

**SINTEF Materialer og kjemi**

Postadresse: 7465 Trondheim  
Besøksadresse: Brattørkaia 17B, 4etg.  
Telefon: 4000 3730  
Telefaks: 930 70 730

Foretaksregisteret: NO 948 007 029 MVA

# SINTEF RAPPORT

TITTEL

**Ormen Lange kondensat  
– Egenskaper og forvitring på sjøen relatert til beredskap**

FORFATTER(E)

Frode Leirvik

OPPDRAGSGIVER(E)

Norske Shell

RAPPORTNR. SINTEF F7031	GRADERING Fortrolig	OPPDRAGSGIVERS REF. Katrine Torvik	
GRADER. DENNE SIDE Fortrolig	ISBN	PROSJEKTNR. 800867	ANTALL SIDER OG BILAG 51/1
ELEKTRONISK ARKIVKODE Ormen lange forvitring.doc		PROSJEKTLEDER (NAVN, SIGN.) Merete Øverli Moldestad	VERIFISERT AV (NAVN, SIGN.) Tove Strøm
ARKIVKODE	DATO 2008-05-23	GODKJENT AV (NAVN, STILLING, SIGN.) Tore Aunaas, Forskningsjef	

## SAMMENDRAG

24. januar 2008 mottok SINTEF 40 liter av kondensatet Ormen Lange for kartlegging av forvitringsegenskaper, vannløslighet og giftighetstesting. Det er utført et laboratoriestudium av Ormen Lange kondensatets forvitringsegenskaper.

Data fra forvitringsanalysene er brukt for å predikere oljenes egenskaper på sjøen ved ulike værforhold. Forvitringsegenskapene er diskutert i forhold til oljevernberedskap.

STIKKORD	NORSK	ENGELSK
GRUPPE 1	Kjemi	Chemistry
GRUPPE 2	Miljø	Environment
EGENVALGTE	Forvitring	Weathering
	Ormen Lange	Ormen Lange

## INNHALDSFORTEGNELSE

<b>1</b>	<b>Innledning og hovedkonklusjoner .....</b>	<b>4</b>
1.1	Innledning.....	4
1.2	Hovedkonklusjoner .....	5
<b>2</b>	<b>Råoljers sammensetning, egenskaper og oppførsel på vann.....</b>	<b>6</b>
2.1	Kjemisk sammensetning av råoljer .....	6
2.1.1	Hydrokarboner.....	6
2.2	Klassifisering av råolje, lettolje og kondensat .....	7
2.2.1	Organiske ikke-hydrokarboner.....	7
2.3	Forvitring av råoljer på sjøen .....	8
2.3.1	Fordampning .....	9
2.3.2	Vann-i-olje (v/o) emulgering.....	10
2.3.3	Olje-i-vann (o/v) dispergering.....	12
2.3.4	Vannløselighet av oljekomponenter .....	13
2.3.5	Foto-oksidering .....	13
2.3.6	Biodegradering .....	13
2.3.7	Sedimentering.....	14
2.3.8	Nedsenking ("overvasking") .....	14
2.3.9	Spredning.....	14
2.3.10	Drift av et oljesøl.....	15
2.4	Innvirkning av forvitring på oljen/emulsjonens fysiske egenskaper.....	16
2.4.1	Viskositet.....	16
2.4.2	Stivnepunkt.....	17
2.4.3	Tilflytsegenskaper .....	17
2.4.4	Tetthet.....	18
2.4.5	Flammepunkt.....	18
<b>3</b>	<b>Eksperimentelt oppsett og modellering .....</b>	<b>19</b>
3.1	Små-skala testing – basert på trinnvis forvitring av oljen .....	19
3.1.1	Trinnvis forvitring av oljen .....	19
3.1.2	Kjemisk sammensetning og fysiske egenskaper .....	20
3.1.3	Emulgerende tester .....	20
<b>4</b>	<b>Resultater og input til SINTEF's Olje Forvittrings Modell .....</b>	<b>22</b>
4.1	Gasskromatografisk analyse.....	22
4.2	Kjemisk sammensetning .....	25
4.3	Fysiske egenskaper.....	26
4.4	Vann-i-olje emulgerende egenskaper.....	27
<b>5</b>	<b>Prediksjoner med SINTEFs Olje Forvittringsmodell (SINTEF OWM).....</b>	<b>28</b>
5.1	Faste og variable parametre i SINTEFs OWM .....	29
5.1.1	Utslipps scenario .....	29
5.1.2	Sjøtemperatur .....	29
5.1.3	Vindhastighet.....	29
5.2	Inputdata til SINTEFs OWM .....	30
5.3	Hvordan bruke prediksjonsarkene, et eksempel.....	30
5.4	Prediksjoner av Ormen Lange kondensatets egenskaper på sjøen.....	31

5.5	Sammenligning av forvittringsforløp for oljer og kondensat i Norskehavet.....	39
<b>6</b>	<b>Forvittringsegenskaper relatert til beredskap.....</b>	<b>45</b>
6.1	Generelt .....	45
6.2	Flammepunkt - antennelsesfare.....	45
6.3	Emulsjonsdannelse og stabilitet .....	46
6.4	Naturlig dispergering – levetid på sjøen .....	46
6.5	Mekanisk oppsamling .....	47
6.6	Kjemisk dispergerbarhet.....	47
<b>7</b>	<b>Referanser .....</b>	<b>48</b>
	<b>Vedlegg A Input til SINTEFs Olje Forvittringsmodell .....</b>	<b>50</b>

## **1 Innledning og hovedkonklusjoner**

### **1.1 Innledning**

Nye oljer typer kommer stadig i produksjon på norsk sokkel. Store forskjeller i kjemiske og fysikalske egenskaper mellom oljene gjør at oppførsel og skjebne på sjøen kan være svært ulik for ulike oljetyper. Oljens egenskaper er viktig for forvittringsprosessene som skjer på sjøen (f.eks. fordampning og emulgering), og innvirker på omfanget av disse prosessene. Dette påvirker oljens skjebne på sjøen og effektiviteten på ulike tiltak som kan i verksettes ved et akutt oljeutslipp. Ulykkene med "Braer" på Shetland og "Sea Empress" utenfor Wales viste hvor viktig det var å ha kunnskap om oljens egenskaper for å være i stand til å predikere egenskaper og skjebne til oljene for deretter å velge riktig tiltak under oljevernaksjonen (mekanisk, brenning, dispergering). Det er derfor viktig å ha god kunnskap om hver oljes forventede oppførsel på sjøen. I henhold til forskrifter fra Petroleumstilsynet (Aktivitetsforskriften) skal oljer som er i produksjon karakteriseres med hensyn til forvitringsegenskaper og skjebne i marint miljø.

I denne rapporten presenteres resultatene fra laboratorietesting av Ormen Lange kondensatet. Data fra forvittringsanalysene er brukt for å predikere kondensatets egenskaper på sjøen ved ulike værforhold. Forvitringsegenskapene er diskutert i forhold til oljevernberedskap.

## 1.2 Hovedkonklusjoner

Ormen Lange er et kondensat med lavt innhold av voks og asfaltener. Kondensatet vil ikke ta opp vann (emulgere). Dette bidrar til at viskositeten vil holde seg lav og kondensatet vil spre seg raskt på havoverflaten. Det høye innholdet av lette komponenter og den raske spredningen vil føre til en svært rask avdamping. Spredningen til en tynn film på havoverflaten vil også bidra til en høy grad av naturlig dispergering.

Avdamping og nedblanding av flaket i vannmassene vil bidra til en kort levetid for et eventuelt flak på sjøen. Ved svært lav energi på sjøen (vedvarende lav vind) vil Ormen Lange kondensatet kunne ha levetid på sjøen over flere dager, men som et sheen og ikke som et tykkere flak.

I og med den høye spredningen vil de lettflyktige komponentene gå raskt av, og det forvitrede kondensatet vil raskt få et flammepunkt over sjøtemperaturen. Dette betyr at antennelsesfaren er størst innen den første timen etter et utslipp.

Den store spredningen og den lave viskositeten gjør at et drivende flak av Ormen Lange kondensat vanskelig vil la seg samle opp med lenser og skimmere.

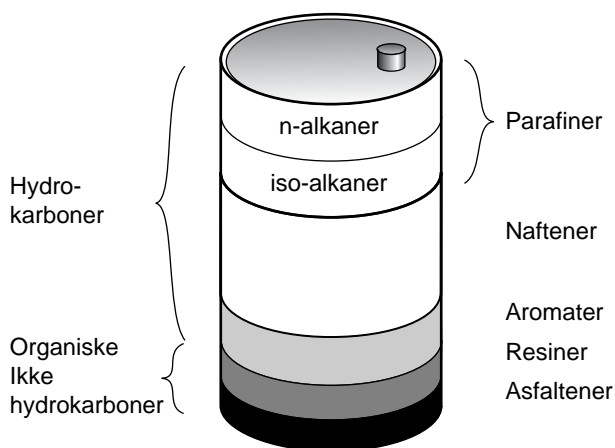
På grunn av den korte predikerte levetiden på sjøen vil behandling med dispergeringsmidler i de aller fleste tilfeller være uaktuelt.

## 2 Råoljers sammensetning, egenskaper og oppførsel på vann

En råolje er ikke et enhetlig materiale. Kjemisk sammensetning, og dermed fysikalske egenskaper til forskjellige råoljer, kan variere svært mye.

### 2.1 Kjemisk sammensetning av råoljer

Råoljer er en kompleks blanding av tusenvis av kjemiske komponenter. Den relative sammensetningen vil imidlertid variere svært mye fra olje til olje, noe som resulterer i store variasjoner i fysikalske egenskaper. Figur 2.1 viser skjematisk oppdelingen av råoljen i kjemiske grupper. Hovedgruppene er hydrokarboner og organiske ikke-hydrokarboner.



Figur 2.1 Råoljers sammensetning. Inndeling i kjemiske grupper.

#### 2.1.1 Hydrokarboner

Størsteparten av komponentene i råoljer er hydrokarboner, som består av hydrogen (H, 10 - 15 vekt %) og karbon (C, 85 - 90 vekt %). Disse dekker skalaen fra enkle, flyktige gasser, som metan ( $\text{CH}_4$ ) med bare ett karbonatom, opp til store, komplekse molekyler med mer enn 100 karbonatomer. Hydrokarbonene i råoljer omfatter mettede og umettede molekyler i lineære, forgrenede og sykliske konfigurasjoner. Mettede hydrokarboner inneholder bare enkeltbindinger. Umattede hydrokarboner inneholder dobbelt- og / eller trippelbindinger, oftest i tillegg til enkeltbindinger.

Hydrokarboner inndeles i alifater og aromater. To viktige grupper av alifater er parafiner og naftener.

##### Parafiner

Parafiner inkluderer n-alkanske (rett-kjedet) og iso-alkanske (forgrenet) alifatiske komponenter. Voks, som er en viktig undergruppe av parafiner, består av mer enn 20 karbonatomer. Ved høy temperatur vil vokscomponentene i en råolje være løst. Voks (spesielt n-alkaner) tenderer til å felle ut ved lav temperatur. Hovedandelen av verdens råoljer har imidlertid et voksinnhold på 0,5 til 15 vekt %.

For norske råoljer kan voksinnhold under 3% regnes som lavt, 3-5% som middels (liten risiko for tilflytsproblemer for fersk råolje) og 5-10% som høyt (muligheter for tilflytsproblemer for fersk råolje). Ferske råoljer med voksinnhold over 10% har meget høyt voksinnhold og må regnes som ekstreme (høy sannsynlighet for tilflytsproblemer for den ferske råoljen). Grensesettingene er ikke absolutte og vurderinger av tilflytsegenskapene til oljen bør ikke gjøres med bakgrunn i voksinnholdet alene.

### **Naftener**

Naftener er sykloalkaner som består av en eller flere mettede ringer (oftest 5 eller 6). Hver ring kan ha en eller flere parafinske sidekjeder.

### **Aromater**

Aromater er en spesiell type umettede sykliske hydrokarboner. De kan ha rettkjedede eller forgrenede sidekjeder, noe som fører til et stort antall isomere. Eksempler på lavmolekylære aromatiske komponenter er bensen, toluen og xylen. Naftalen og antrasen er større aromatiske komponenter (også kalt Polynukleære Aromatiske Hydrokarboner, PAH) og består av henholdsvis 2 og 3 ringer.

## **2.2 Klassifisering av råolje, lettolje og kondensat**

I forvittrings-sammenheng vil petroleumsprodukter grovt deles inn i 3 hovedkategorier der avdamping, spredningsegenskaper og emulgerende egenskaper stort sett anses å deles av produkter innenfor kategoriene.

### **Kondensat:**

Kondensater vil ha en typisk avdamping over 70% for 250°C+ residuet. Definisjonsmessig vil kondensater ikke inneholde tyngre komponenter som asfaltener og tyngre voks. Kondensater vil ikke emulgere (ta opp vann) og spredningen vil være stor. En terminell filmtykkelse for kondensater antas å være i størrelsesorden 0,05mm.

### **Lettolje:**

Innenfor reservoarterminologi vil lettoljer og råoljer falle inn under samme kategori, men i studier av oljers forvittringsstudier anses det som formålstjenlig å skille ut lette råoljer som egen klasse. Lettoljer har et høyt innhold av lette komponenter og en avdamping på typisk 50-70% for 250°C+ residuet, men vil i motsetning til kondensater inneholde tyngre komponenter. Inneholdet av tyngre emulsjons-stabiliserende komponenter gjør at lettoljer kan emulgere (ta opp vann). Emulsjonene som dannes er imidlertid vanligvis svært ustabile. En lettolje vil ha lavere spredning i forhold til et kondensat og anslås å ende opp på en terminell filmtykkelse på i størrelsesorden 0,5mm.

### **Råolje:**

Råoljer har et relativt høyere innhold av tyngre komponenter i forhold til de to andre kategoriene, og en avdamping på under 50% for 250°C+ residuet. Inneholdet av tyngre komponenter muliggjør dannelsen av stabile emulsjoner. Emulsjonsdannelsen bidrar til nedsatt spredning og en typisk terminell filmtykkelse er satt til 1mm. Terminell filmtykkelse til råoljer antas imidlertid å variere, med de fysiske egenskapene til emulsjonen.

### **2.2.1 Organiske ikke-hydrokarboner**

Råoljer inneholder også organiske ikke-hydrokarboner, som i tillegg til hydrogen og karbon kan inneholde små mengder nitrogen (N), svovel (S) eller oksygen (O) eller spormetaller som

vanadium (V) og nikkel (Ni). De to viktigste gruppene av organiske ikke-hydrokarboner er resiner og asfaltener.

### Resiner

Sammenlignet med hydrokarbonene er resinene relativt polare. De har ofte overflateaktive egenskaper. Molekylvekten er i området 700 til 1000. I denne gruppen finnes karboksylsyrer (naftensyrer), sulfoksider og fenol lignende komponenter.

### Asfaltener

Asfaltenerne er en kompleks gruppe av dårlig karakteriserte kjemiske strukturer. De består av kondenserte polisykliske, aromatiske komponenter. Asfaltenerne er store molekyler med 6 til 20 aromatiske ringer og sidekjedder. Molekylvekten er oftest fra 1000 til 10000.

