mat á óvissu.

Óvissumat á margþættum reiknilíkönum, eins og kolefnislosun frá virkjunum, eru yfirleitt blanda af nákvæmum reikningum og grófum matsatriðum. Því er gott að muna að óvissumat er ekki endilega



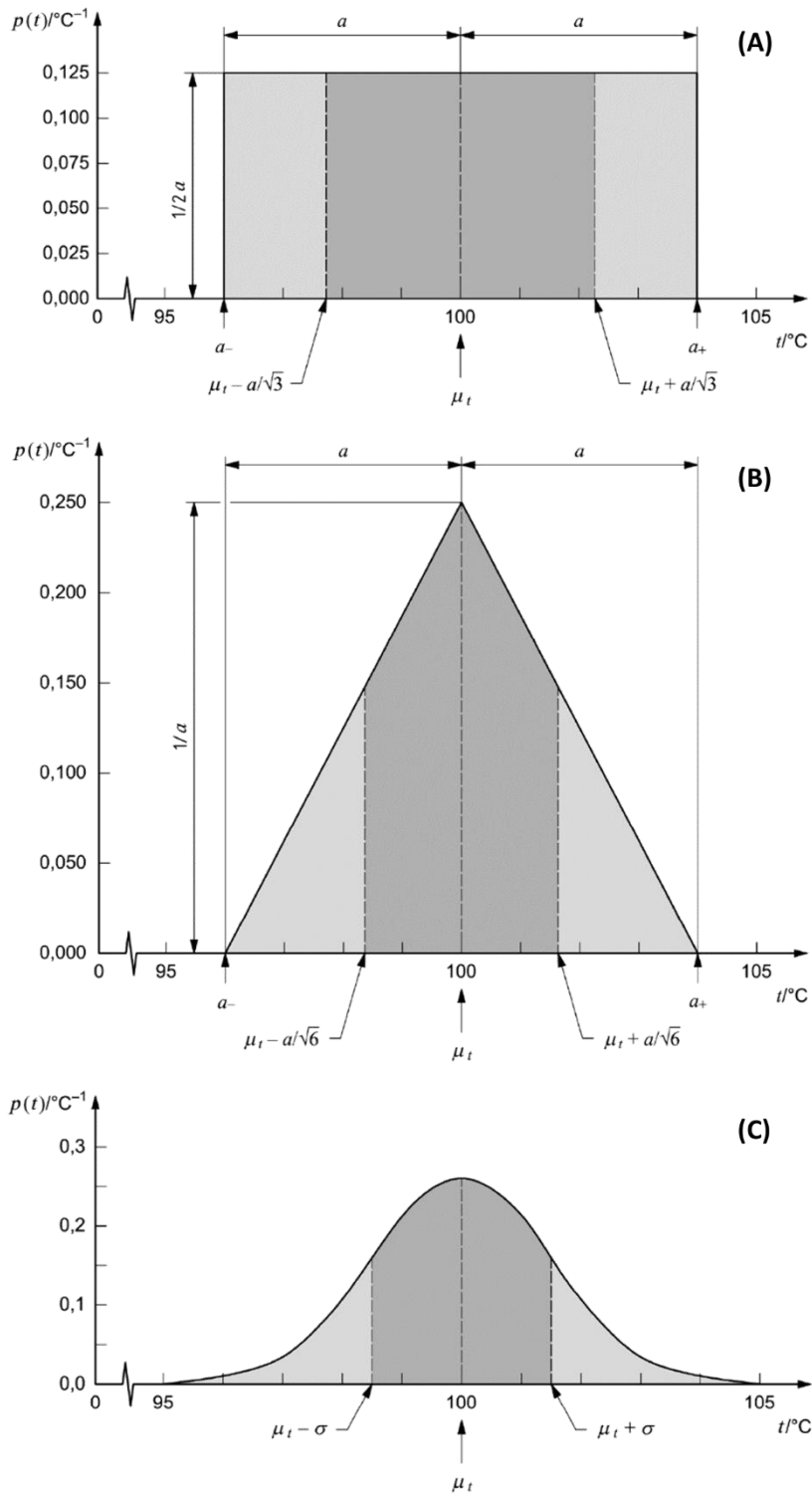
hárnákvæmt mat heldur tilraun til að meta óvissu reiknilíkans. Þá má segja að reiknuð óvissumörk hafi sjálf óvissu, en markmið óvissumats er ekki að meta óvissu á sem nákvæmastan hátt, heldur að koma með rökstutt mat á óvissu reiknilíkans. Því er ekki óeðlilegt að óvissumat breytist ef matsaðferð eða matsaðili breytist.

## 2.1 Líkindadreifing óvissu

Óvissa mældra stærða mun fylgja vissri líkindadreifingu. Þrjár algengustu líkindadreifingar í óvissuútreikningum er lýst í töflu 1.

Tafla 1: Nokkrar algengar líkindadreifingar sem eru notaðar í óvissuútreikningum ásamt umbreytingu vikmarka yfir í staðalfrávik.

Líkindadreifing	Lýsing og notkun	Umbreyting vikmarka yfir í staðalfrávik ( $a \rightarrow \sigma$ )
<b>Jöfn dreifing (R) (e. rectangular distribution)</b>	Notuð þegar það eru jafnar líkur á að raungildi mælinga falla innan vikmarka umhverfis mælt gildi (mynd 1A). $(X_{raun} \in [\mu_{mælt} \pm a])$ .	$\sigma = \frac{a}{\sqrt{3}}$
<b>Samhverf þríhyrnings dreifing (ST) (e. symmetrical triangular distribution)</b>	Notuð þegar vitað er að raungildi mælinga falli innan vikmarka umhverfis mælt gildi ( $X_{raun} \in [\mu_{mælt} \pm a]$ ) og vitað er að raungildið er líklegra til að vera nær mælda gildinu heldur en jöðrum óvissubilsins (mynd 1B).	$\sigma = \frac{a}{\sqrt{6}}$
<b>Normal dreifing (N) (e. Normal distribution)</b>	Notuð þegar endurteknar mælingar eru teknar af sömu mælibreytu með handahófskennda óvissu og niðurstöður passa við normaldreifingu. Venjulega notað ef óvissa er gefin ásamt vikmörkum (e. confidence interval) t.d. $X_{raun} \in [\mu_{mælt} \pm a]$ í 95% tilfella (e. 95% confidence interval) (mynd 1C).	$\sigma = \frac{a_{xx\%}}{k_{xx\%}}$ Þar sem k er viðkomandi þekjustuðull (e. coverage factor) fyrir xx% vikmörk. T.d. $k_{95\%} = 1.96$ fyrir 95% vikmörk. Einnig er hægt að notast við þekjustuðul úr t-dreifingu ef vitað er hversu margar mælingar standa að baki staðalfráviks reikningi.



Mynd 1: Dæmi um líkindadreifingar með miðju í  $\mu_t$  innan bilsins  $\mu_{mælt} \pm a$ . (A) Jöfn dreifing, (B) Samhverf þríhyrningsdreifing, (C) Normal dreifing. Myndir teknar frá [5].

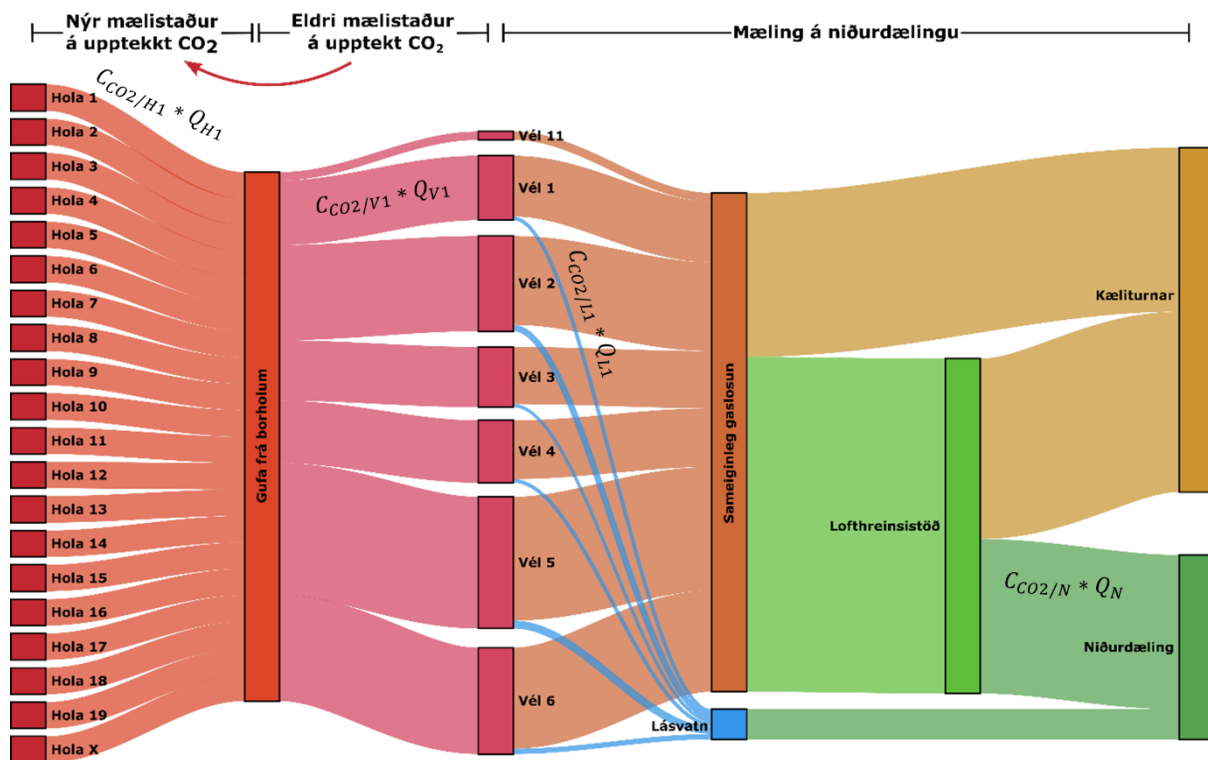
Hér á eftir verður staðalfrávik stærðar  $x$  táknuð með  $\sigma_x$  (með sömu einingar og  $x$ ) en staðalfrávik sem hlutfall af stærð  $x$  táknað með  $\% \sigma_x$ .

### 3 Aðferðafræði við útreikninga á losun CO<sub>2</sub>

Undanfarin ár hefur losun CO<sub>2</sub> frá virkjunum verið áætluð með því að mæla heildarmagn CO<sub>2</sub> sem flæðir inn í gegnum vélar 1-6, og vél 11 á Hellisheiði og draga frá magn CO<sub>2</sub> sem berst með lásvatni og CO<sub>2</sub> sem fangað er í lofthreinsistöð og dælt niður (sjá mynd 2). Magn CO<sub>2</sub> í hverjum straumi er metið út frá flæðimælingum á gufu og vökva í viðkomandi straumi og efnagreiningu á straumnum sem gefur styrk CO<sub>2</sub> í straumnum.

Ný aðferð hefur verið lögð til þar sem toppþrýstingur og niðurstöður úr aflmælingum á öllum holum eru notaðar til að meta heildarmagn CO<sub>2</sub> sem tekið er upp úr jarðhitageyminum í stað þess að mæla flæði og samsetningu gufu í gegnum vélarnar. Þetta er talin vera betri leið til að meta losun á CO<sub>2</sub> frá virkjununum þar sem bæði flæði og samsetning gufu er mjög breytileg milli hola og misjafnt er hvaða holur eru í rekstri þegar sýni af gufu inn á vélar er tekið. Hins vegar er samsetning gufu nokkuð stöðug þegar litið er til einstaka hola, og því er hægt að nota gögn um flæði og gufusamsetningu frá hverri holu ásamt gögnum um hvenær holur eru tengdar inn á veitu til að meta heildar CO<sub>2</sub> flæði frá virkjunum.

Magn CO<sub>2</sub> sem fer í niðurdælingu er metið eins og áður, þar sem sýnatoka fer fram fjórum sinnum á ári á niðurdælingarvatni og lásvatni.



Mynd 2: Flæði gass um Hellisheiðarvirkjun. Losun gass má reikna sem mismun upptektar og niðurdælingar.

Þrjár mismunandi sýnatökur eru gerðar, (gufa frá borholum, lásvatn, og niðurdælingarvatn) til að greina styrk CO<sub>2</sub> á viðeigandi stað. Sýnatöku ferlinu má skipta í: undirbúning, sýnatöku, efnagreiningu og útreikning á styrk CO<sub>2</sub>.

Gert er ráð fyrir að framkvæmd sýnatöku og greining á sýnum sé eins(eða nægilega lík) milli mælistaða og hafi því sömu óvissu. Hér að neðan verður sýnatöku og greining á gufu lýst og fylgt eftir.

Næst eru teknar saman allar flæðimælingar í kerfinu og að lokum er heildarlosunin reiknuð. Óvissulíkan var útbúið í skýrslu 2018-024 [1] fyrir útreikninga á losun CO<sub>2</sub> eins og þeir voru framkvæmdir þá. Hér á eftir verður uppfærðu líkani lýst í samræmi við nýja reikniaðferð, en það byggir að miklu leyti á vinnu sem var framkvæmd í skýrslu 2018-024 [1].

### 3.1 Ferlar: Undirbúningur sýnatöku

Sýnatökuflöskurnar eru undirbúnar á rannsóknarstofu áður en farið er á sýnatökustað. Fyrst eru sýnatökufloeskur vigtaðar tómar, síðan eru ~10 ml af basa (60% KOH lausn<sup>1</sup>) sett í þær og þær vigtaðar aftur. Næst er hver flaska tengd við lofttæmidælu sem látin er ganga í u.þ.b 10 mín áður en þær eru vigtaðar aftur. Því næst eru gufusýni tekin í flöskurnar.<sup>2</sup> Eftir sýnatöku eru flöskurnar vigtaðar á ný og greindar í gasgreini (H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) og títrator (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S). Viðeigandi breytuheiti og óvissur á mældum stærðum úr þessum hluta má sjá í töflu 2.

Vigtin sem notuð er til að vigta flöskurnar er af gerðinni NewClassic MF - ML 1602 frá Mettler Toledo [9]. Í leiðbeiningum frá framleiðanda er óvissa vigtarinnar skipt upp í framlag frá upplausn ( $d_{readability}$ ), endurtækt ( $d_{repeatability}$ ), og línulegri svörum ( $d_{linearity}$ ). Framlag frá hitabreytingum er lítið og því ekki tekið sérstakt tillit til þess hér. Endurtækt er gefin upp sem staðalfrávik, en gert er ráð fyrir að upplausn og endurtækt fylgi.

Athyglisvert er að tvö mismunandi gildi á eðlismassa KOH lausnar eru notuð við útreikninga á rannsóknarstofunni og því koma fram tvö breytuheiti á eðlismassa,  $\rho_{1/KOH}$  og  $\rho_{2/KOH}$ .<sup>3</sup> Þetta veldur vissu misræmi í útreikningum eins og minnst var á í skýrslu 2018-024 [1] og einingar á jöfnum fyrir núverandi aðferð ganga ekki fullkomlega upp. Engin útskýring hefur fengist á þessu misræmi, en mögulegt væri að útiloka það með því að mæla eðlismassa vökvafasa sýnis. Þá myndi eðlismassamæling einnig bæta mat á rúmmáli óþéttanlegra gasa í túpunni (H<sub>2</sub>, Ar, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) og þ.a.l. hlutfalli óþéttanlegra gasa í gufunni. Tillaga að breyttum reikniferli við gasgreiningu er lýst í viðauka A.

KOH lausnin sem notuð er við sýnatökuna er af og til títruð til þess að mæla magn CO<sub>2</sub> sem uppleyst er í basanum. Þetta er ekki gert reglulega og svipuð niðurstaða fæst í hvert skipti sem títrunin er framkvæmd. Þ.a.l er gert ráð fyrir að magn af uppleystu CO<sub>2</sub> í KOH lausninni sé fasti og óvissa hans ályktuð út frá niðurstöðum úr óvissureikningum fyrir efnagreininguna.<sup>4</sup>

---

<sup>1</sup> Athugasemd: 60% KOH lausn er útbúin með því að leysa 600g af KOH perlum í vatni (purity >85%) til að mynda 1L af lausn. Nákvæmur styrkur er ekki svo mikilvægur, en rúmmál/eðlismassi lausnar skiptir máli til að ákvarða gasmagn og þynningu lausnarinnar.

<sup>2</sup> Athugasemd: Ekki er tekið tillit til manngerar óvissu við sýnatökuna sjálfa.

<sup>3</sup> Athugasemd: Betra væri að nota bara eitt gildi við útreikningana eða nota mælt gildi.

<sup>4</sup> Athugasemd: Ekki er alltaf sama KOH lausn notuð og því væri ráð að títra lausnina þegar ný lausn er tekin í notkun eða með reglulegu millibili.

Tafla 2: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar í undirbúningi og sýnatöku.

Breyta	Lýsing	Óvissa	Staðalfrávik	Áætluð líkinda-dreifing
$d_{readability}$	Framlag upplausnar til óvissu vogar [9]	0.01 g	$\sigma_{read} = \frac{d_{readability}}{\sqrt{3}}$	R
$d_{repeatability}$	Framlag endurtæktar til óvissu vogar. Gefið sem staðalfrávik [9]	0.01 g	$\sigma_{repeat} = d_{repeatability}$	
$d_{linearity}$	Framlag línulegrar svörunar til óvissu vogar [9]	0.02 g	$\sigma_{line} = \frac{d_{readability}}{\sqrt{3}}$	R
$m_{mælt}$	Mældur massi á vigt		$\sigma_m = \sqrt{\sigma_{read}^2 + \sigma_{repeat}^2 + \sigma_{line}^2}$	
$m_f$	Massi tómrar flösku		$\sigma_{mf} = \sigma_m$	
$m_{f/KOH}$	Massi flösku með KOH eftir lofttæmingu		$\sigma_{mf/KOH} = \sigma_m$	
$m_{f/s}$	Massi flösku með sýni		$\sigma_{mf/s} = \sigma_m$	
$\rho_{KOH} = \frac{m_{mælt}}{V_{mælt}}$	Mældur eðlismassi KOH lausnar þar sem $m_{mælt}$ og $V_{mælt}$ eru mældur massi og mælt rúmmál KOH lausnar <sup>5</sup>		$\% \sigma_{\rho_{KOH}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{m_{mælt}}}{m_{mælt}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{V_{mælt}}}{V_{mælt}}\right)^2}$	
$\rho_{1/KOH}$	Eðlismassi KOH lausnar nr. 1 ( $\rho_{1/KOH} = 1.4$ g/ml)		$\% \sigma_{\rho_{1/KOH}} = \sqrt{\left(\frac{ \rho_{KOH} - \rho_{1/KOH} }{\rho_{KOH}}\right)^2 + (\% \sigma_{\rho_{KOH}})^2}$	
$\rho_{2/KOH}$	Eðlismassi KOH lausnar nr. 2 ( $\rho_{2/KOH} = 1.373$ g/ml)		$\% \sigma_{\rho_{2/KOH}} = \sqrt{\left(\frac{ \rho_{KOH} - \rho_{2/KOH} }{\rho_{KOH}}\right)^2 + (\% \sigma_{\rho_{KOH}})^2}$	
$C_{CO_2-KOH}$	Magn $CO_2$ uppleyst í basa við sýnatöku. ( $C_{CO_2-KOH} = 594$ mg/l)		$\% \sigma_{C_{CO_2-KOH}} = 2\%$ (ályktað skv. niðurströðum úr efnagreiningu)	

Núverandi reikniaðferð til að meta styrk  $CO_2$  í gufusýni hefst við undirbúning á gufuflösku og við vigtun eftir að sýni hefur verið tekið.

Massi KOH í flösku fyrir sýnatöku er reiknaður sem mismunur tómrar flösku og flösku með KOH eftir lofttæmingu:

<sup>5</sup>  $d_{V_{mælt}} = 0.08$  ml fyrir 100 ml mæliflösku (g.r.f. R dreifingu og fáum  $\sigma_{V_{mælt}} = 0.046$  ml). Mæld gildi  $\rho_{KOH}$  úr fyrri skýrslu voru 1.367 og 1.368 g/ml.

$$m_{KOH} = m_{f/KOH} - m_f \quad (1)$$

og rúmmál basa:

$$V_{KOH} = \frac{m_{KOH}}{\rho_{1/KOH}} \quad (2)$$

Massi vatnsgufu sem safnast í flösku eftir sýnatöku er reiknaður sem:

$$m_{vg} = m_{f/s} - m_f - V_{KOH} \cdot \rho_{2/KOH}^6 \quad (3)$$

Rúmmálshlutfall KOH í sýninu er metið sem:

$$r_{KOH} = \frac{V_{KOH}}{m_{vg} + V_{KOH}}^7 \quad (4)$$

en nálgun er gerð þar sem gert er ráð fyrir að rúmmál þéttar vatnsgufu og KOH lausnar sé samleggjanlegt og að eðlismassi þéttar vatnsgufu ásamt uppleystra gasa sé 1 g/ml.

Út frá rúmmálshlutfallinu er skilgreindur þynningarstuðull sýnis vegna basa:

$$pVB = \frac{m_{vg} + V_{KOH}}{m_{vg}} = \frac{1}{1 - r_{KOH}} \quad (5)$$

sem er notaður í útreikningum eftir efnagreiningu sýnis. Óvissur þessara afleiddu stærða má sjá í töflu 3.

Tafla 3: Breytur og óvissur þeirra, afleiddar stærðir í undirbúningi og sýnatöku.

Breyta	Lýsing	Staðalfrávik
$m_{KOH}$	Massi KOH í flösku fyrir sýnatöku	$\% \sigma_{m_{KOH}} = \sqrt{\frac{(\sigma_{m_{f/KOH}})^2 + (\sigma_{m_f})^2}{(m_{KOH})^2}}$
$V_{KOH}$	Rúmmál KOH í flösku fyrir sýnatöku	$\% \sigma_{V_{KOH}} = \sqrt{(\% \sigma_{m_{KOH}})^2 + (\% \sigma_{\rho_{1/KOH}})^2}$
$m_{vg}$	Massi vatnsgufu sem safnast í flösku eftir sýnatöku	$\% \sigma_{m_{vg}} = \sqrt{\left( \frac{\left  1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} \right  (m_f - m_{f/KOH})}{m_{f/s} - m_{f/KOH}} \right)^2 + \frac{(\sigma_{m_{f/s}})^2 + (\sigma_{m_{f/KOH}})^2}{(m_{f/s} - m_{f/KOH})^2}}$
$r_{KOH}$	Rúmmálshlutfall KOH í sýni	$\% \sigma_{r_{KOH}} = (1 - r_{KOH}) \sqrt{(\% \sigma_{m_{vg}})^2 + (\% \sigma_{V_{KOH}})^2}$
$pVB$	Þynningarstuðull sýnis vegna basa	$\% \sigma_{pVB} = \frac{V_{KOH}}{pVB \cdot m_{vg}} \sqrt{(\% \sigma_{m_{vg}})^2 + (\% \sigma_{V_{KOH}})^2}$

<sup>6</sup> Athugasemd: hér væri e.t.v. betra að nota:  $m_{vg} = m_{f/s} - m_f - m_{f/KOH}$ .