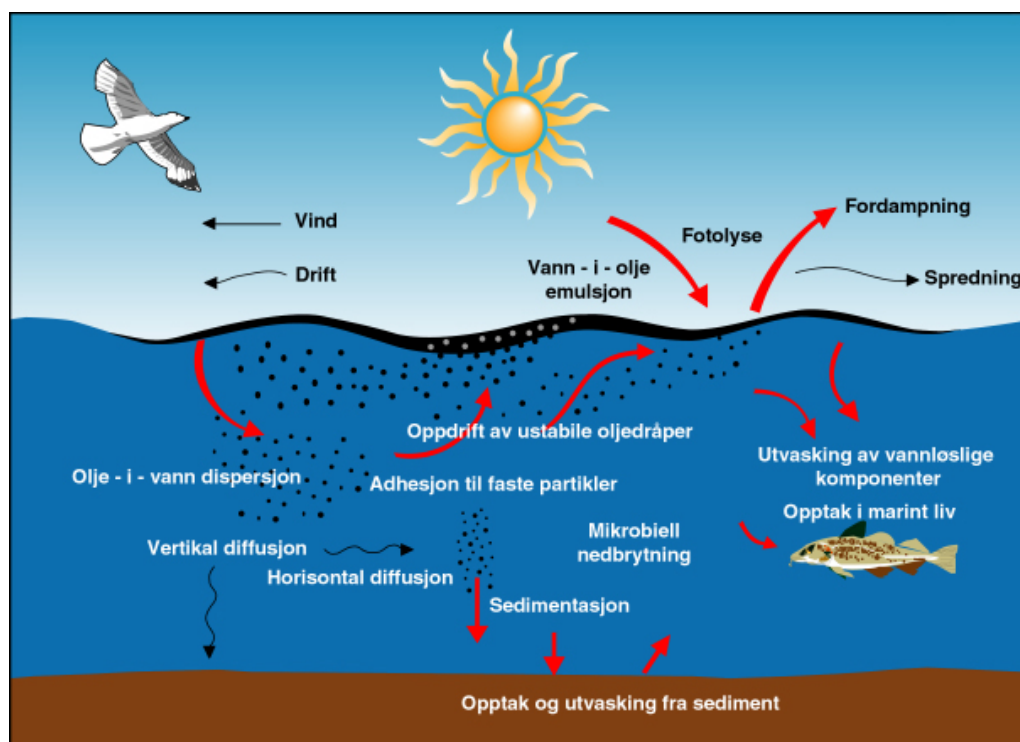
## 2.3 Forvitring av råoljer på sjøen

Når en råolje søles på sjøen, skjer en rekke forvitningsprosesser som medfører forandringer i de fysiske egenskapene. De viktigste forvitningsprosessene er:

- Fordampning.
- Emulgering.
- Dispergering.
- Spredning av oljen på havoverflaten.

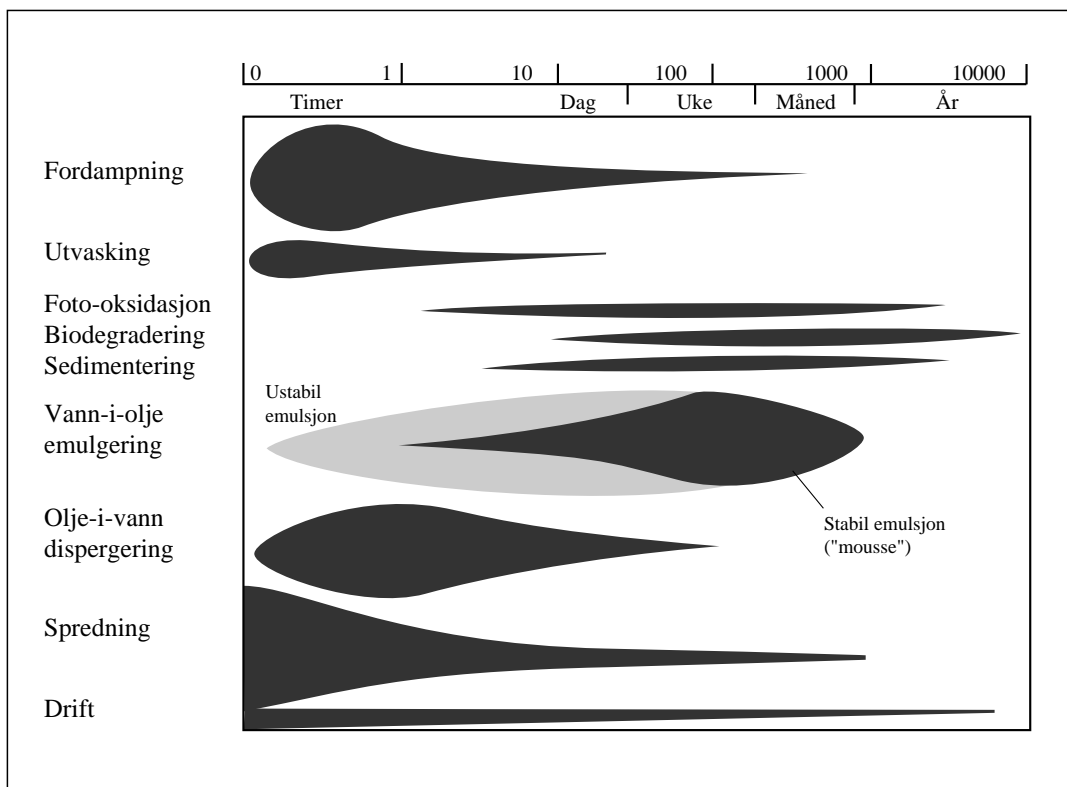
De viktigste faktorene som influerer oljens oppførsel på sjøen er:

- Kjemiske og fysiske egenskaper til den ikke forvitrede råoljen.
- Miljømessige forhold, som vind, strøm, bølger, sollys og temperatur.
- Vannets egenskaper, som temperatur, salt- og oksygeninnhold, tetthet, bakterier, næringsstoffer og partikler.



Figur 2.2 Forvitningsprosesser for olje på vann.





boss\ik41961100\tegnr\fig-nor\emulsjon.eps

**Figur 2.3** *Relative innvirkning av forvittringsprosesser over tid. Bredden av linjene indikerer viktigheten av prosessene.*

Figur 2.2 viser skjematisk de forskjellige prosessene. Figur 2.3 viser hvordan deres relative innvirkning varierer med tiden; fordampningen skjer hovedsakelig de første timene og dagene, men kan til en viss grad pågå i uker etter utslippet. Biodegradering, derimot, starter først senere og kan vedvare i måneder.

### 2.3.1 Fordampning

Når oljen spres utover sjøen, vil fordampningshastigheten øke fordi grenseflatearealet mellom olje og luft øker. Fordampningshastigheten er også avhengig av vindstyrke, sjøtemperatur og andel av lette komponenter i oljen og vil derfor variere fra tilfelle til tilfelle.

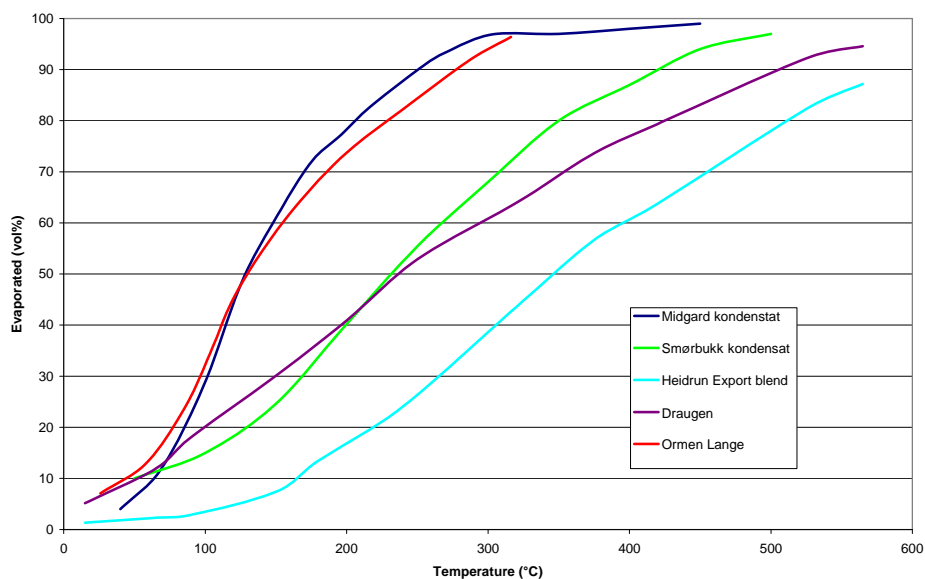
En vanlig brukt generalisering er at alle komponenter med kokepunkt lavere enn 200°C (mindre enn n-C<sub>11</sub>) vil fordampe innen 12 til 24 timer på sjøen, mens komponenter med kokepunkt lavere enn 270°C (mindre enn n-C<sub>15</sub>) vil forsvinne fra havoverflata innen noen dager.

Lette råoljer vil miste en stor volumandel raskt, mens tyngre oljer vil fordampe saktere. Lette raffineriprodukt som nafta (kokepunktssområde 30° til 180°C) og kerosen (140° til 250°C) vil fordampe totalt etter noen timer / dager på havoverflata.

### Kokepunktskurven

Destillasjonskurven framkommer ved å måle damptemperatur som funksjon av mengde destillat.. Destillasjonskurven gir en indikasjon på relativ mengde av forskjellige kjemiske komponenter, prinsipielt som en funksjon av molekylvekt. Kokepunktskurven er input til SINTEFs

forvittringsmodell og brukes til å predikere oljens avdamping som funksjon av tid på sjøen. Figur 2.4 viser destillasjonskurven for et utvalg av norske råoljer.



Figur 2.4 Destillasjonskurve for Ormen Lange, sammenlignet med andre kondensater og oljer i Norskehavet.

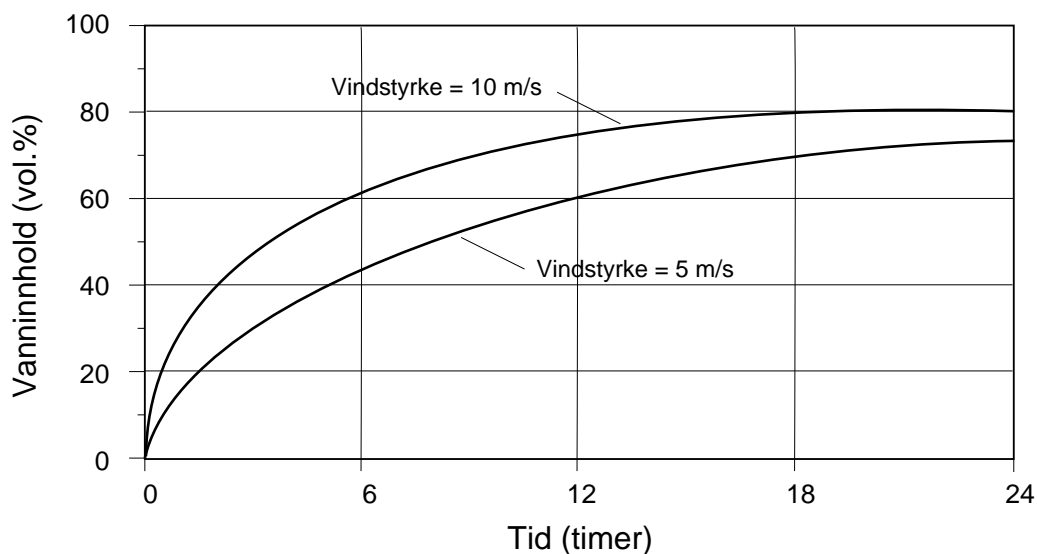
### 2.3.2 Vann-i-olje (v/o) emulgering

V/o emulgering er den forvittringsprosessen som bidrar mest til at oljen blir "gjenstridig" og dermed forblir på havoverflata. Den forsinker fordampningen av oljen og begrenser den naturlige o/v dispergeringen ved signifikant økning i viskositeten.

Nesten alle råoljer inneholder overflateaktive komponenter, som fremmer v/o emulgering. Prosessen krever en viss energitilførsel på havoverflata, og brytende bølger (vindhastighet over 5 m/s) har vært satt som et minimumskriterium for at v/o emulgering skal kunne skje. Mindre vannopptak kan imidlertid også foregå i roligere vær-situasjoner.

Maksimal vannopptaksevne ved v/o emulgering kan variere sterkt fra oljetype til oljetype. For asfaltenske oljer vil maksimalt vannopptak være omvendt proporsjonalt med viskositeten. Voksrike oljer vil danne emulsjoner med høyt vanninnhold uavhengig av residuets viskositet. Tester utført ved SINTEF indikerer at maksimal vannopptaksevne for forskjellige oljetyper er relativt uavhengig av værforholdene, forutsatt at en nedre energibarriere er passert.

Hastigheten for v/o emulgering kan variere sterkt fra oljetype til oljetype og er influert av oljens kjemiske sammensetning. Høyt voksinnhold i en olje øker ofte emulgeringshastigheten. Ettersom stivnepunktet er nært knyttet til voksinnholdet, vil en olje gjerne emulgere vann raskere nær eller under stivnepunktet. Hastigheten for v/o emulgering avhenger også av værforholdene. Dette er illustrert i Figur 2.5.



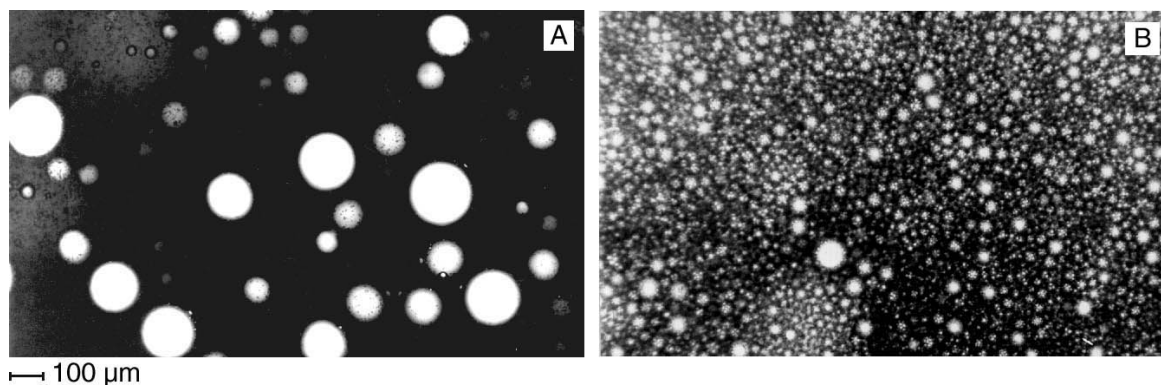
Figur 2.5 Eksempel på vindhastighetens innvirkning på vannopptakshastigheten til en tilfeldig råolje.

V/o emulgering og o/v dispergering vil foregå samtidig like etter at en olje er sølt på sjøen. Ettersom viskositeten til oljeresiduet øker, vil v/o emulgeringen dominere. I svært urolig vær kan imidlertid noe olje dispergere ned i vannmassene i stedet for å emulgere vann også etter at den er fordampet og blitt mer viskøs. Et godt eksempel er Gullfaksoljens oppførsel etter Braer ulykken ved Shetland i januar 1993.

Hvordan v/o emulgering foregår, er ennå ikke fullt ut forstått. Mulige mekanismer kan være:

- Ustabile oljedåper, dannet ved naturlig o/v dispergering, flyter opp til havoverflata ("re-surfacing") og inkluderer vanndråper i oljeflaket.
- Brytende bølger kan lage vannfylte oljebobler ("ballonger", som omtalt i Lewis *et al.* 1994), som kan rekombineres med oljeflaket.
- Direkte opptak av vanndråper vha. turbulens i olje/vann grenseflata.

Ikke alle vanndråpene som er opptatt av oljeflaket, vil være stabile. De største dråpene vil synke gjennom oljefilmen og ut av v/o emulsjonen. Større vanndråper kan bli kvernet til mindre dråper av oljeflaketts bevegelse i bølgene. Etter en viss tid vil derfor v/o emulsjonen inneholde bare små vanndråper på 1 til 10  $\mu\text{m}$  i diameter. Figur 2.6 illustrerer innvirkningen av miksetiden på dråpestørrelsen i en v/o emulsjon.

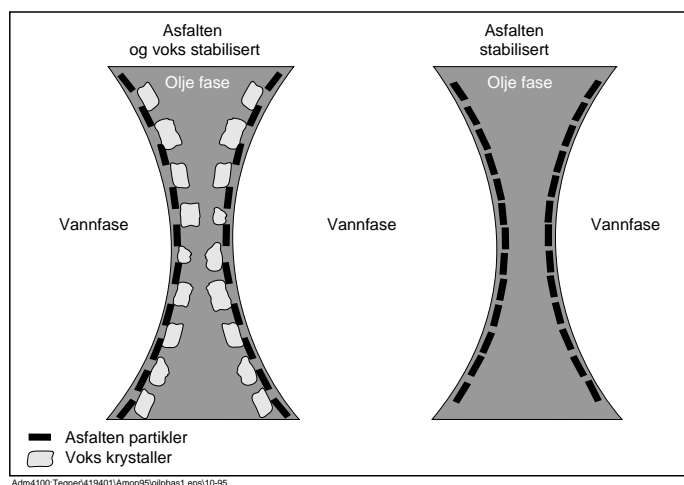


Figur 2.6 Mikroskopibilde av vanndråper i en v/o emulsjon etter (A) 1 time og (B) 24 timer miksing.

### Stabilitet av v/o emulsjoner

Resiner og asfaltener har hydrofile (vann-elskende) og hydrofobe (vann-hatende eller olje-elskende) egenskaper og er dermed overflateaktive. Disse komponentene vil derfor konsentreres i grensesjiktet mellom oljen og vannet og danne en grenseflatefilm. De hydrofobe egenskapene til asfaltene vil kunne føre til en videre oppkonsentrering av voks rundt dråpen, og dermed ytterligere bygging av grenseflatefilmen mellom fasene. Stabilisering vha. asfaltener og voks er illustrert i Figur 2.7. Grenseflatefilmen utgjør en fysisk barriere mot koalesens, d.v.s. sammensmelting, som vil gi større og mer ustabile vanddråper. Resiner, voks og asfaltener er derfor svært viktige komponenter i forbindelse med stabiliteten til en v/o emulsjon.

Voksrike oljer med lite asfaltener synes å danne emulsjoner stabilisert av den kontinuerlige fasens reologiske styrke (viskositet/elasticitet). Emulsjonene kjennetegnes av relativt store vanddråper og lav viskositet. Stabiliteten er gjerne god ved lagring, men de brytes når mekanisk påvirkning ødelegger den reologiske stabiliseringen.



Figur 2.7 Stabilisering av v/o emulsjon illustrert ved mekanismer som finner sted i en grenseflatefilm mellom vanddråpen og oljefasen

### 2.3.3 Olje-i-vann (o/v) dispergering

#### Naturlig o/v dispergering

Hvis det er nok energi på havoverflata, vil bølgene bryte opp oljeflaket i dråper i størrelsesorden 1 til 1000  $\mu\text{m}$  i diameter. For tyngre råoljer og bunkersoljer kan det forekomme oljedråper opptil 1 til 5 cm i diameter. Disse vil bli blandet ned i vannmassene. Dette skjer hovedsakelig når brytende bølger er til stede, typisk ved vindstyrke over 5 m/s. De største oljedråpene vil stige opp til overflata (re-surface) og danne et "sheen" bak oljeflaket. Oljedråper med diameter mindre enn 100  $\mu\text{m}$  vil stige med en hastighet  $< 1$  til 2 meter pr. time.

Naturlig o/v dispergeringshastighet vil være omtrent 0,5 til 2 vol. % olje per time i starten av et søl, under moderate værforhold. Dette vil avhenge sterkt av type olje og kan være en av de viktigste prosessene som er med på å bestemme levetiden for oljen på havoverflata. Den naturlige o/v dispergeringshastigheten vil gradvis avta ettersom fordampning og v/o emulgering øker viskositeten til henholdsvis residuet og emulsjonen.

### **Kjemisk o/v dispergering**

Kjemiske dispergeringsmidler øker hastigheten og nivået av den naturlige o/v dispergeringen. Det er hovedsakelig på grunn av at dispergeringsmidlene reduserer grenseflatespenningen mellom olje og vann. Ved effektiv kjemisk dispergering dannes det svært små oljedråper (typisk 5 - 50 µm). Feltforsøk under moderate værforhold har vist at kjemisk dispergering resulterer i økt oljekonsentrasjon i vannkolonna ned til ca. 10 meters dybde kort tid etter påføring av dispergeringsmiddel (Lichtenthaler and Daling 1985, Brandvik *et al.* 1996). Denne konsentrasjonen avtar raskt p.g.a. fortykning, forårsaket av horisontal og vertikal miksing av vannmassene, og vil være langt under generelt giftighetsnivå for de fleste organismer i sjøen.

Økningen i stivnepunkt forårsaket av fordampning, kan føre til at oljen blir svært vanskelig å dispergere. Laboratorietester har vist at oljen kan være kjemisk dispergerbar ved temperaturer ned til 10 til 15°C under stivnepunktet til oljen.

Ettersom oljen forvitrer og danner mer viskøse emulsjoner, vil vanligvis dispergerbarheten avta. Øvre viskositetsgrense for effektiv bruk av dispergeringsmidler kan variere fra 2 000 cP til 30 000 cP, avhengig av oljetype.

#### **2.3.4 Vannløselighet av oljekomponenter**

De tyngre komponentene i råoljer er i all hovedsak uløselige i vann, mens mindre molekyler, spesielt de aromatiske komponentene til en viss grad er løselige. Imidlertid er disse komponentene også flyktige og fordampner raskt. Ved rolig vær vil fordampningen være typisk 10-100 ganger raskere enn løseligheten inn i vannfasen. Konsentrasjonen av løste oljekomponenter i vannet under et oljesøl vil derfor ofte være svært lav (<1 mg/L). Vannløseligheten av oljekomponenter bidrar derfor i liten grad til fjerningen av olje fra vannoverflata.

#### **2.3.5 Foto-oksidering**

Påvirkning av sollys vil føre til oksidering av oljekomponenter, spesielt aromater, som sakte vil omdannes til resiner og til slutt asfaltener. De foto-oksidererte komponentene vil stabilisere v/o emulsjoner og har derfor stor betydning for oljens levetid på havoverflata. Etter lang forvitring på sjøen vil det dannes tjæreaktige klumper (tar-balls) av oljen. Disse brytes ned svært langsomt både på sjøen og på strender.

#### **2.3.6 Biodegradering**

Sjøvann inneholder mange typer mikroorganismer, f.eks. bakterier. Noen av disse kan benytte oljekomponenter som energikilde. Selv om det er lite bakterier til stede ved utslippstidspunktet, vil bakterietallet øke svært raskt under gunstige forhold. Viktige faktorer som påvirker den mikrobielle nedbrytningen, er:

- Konsentrasjonen av nitrogen og fosfor i form av næringssalter som nitrater og fosfater.
- Tilgang på oksygen.
- Temperatur.

Det eksisterer et bredt spekter av mikroorganismer, som hver har sin prefererte gruppe oljekomponenter som energikilde. De rettkjedede, mettede hydrokarbonene (n-alkanene) er lettest biodegraderbare. I prinsippet kan alle oljekomponenter brytes ned av mikroorganismer.

Ettersom mikroorganismene lever i sjøen, vil biodegraderingen bare foregå på grenseflata mellom oljen og vannet. Olje som har strandet over tidevannssonen, vil dermed brytes ned ekstremt sakte og kan bli værende i omgivelsene i årevis.

Naturlig og kjemisk dispersjon av olje ned i vannmassene vil øke grenseflatearealet mellom olje og vann betydelig. Dette medfører at nedbrytningen av olje skjer minst 10 til 100 ganger raskere i sjøen enn på havoverflata.

Det er mange faktorer som påvirker biodegraderingen. Selv etter mange års forskning er det vanskelig å forutsi hastigheten av den mikrobielle nedbrytningen. Det er rapportert om nedbrytnings-hastigheter på 1 til 30 mg/m<sup>3</sup> sjøvann per dag (FOH 1984). Hastigheten i mer kronisk oljeforurensede områder kan komme opp i 500 til 600 mg/m<sup>3</sup> sjøvann per dag (NRC, 1985). Olje i sedimenter vil biodegradere mye saktere p.g.a. mangel på oksygen og næringsalter.

### **2.3.7 Sedimentering**

Svært få råoljer (ingen norske) har høyere tetthet enn sjøvann, selv etter kraftig forvitring (fordampning og v/o emulgering). Forvitrede råoljer vil derfor normalt ikke synke. Oljen vil derimot kunne klebe til partikulært materiale i vannmassene og dermed synke. Emulsjoner med høyt vanninnhold kan ha tetthet svært nære vannets egen og dermed ha en større tilbøyelighet til sedimentering ved hefting til partikulært materiale.

### **2.3.8 Nedsenking ("overvasking")**

Det er observert at sterkt forvitrede (fordampet og v/o emulgert) og tunge oljer kan forsvinne fra havoverflata en viss tid for senere å komme tilbake til overflata igjen (Buist and Potter, 1987). Denne "overvaskingen" av oljen er i hovedsak avhengig av tetthet og viskositet av den forvitrede oljen i tillegg til den aktuelle sjøtilstanden. Emulsjoner vil ha høyere tetthet og vil derfor lettere bli utsatt for overvasking. Overvasking av oljen vil ha stor innvirkning på effektiviteten av en oljevernaksjon.

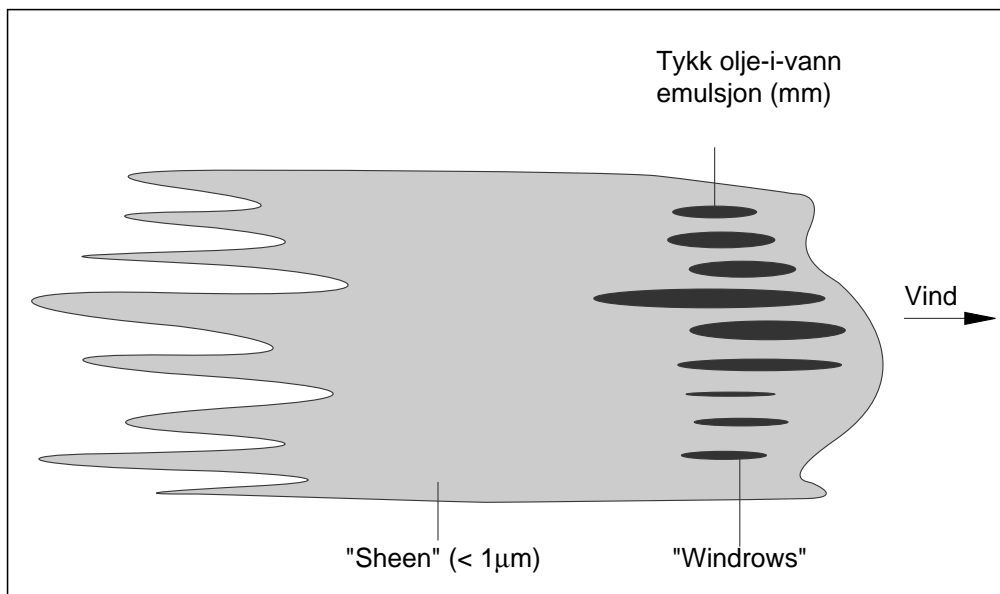
### **2.3.9 Spredning**

Olje som er sølt på sjøen, vil spre seg utover havoverflata. Spredningen kan skje svært raskt og er ofte den dominerende prosessen i startfasen av et utslipp. Dens betydning avtar med tiden. Faktorer som vil medføre redusert spredning av oljen er:

- Høy oljetetthet
- Høy oljeviskositet
- Stivning (kan forekomme ved stivnepunkt 10-15°C over sjøtemperatur)

Etter hvert vil de oseanografiske forholdene, som strøm, bølger og vind, dominere spredningen av oljen. Vind og bølger vil bryte oljeflaket opp i bånd ("windrows"), som hovedsakelig vil være utstrakt parallelt med vindretningen. Dette er illustrert i Figur 2.8. Det vil være store variasjoner i filmtykkelsen, ofte med en faktor på flere tusen.

En tommelfingerregel sier at 90 vol. % av oljen vil bestå av tykk olje / emulsjon ("oil patches", 1 til 5 mm tykke). Dette vil ofte dekke et areal som utgjør mindre enn 10 % av det totale oljeflaket. De resterende 10 vol. % av oljen vil dekke 90 % av flakets areal i form av "sheen" (< 1 µm tykk). Dette resulterer i en gjennomsnittlig oljefilmtykkelse i størrelsesorden 0,1 mm for hele flaket.

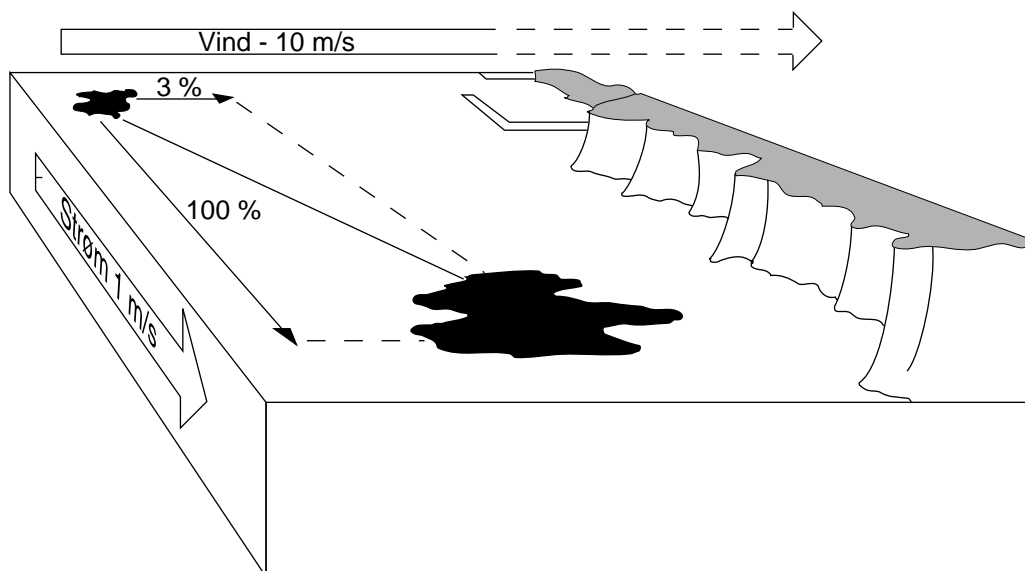


ik41961100/tegner/fig-nor/skimmer.eps

Figur 2.8 Oljens spredning og fordeling innen oljeflaket.

### 2.3.10 Drift av et oljesøl

Oljeflaket vil bli transportert på havoverflata under påvirkning av vind og strøm. Dette er illustrert i Figur 2.9 og foregår **samtidig** med forvitningsprosessene omtalt tidligere i kapitlet. Vind og bølger lager en strøm i vannmassene. På overflata er denne strømmen omtrent 3 % av vindstyrken. I vindstille er driften av oljeflaket bestemt av strømforholdene.



Figur 2.9 Eksempel på hvordan oljens bevegelse påvirkes av vind og strøm.

## 2.4 Innvirkning av forvitring på oljen/emulsjonens fysiske egenskaper

### 2.4.1 Viskositet

Viskositet er et uttrykk for en væskes motstand mot flyt. Viskositeten til råoljer varierer i området 3 til 2000 cP ved 13°C. Til sammenligning har vann en viskositet på 1 cP og sirup en viskositet på 120.000cP ved 20°C. Det er mest vanlig å angi oljens viskositet ved 60°F (15,5°C), 100°F (37,8°C) eller ved 50°C. For å kunne relatere oljens viskositet målt i laboratoriet til det den ville vært på sjøen, blir viskositeten målt ved sjøtemperatur. Typisk sommertemperatur i Nordsjøen er 13°C.

Viskositet er svært temperaturavhengig. For væsker avtar viskositeten med økende temperatur.