<sup>7</sup> Athugasemd: hér er verið að blanda saman massa og rúmmáli í hlutfallsreikningi og þ.a.l. að gera ráð fyrir að eðlismassi vatnsgufunnar sé 1g/ml.

### 3.2 Ferlar: Undirbúningur sýnatöku

Efnagreiningin er framkvæmd með Metrohm 905 Titrandó titrator sem greinir bæði styrk  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{S}$  í sýninu. Titratorinn hefur bæði sýru (HCl) og basa (NaOH) skammtara (10 ml) og geymir upplýsingar um rúmmál hvors um sig á hverjum tímapunkti. Titratorinn hefur einnig  $\text{AgNO}_3$  skammtara. Stærsta kerfisbundna óvissa fyrir 10 ml skammtara er 20  $\mu\text{l}$  en mesta tilviljanakennda óvissa er 7  $\mu\text{l}$  [10]. Hér er gert ráð fyrir að kerfisbundna óvissan dreyfist jafnt yfir rúmmál skammtarans og sé því 0.2% af skömmtuðu rúmmáli. Ekki er tekið sérstakt tillit til óvissu pH mælingar og rafskauta, sem segir hvenær hætta skal að títra.

Byrjað er á því að taka 2 ml af sýni með 100-1000  $\mu\text{l}$  pípettu og það þynnt út í u.þ.b 50 ml með afjónuðu vatni. Pípettan hefur kerfisbundna óvissu upp á 0.6% við 1ml og tilviljanakennda óvissu upp á 0.2%. Óvissa á rúmmáli sýnis miðað við að tekinn sé alltaf 1 ml í einu má sjá í töflu 4.

Titratorinn byrjar á að títra  $\text{H}_2\text{S}$  með 0.02 M  $\text{AgNO}_3$  lausn en við það myndast  $\text{Ag}_2\text{S}$  á föstu formi. Þegar allur brennisteinn í sýninu er horfinn úr sýninu er endapunktur náð. Næst er títrað fyrir  $\text{CO}_2$  með HCl frá pH 8.3 – 4.5 en við pH 4.5 er allt uppleyst  $\text{CO}_2$  í lausninni á forminu  $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$ . Efnagreiningin byggir síðan á því að vita hversu mikið af sýru þarf til þess að lækka sýrustigið niður í pH 4.5. Sýnið er síðan afgasað með argoni í u.þ.b 5 mínútur til þess að losa allt  $\text{CO}_2$  og  $\text{H}_2\text{S}$  úr lausninni. Að lokum er sýnið baktítrað með NaOH frá pH 4.5 – 8.3 til þess að ákvarða magn þeirra efna fyrir utan  $\text{CO}_2$  sem hvarfast við sýruna (HCl). Magn basans (NaOH) er þá dregið frá magni sýrunnar þegar styrkur  $\text{CO}_2$  er reiknaður [11]. Viðeigandi breytuheiti og óvissur á mældum stærðum úr þessum hluta má sjá í töflu 4.

Tafla 4: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar í efnagreiningu.

Breyta	Lýsing	Óvissa	Staðalfrávik	Áætluð líkinda-dreifing
$d_{Vdoser}$	Óvissa rúmmáls frá skammtara í títrator	$0.2\% \cdot (V_{HCl/NaOH2} - V_{HCl/NaOH1}) + 2 \cdot 0.007 \text{ ml}$ [10], [12]	$\sigma_{Vdoser} = \frac{d_{Vdoser}}{1.96}$	K95%
$d_{Vpipette}$	Óvissa rúmmáls frá pípettu	$0.006 \text{ ml} + 2 \cdot 0.002 \text{ ml}$ [12], [13]	$\sigma_{Vpipette} = \frac{d_{Vpipette}}{1.96}$	K95%
$V_{HCl_x}$	Rúmmál sýru í títrator á tímipunkti x	Óvissa/staðalfrávik er reiknað fyrir mismun $V_{HCl_2} - V_{HCl_1}$ , sjá $d_{Vdoser}$ .	$\sigma_{VHClx} = \sigma_{Vdoser}$	
$V_{NaOH_x}$	Rúmmál basa í títrator á tímipunkti x	Óvissa/staðalfrávik er reiknað fyrir mismun $V_{NaOH_2} - V_{NaOH_1}$ , sjá $d_{Vdoser}$ .	$\sigma_{VNaOH} = \sigma_{Vdoser}$	
$V_{sýni}$	Rúmmál sýnis		$\% \sigma_{Vsýni} = \frac{\sigma_{Vpipette}}{V_{sýni}}$	
$C_{HCl} = 0.1 \text{ M}$	Styrkur sýrulausnar	0.2% [14]	$\% \sigma_{CHCl} = \frac{0.2}{\sqrt{3}} \%$	R
$C_{NaOH} = 0.1 \text{ M}$	Styrkur basalausnar	0.2% [15]	$\% \sigma_{CNaOH} = \frac{0.2}{\sqrt{3}} \%$	R
$M_{CO_2} = 44 \text{ g/mol}$	Mólmassi CO <sub>2</sub>		Raunverulegt gildi er 44.0095 g/mol [16] $\% \sigma_{MCO_2} = \frac{ M_{CO_2} - 44.0095 \text{ g/mol} }{44.0095 \text{ g/mol}}$	

Skilgreinum breytur fyrir magn sýru og basa sem fer út í sýnið við efnagreiningu. Rúmmál sýru er:

$$V_{HCl} = V_{HCl_2} - V_{HCl_1} \quad (6)$$

og rúmmál basa er:

$$V_{NaOH} = V_{NaOH_2} - V_{NaOH_1} \quad (7)$$

Mólfjöldi HCl sem fer í sýnið er:

$$n_{HCl} = V_{HCl} \cdot C_{HCl} \quad (8)$$

og mólfjöldi NaOH sem fer í sýnið er:

$$n_{NaOH} = V_{NaOH} \cdot C_{NaOH} \quad (9)$$



Formúlan sem er notuð til að reikna styrk CO<sub>2</sub> í lút, þ.e. styrk CO<sub>2</sub> í KOH basanum eftir sýnatöku:

8

$$C_{CO_2-Lútur} = \frac{((V_{HCl2} - V_{HCl1}) \cdot C_{HCl} - (V_{NaOH2} - V_{NaOH1}) \cdot C_{NaOH}) \cdot M_{CO_2}}{V_{sýni}} \quad (10)$$

Sem einnig má skrifa sem:

$$C_{CO_2-Lútur} = \frac{(n_{HCl} - n_{NaOH}) \cdot M_{CO_2}}{V_{sýni}} \quad (11)$$

Greining á vatnsfasa sýnum endar hér en fyrir gufusýni þarf að taka tillit til þynningar sýnis og uppleyst CO<sub>2</sub> í KOH basanum. Styrkur CO<sub>2</sub> í gufusýnum er þá:

$$C_{CO_2-gufa} = PVB \cdot (C_{CO_2-Lútur} - r_{KOH} \cdot C_{CO_2-KOH}) \quad (12)$$

Þetta er tekið saman í töflu 5.

Tafla 5: Breytur og óvissur þeirra, afleiddar stærðir í efnagreiningu.

Breyta	Lýsing	Staðalfrávik
$V_{HCl}$	Rúmmál HCl í sýni	$\% \sigma_{V_{HCl}} = \sqrt{\frac{(\sigma_{Vdoser})^2}{(V_{HCl})^2}}$
$V_{NaOH}$	Rúmmál NaOH í sýni	$\% \sigma_{V_{NaOH}} = \sqrt{\frac{(\sigma_{Vdoser})^2}{(V_{NaOH})^2}}$
$n_{HCl}$	Mólfjöldi HCl í sýni	$\% \sigma_{n_{HCl}} = \sqrt{(\% \sigma_{V_{HCl}})^2 + (\% \sigma_{C_{HCl}})^2}$
$n_{NaOH}$	Mólfjöldi NaOH í sýni	$\% \sigma_{n_{NaOH}} = \sqrt{(\% \sigma_{V_{NaOH}})^2 + (\% \sigma_{C_{NaOH}})^2}$
$(n_{HCl} - n_{NaOH})$	Mismunur mólfjölda síru og basa við títrun	$\% \sigma_{n_{HCl}-n_{NaOH}} = \sqrt{\frac{(\% \sigma_{n_{HCl}})^2 (n_{HCl})^2 + (\% \sigma_{n_{NaOH}})^2 (n_{NaOH})^2}{(n_{HCl} - n_{NaOH})^2}}$
$C_{CO_2-Lútur}$	CO <sub>2</sub> uppleyst í basa eftir sýnatöku	$\% \sigma_{C_{CO_2-Lútur}} = \sqrt{\% \sigma_{n_{HCl}-n_{NaOH}} + \% \sigma_{M_{CO_2}} + \% \sigma_{V_{sýni}}}$
$C_{CO_2-Gufa}$	Styrkur CO <sub>2</sub> í gufu	$\% \sigma_{C_{CO_2-Gufa}} = \sqrt{(\% \sigma_{PVB})^2 + \frac{(\% \sigma_{C_{CO_2-Lútur}})^2 (C_{CO_2-Lútur})^2 + ((\% \sigma_{r_{KOH}})^2 + (\% \sigma_{C_{CO_2-KOH}})^2) (r_{KOH})^2 (C_{CO_2-KOH})^2}{(C_{CO_2-Lútur} - r_{KOH} \cdot C_{CO_2-KOH})^2}}$

<sup>8</sup> Athugasemd: Ekki er tekið tillit til rafskautanna, en þau gefa til kynna hvenær títratorinn eigi að hætta að títra og hafa í raun töluverð áhrif á títrunina. Einnig getur CO<sub>2</sub> losnað út í andrúmsloftið úr sýninu þegar styrkur CO<sub>2</sub> í sýni er hár. Til að lágmarka töp á CO<sub>2</sub> úr sýninu er sýnið þynnt út í afjónuðu vatni til að lækka hlutþrýsting CO<sub>2</sub> í lausninni sem er títruð.

### 3.3 Styrkur CO<sub>2</sub> reiknaður

Hér að ofan hefur sýnatöku og efnagreiningu á gufu verið lýst. Sýnatökur og efnagreining á lásvatni og niðurdælingarvatni fara fram með svipuðum hætti. Gert er ráð fyrir að niðurstaða á óvissu í efnagreiningu á gufusýnum eigi einnig við sýnatöku á lásvatni og niðurdælingarvatni. A.m.k. tvö sýni eru tekin á sama stað í hvert skipti sem sýnataka á sér stað og meðal styrkur CO<sub>2</sub> reiknaður út frá sýnunum. Sá styrkur, ásamt rennslistölum, er notaður til að reikna CO<sub>2</sub> flæði í viðkomandi efnisstraum þar til næsta sýni er tekið og CO<sub>2</sub> styrkurinn er uppfærður. Tíðni sýnatöku er mismunandi milli hola (1-2x á ári), en niðurdælingarvatn er mælt á 4 mánaða fresti. Styrkur CO<sub>2</sub> úr hverri sýnatöku er áætlaður sem meðaltal mældra styrkja úr hverju sýni.

Gefum sérhverri mælingu á styrk CO<sub>2</sub> auðkenni á forminu  $C_{CO_2F/SXX-i}$ , þar sem  $F$  lýsir hvort sýni sé gufu- eða vatnssýni, ( $g$  fyrir gufusýni og  $v$  fyrir vatnssýni),  $S$  lýsir stað (t.d.  $HE$  fyrir vinnsluholur á Hellisheiði,  $NJ/NG$  fyrir vinnsluholur holur á Nesjavöllum,  $L$  fyrir lásvatn,  $N$  fyrir niðurdælingarvatn),  $XX$  táknar lýsandi númer innan flokks sýnatökustaðar ( $HE48$  táknar sýni tekin úr  $HE-48$  á Hellisheiði), og  $i$  er númer sýnis tekið í tiltekinni sýnatöku (ef 2 sýni tekin  $i \in [1,2]$ ,  $n$  sýni tekin  $i \in [1,2, \dots, n]$ ).