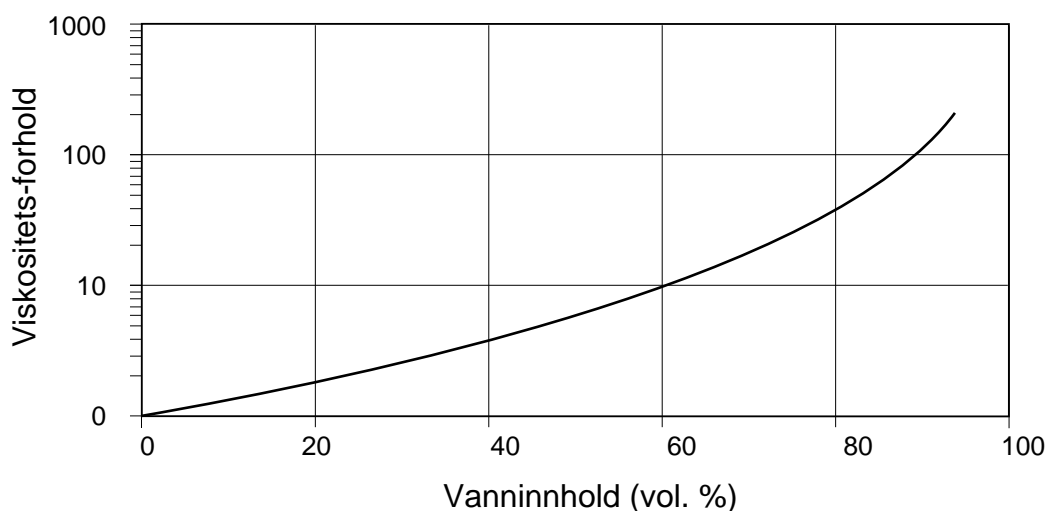
Lette, vannfrie råoljer har ofte Newtonsk oppførsel (viskositeten er uavhengig av skjærhastigheten). Voksrike eller svært viskøse oljer kan ha ikke-Newtonsk oppførsel (viskositeten avtar med skjærhastigheten; den er skjærtynnende), spesielt nær eller under stivnepunktet.

Ved fordampning av lette, mindre viskøse komponenter vil det skje en oppkonsentrering av mer viskøse, tyngre komponenter. Viskositeten vil derfor øke med økende fordampning.

#### Viskositet til v/o emulsjoner

V/o emulsjoner er oftest mer viskøse enn oljeresiduet som utgjør den kontinuerlige fasen. Figur 2.10 illustrerer hvordan forholdet mellom viskositeten til emulsjonen og viskositeten til oljeresiduet som utgjør den kontinuerlige fasen, kan øke drastisk med økende vanninnhold i emulsjonen (Mackay *et al.* 1980).

Enkelte voksrike oljer danner emulsjoner med relativt store vandrdåper. Disse emulsjonene kan ta opp høye andeler av vann, men vil ikke nedarve den sterke voksstrukturen til de vannfrie residuene. Dette fører til at emulsjonenes viskositet øker lite, eller til og med faller med økende vanninnhold. Denne effekten er særlig fremtredende under eller nær det vannfrie residuets stivnepunkt.



Figur 2.10 Eksempel på forholdet mellom emulsjonsviskositet og viskositeten til den vannfrie oljen som funksjon av vanninnhold i emulsjonen (Mackay *et al.* 1980).



V/o emulsjoner har en skjærtynnende reologisk oppførsel, d.v.s. viskositeten avtar med økende skjærhastighet. En emulsjon kan dermed være flytende under turbulente forhold på sjøen, men kan bli mer viskøs, til og med stivne, under roligere sjøforhold og på strender. Måling av viskositet må derfor utføres under kontrollerte betingelser, d.v.s. definert skjærhastighet og historie (termisk og mekanisk). På SINTEF blir viskositeten til v/o emulsjoner rutinemessig målt over et stort skjærhastighetsområde, og presentert ved skjærhastighet  $10 \text{ s}^{-1}$ .

Egenskapene til v/o emulsjoner, som vanninnhold, viskositet og stabilitet, er svært viktige for hvor effektiv en mekanisk eller kjemisk oljevernaksjon vil bli.

## 2.4.2 Stivnepunkt

Stivnepunktet er temperaturen hvor en olje slutter å flyte når den avkjøles under helt definerte betingelser i laboratoriet. Stivnepunktet målt under statiske betingelser i laboratoriet gir ofte dårlig grunnlag for å forutsi temperaturen hvor oljen stivner under andre betingelser. På grunn av turbulens på havoverflata kan oljen flyte, og dermed spre seg på sjøen, ved sjøtemperaturer opptil 10 til 15 °C lavere enn oljens stivnepunkt bestemt i laboratoriet.

Stivnepunktet er avhengig av oljens kjemiske sammensetning, spesielt voksinnholdet. Svært voksrrike oljer har ofte høyt stivnepunkt. Når oljen avkjøles, kan små vokskrystaller felles ut. Stivnepunktet kan være over 30°C for ekstremt voksrrike oljer. Naftenske oljer, spesielt lavviskøse, kan ha stivnepunkt lavere enn -40°C. Det er delvis forårsaket av lavt innhold av voks, men også av evnen naftenske komponenter har til å holde voks i løsning.

Stivnepunktet til den gjenværende oljen (residuet) vil øke pga. oppkonsentrering av voksinnholdet i tillegg til tap av komponenter som holder voks i løsning.

Når en olje stivner, helt eller delvis vil dette begrense dispergeringsmiddelets mulighet til å trenge inn i oljen. Dette vil føre til nedsatt effektivitet ved bruk av dispergeringsmidler. Stivnepunktet kan derfor være en begrensende faktor ved kjemisk dispergering av voksrrike oljer.

## 2.4.3 Tilflytsegenskaper

I beredskapssammenheng snakkes det oftest om viskositet når flyteegenskapene til en olje/emulsjon skal karakteriseres. Viskositeten beskriver egenskapene til en væske som er i flyt. Hvis et stoff har egenskaper som gjør at det stivner vil dette bety at det finnes en struktur i stoffet som er sterk nok til å holde det fra å flyte. Når en snakker om vannfrie oljer vil strukturen kunne utgjøres av et kontinuerlig voksgitter eller interaksjoner mellom vokspartikler. For en emulsjon vil strukturen i større grad være stabilisert av grenseflatespenningen mellom vanndråpene og oljen.

### Elastisitet

Elastisitet beskriver ”stivheten” til en struktur. Det vil si hvor mye kraft som må påføres en olje/emulsjon for å oppnå en gitt deformasjon.

### Flytgrense

Flytgrensen er den kraften som må påføres et stoff for at strukturen i stoffet skal gi etter, og stoffet settes i ordinær viskøs flyt.

Ormen Lange har liten grad av struktur. Disse begrepene vil derfor ikke utdypes nærmere i denne rapporten.

#### 2.4.4 Tetthet

I denne rapporten beregnes tetthet etter ASTM D-4052-81 og angis i g/ml. Andre vanlige måter å angi tetthet på er relativ tetthet og API. Relativ tetthet for en olje er forholdet mellom tettheten til oljen ved 15,5°C og tettheten til destillert vann ved 15,5°C (Speight, 1980). I amerikansk litteratur blir tettheten ofte gitt i °API:

$$^{\circ}API = \frac{141.5}{\text{Relativ tetthet}} - 131.5$$

Tettheten for råoljer varierer stort sett i området 0,780 til 1,000 g/mL ved 15,5°C. Oljer med lav tetthet inneholder ofte mye parafinske komponenter med lav molekylvekt, mens oljer med høyt innhold av naftener og asfaltener har høyere tetthet.

Tettheten til den gjenværende oljen (residuet) øker når de lette komponentene i oljen fordamper. Tettheten til emulsjoner øker med vanninnholdet. En emulsjon med høyt vanninnhold kan ha tetthet svært nær vannets egen. Tettheten til oljen/emulsjonen innvirker både på spredning på havoverflata og dispergering ned i vannmassene.

#### 2.4.5 Flammepunkt

Flammepunktet er den laveste temperaturen hvor dampen generert ved oppvarming av oljen kan bli antent av en flamme. Flammepunktet avhenger av andel lavmolekylære komponenter i oljen. Ferske råoljer har derfor ofte lave flammepunkt, i området -40° til 30°C. Flammepunktet øker raskt når de lette komponentene damper av. Flammepunktet indikerer relativ flamme- og eksplosjonsfare for en olje. I forbindelse med mekanisk oppsamling og lagring av oppsamlet olje i tankbåter, er kravet til flammepunkt satt til 60°C for mange båttypen.

En tommelfingerregel sier at det er forbundet med brann / eksplosjonsfare å bevege seg i et oljesøl hvor flammepunktet til oljen er nær eller lavere enn sjøtemperaturen. Siden flammepunktet vil stige kraftig kort tid etter et utslipp på sjøen samt at oljen vil emulgere vann, vil det i praksis være en relativt kort fareperiode etter utslipp av en råolje.

Det er viktig å presisere at oljens flammepunkt kun er én av flere parametre som påvirker luftas antennbarhet over en oljeoverflate. I laboratoriet måles flammepunktet i et lukket system. I felten, derimot, vil vær-situasjonen ha stor innvirkning på luftas antennbarhet. Dette innebærer at konsentrasjonen av antennebare gasser like over oljen vil være relativt høye i rolig vær (havblikk) og høy temperatur, mens det ved sterk vind vil skje en forholdsvis rask fortykning av de antennebare gassene.

### 3 Eksperimentelt oppsett og modellering

Kondesatet som er brukt i dette studiet ble mottatt av SINTEF 24.01.2008 og er gitt SINTEF Id 2008-0045. Prøven ble sendt på to kanner a 20 liter.

Kannene var merket:

Prøvepunkt: Kondensat stabiliseringstårn, QN-21-0058

Prøvenummer: QN-21-0058-25086

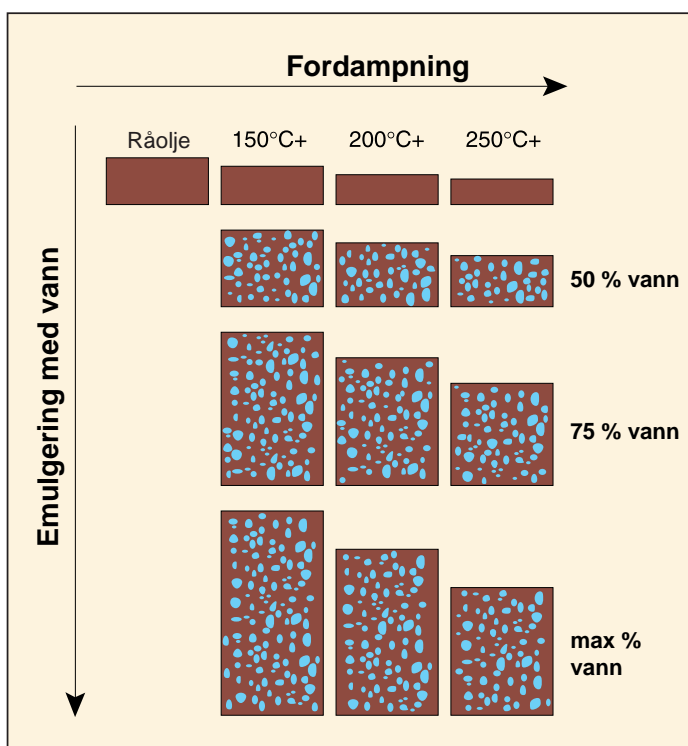
Tidspunkt: 17.01.08 klokken 15.00

#### 3.1 Små-skala testing – basert på trinnvis forvitring av oljen

##### 3.1.1 Trinnvis forvitring av oljen

For å isolere påvirkningen av de forskjellige forvitringsprosessene (som fordampning og emulgering) ble forvitringen av kondensatet utført med en systematisk, trinnvis prosedyre som er utviklet og senere modifisert ved SINTEF (Daling *et al.*, 1990 og Daling *et al.*, 1997). Forvitringsprosessen illustrert i Figur 3.1 består av:

- Avdampning av de letteste komponentene (til 150°C+, 200°C+ og 250°C+ damptemperatur) vha. en modifisert ASTM destillasjonsmetode (Stiver and Mackay, 1984). Dette simulerer fordampningstap etter ca. 0,5 til 1 time, ca. 0,5 til 1 dag og ca. 0,5 til 1 uke på sjøen (avhengig av vindhastighet og temperatur).
- De destillerte residuene ble emulgert med 50 vol.% vann, 75 vol.% vann og maksimalt vanninnhold.



Figur 3.1 Flytskjema for forvitring (fordampning og emulgering) av en råolje. Fordampning av oljen foregår enten ved destillering (150°, 200° og 250°C+) eller 20 timer foto-oksidering. WOR er vann-til-olje forhold. Oljen ble ikke foto-oksidert.

På denne måten ble det laget 12 forskjellige forvitrede prøver (vannfrie residuer og v/o-emulsjoner), illustrert i Figur 3.1 av Ormen Lange kondensat.

Residuenes ble analysert på:

- Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper.
- Evne til å ta opp vann og danne v/o emulsjon.

### 3.1.2 Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper

Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper for den ferske oljen og de destillerte residuene ble karakterisert med analytiske metoder listet i Tabell 3.1.

Viskositeten ble målt i h.h.t. en prosedyre beskrevet i (McDonagh *et. al.*, 1995) og omfatter viskositetsmåling ved 7 forskjellige skjær-hastigheter.

Tabell 3.1 Oversikt over analyser benyttet i prosjektet.

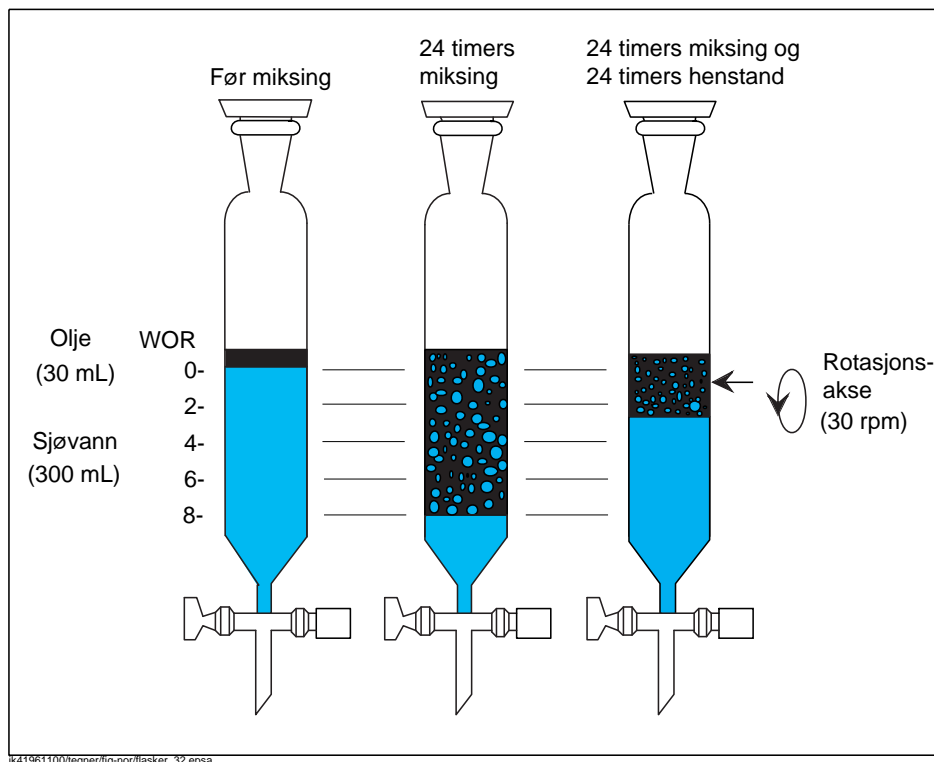
Egenskap	Analysemetode / Instrument
Voksinnhold	Uløselig i 2-butanon/diklormetan (1:1) ved -10°C (Bridié <i>et al.</i> , 1980).
"Harde" asfaltener	IP-metode 143/84.
Stivnepunkt	ASTM-metode D97-66, IP-metode 15/67.
Tetthet	ASTM-metode D4052-81.
Viskositet (dynamisk)	Physica MCR300
Flammepunkt	ASTM-metode D93-80

### 3.1.3 Emulgerende tester

Prosedyrer for testing av emulgerende egenskaper og lagning av emulsjoner er detaljert beskrevet av Hokstad *et al.*, 1993.

#### Preparering av v/o emulsjoner

De emulgerende egenskapene til de tre vannfrie residuene ble testet vha. en standard laboriemetode. Metoden er en modifisert versjon av en prosedyre utviklet av Mackay og Zagorski 1982. Kondensat og sjøvann roterte i 0.5 L sylindriske skilletrakter i 24 timer med en omdreiningshastighet på 30 rpm. (omdreininger per minutt). Metoden er skissert i Figur 3.2.



Figur 3.2 Prinsipp for den roterende flaske metoden (Mackay og Zagorski, 1982).

Sammenligning av emulgeringshastigheten for Ekofisk, Oseberg og Troll råoljer målt både i eksperimentelle feltforsøk og i laboratoriestudier har vist at roterende flasker danner v/o emulsjon 6 ganger raskere enn ved 10 m/s vindhastighet på sjøen.

Følgende parametre ble målt under preparering av emulsjonene med maksimalt vanninnhold:

- Relativ v/o emulgeringshastighet (kinetikk, representert ved  $t_{0.5}$ -verdier).
- Maksimal v/o emulgerende evne (maksimalt vannopptak).

Det ble utført 4 parallelle målinger m.h.p. kinetikk og maksimal vannopptaksevne.

## 4 Resultater og input til SINTEF's Olje Forvittrings Modell

En generell beskrivelse av egenskapene til råoljer og kondensat samt forvitring på sjøen er gitt i kapittel 2. De eksperimentelle metodene er beskrevet i kapittel 3.

### 4.1 Gasskromatografisk analyse

Fersk Ormen Lange kondensat samt de respektive avdampede residuene (150°C+, 200°C+ og 250°C+) ble analysert ved hjelp av en gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor (GC-FID). Gasskromatogrammene er gitt i figur 4.1. Kromatogrammet til den ferske kondesatet er sammenlignet med andre oljer og kondensater fra Haltenbanken i Figur 4.2.

Kromatogrammene viser *n*-alkanene som systematiske, smale topper. Noen av de mer komplekse komponentene, som resiner og Nitrogen, Svovel og Oksygen (NSO)-forbindelser og naftener er umulig å separere med denne metoden og kan fremkomme som en bred, dårlig definert topp under de skarpe toppene. Dette er beskrevet som ikke-separerbart kompleks materiale (eng. Unresolved Complex Material, UCM).

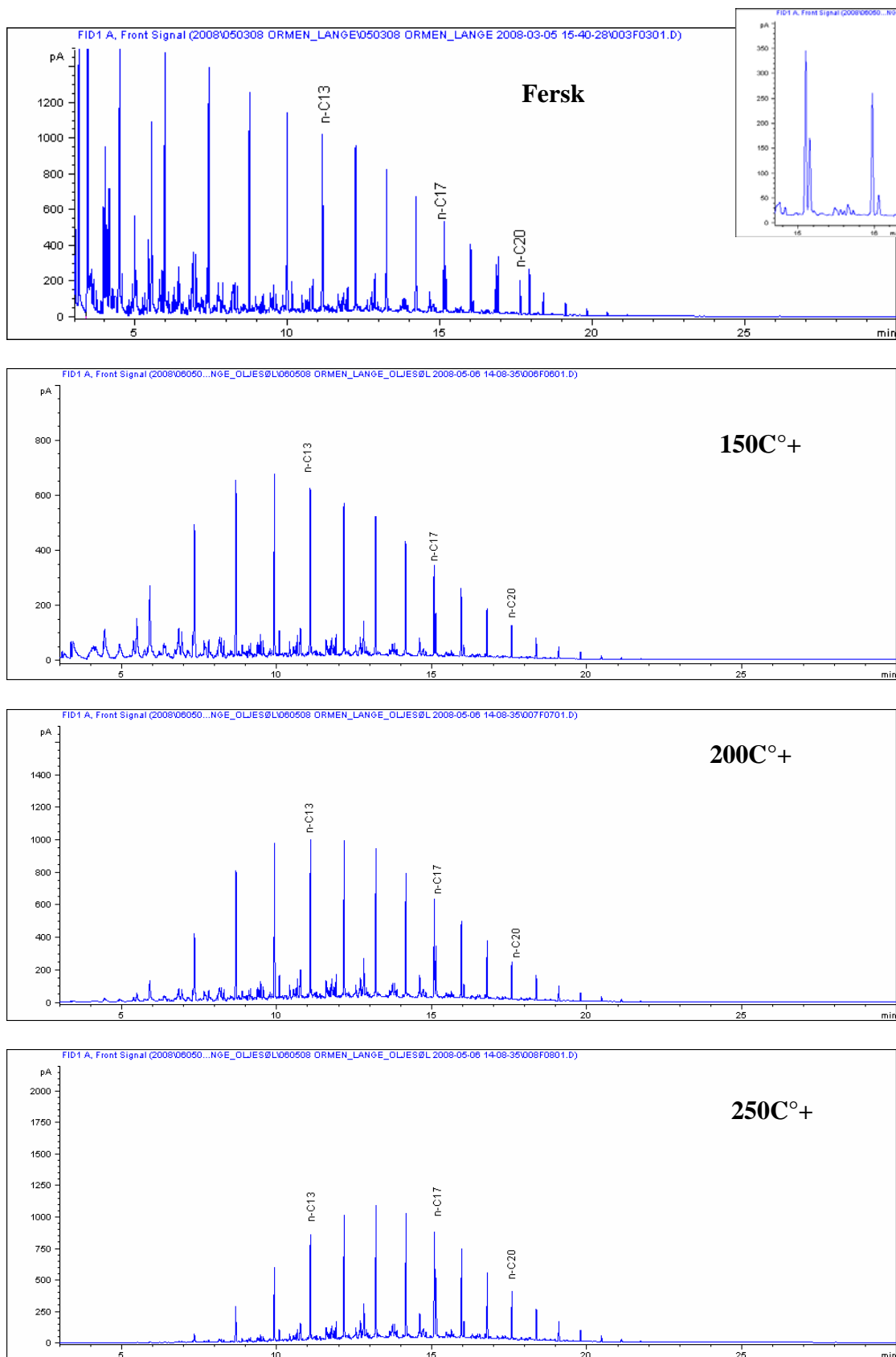
Asfaltener (>C<sub>40</sub>) er ikke mulig å analysere med denne metoden.

Kromatogrammet til det ferske Ormen Lange kondesatet er dominert av lette komponenter. Kromatogrammet viser lite UCM, noe som indikerer et lavt innhold av asfaltener og resiner. Få *n*-alkan topper langt ute i kromatogrammet indikerer et lavt innhold av voks.

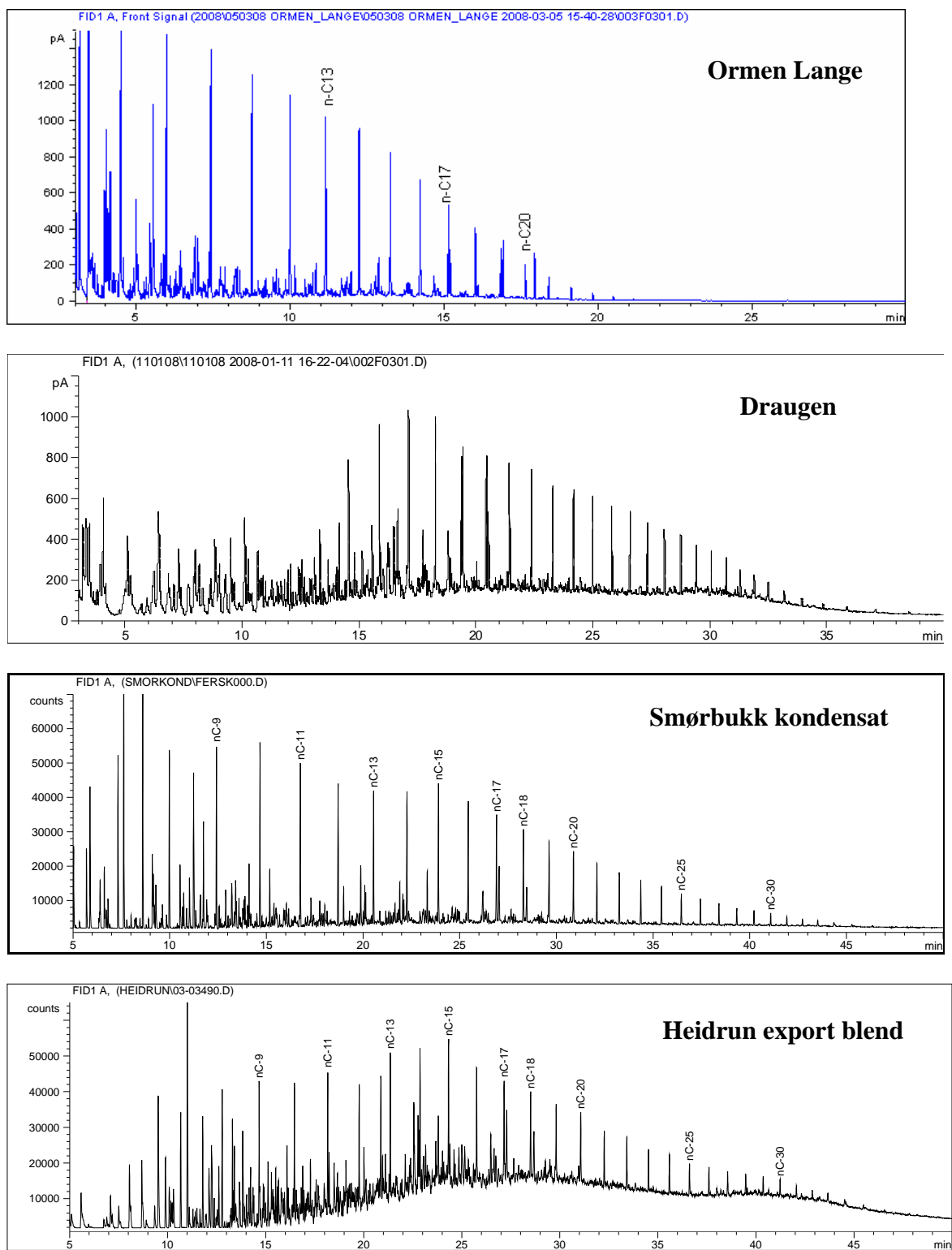
Forholdet mellom *n*-C<sub>17</sub> og Pristan og *n*-C<sub>18</sub> og Phytan, kan variere for forskjellige oljetyper og er derfor nyttige parametre for sporbarhet av et oljesøl. Tabell 4.1 viser forholdene mellom *n*-C<sub>17</sub>/Pristan og *n*-C<sub>18</sub>/Phytan, beregnet med basis i topphøyde, for Ormen Lange.

*Tabell 4.1 Beregnet  $n$ -C<sub>17</sub>/Pristan,  $n$ -C<sub>18</sub>/Phytan og pristan/phytan forhold med basis i topphøyde, for Ormen Lange kondensat.*

$n$ -C <sub>17</sub> /pristane	2,1
$n$ -C <sub>18</sub> /phytane	6,1
Pristane/phytane	1,3



Figur 4.1 GC-FID av fersk Ormen Lange kondensat og de avdampede residuene.



Figur 4.2 GC kromatogram av fersk Ormen Lange, Åsgard A råolje, Smørbukk kondensat og Heidrun export blend



## 4.2 Kjemisk sammensetning

Resultater fra laboratorietesting av de kjemiske egenskapene til de vannfrie residuene av Ormen Lange kondensat sammenlignet med andre oljer i Norskehavet er gitt i Tabell 4.2. Analysemetodikken benyttet i studiene er beskrevet i kapittel 3.

Tabell 4.2 Kjemiske egenskaper for Ormen Lange kondensat.

Oljetype	Residue	Asfaltener "harde" (vekt%)	Voks (vekt%)
Ormen Lange kondensat	Fersk	<0,01	<0,01
	150°C+	0,01	<0,01
	200°C+	0,01	<0,01
	250°C+	0,02	<0,01
Draugen	Fersk	0,13	2,4
	150°C+	0,18	3,2
	200°C+	0,21	3,7
	250°C+	0,26	4,6
Smørbukk kondensat	Fersk	0,06	2,6
	150°C+	0,08	3,4
	200°C+	0,10	4,5
	250°C+	0,13	5,7
Midgard kondensat	Fersk	<0,01	0,02
	150°C+	<0,01	0,04
	200°C+	<0,01	0,07
	250°C+	<0,01	0,13
Heidrun Export blend	Fersk	0,08	1,03
	150°C+	0,08	1,09
	200°C+	0,09	1,17
	250°C+	0,10	1,30

### 4.3 Fysikalske egenskaper

Resultater av laboratorietesting av de fysikalske egenskapene til de vannfrie residuene av Ormen Lange sammenlignet med andre oljer på Haltenbanken er gitt i Tabell 4.3. Analysemetodikken benyttet i studiene er beskrevet i kapittel 3.

Tabell 4.3 Fysikalske egenskaper for Ormen Lange kondensat.

Oljetype	Residue	Fordampet (vol.%)	Residue (vekt %)	Tetthet (g/mL)	Flammepunkt (°C)	Stivnepunkt (°C)	Viskositet 13°C (cP)
<b>Ormen Lange</b>	<b>Fersk</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>0,750</b>	<b>-9</b>	<b>-33</b>	<b>0,7</b>
kondensat	150°C+	53,5	49,5	0,795	31	-12	1,6
	200°C+	69,5	32,8	0,809	73	-12	2,7
	250°C+	81,5	18,4	0,820	116	-6	4,8
<b>Draugen</b>	<b>Fersk</b>	<b>0</b>	<b>100</b>	<b>0,823</b>	<b>-</b>	<b>-24</b>	<b>6</b>
	150°C+	30,1	74,2	0,875	49	3	54
	200°C+	40,9	63,9	0,890	96	12	284
	250°C+	52,9	51,8	0,904	137	18	1490
Smørbukk kondensat	Fersk	0	100	0,804	-	-15	3
	150°C+	27	75,6	0,832	34	3	140
	200°C+	44,9	58,2	0,849	75	15	941
	250°C+	57,4	45,7	0,861	118	21	5830
Midgard kondensat	Fersk	0	100	0,764	-	-	1,1*
	150°C+	58,2	44,5	0,812	-	-	1,7*
	200°C+	77,1	24,9	0,830	-	-	3,4*
	250°C+	88,4	12,9	0,845	-	-	6,8*
Heidrun Export blend	Fersk	0,0	100,0	0,892	-	-48	37
	150°C+	7,0	94,4	0,905	46	-42	63
	200°C+	14,3	87,8	0,914	89	-39	119
	250°C+	23,6	79,2	0,924	130	-24	266