Þá er meðal styrkur CO<sub>2</sub> úr tiltekinni sýnatöku:

$$C_{CO_2F/SXX} = \frac{1}{i_{max}} \sum_{i=1}^{i_{max}} C_{CO_2F/SXX-i} \quad (13)$$

og staðalfrávik  $C_{CO_2/SXX}$ :

$$\% \sigma_{C_{CO_2F/SXX}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i_{max}} \left( (C_{CO_2F/SXX-i})^2 (\% \sigma_{C_{CO_2F/SXX-i}})^2 \right)}{\left( \sum_{i=1}^{i_{max}} C_{CO_2F/SXX-i} \right)^2}} \quad (14)$$

Hægt er að meta efri mörk jöfnu (14) með því að taka hæsta óvissugildi  $\% \sigma_{C_{CO_2F/SXX-i}}$  fyrir tiltekna sýnatöku sem óvissu allra mælinga. Þá einfaldast jafna (14) í:

$$\% \sigma_{C_{CO_2F/SXX}} = \max_{1 \leq i \leq i_{max}} \left( \% \sigma_{C_{CO_2F/SXX-i}} \right) \quad (15)$$

## 4 Flæðimælingar

### 4.1 Vinnsluholur – Toppþrýstingur

Gufu- og vatnsflæði í vinnsluholum er reiknað út frá toppþrýstingsmælingum. Toppóluprýstingur ýmist mældur með sírita eða í reglulegu eftirliti gufuveitunnar með „Bourdon tube“ skífumæli þar sem niðurstöður eru færðar handvirkt inn í gagnagrunn. Flestir síritar í notkun í dag eru af gerðinni Siemens Sitrans P DSIII, en gert er ráð fyrir að eldri mælar hafi sambærilega óvissu. Skífumælarnir eru 232.50 model frá WIKA.

Notast er við upplýsingar úr handbók SITRANS P DSIII fyrir „gauge pressure“ mælingu. Óvissa mælis er háð hlutfalli hámarks spans mælis og kvarðaðs spans mælis ( $r$ ), hitastigi í umhverfi mælis, tíma, og spennu frá spennugjafa (áhrif spennu frá spennugjafa er frekar lítil og því ekki tekið tillit til þess í óvissuútreikningum) [17].

$$r = \frac{\text{hámarks span mælis}}{\text{kvarðað span mælis}}$$

Listuð óvissugildi úr handbók mælis eru sýnd í töflu 6 og eru gefin sem hlutfall við „limit point setting“ á mæli sem er talið þýða hæðsti þrýstingur á kvörðuðu spani mælis. Hér er gert ráð fyrir að tölulegt gildi óvissu þrýstingsmælisins skalist ekki með lækkandi þrýstingi og því hámarks tölulegt gildi á óvissunni við hæðsta þrýsting á kvörðuðu spani mælis notað sem óvissa yfir allt þrýstingsbilið. Þrýstingsmælarnir hafa venjulega hámarksspann uppá 63 bar og í sumum tilfellum kvarðaðir niður (turn-down). Til einföldunar er gert ráð fyrir að  $r = 1$  fyrir alla mæla, sem ætti að gefa efrimörk á óvissu þrýstingsmælanna.

Gert er ráð fyrir að hitastig inni í borholuhúsum séu um 80°C (svo  $d_{temp}$  er margfaldað með 2). Hér er breytan  $y$  skilgreind sem fjöldi ára frá uppsetningu/kvörðun sírita en síritarnir eru kvarðaðir á 4-6 ára fresti. Til einföldunar verður hér gert ráð fyrir að allir síritar séu kvarðaðir á 6 ára fresti.

Tafla 6: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar við þrýstingsmælingar með síritum.

Breyta	Lýsing	Óvissa	Staðalfrávik	Áætluð líkindadreifing
$r$	Spanhlutfall mælis	óveruleg		
$y$	Fjöldi ára frá uppsetningu/kvörðun sírita	óveruleg		
$d_{curve}$	Óvissa línulegs svars mælis [17]	$\leq 0.065\%$	$\sigma_{curve} = \frac{0.065}{\sqrt{3}} \% \cdot 63 \text{ bar}$	R
$d_{temp}$	Óvissa vegna umhverfishitastigs umfram 25°C [17]	$\leq 0.025r + 0.125\%$ per 28°C umfram 25°C	$\sigma_{temp} = 2 \cdot \frac{0.025 + 0.125}{\sqrt{3}} \% \cdot 63 \text{ bar}$	R
$d_{time}$	Óvissa vegna langtíma stöðuleika mælis [17]	$\leq (0.125r) \%$ in 5 years	$\sigma_{time} = \frac{6 \text{ ár} \cdot 0.125}{5 \text{ ár} \cdot \sqrt{3}} \% \cdot 63 \text{ bar}$	R
$P_{0s}$	Toppþrýstingur mældur með sírita		$\sigma_{P_{0s}} = \sqrt{(\sigma_{curve})^2 + (\sigma_{temp})^2 + (\sigma_{time})^2}$	

WIKA 232.50 NS 63 „Bourdon tube“ skífumælur eru notaðir þar sem ekki hafa verið settir upp síritar. Þeir mæla þrýsting best á bilinu 25%-75% af spani mælisins (100 bar mælir hentar best milli 25-75 bar-g) en yfir stutt tímabil eiga þessir mælur að þola fullan span þrýsting [18]. Gufuveitumenn fara á um tveggja vikna fresti að holunum og mæla toppþrýsting á þeim sem ekki hafa sírita. Þeir notast venjulega við mæla með span uppá 25, 40, og 100 bar-g og velja venjulega mælinn með minnsta spaninu sem er líklegur til að gefa þrýstingsmælingu á holuna. Því er gert ráð fyrir að þeir fylgi ekki endilega 75% viðmiðinu, heldur notist við 25 bar mæli til að mæla holu þar sem þrýstingur mælist  $\leq 25$  bar.

Mælarnir sem notast er við hafa „accuracy class“ 1.6 sem þýðir nákvæmi uppá 1.6% af spani mælisins. Umhverfishiti mælisins hefur einnig áhrif á nákvæmni mælisins, en mælirinn er aðeins skrúfaður í tímabundið á meðan mælingu stendur yfir og nær því ekki að hitna upp í umhverfishita

inn í borholuhúsi. Því er notast við gróft mat upp á 60°C sem hámarks umhverfishita sem mælirinn upplifir á meðan mælingu stendur.

Í handbók framleiðanda er mælt til að mælarnir séu kvarðaðir (eða skipt út) á 1 árs fresti, eða eftir þörfum. Samkvæmt upplýsingum frá Orku Náttúrunnar eru þessir mælarnir ekki kvarðaðir heldur skipt út þegar þeir byrja að gefa skakkar niðurstöður. Því er ekki tekið sérstakt tillit til áhrifa tíma á óvissuna.

Álestrar óvissa á skífumælana er áætluð sem  $\pm$ hálf bil milli strika á skífunni.<sup>9</sup> NS 63 mælarnir með „accuracy class“ 1.6 mælarnir, með span uppá 25, 40, og 100 bar, hafa í áður nefndri röð, 25, 20, og 20 mælabil yfir span mælisins [19].

Breytur og óvissur skífumæla er tekið saman í töflu 7.

Tafla 7: Breytur og óvissur þeirra, mældar stærðir og fastar við þrýtingsmælingar frá skífumælum.

Breyta	Lýsing	Óvissa	Staðalfrávik	Áætluð líkindadreifing
$s_{POBt}$	Span skífumælis [25, 40, eða 100 bar]	óveruleg		
$d_{curve}$	Óvissa línulegssvars mælis [17]	1.6% af spani mælis	$\sigma_{curve} = \frac{1.6}{\sqrt{3}} \% \cdot s_{POBt}$	R
$d_{temp}$	Óvissa vegna umhverfishitastigs umfram 25°C [17]	0.4% per 10°C umfram 20°C, af spani mælis	$\sigma_{temp} = 4 \cdot \frac{0.4}{\sqrt{3}} \% \cdot s_{POBt}$	R
$d_{read}$	Álestur [17]	Hálft álestrarbil	$\sigma_{read} = \begin{cases} \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{25} \cdot \frac{s_{POBt}}{\sqrt{3}}, & s_{POBt} \in [25] \text{ bar} \\ \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{20} \cdot \frac{s_{POBt}}{\sqrt{3}}, & s_{POBt} \in [40, 100] \text{ bar} \end{cases}$	R
$P_{OBt}$	Toppþrýstingur mældur með skífumæli		$\sigma_{POBt} = \sqrt{(\sigma_{curve})^2 + (\sigma_{temp})^2 + (\sigma_{time})^2}$	

## 4.2 Vinnsluholur – Vermir og flæðimælingar

TFT (Tracer Flow Test) mælingar eru framkvæmdar á hverri holu með reglulegu millibili; að jafnaði 1x-2x á ári. Sínum er safnað úr gufuskilju sem fest er á gufulögn frá holu og mælingar á kenniefnum segja til um flæði gufu og vatnsfasa frá holunni við gufuskiljuhitastigið. Með því að gera ráð fyrir að gufu- og vatnsfasinn séu í jafnvægi (mettuð gufa) við skiljuhitastig, er hægt að reikna vermi holunnar með gufutöflum.

<sup>9</sup> Óvissa uppá  $\pm$ hálf bil milli strika á mæli þýðir að álesari treystir sér aðeins til að lesa af mælinum að næsta striki. Ef álesari treystir sér til að lesa gildi mitt á milli strika (sjá hvort nálin sé nær striki eða miðjunni milli strika) þá er hægt að minnka óvissuna niður í  $\pm$ fjórðung bils milli strika.

Gufu- og vatnsflæði er fengið með endurteknum mælingum á kenniefnum og er meðaltal og hlutfallslegt staðfrávik flæðimælinga gefið í TFT-skjali fyrir hverja TFT mælingu<sup>10</sup>. Þetta staðalfrávik er breytilegt milli mælinga og hola, og getur verið allt frá 1-5% til 80-90% í öfuga tilfellum. Þ.a.l. er ráðlagt að lesa þessi gildi út úr TFT-skjali fyrir hverja mælingu í stað þess að nota eitt staðlað gildi.

Vermi gufu- og vatnsfasa er reiknað með varmafræðilegum samböndum gufuþrýstings mettaðrar gufu við skiljuhitastig. Gufuþrýstingurinn er einnig reiknaður með varmafræðilegum samböndum frá mældu hitastigi á gufuskilju. Mældur gufuþrýstingur á skilju er aðeins notaður til að „tækka af“ reiknuð gildi en ekki notaður til útreikninga þar sem þrýstingsmælarnir á skiljunni eru ekki sérlega nákvæmir.

Varmafræðilegu samböndin milli gufuþrýstings og hitastigs, og milli vermis og gufuþrýstings, eru mátuð við gufutöflur með 10. gráðu margliðum. Ekki er ljóst hver óvissan vegna mátunar gagna við gufutöflur er, en hér er gert ráð fyrir að hún sé um 1%<sup>11</sup>.

Allar breytur og óvissur þeirra eru teknar saman í töflu 8.