\*Målt ved skjærhastighet  $100s^{-1}$

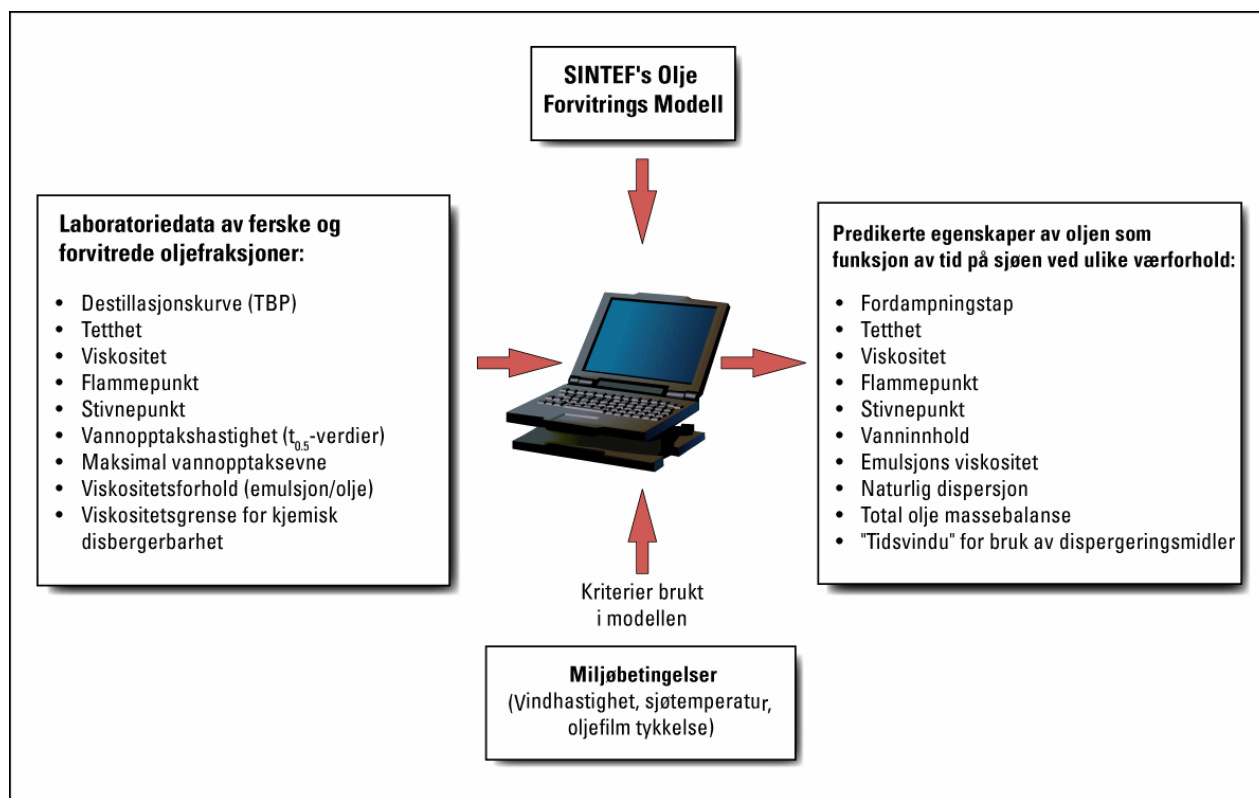
#### **4.4 Vann-i-olje emulgerende egenskaper**

Det er utført tester for emulgerende egenskaper til avdampede residuer av Ormen Lange kondensatet. Testene er beskevet i kapittel 3.1.3.

Testene viser at svært lite vann blandes inn i kondensatet. Blandingen brytes umiddelbart når det ikke tilføres energi til systemet, og målinger på blandingen umuliggjøres. I praksis betyr dette at vannopptaket ikke vil bidra i større grad til endringer av kondensatets fysiske egenskaper på sjøoverflaten.

## 5 Prediksjoner med SINTEFs Olje Forvittringsmodell (SINTEF OWM)

SINTEFs OWM relaterer oljens egenskaper til et sett av valgte betingelser (oil/emulsjon film tykkelse, sjøtilstand og sjøtemperatur) og predikerer hvordan oljen vil oppføre seg på havoverflaten og hvordan dens egenskaper vil endre seg over tid. Figur 5.1 viser skjematisk SINTEFs OWM.



handboker\grafisk\fig\_nor\model-nor.ai

Figur 5.1 Skjematisk diagram over SINTEFs OWM.

Prediksjoner fra SINTEFs OWM er et viktig verktøy i miljørisiko analyser og i beredskapssammenheng. Prediksjonene er fremstilt grafisk over en periode på 15 minutter til 5 dager etter et utslipp. Dette dekker et spekter av sølsituasjoner fra utslipp hvor respons tiden er kort (som ved utslipp ved en terminal) til søl til havs der respons tiden kan være flere dager.

## 5.1 Faste og variable parametre i SINTEFs OWM

### 5.1.1 Utslipps scenario

Søls scenariet (f. eks. undervanns- eller overflateutblåsninger, utslipp fra skip eller rør) og utslippshastigheten som velges ved bruk av SINTEFs OWM er av betydning.

I dette prosjektet er det valgt et overflateutslipp med en utslippshastighet på 1,33 tonn per minutt ( $80 \text{ m}^3/\text{time}$ ) som utslippsscenario for Ormen Lange kondensatet.

#### Oljefilmtykkelse

Ut fra resultatene i småskala laboratorieforsøk spesifiseres oljen som enten kondensat, emulgerende råolje, lite emulgerende råolje, bunkersolje eller raffinert destillat. Dette valget påvirker hvilke initielle- og sluttoljefilmtykkelser modellen vil bruke.

Utviklingen i filmtykkelsen for Ormen Lange kondensat settes til:

- Initiell filmtykkelse: 20 mm
- Sluttfilmtykkelse: 0,05 mm

### 5.1.2 Sjøtemperatur

Laveste og høyeste temperatur målt i overflatevannet på Statfjord-feltet i perioden 1978 til 1986 var henholdsvis 5,4 og 16,5°C. I prediksjonene er det benyttet gjennomsnitts sommer- og vintertemperaturer, disse er:

- Vinter: 5°C
- Sommer: 15°C

### 5.1.3 Vindhastighet

Forholdet mellom vindhastighet og signifikant bølgehøyde som er brukt i prediksjonene fra SINTEFs OWM er gitt i Tabell 5.1.

Tabell 5.1 Værforhold benyttet i prediksjonene.

Vindstyrke [m/s]	Beaufort vind	Vindtype	Bølgehøyde [m] <sup>*</sup>
2	2	Lett bris	0,1 – 0,3
5	3	Moderat bris	0,5 – 0,8
10	5	Frisk bris	1,5 – 2,5
15	6 - 7	Liten kuling	3 – 4

\*Signifikant bølgehøyde ca. 100 km fra land.

## 5.2 Inputdata til SINTEFs OWM

SINTEFs OWM benytter rådata fra Crude Assay sammen med forvittringsdata fra små-skala laboratorieforsøk. For Ormen Lange er kun forvittringsdata brukt, ikke data fra Crude Assay. I små-skala laboratorieforsøkene benyttes en systematisk trinnvis prosedyre utviklet ved SINTEF (Daling *et al.*, 1990) for å isolere og kartlegge de forskjellige forvittringsprosessene som finner sted når en olje søles på havoverflaten. Det eksperimentelle oppsettet for små-skala og meso-skala testing av Ormen Lange er gitt i kapittel 3 og resultatene er gitt i kapittel 4. Input data til SINTEFs OWM er gitt i Vedlegg B.

De eksperimentelle resultatene fra små-skala testingen prosesseres og brukes som input til SINTEFs OWM. Følgende kjemiske og fysiske egenskaper brukes i modellen:

- tetthet
- stivnepunkt
- viskositeter til kondensatet og avdampede vannfri residuer (150°C+, 200°C+ og 250°C+)
- viskositeter til emulsjoner med 50 % , 75 % og maksimalt vanninnhold.
- vannopptak (maksimum vanninnhold, stabilitet og emulsjonskinetikk)

SINTEFs OWM er beskrevet i detalj i Daling *et al.*, 1990, Johansen, 1991, Aamo *et al.*, 1993 og i brukerveiledningen for modellen.

## 5.3 Hvordan bruke prediksjonsarkene, et eksempel

Dersom Ormen Lange kondensatet har drevet en viss tid på sjøen, kan oljens egenskaper estimeres ved hjelp av prediksjonsarkene ved angitt tid etter utslipp kombinert med sjøtemperatur og vindstyrke. Tabell 5.2 viser eksempler på bruk av prediksjonsarkene ved følgende scenarier:

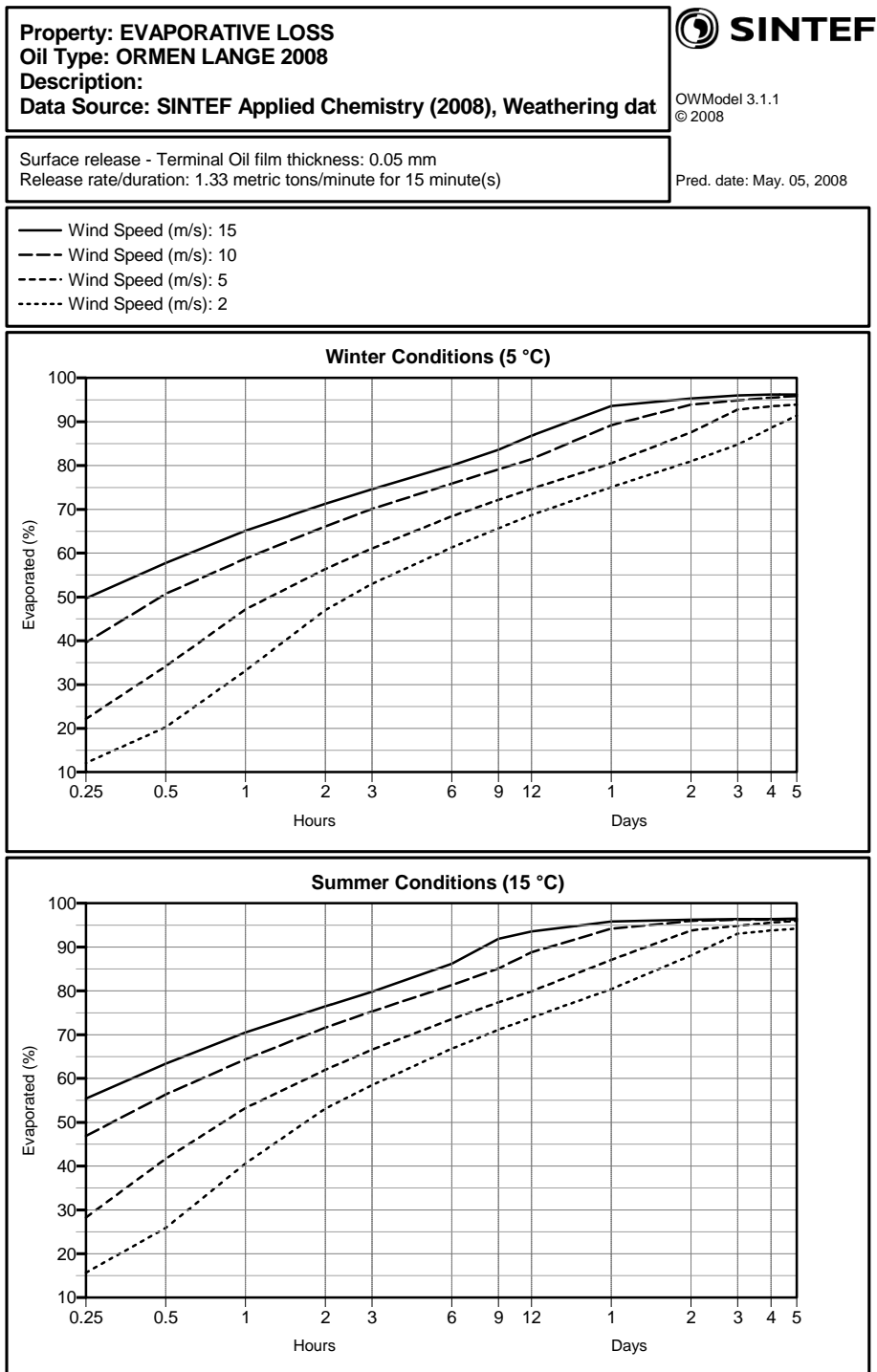
- Drivtid: 24 timer
- Temperatur: 5°C/15°C
- Vindstyrke: 10 m/s

Tabell 5.2 Forvittringsegenskaper til Ormen Lange kondensatet avlest i prediksjonsark.

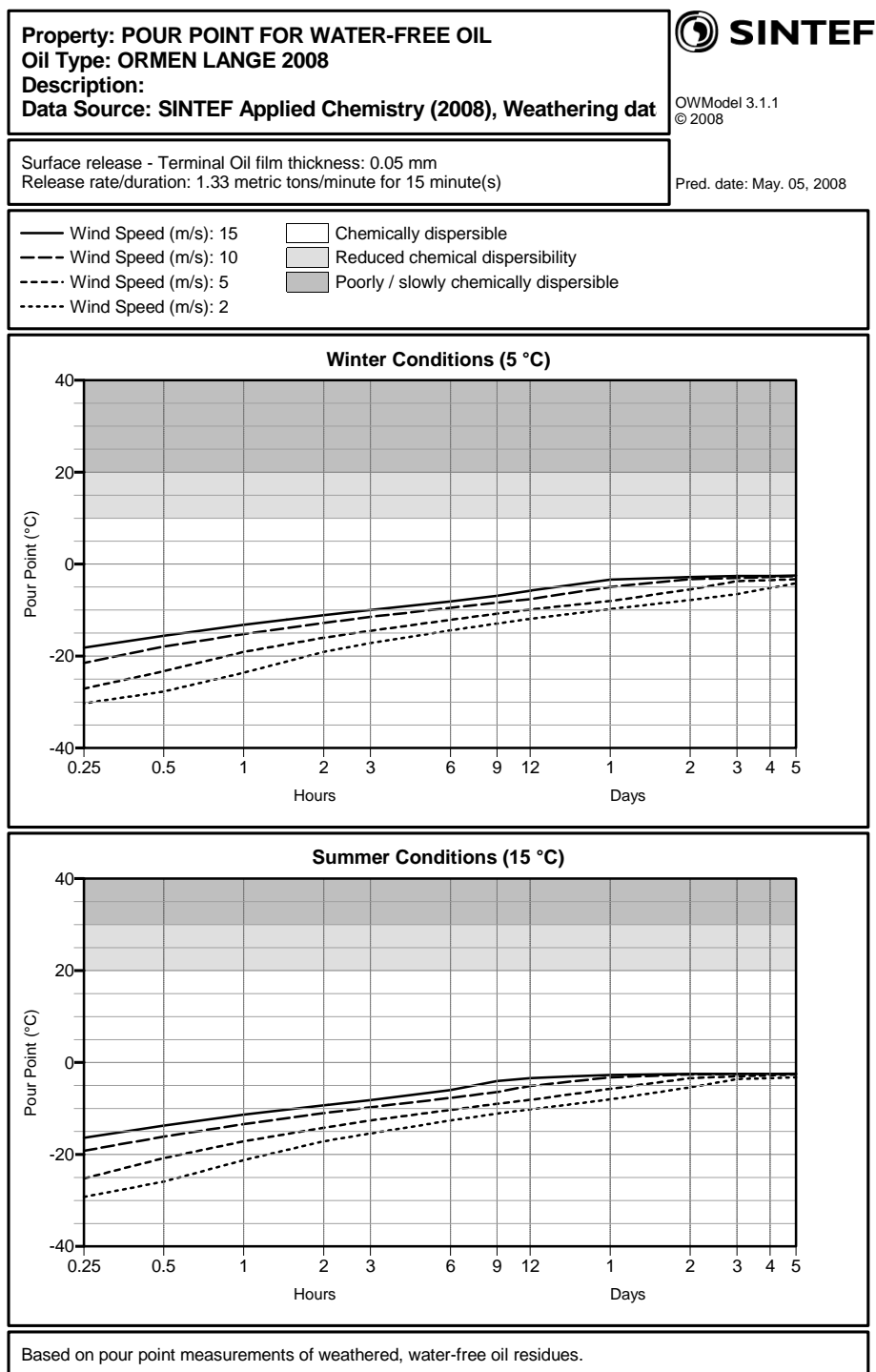
Egenskap	Vinter temperatur [5°C]	Sommer temperatur [15°C]
Fordampning	90%	94%
Stivnepunkt	-5°C	-3°C
Viskositet	5 mPas	5 mPas

\*mPas (SI standardbenevning)= cP (gammel industristandardbenevning)