Óvissa ( $d_{pN}$ ) reiknaðs gildi úr N. stigs margliðu ( $p_N(x)$ ) má reikna á eftirfarandi hátt:

$$p_N(x) = \sum_{n=0}^N a_n \cdot x^n, \quad d_{pN} = d_x \sum_{n=1}^N n \cdot a_n \cdot x^{n-1} \quad (16)$$

Þar sem  $a_n$  eru margliðustuðlar  $p_N$  og  $d_x$  er óvissa breytu  $x$ . Reiknirit fyrir óvissu gufuþrýstings mettaðrar gufu,  $P_{sat}$ , og vermi mettaðs vatns og gufu,  $\hat{H}_v$  &  $\hat{H}_g$  er leitt út í viðauka B. Leiðréttingar fyrir ósamræmi í mælingum á hitastigi í gufuskilju og vatnsskilju sem framkvæmdar eru í reikniskjali eru ekki tekin fyrir hér, en þær leiðréttingar eru allajafna smávægilegar og hafa lítil áhrif á gildi  $\hat{H}_g$  og  $\hat{H}_v$ .

Heildar vermi holunnar  $\hat{H}_T$  er reiknað sem vengið meðaltal vermis vatns og gufu frá holunni:

$$\hat{H}_T = \frac{\hat{H}_g \cdot \dot{m}_{fg} + \hat{H}_v \cdot \dot{m}_{fv}}{\dot{m}_{fg} + \dot{m}_{fv}} \quad (17)$$

$$\% \sigma_{HT} = \frac{1}{\dot{m}_{fg} \hat{H}_T} \sqrt{\left( \frac{m_{fv}(\hat{H}_g - \hat{H}_v) m_{fg} \% \sigma_{mfg}}{m_{fg}} \right)^2 + \left( \frac{m_{fg}(\hat{H}_v - \hat{H}_g) m_{fv} \% \sigma_{mfv}}{m_{fg}} \right)^2 + (m_{fg} \sigma_{Hg})^2 + (m_{fv} \sigma_{Hv})^2} \quad (18)$$

Gert er ráð fyrir að  $\hat{H}_T$  holi sé fasti og breytist ekki með breyttum toppþrýstingi,  $P_0$ . Það þýðir m.a. að þegar toppþrýstingur holi er lækkaður til að fá aukið massaflæði upp úr holunni, helst hlutfall milli massaflæðis gufu og vatns óbreytt við tiltekinn þrýsting á gufuveitunni.

Niðurstöður mælinga á toppþrýsting holi ( $P_0$ ) og heildar massaflæði frá holi ( $\dot{m}_{fT}$ ) eru notaðar ásamt fyrri mælingum til að máta samband  $P_0$  og  $\dot{m}_{fT}$  við 2.stigs margliðu, kölluð aflkúrfa holi, sem er notuð til að reikna heildar massaflæði frá holi ( $\dot{m}_{T(P_0)}$ ) sem fall af toppþrýstingi:

<sup>10</sup> TFT-eyðublað vísar hér til TFT vinnuskjalanna þar sem efnagreiningarnar eru teknar saman og flæði og vermi eru reiknuð út.

<sup>11</sup> Þetta gildi má endurskoða. Óvissa vegna mátunar gagna getur verið mjög breytileg, en er oft á bilinu 0.5-2%.

$$\dot{m}_{T(P_0)} = A + B \cdot P_0 + C \cdot (P_0)^2 \quad (19)$$

$$\% \sigma_{m_{T(P_0)}} = \sqrt{\left(\% \sigma_{m_{fT}}\right)^2 + \left(\frac{\dot{m}_{T(P_0)} - \dot{m}_{fT}}{\dot{m}_{fT}}\right)^2 + \frac{(\sigma_{P_0})^2 (B + 2CP_0)^2}{(\dot{m}_{T(P_0)})^2}} \quad (20)$$

Með þessu móti er hægt að áætla flæði upp úr hverri holu út frá toppþrýstingsmælingum. Hér er ekki gerð tilraun til að reyna að meta óvissu einstakra margliðustuðla út frá tölulegri mátun gagna, þar sem afkúrfan er að miklu leiti byggð á mannlegu mati og fáir punktar liggja að baki afkúrfunnar. Þess í stað er gert ráð fyrir að óvissa  $\dot{m}_{T(P_0)}$  vegna mátunar við gögn sé samantölgð óvissa á mældu heildar massaflæði ( $\% \sigma_{m_{fT}}$ ), frávik  $\dot{m}_{T(P_0)}$  frá  $\dot{m}_{fT}$  við  $P_0$  við TFT mælingu, og óvissu vegna  $P_0$  (hvort sem mæling á sér stað með skífumæli ( $P_{0Bt}$ ) eða sírita ( $P_{0s}$ )) sem reiknast í samræmi við jöfnu (16).

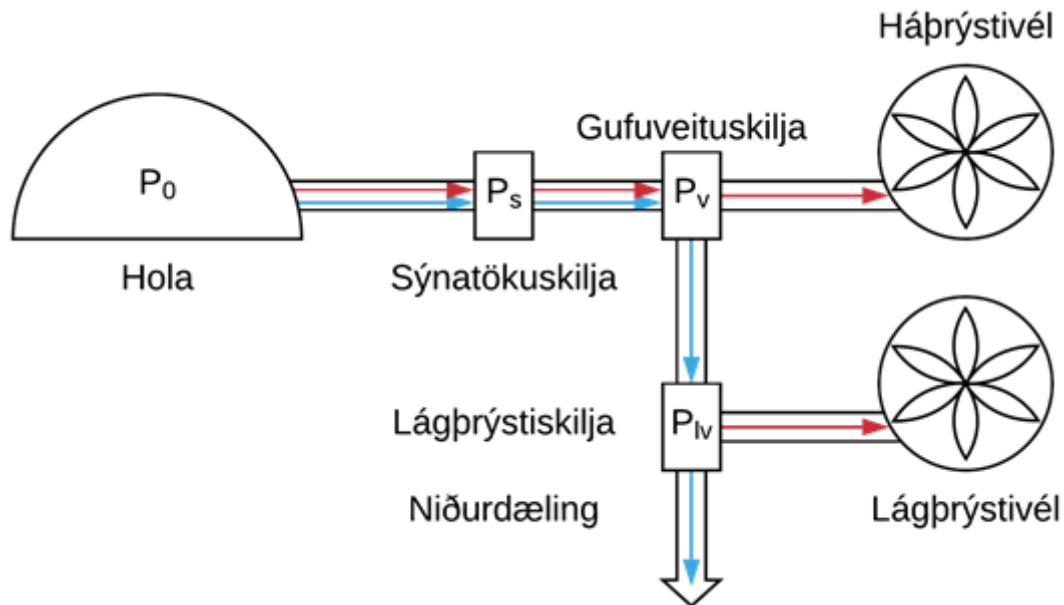
$$p_N(x) = \sum_{n=0}^N a_n \cdot x^n, \quad d_{pN} = d_x \sum_{n=1}^N n \cdot a_n \cdot x^{n-1} \quad (21)$$

Tafla 8: Breytur og óvissur þeirra, mældar og afleiddar stærðir í vermi- og flæðimælingum.

Breyta	Lýsing	Óvissa	Staðalfrávik	Áætluð líkinda-dreifing
$\dot{m}_{fg}$	Massaflæði gufufasa		$\% \sigma_{m_{fg}}$ (Breytileg, lesin úr TFT-eyðublaði)	
$\dot{m}_{fv}$	Massaflæði vatnsfasa		$\% \sigma_{m_{fv}}$ (Breytileg, lesin úr TFT-eyðublaði)	
$\dot{m}_{fT}$	Mælt heildar massaflæði		$\% \sigma_{m_{fT}}$ $= \frac{1}{\dot{m}_{fT}} \sqrt{\dot{m}_{fg} \% \sigma_{m_{fg}} + \dot{m}_{fv} \% \sigma_{m_{fv}}}$	
$\dot{m}_{T(P_0)}$	Reiknað heildar massaflæði		$\% \sigma_{\hat{H}_T}$ Sjá jöfnu (20)	
$T_s$	Hitastig á gufuskilju	1°C [-30 < $T_s$ < 250]°C	$\sigma_{T_s} = \frac{1^\circ C}{\sqrt{3}}$	R
$P_{sat}$	Reiknaður gufuprýstingur mettaðrar gufu við $T_s$		$\sigma_{P_{sat}}$ Sjá Viðauka B	
$\hat{H}_g$	Vermi gufu [kJ/kg]		$\sigma_{\hat{H}_g}$ Sjá Viðauka B	
$\hat{H}_v$	Vermi vatns [kJ/kg]		$\sigma_{\hat{H}_v}$ Sjá Viðauka B	
$\hat{H}_T$	Heildar vermi		$\% \sigma_{\hat{H}_T}$ Sjá jöfnu (18)	

### 4.3 Vinnsluholur – CO<sub>2</sub> upptekt

**Error! Reference source not found.** sýnir einfalda yfirlitsmynd yfir gufuveituna á Hellisheiði og flæði gufu- og vatnsfasa í gegnum gufuveituna. Vatn og gufa kemur upp úr holu við toppþrýsting ( $P_0$ ) og er veitt inn á sameiginlega gufuveitu. Vatn og gufa er aðskilið í skiljum við gufuveituprýsting ( $P_v$ ) áður en gufan er send inn á háþrýstivélarnar. Þar sem  $P_0 > P_v$  síður hluti vatnsins og gufuhlutfall eykst eftir því sem þrýstingurinn lækkar. Á Hellisheiði er vatnið frá gufuveituskiljunni soðið aftur við enn lægri þrýsting ( $P_{lv}$ ). Gufunni er veitt inn á lágþrýstivél en vatninu er dælt niður. Þar sem hlutfall vatns- og gufufasa við fast vermi er breytilegt eftir þrýstingi, og toppþrýstingur ( $P_0$ ) og sýnatökuskiljuþrýstingur ( $P_s$ ) er breytilegur eftir holu og tíma, þá er massaflæði gufu og vatns ( $\dot{m}_{fg}$ ,  $\dot{m}_{fv}$ ) mælt við  $P_s$  annað en flæði gufu annarsstaðar í kerfinu. Því er ekki hægt að gera ráð fyrir að mældur styrkur CO<sub>2</sub> í gufu- og vatnsfasa við  $P_s$  haldist óbreyttur þegar þrýstingur er lækkaður. Hins vegar verða gerðar ákveðnar nálganir til að einfalda útreikninga þar sem ýmist eru ekki eru til staðar nægilegar upplýsingar eða útreikningar of flóknir til að reikna áhrif suðu á CO<sub>2</sub> styrk í gufunni. Allar breytur og óvissur CO<sub>2</sub> upptektar eru taldar upp í töflu 9.



Mynd 3: Einföld skýringarmynd fyrir ferð gufu (→) og vatns (→) í gegnum gufuveituna á Hellisheiði. Mynd fyrir Nesjavelli er eins nema vatn frá gufuveituskilju fer beint í niðurdælingu. Myndin sýnir afstöðu mismunandi þrýstimæla í kerfinu. Toppþrýstingur ( $P_0$ ) > Sýnatökuskiljuþrýstingur ( $P_s$ ) > Gufuveituprýstingur ( $P_v$ ) > Lágþrýstigufu þrýstingur ( $P_{lv}$ ).

Hér er gert ráð fyrir að hlutfall heildar massaflæðis CO<sub>2</sub> og heildar massaflæðis upp úr hverri holu sé fasti ( $X_{CO_2/SXX}$ ):

$$X_{CO_2/SXX} = \frac{\dot{m}_{fg} \cdot C_{CO_2g/SXX} + \dot{m}_{fv} \cdot C_{CO_2v/SXX}}{\dot{m}_{fT}} \left[ \frac{kg_{CO_2}}{kg_{Heild}} \right] \quad (22)$$

$$= \frac{1}{X_{CO_2/SXX}} \sqrt{\frac{(\dot{m}_{fg} \cdot \dot{m}_{fv})^2 (C_{CO_2g/SXX} - C_{CO_2v/SXX})^2 ((\% \sigma_{mfg})^2 + (\% \sigma_{mfv})^2) + (\dot{m}_{fg} \cdot C_{CO_2g/SXX} \cdot \% \sigma_{C_{CO_2g/SXX}})^2 + (\dot{m}_{fv} \cdot C_{CO_2v/SXX} \cdot \% \sigma_{C_{CO_2v/SXX}})^2}{(\dot{m}_{fg} + \dot{m}_{fv})^4}} \quad (23)$$

Heildar CO<sub>2</sub> flæði uppúr holunni sem fall af toppþrýstingi er þá:

$$\dot{m}_{CO2T} = X_{CO2/SXX} \cdot \dot{m}_{T(P0)} \quad (24)$$

Hér er sú nálgun gerð að enginn flutningur á CO<sub>2</sub> mun eiga sér stað á milli vatns og gufufasa þegar þrýstingur er lækkaður frá P<sub>s</sub> í P<sub>v</sub> og P<sub>vl</sub> neðar í kerfinu. Þetta er vissulega töluverð nálgun og hefði í för með sér að styrkur CO<sub>2</sub> í jarðhitavökvanum eftir suðu við 1 bar-g fyrir lágþrýstivélina á Hellisheiði myndi aukast. Hins vegar er styrkur CO<sub>2</sub> í vatnsfasanum við skiljuþrýsting alla jafna 40-100x lægri en í gufufasanum, en suða frá 7.5 bar-g niður í 1 bar-g sýður upp um 10%<sub>w</sub> vatnsins. Styrkur CO<sub>2</sub> í skiljuvatni fyrir og eftir lágþrýstisjóðara á Hellisheiði er allajafna, í áðurnefndri röð, á bilinu 20-30 mg/kg og 10-20 mg/kg, en mældur styrkur CO<sub>2</sub> í vatnsfasa við háhitasýnatöku er venjulega á bilinu 20-70 mg/kg á Hellisheiði, og 60-120 mg/kg á Nesjavöllum. Þessar tölur eru tiltölulega lágar í samanburði við CO<sub>2</sub> magnið sem flyst út með gufunni. Skiljuvatni undan gufuveitu- og lágþrýstiskiljum er dælt niður og telst CO<sub>2</sub> magn í niðurdælingarvatni ekki til losunar. Gróflega áætlað er gert ráð fyrir að þessi nálgun auki skekkju á reiknaðri upptekt af CO<sub>2</sub> um ~1%.

Með þessari nálgun er hægt að reikna hlutfall massaflæðis CO<sub>2</sub> í gufufasa og heildar massaflæðis upp úr holu sem:

$$X_{CO2g/SXX} = \frac{\dot{m}_{fg} \cdot C_{CO2g/SXX}}{\dot{m}_{fT}} \left[ \frac{kg_{CO2}}{kg_{Heild}} \right] \quad (25)$$

$$\begin{aligned} & \% \sigma_{X_{CO2g/SXX}} \\ & = \frac{1}{X_{CO2g/SXX}} \sqrt{\frac{(\dot{m}_{fg} \cdot \dot{m}_{fv} \cdot C_{CO2g/SXX})^2 ((\% \sigma_{mfg})^2 + (\% \sigma_{mfv})^2)}{(\dot{m}_{fg} + \dot{m}_{fv})^4} + \frac{(\dot{m}_{fg} \cdot C_{CO2g/SXX} \cdot \% \sigma_{C_{CO2g/SXX}})^2}{(\dot{m}_{fg} + \dot{m}_{fv})^2}} \end{aligned} \quad (26)$$

Hlutfall massaflæðis CO<sub>2</sub> í vatnsfasa og heildar massaflæðis upp úr holu er reiknað á samskonar hátt:

$$X_{CO2v/SXX} = \frac{\dot{m}_{fv} \cdot C_{CO2v/SXX}}{\dot{m}_{fT}} \left[ \frac{kg_{CO2}}{kg_{Heild}} \right] \quad (27)$$

$$\begin{aligned} & \% \sigma_{X_{CO2v/SXX}} \\ & = \frac{1}{X_{CO2v/SXX}} \sqrt{\frac{(\dot{m}_{fg} \cdot \dot{m}_{fv} \cdot C_{CO2v/SXX})^2 ((\% \sigma_{mfg})^2 + (\% \sigma_{mfv})^2)}{(\dot{m}_{fg} + \dot{m}_{fv})^4} + \frac{(\dot{m}_{fv} \cdot C_{CO2v/SXX} \cdot \% \sigma_{C_{CO2v/SXX}})^2}{(\dot{m}_{fg} + \dot{m}_{fv})^2}} \end{aligned} \quad (28)$$

Heildar CO<sub>2</sub> flæði í gufufasa upp úr holu sem fall af toppþrýstingi er:

$$\dot{m}_{CO2g} = X_{g,CO2/SXX} \cdot \dot{m}_{T(P0)} \quad (29)$$

Og Heildar CO<sub>2</sub> flæði í vatnsfasa upp úr holu sem fall af toppþrýstingi er:

$$\dot{m}_{CO2v} = X_{v,CO2/SXX} \cdot \dot{m}_{T(P0)} \quad (30)$$



Tafla 9: Breytur og óvissur þeirra, afleiddar stærðir í CO<sub>2</sub> upptekt.

Breyta	Lýsing	Óvissa	Staðalfrávik	Áætluð líkinda-dreifing
$X_{CO_2/SXX}$	Hlutfall massaflæðis CO <sub>2</sub> og heildar massaflæðis		Sjá jöfnu (23)	
$X_{CO_2g/SXX}$	Hlutfall massaflæðis CO <sub>2</sub> í gufufasa		Sjá jöfnu (26)	
$X_{CO_2v/SXX}$	Hlutfall massaflæðis CO <sub>2</sub> í vatnsfasa		Sjá jöfnu (28)	
$\dot{m}_{CO_2T}$	Heildar massaflæði CO <sub>2</sub> úr holu		$\begin{aligned} & \% \sigma_{mCO_2T} \\ & = \sqrt{(\% \sigma_{mFT})^2 + (\% \sigma_{XCO_2/SXX})^2} \end{aligned}$	
$\dot{m}_{CO_2g}$	Heildar massaflæði CO <sub>2</sub> í gufufasa		$\begin{aligned} & \% \sigma_{mCO_2v} \\ & = \sqrt{(\% \sigma_{mFT})^2 + (\% \sigma_{XCO_2g/SXX})^2} \end{aligned}$	
$\dot{m}_{CO_2v}$	Heildar massaflæði CO <sub>2</sub> í vatnsfasa		$\begin{aligned} & \% \sigma_{mCO_2v} \\ & = \sqrt{(\% \sigma_{mFT})^2 + (\% \sigma_{XCO_2v/SXX})^2} \end{aligned}$	

## 5 Samantekt

Strangt til tekið er mögulegt að framkvæma fyrrgreinda reikninga með öllum toppþrýstingsmælingum og TFT mælingum fyrir allar vinnsluholur og fá þannig vegið meðaltal af heildar óvissunni fyrir heildar losun frá Hellisheiði og Nesjavöllum. Hins vegar gefst ekki tími til þess að þessu sinni. Þess var tekin stikkprufa af 5 lýsandi holum frá Hellisheiði og Nesjavöllum frá árinu 2020. Yfirlit yfir viðkomandi gögn má sjá í töflu 10.

Tafla 10: Listi yfir þau gögn sem notuð eru til að meta óvissu upptektar CO<sub>2</sub> á Hellisheiði og Nesjavöllum.

Dæmi	Hola	Sýnatökunúmer TFT mælingar [Ár-númer]	Viðmiðunar toppþrýstingur		Athugasemdir
			Min	Max	
1	HE-07	<u>2020-5496</u>	13.1	15	
2	HE-19	<u>2020-5485</u>	12.6	27.6	
3	HE-31	<u>2020-5385</u>	14.4	13.9	Lágt vermi
4	HE-45	<u>2020-5279</u>	13.8	27	Hátt vermi
5	HE-54	<u>2020-5508</u>	28	60	Hola í Hverahlíð
6	NJ-11	<u>2020-5320</u>	16	25	
7	NJ-13	<u>2020-5479</u>	15.6	26	
8	NJ-19	<u>2020-5509</u>	17.5	26	
9	NJ-29	<u>2020-5511</u>	15.2	18	
10	NJ-30	<u>2020-5513</u>	17.5	24.5	

Reiknuð staðalfrávik stærða sem koma fyrir í **Error! Reference source not found.** eru listuð í töflu 12.

Helstu niðurstöður þessara gagna er að ef TFT mæling heppnast vel (lágt staðalfrávik mælds gufu- og vatnsflæðis) og reiknuð afkúrfa fellur vel að TFT mælingum, þá er útreiknað staðalfrávik CO<sub>2</sub> flæðis frá að meðaltali um 4%.

Hins vegar, þegar TFT mælingar gefa hærra staðalfrávik á mældu gufu- og vatnsflæði, eða reiknuð afkúrfa fellur langt frá niðurstöðum TFT mælinga, þá hafa fyrirgreind frávik ráðandi áhrif á staðalfrávik massaflæðis vatns og CO<sub>2</sub>.

Mælingar á styrk CO<sub>2</sub> í gufu og vatni hafa staðalfrávik að jafnaði 1-3%. Venjulega er staðalfrávik styrks CO<sub>2</sub> í vatni hærra (2-3%) en staðalfrávik CO<sub>2</sub> í gufufasa, þar sem styrkur CO<sub>2</sub> í gufufasa mælist allajafna hærri, en hærri styrkur þýðir meira magna af HCl og NaOH lausn er skammtað í sýnið, sem minnkar framlag tilviljanakenndrar óvissu skammtarans.

Niðurstöðurnar í **Error! Reference source not found.** 12 sýna einnig hvernig massaflæði CO<sub>2</sub> í gufufasa er ráðandi framlag til heildar CO<sub>2</sub> flæðisins fá holunum, en staðalfrávik  $X_{CO_2/SXX}$  og  $\dot{m}_{CO_2T}$  fylgja staðalfrávikum  $X_{CO_2g/SXX}$  og  $\dot{m}_{CO_2g}$  náíð. Staðalfrávik  $X_{CO_2v/SXX}$  og  $\dot{m}_{CO_2v}$  hafa hins vegar hverfandi áhrif á staðalfrávik  $X_{CO_2/SXX}$  og  $\dot{m}_{CO_2T}$ .

Meðaltal reiknaðra staðalfrávika úr töflu 12 eru sýnd í töflu 11. Meðaltal hola án athugasemda eru aðgreind meðaltölum sem innihalda niðurstöður með athugasemdum þar sem töluverður munur er þar á.

Tafla 11: Meðaltal niðurstaða úr *Error! Reference source not found.2.*

Breytur	Allar holur	Holur án athugasemda
$\dot{m}_{fT}$	4.5%	1.4%
$\dot{m}_{T(P0)}$	8.8%	3.7%
$X_{CO2/SXX}$	5.7%	2.4%
$X_{CO2g/SXX}$	5.8%	2.5%
$X_{CO2v/SXX}$	12.0%	10.4%
$\dot{m}_{CO2T}$	10.6%	4.3%
$\dot{m}_{CO2g}$	10.7%	4.4%
$\dot{m}_{CO2v}$	17.0%	12.3%

Sé notaður „Coverage factor“ fyrir 95% Normaldreift öryggisbil ( $k_{95\%} = 1.96$ ) fæst að 95% óvissumörk á upptekt CO<sub>2</sub> ( $\dot{m}_{CO2g}$ ) séu um 8.6% (9% námundað að næsta heila prósentu).