## 5.4 Prediksjoner av Ormen Lange kondesatets egenskaper på sjøen

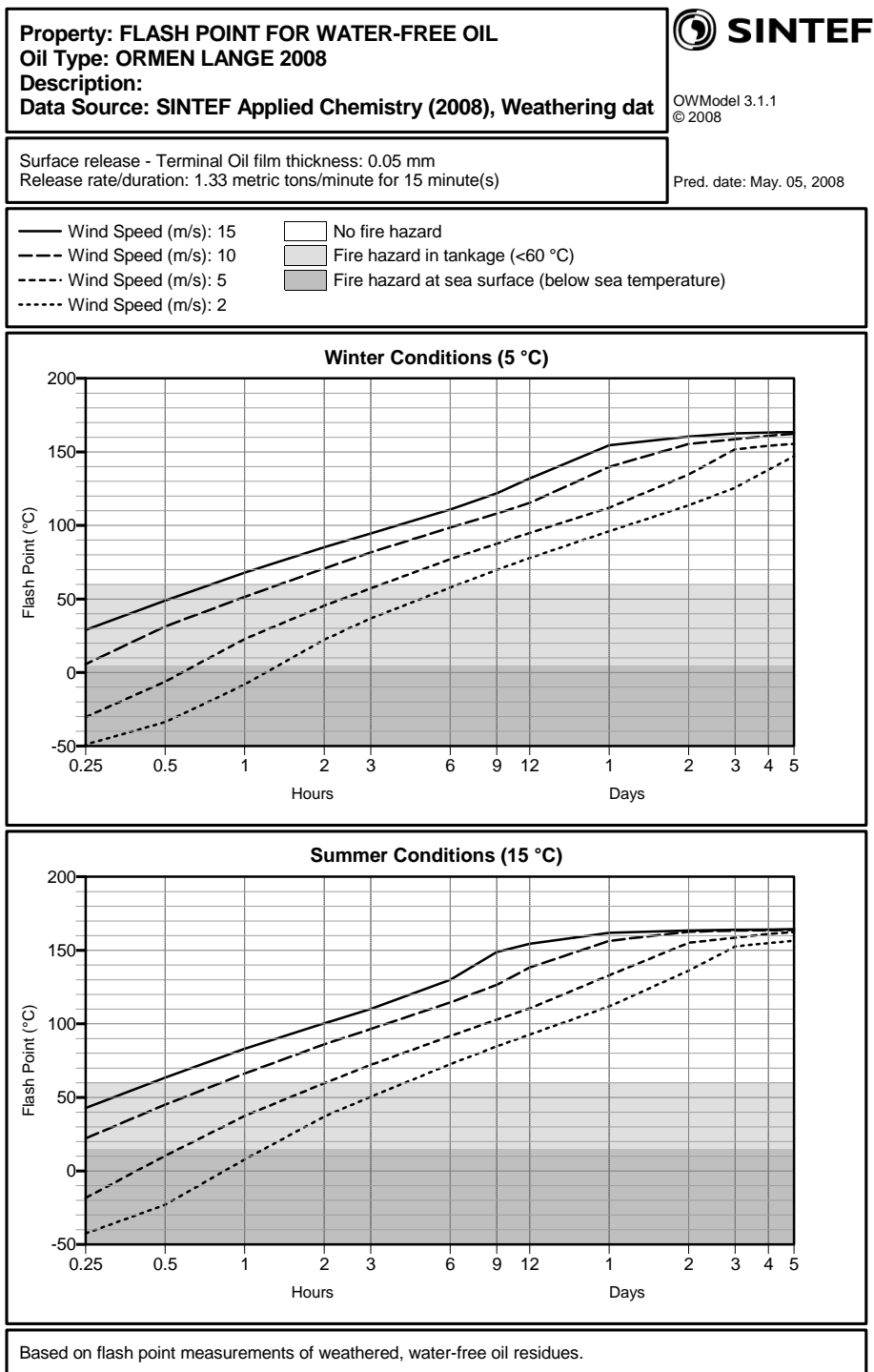


Figur 5.2 Fordampning av Ormen Lange ved sjøtemperatur 5°C og 15°C.

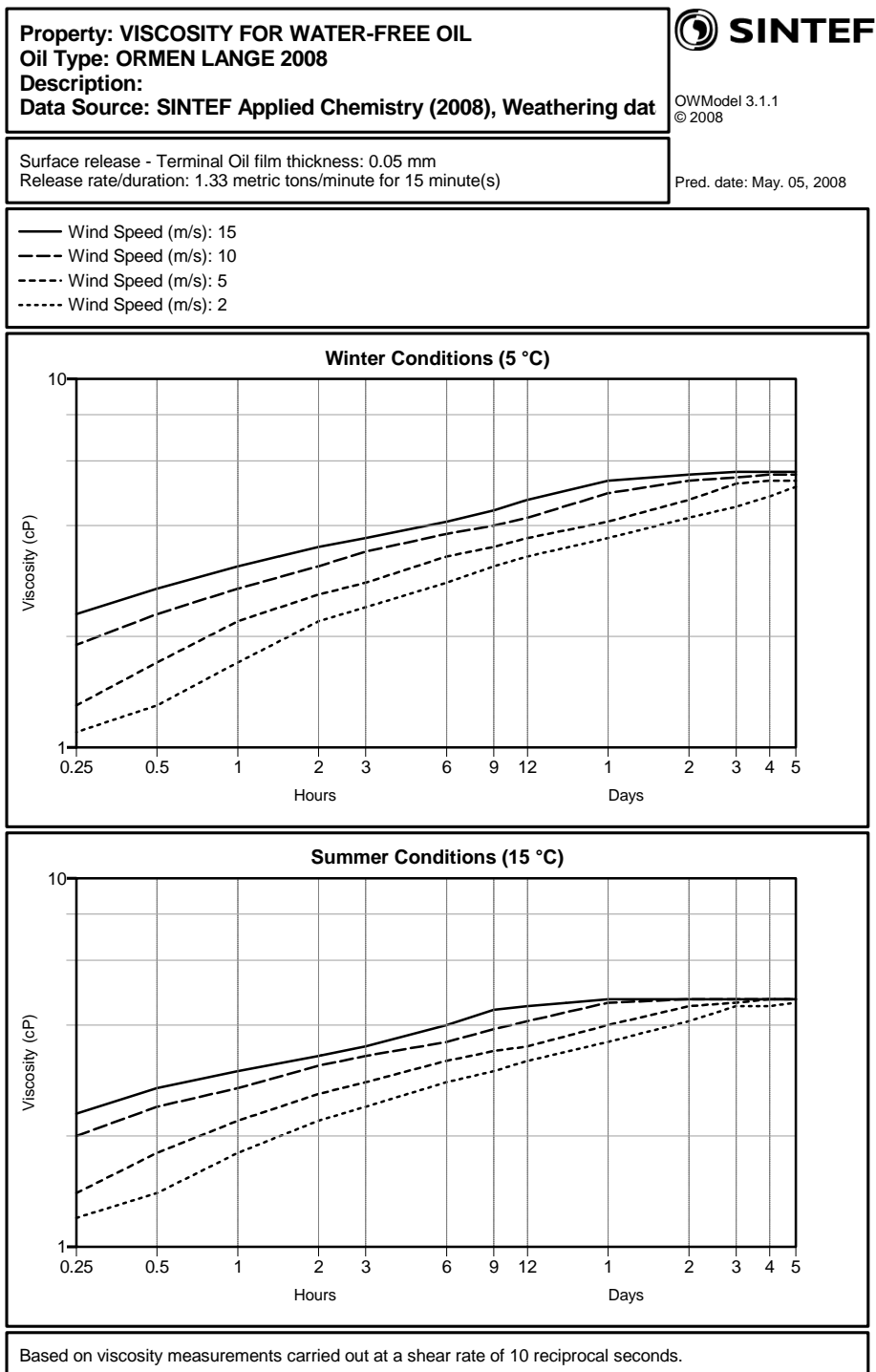


Figur 5.3 Stivnepunkt for Ormen Lange ved sjøtemperatur 5°C og 15°C.

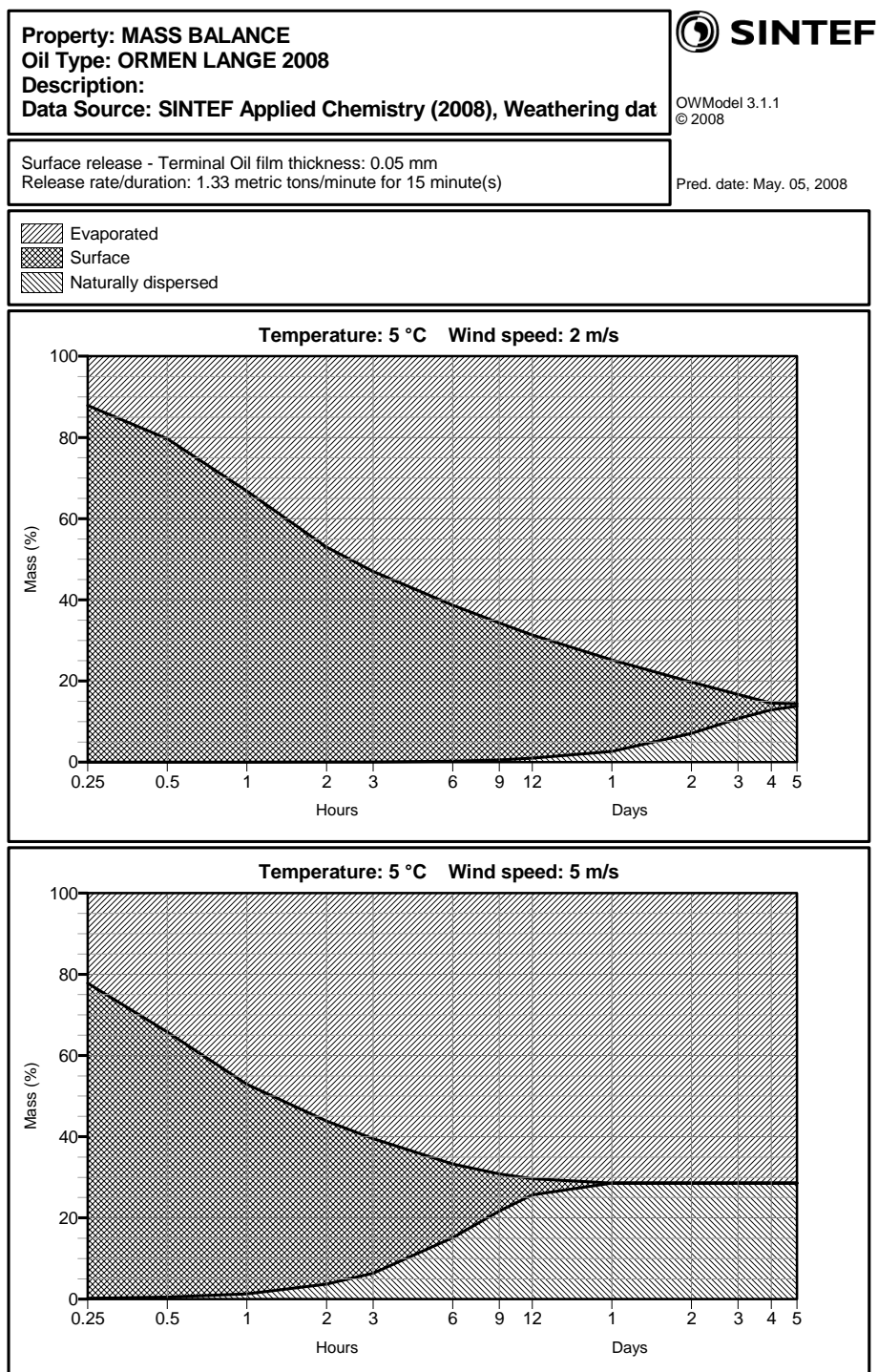




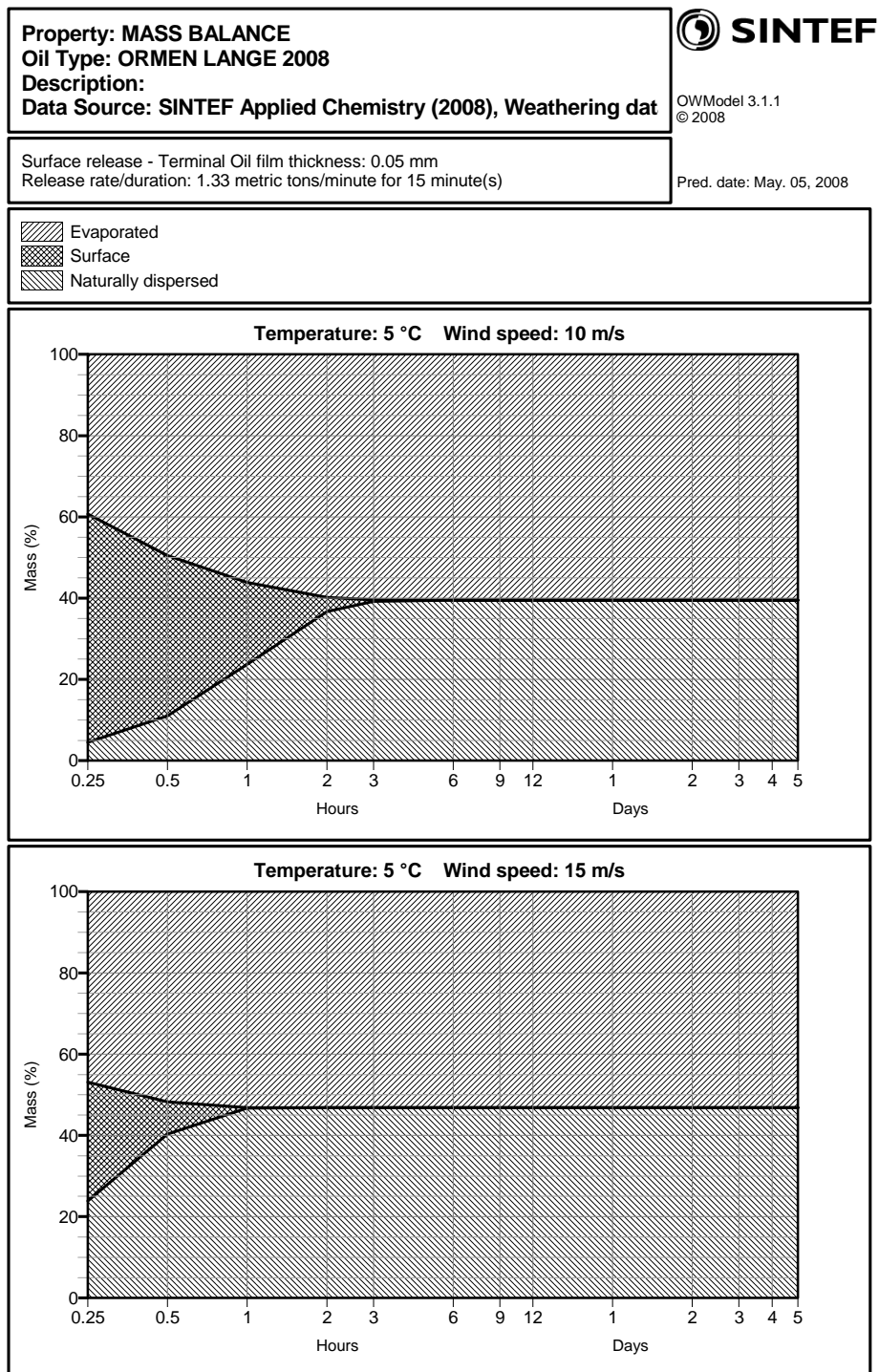
Figur 5.4 Flammepunkt for Ormen Lange ved sjøtemperatur 5°C og 15°C.