Sé gert ráð fyrir að óvissa styrks CO<sub>2</sub> í niðurdælingarvatni og lásvatni sé um 4% (c.a. 2% staðalfrávik sem er svipað og staðalfrávik fyrir efnagreiningu á styrk CO<sub>2</sub> í þessari skýrslu) og óvissa rennismæla á niðurdælingarvatni og lásvatni um 5% (sama óvissa og gert var ráð fyrir í fyrri óvissuskýrslu), má nota gaslosunar tölur úr vinnsluskýrslu HELLISHEIÐAR fyrir 2020. (Gaslosun út í andrúmsloft: 34.300 tonn<sub>CO2</sub>/ári, niðurdæling: 11.700 tonn<sub>CO2</sub>/ári) og þá fæst hlutfallóvissa fyrir heildar losun CO<sub>2</sub>:

$$d_{CO2 \text{ Heildar losun}} = \frac{\sqrt{(34.300 + 11.700)^2 \cdot (8.6\%)^2 + (11.700)^2 \cdot (4\%^2 + 5\%^2)}}{34.300} = 12$$

Tafla 12: Reiknuð staðalfrávik fyrir tilfellið í *Error! Reference source not found.0*

Breyta	Viðmiðunar toppþrýstingur [bar]	Reiknuð staðalfrávik								Athugasemdir
		$\dot{m}_{fT}$	$\dot{m}_{T(P0)}$	$X_{CO2/SXX}$	$X_{CO2g/SXX}$	$X_{CO2v/SXX}$	$\dot{m}_{CO2T}$	$\dot{m}_{CO2g}$	$\dot{m}_{CO2v}$	
HE-07	13.10	1.0%	3.2%	1.8%	1.8%	1.2%	3.6%	3.7%	3.4%	
	15.00	1.0%	3.2%	1.7%	1.8%	1.2%	3.6%	3.7%	3.4%	
HE-19	12.60	1.2%	5.8%	2.0%	2.1%	2.1%	6.1%	6.2%	6.2%	Hátt frávik afkúrfu og mælds massaflæðis við TFT mælingu (~5%)
	27.60	1.2%	7.6%	-	-	2.2%	-	-	7.9%	0 ml af NaOH við titrun ruglar hlutfallsreikninga
HE-31	13.90	1.9%	3.5%	2.1%	2.3%	0.5%	4.1%	4.2%	3.6%	
	14.40	1.9%	3.5%	2.1%	2.3%	0.5%	4.1%	4.2%	3.6%	
HE-45	13.80	1.3%	3.6%	4.3%	4.3%	47.3%	5.7%	5.7%	47.4%	
	27.00	1.3%	3.7%	1.7%	1.7%	45.1%	4.0%	4.0%	45.3%	
HE-54	28.00	1.3%	1.3%	1.5%	1.5%	13.2%	2.0%	2.0%	13.3%	
	60.00	1.3%	1.4%	1.5%	1.5%	13.4%	2.0%	2.0%	13.5%	
NJ-11	16.00	1.6%	4.4%	2.1%	2.1%	4.6%	4.8%	4.8%	6.3%	
	25.00	1.6%	4.4%	2.1%	2.1%	4.5%	4.8%	4.8%	6.2%	
NJ-13	15.60	22.4%	40.6%	22.4%	23.1%	13.8%	46.4%	46.7%	42.9%	Hola mæld við stjórnlokabreytingar. Ekki marktækar mælingar
	26.00	22.4%	40.6%	22.4%	23.1%	13.7%	46.4%	46.7%	42.9%	Hola mæld við stjórnlokabreytingar. Ekki marktækar mælingar
NJ-19	17.50	1.5%	3.4%	4.3%	4.5%	5.0%	5.5%	5.6%	6.0%	
	26.00	1.5%	3.4%	4.3%	4.5%	5.0%	5.5%	5.6%	6.0%	
NJ-29	15.20	7.3%	12.8%	10.1%	10.2%	29.7%	16.3%	16.3%	32.4%	Há staðalfrávik $\dot{m}_{fg}$ og $\dot{m}_{fv}$ við TFT mælingu.
	18.00	7.3%	12.8%	9.3%	9.4%	25.6%	15.8%	15.8%	28.6%	Há staðalfrávik $\dot{m}_{fg}$ og $\dot{m}_{fv}$ við TFT mælingu.
NJ-30	17.50	5.9%	8.2%	6.0%	6.1%	5.9%	10.2%	10.3%	10.1%	Há staðalfrávik $\dot{m}_{fg}$ og $\dot{m}_{fv}$ við TFT mælingu.
	24.50	5.9%	8.3%	6.0%	6.1%	5.9%	10.2%	10.3%	10.1%	Há staðalfrávik $\dot{m}_{fg}$ og $\dot{m}_{fv}$ við TFT mælingu.

## 6 Heimildir

- [1] A. Sigurðardóttir and P. M. Gíslason, "Óvissugreining CO<sub>2</sub> losunar frá virkjunum," 2018.
- [2] I. Farrance and R. Frenkel, "Uncertainty of Measurement: A Review of the Rules for Calculating Uncertainty Components through Functional Relationships," *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 33, no. 2, pp. 49–75, May 2012, [Online]. Available: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22896744>.
- [3] I. Farrance and R. Frenkel, "Uncertainty in measurement: a review of monte carlo simulation using microsoft excel for the calculation of uncertainties through functional relationships, including uncertainties in empirically derived constants," *Clin. Biochem. Rev.*, vol. 35, no. 1, pp. 37–61, Feb. 2014, [Online]. Available: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24659835>.
- [4] JCGM, "Evaluation of measurement data - Guide to the expression of uncertainty in measurement," 2008.
- [5] ISO/IEC, "Guide 98-3: Uncertainty of measurement - Part 3: Guide to the expression of uncertainty in measurement," 2008.
- [6] JCGM, "International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM)," vol. 3. pp. 1–92, 2012.
- [7] ISO/IEC, "Guide 98-1: Uncertainty of measurement — Part 1: Introduction to the expression of uncertainty in measurement," 2009.
- [8] ISO/IEC, "Guide 98-4: Uncertainty of measurement - Part 4: Role of measurement uncertainty in conformity assessment," 2012.
- [9] Mettler Toledo, "NewClassic Balances ML Models - Operating Instructions." p. 90, 2014, [Online]. Available: [http://us.mt.com/dam/P5/labtec/03\\_Precision\\_Balances/05\\_ML/03\\_Documentations/03\\_Operating\\_Instructions/OI\\_ML\\_Analytical\\_Precision\\_EN.pdf](http://us.mt.com/dam/P5/labtec/03_Precision_Balances/05_ML/03_Documentations/03_Operating_Instructions/OI_ML_Analytical_Precision_EN.pdf).
- [10] Metrohm, "807 Dosing Unit Manual - 8.807.8002EN." pp. 41–42, 2019.
- [11] Orkuveita Reykjavíkur, "Rekstrarbók Þróunar. Leiðbeiningar, Efnagreining á CO<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S með títrator." Reykjavík, 2015.
- [12] ISO, "ISO 8655-6:2002, Piston-operated volumetric apparatus - Part 6: Gravimetric methods for the determination of measurement error." 2002.
- [13] Thermo Scientific, "Finnpipette F1 Single Channel Variable & Fixed Volume Multichannel - Instructions for Use." p. 10, 2016.
- [14] Honeywell, "38280 Fluka Hydrochloric acid concentrate." <https://lab.honeywell.com/shop/hydrochloric-acid-concentrate-38280>.
- [15] Honeywell, "38210 Fluka Sodium hydroxide concentrate." <https://lab.honeywell.com/shop/sodium-hydroxide-concentrate-38210>.
- [16] National Institute of Standards and Technology, "Carbon dioxide," in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, 2017*.
- [17] SIEMENS, "SITRANS P DS III/P410 with HART - Operating Instructions, A5E00047092-10." SIEMENS, pp. 185–219, 2015.
- [18] WIKA, "WIKA data sheet PM 02.02." pp. 1–11, 2021.
- [19] WIKA, "WIKA data sheet IN 00.02." pp. 1–4, 2021.
- [20] G. Akerlof and P. Bender, "The Density of Aqueous Solutions of Potassium Hydroxide," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 63, no. 4, pp. 1085–1088, Apr. 1941, doi: 10.1021/ja01849a054.

## 7 Viðauki A – Hugmyndir að nýjum reikniferli við gasgreiningu

Núverandi reikniskjal fyrir gasgreinin er notað til að reikna eftirfarandi lykil stærðir:

- $I_{gas}/kg_{gufu}$  (magn  $H_2$ , Ar,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ , og hlutföll þeirra í kg af gufu)
- $mg_{CO_2}/kg_{gufu}$
- $mg_{H_2S}/kg_{gufu}$

Hér fyrir neðan verður unnið afturábak og núverandi formúlur fyrir þessum stærðum skrifaðar ásamt einingum fyrir hverja breytu og tillögur um breytingar á reikniaðferð lagðar til.

$I_{gas}/kg_{gufu}$  í reikniskjali er hlutfall óþéttanlegra gasa og gufu reiknað sem:

	$C_{gas} = \frac{V_{gas}}{m_{vg}} \left[ \frac{ml}{g} \rightarrow \frac{l}{kg} \right]$	A.1
	$V_{gas} = V_{túpa} - m_{vg} - m_{KOH}/\rho_{1/KOH} \left[ ml = ml - g - g/\frac{g}{ml} \right]$	A.2

Í A.2 er rúmmál gassins metið rúmmál túpunnar eftir að rúmmál þéttar vatnsgufu (gert ráð fyrir að  $\rho_{vg} = 1 \text{ g/ml}$ ) og rúmmál KOH lausnarinnar (fyrir blöndun við vatn) hefur verið dregið frá. Hér er gert ráð fyrir að rúmmál þéttar vatnsgufu og rúmmál KOH lausnar sé samleggjanlegt, en það er venjulega ekki góð nálgun nema styrkur KOH lausnar sé lágur.<sup>12</sup>

Hugmyndin bakvið reikninginn á massa vatnsgufu er:

	$m_{vg} = m_{sýni} - m_{gas} - m_{KOH} \approx m_{sýni} - m_{KOH}$	A.3
--	--	-----

Þar sem „sýni“ er vatnsfasinn í sýnatökuflöskunni og samanstendur af þétri gufu, KOH lausn og uppleystu  $CO_2$  og  $H_2S$ . Vegna misræmis í eðlismassa KOH lausnar er  $m_{vg}$  í raun reiknað í reikniskjalinu sem:

	$m_{vg} \approx m_{sýni} - \frac{\rho_{2/KOH}}{\rho_{1/KOH}} m_{KOH} = m_{sýni} - \frac{1.373}{1.4} m_{KOH}$	A.4
--	--	-----

Og því liggur á bakvið jöfnu A.2

	$V_{gas} = V_{túpa} - m_{vg} - m_{KOH}/\rho_1$ $= V_{túpa} - m_{sýni} - m_{KOH} \left( \frac{1}{1.4} - \frac{1.373}{1.4} \right) \left[ ml = ml - g - g \left( \frac{ml}{g} \right) \right]$	A.5
--	---	-----

[12] Hér veldur þessi ályktun þetta ekki nema um 1% skekkju á eðlismassa lausnar, sé miðað við 40%<sub>w</sub> KOH lausn með eðlismassa 1.4 g/ml, og vatn með eðlismassa 1 g/ml, sé miðað við eðlismassa KOH lausna við 20°C skv.

[20]. Svo ávinningur af að skipta um aðferð er takmarkaður.

Ef eðlismassi vatnsfasa sýnis væri mældur væri hægt að einfalda þetta í:

	$V_{gas} = V_{túpa} - m_{sýni} / \rho_{sýni} \left[ ml = ml - g / \frac{g}{ml} \right]$	A.5
--	---	-----

Í stað þess að þvælast með tvo mismunandi eðlismassa á KOH lausn og gera ráð fyrir að rúmmál vatnsfasa og KOH lausnar sé samleggjanlegt þá má mæla eðlismassa sýnis beint til að fá rúmmál gass í túpunni.

$mg_{CO_2}/kg_{gufa}$  og  $mg_{H_2S}/kg_{gufa}$  í reikniskjali er styrkur  $CO_2$  í gufunni reiknaður sem ( $H_2S$  reiknaður á sama hátt nema ekki með leiðréttingu fyrir uppleyst  $H_2S$  í KOH lausn):

	$C_{CO_2-gufa} = pVB(C_{CO_2-Lútur} - r * C_{CO_2-KOH}) \left[ \frac{mg_{CO_2}}{kg_{gufa}} \right]$	A.1
	$r = \frac{V_{KOH}}{m_{vg} + V_{KOH}} \left[ \frac{ml_{KOH}}{g_{vg} + ml_{KOH}} \approx \frac{ml_{KOH}}{ml_{vg} + ml_{KOH}} = \frac{ml_{KOH}}{ml_{sýni}} \right]$	A.2
	$pVB = \frac{m_{vg} + V_{KOH}}{m_{vg}} \left[ \frac{g_{vg} + ml_{KOH}}{g_{vg}} \approx \frac{ml_{vg} + ml_{KOH}}{ml_{vg}} = \frac{ml_{sýni}}{ml_{vg}} \right]$	A.3

En  $V_{KOH} = m_{KOH} / \rho_{\lambda/KOH}$  Þá eru einingar fyrir styrk  $CO_2$  í sýni og KOH lausn:

	$C_{CO_2-Lútur} \left[ \frac{mg_{CO_2}}{l_{sýni}} \right]$	A.4
	$C_{CO_2-KOH} \left[ \frac{mg_{CO_2}}{l_{KOH}} \right]$	A.5

Svo heildar jafnan hefur einingarnar:

	$\left[ \frac{mg_{CO_2}}{kg_{gufa}} \right] = \left[ \frac{ml_{sýni}}{ml_{vg}} \frac{mg_{CO_2}}{l_{sýni}} - \frac{ml_{sýni}}{ml_{vg}} \frac{ml_{KOH}}{ml_{sýni}} \frac{mg_{CO_2}}{l_{KOH}} \right]$	A.5
--	---	-----

Þar sem hugsunin að magn  $CO_2$  í sýni að frádrægnu magni  $CO_2$  sem var fyrir í KOH basanum sé magn  $CO_2$  í gufunni. Þá þarf að gera ráð fyrir þynningu vatnsfasans vegna KOH lausnar sem er til staðar fyrir sýnatöku í flöskunni. ATH að loka stærðin sem við höfum áhuga á hefur eininguna  $\frac{mg_{CO_2}}{kg_{gufa}}$  sem eru einungis massaeiningar en núverandi aðferð umbreytir úr massaeiningum í rúmmálseiningar og aftur í massaeiningar. Því væri skilvirkara að nota eftirfarandi útreikning:

	$\left[ \frac{mg_{CO_2}}{kg \text{ gufa}} \right] = \left[ \frac{kg_{sýni}}{kg_{gufa}} * \frac{mg_{CO_2}}{kg_{sýni}} - \frac{kg_{sýni}}{kg_{gufa}} \frac{kg_{KOH}}{kg_{sýni}} \frac{mg_{CO_2}}{kg_{KOH}} \right]$	
--	---	--

Hér væri hægt að raða inn mældum stærðum:

	$\left[ \frac{mg_{CO_2}}{kg \text{ gufa}} \right] = \left[ \frac{m_{sýni}}{m_{vg}} * \frac{C_{CO_2-Lútur}}{\rho_{sýni}} - \frac{m_{sýni}}{m_{vg}} \frac{m_{KOH}}{m_{sýni}} \frac{C_{CO_2-KOH}}{\rho_{KOH}} \right]$	
--	---	--

Þar sem  $m_{sýni} = m_{f/s} - m_{f/KOH}$ ,  $\rho_{sýni}$  er eðlismassi vatnsfasa í flöskunni (mældur fyrir hverja flösku) og  $\rho_{KOH}$  væri eðlismassi KOH lausnar (mældur fyrir hverja blöndun á KOH lausn).

Með þessari aðferð eru ekki gerðar neinar nálganir varðandi eðlismassa sýnis og KOH lausnar og útreikningarnir eru gegnsærir.

Þessi breyting bætir einu skrefi við hefðbundnu gasgreininguna, eðlismassamæling þegar gasflaskan er opnuð til að títra vatnsfasann, en það ætti að vera hægt að fá handhægan eðlismassamæli sem líkist pípettu til að framkvæma mælinguna á stuttum tíma.

## 8 Viðauki B – Óvissumat margliða í vermis reikningum

TFT-eyðublað notast við 10. stigs margliður til að reikna mettnarþrýsting gufu ( $P_{sat}$ ) sem fall af gufuskiljuhitastigi ( $T_{sat}$ ), og vermi gufu- og vökvafasa ( $\hat{H}_s$ ,  $\hat{H}_b$ ) sem fall af mettnarþrýstingi. Reikniföllin taka inn stærðir í einingunum [°C, Bar-a] og skila út niðurstöðum í einingunum [Bar-a, kJ/kg]. Hins vegar eru margliðustuðlarnir mátaðir við gögn í einingunum [°F, psi-a, BTU/lb] og því er skipt á milli eininga í reikniritinu og taka þarf tillit til þess. Hér fyrir neðan verður reikniriti fyrir föllin  $f: T_s \rightarrow P_{sat}$ ,  $f: P_{sat} \rightarrow \hat{H}_s$ , og  $f: P_{sat} \rightarrow \hat{H}_b$  lýst og óvissureikningarnir útfærðir.



Tafla 13: Margliðustuðlar í 10. stigs margliðum.

Stuðlar	$f: T_s \rightarrow P_{sat}$		$f: P_{sat} \rightarrow \hat{H}_g$	$f: P_{sat} \rightarrow \hat{H}_v$
	$T_s \in [35, 500]^\circ F$	$T_s \in [500, 700]^\circ F$	$P_{sat} \in [14, 700] \text{ pis-a}$	$P_{sat} \in [14, 700] \text{ pis-a}$
$a_0$	0.033131068906	179414.81443	1131.9154266	126.84690612
$a_1$	0.00020384339303	-1564.16121	1.6053860838	4.5091338527
$a_2$	0.000046575849849	4.994376831	-0.023960975938	-0.064755771726
$a_3$	-1.3419782316E-07	-0.0064039767358	0.00024548795041	0.00065611708448
$a_4$	5.9984017216E-09	2.1677515125E-06	-1.6500321792E-06	-4.2526853462E-06
$a_5$	-1.3810671716E-11	-4.0462499406E-09	7.2290130989E-09	1.7807556661E-08
$a_6$	1.2287399E-13	1.0893731703E-11	-2.0630555963E-11	-4.8588057546E-11
$a_7$	-1.9933618115E-16	1.9556266539E-14	3.7875224954E-14	8.5622243071E-14
$a_8$	3.5588649505E-20	-7.8771037911E-17	-4.3014517297E-17	-9.3795933463E-17
$a_9$	1.9357509083E-22	8.118011756E-20	2.7451588374E-20	5.8013379458E-20
$a_{10}$	-1.4133975143E-25	-2.8307351709E-23	-7.519762816E-24	-1.5466083722E-23

### 8.1 Viðauki B - $T_s \rightarrow P_{sat}$

Fallið:

1.  $T [^\circ C]$  tekið inn sem inntaksbreyta
2.  $T [^\circ F] = 1.8 \cdot T [^\circ C] - 32$
3.  $P_{sat} [\text{pis-a}] = \sum_{n=0}^{10} a_n \cdot (T [^\circ F])^n$
4.  $P_{sat} [\text{bar-a}] = 0.0689476 \cdot P_{sat} [\text{pis-a}]$
5.  $P_{sat} [\text{bar-a}]$  skilað sem úttaksbreytu

Óvissureikningur:

1.  $\sigma_T [^\circ C]$  tekið inn sem inntaksbreyta
2.  $\sigma_T [^\circ F] = 1.8 \cdot \sigma_T [^\circ C]$
3. Nýtum að  $\frac{dP_{sat} [\text{psi-a}]}{dT [^\circ C]} = \frac{dP_{sat} [\text{psi-a}]}{dT [^\circ F]} \cdot \frac{dT [^\circ F]}{dT [^\circ C]}$ , svo  
 $\sigma_{P_{sat} [\text{pis-a}]} = 1.8 \cdot \sigma_T [^\circ C] \cdot \sum_{n=1}^{10} n \cdot a_n \cdot (T [^\circ F])^{n-1}$
4.  $\sigma_{P_{sat} [\text{bar-a}]} = 0.0689476 \cdot \sigma_{P_{sat} [\text{pis-a}]} = 0.0689476 \cdot 1.8 \cdot \sigma_T [^\circ C] \cdot \sum_{n=1}^{10} n \cdot a_n \cdot (T [^\circ F])^{n-1}$
5.  $\sigma_{P_{sat} [\text{bar-a}]}$  skilað sem úttaksbreytu

### 8.2 Viðauki B - $P_{sat} \rightarrow \hat{H}_s$ & $P_{sat} \rightarrow \hat{H}_b$

Fallið:

1.  $P_{sat} [\text{bar-a}]$  tekið inn sem inntaksbreyta
2.  $P_{sat} [\text{pis-a}] = 14.50377 \cdot P_{sat} [\text{bar-a}]$
3.  $\hat{H}_s [\text{BTU/lb}] = \sum_{n=0}^{10} a_n \cdot (P [\text{pis-a}])^n$

4.  $\hat{H}_s[kJ/kg] = 2.3258 \cdot \hat{H}_s[BTU/lb]$
5.  $\hat{H}_s[kJ/kg]$  skilað sem úttaksbreytu

Óvissureikningur:

6.  $\sigma_{P_{sat} [bar-a]}$ , og  $P [pis-a]$  tekið inn sem inntaksbreyta
7.  $\sigma_{P_{sat} [pis-a]} = 14.50377 \cdot \sigma_{P_{sat} [bar-a]}$
8. Nýtum að  $\frac{d\hat{H}_s[BTU/lb]}{dP_{sat}[bar-a]} = \frac{d\hat{H}_s[BTU/lb]}{dP_{sat}[pis-a]} \cdot \frac{dP_{sat}[pis-a]}{dP_{sat}[bar-a]}$ , svo  
 $\sigma_{\hat{H}_s[BTU/lb]} = 14.50377 \cdot \sigma_{P_{sat} [bar-a]} \cdot \sum_{n=1}^{10} n \cdot a_n \cdot (P [pis-a])^{n-1}$
9.  $\sigma_{\hat{H}_s [kJ/kg]} = 2.3258 \cdot \sigma_{\hat{H}_s[BTU/lb]} = 2.3258 \cdot 14.50377 \cdot \sigma_{P_{sat} [bar-a]} \cdot \sum_{n=1}^{10} n \cdot a_n \cdot (P [pis-a])^{n-1}$
10.  $\sigma_{\hat{H}_s [kJ/kg]}$  skilað sem úttaksbreytu

Reikningar fyrir  $\hat{H}_b$  eru alveg eins og fyrir  $\hat{H}_s$  nema gildi margliðustuðlanna eru önnur.