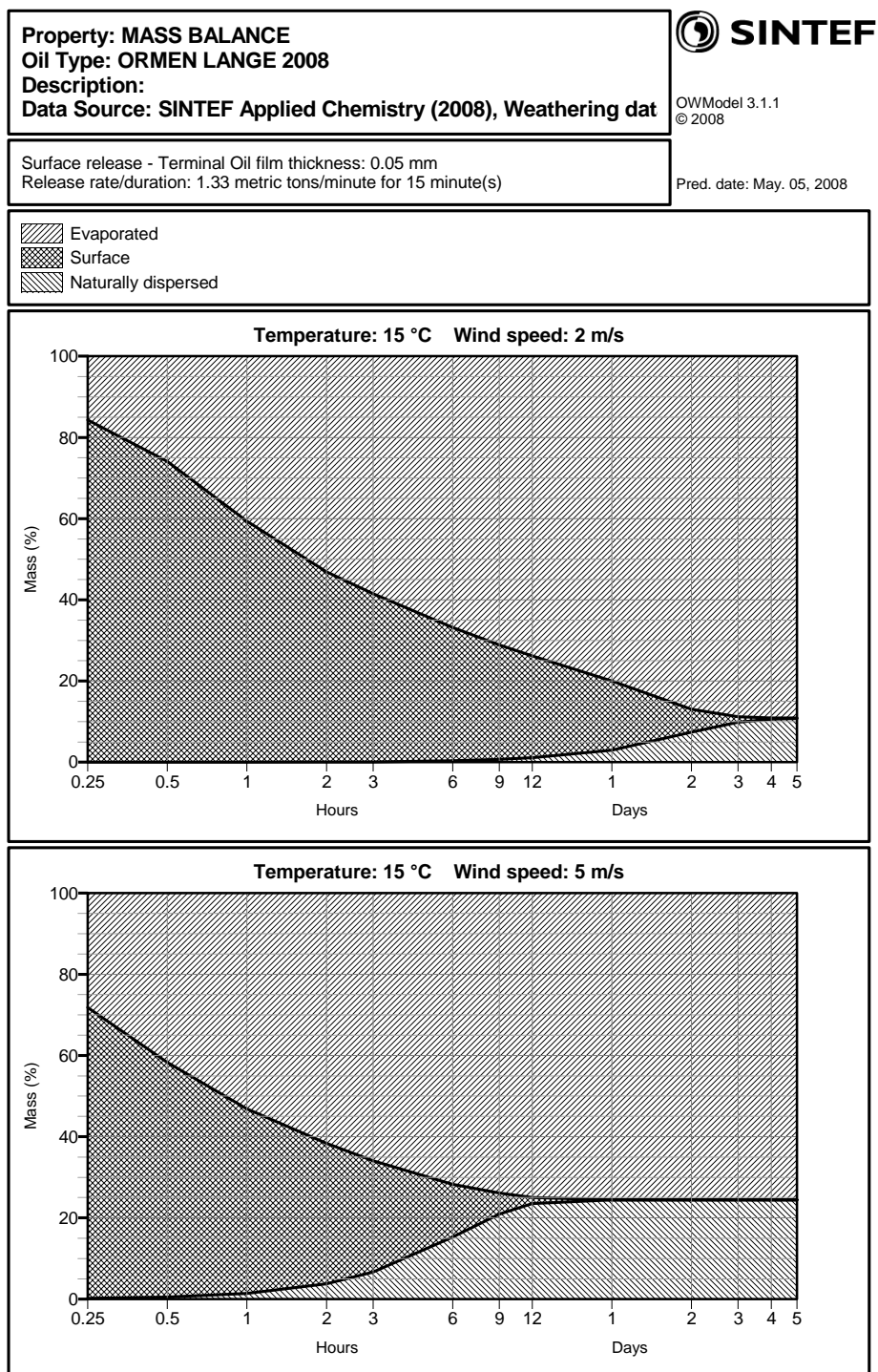
*Figur 5.5 Viskositet for vannfri Ormen Lange ved sjøtemperatur 5°C og 15°C (basert på laboratoriedata ved 13°C). Viskositet målt ved skjærhastighet 10s<sup>-1</sup>.*



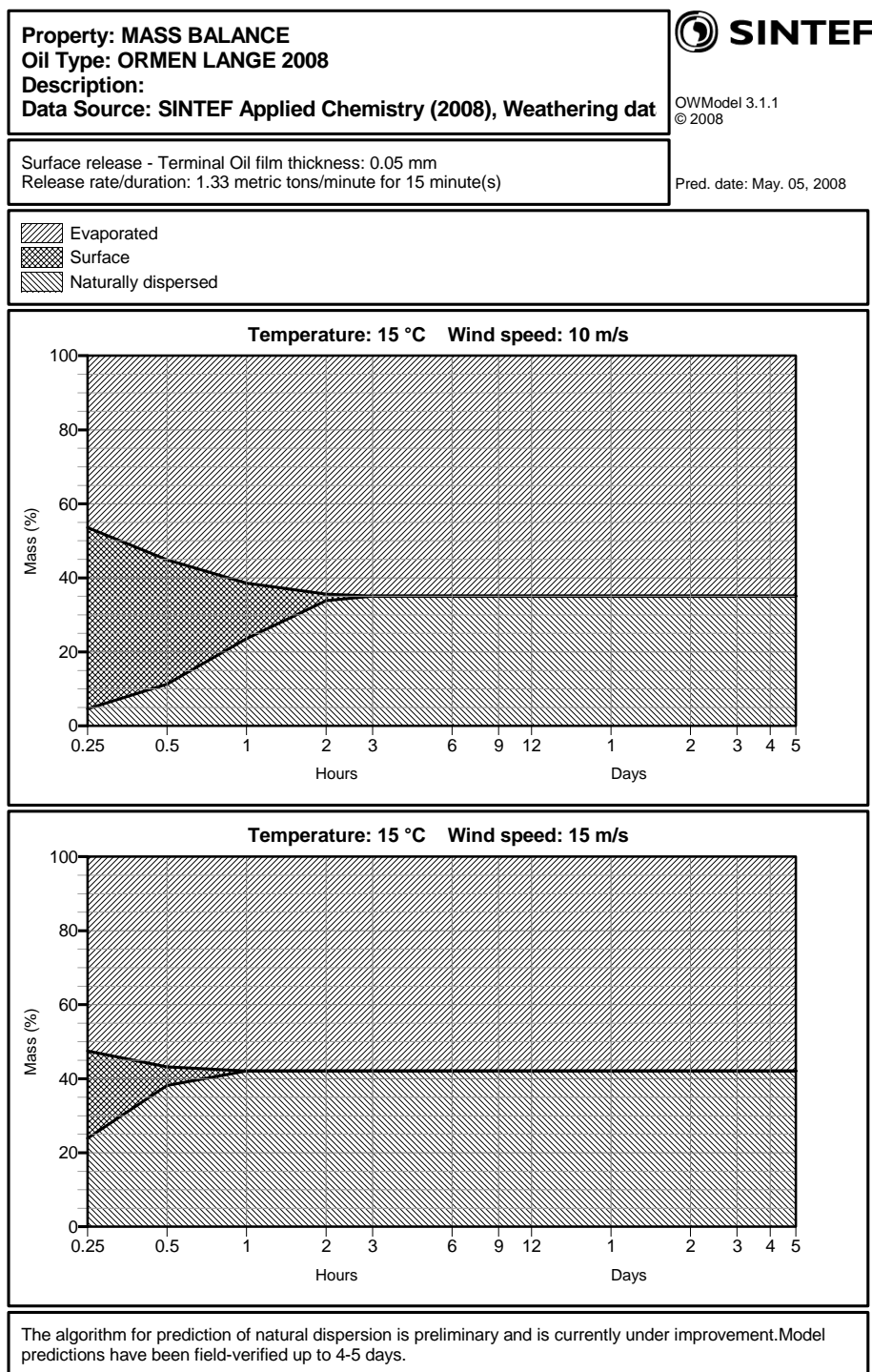
*Figur 5.6 Massebalanse for Ormen Lange ved 5°C og vindhastigheter på henholdsvis 2 og 5 m/s.*



*Figur 5.7 Massebalanse for Ormen Lange ved 5°C og vindhastigheter på henholdsvis 10 og 15 m/s.*



Figur 5.8 Massebalanse for Ormen Lange ved 15°C og vindhastigheter på henholdsvis 2 og 5 m/s.



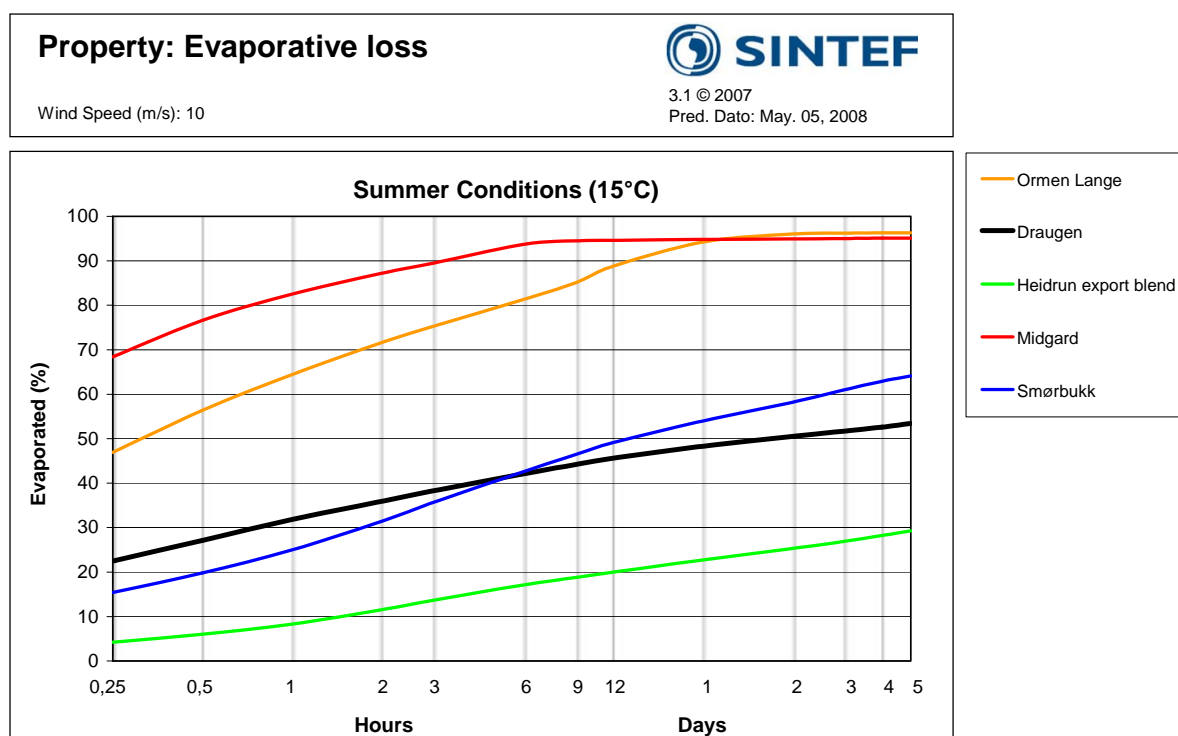
Figur 5.9 Massebalanse for Ormen Lange ved 15°C og vindhastigheter på henholdsvis 10 og 15 m/s.

## 5.5 Sammenligning av forvittringsforløp for oljer og kondensat i Norskehavet

Predikerte verdier for avdampning, stivnepunkt, vanninnhold og emulsjonsviskositet for forskjellige oljer i Norskehavet er sammenstilt i Figur 5.10 til Figur 5.15. Prediksjonene er gjort for sommertemperatur (15°C) og vindhastighet på 10 m/s. Prediksjonene er avhengige av vindhastighet og temperatur, og prediksjonene for de forskjellige oljene kan derfor være innbyrdes forskjellige ved andre vindhastigheter og temperaturer. Sammenstillingene vil allikevel gi et inntrykk av hvordan oljenes egenskaper vil endre seg relativt til hverandre ved forvitring på sjøen. Oljene som er sammnelignet er beskrevet i Leirvik, 2007 (Draugen), Leirvik *et.al*, 2004 (Heidrun export blend) og Leirvik *et.al*, 2003 (Midgard kondensat og Smørbukk Kondensat).

### Fordampning

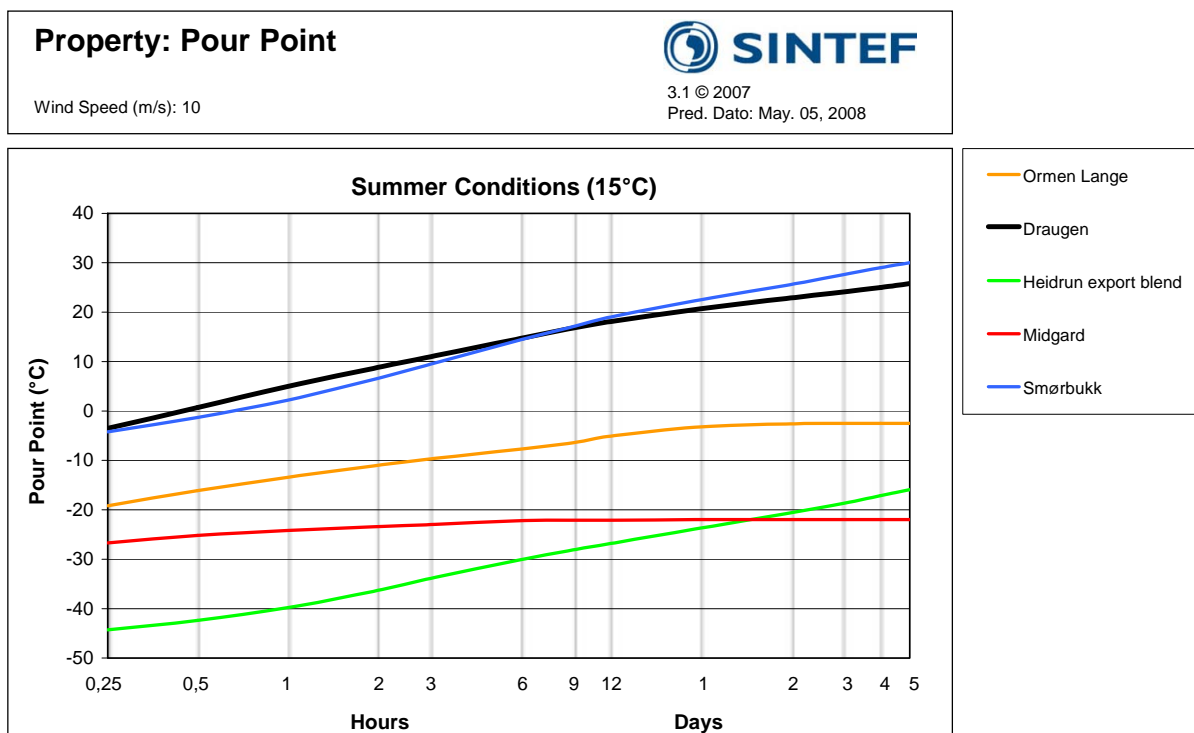
Midgard og Ormen Lange er kondensat og har mer lette komponenter enn de andre oljene. De vil også spre seg lettere og får et større areal, noe som gjør at fordampingen går fortere. Smørbukk er klassifisert som kondensat, men har egenskaper som kjennetegner en lettolje. Draugen er en råolje, med høy avdampning, mens Heidrun export blend som også er en råolje har relativt lav avdampning.



Figur 5.10 Predikert fordampning for Ormen Lange kondensat og oljer fra Norskehavet ved 15°C og 10m/s vindhastighet.

## Stivnepunkt

Smørbukk kondensatet er lett, men med et høyt innhold av voks. Dette betyr at den raskt vil få et høyt stivnepunkt når de lette komponentene. Draugen er en paraffinsk råolje og vil få høyt stivnepunkt ved forvitring på sjøen. Ormen Lange, Midgard og Smørbukk har stivnepunkt langt under potensielle sjøtemperaturer.

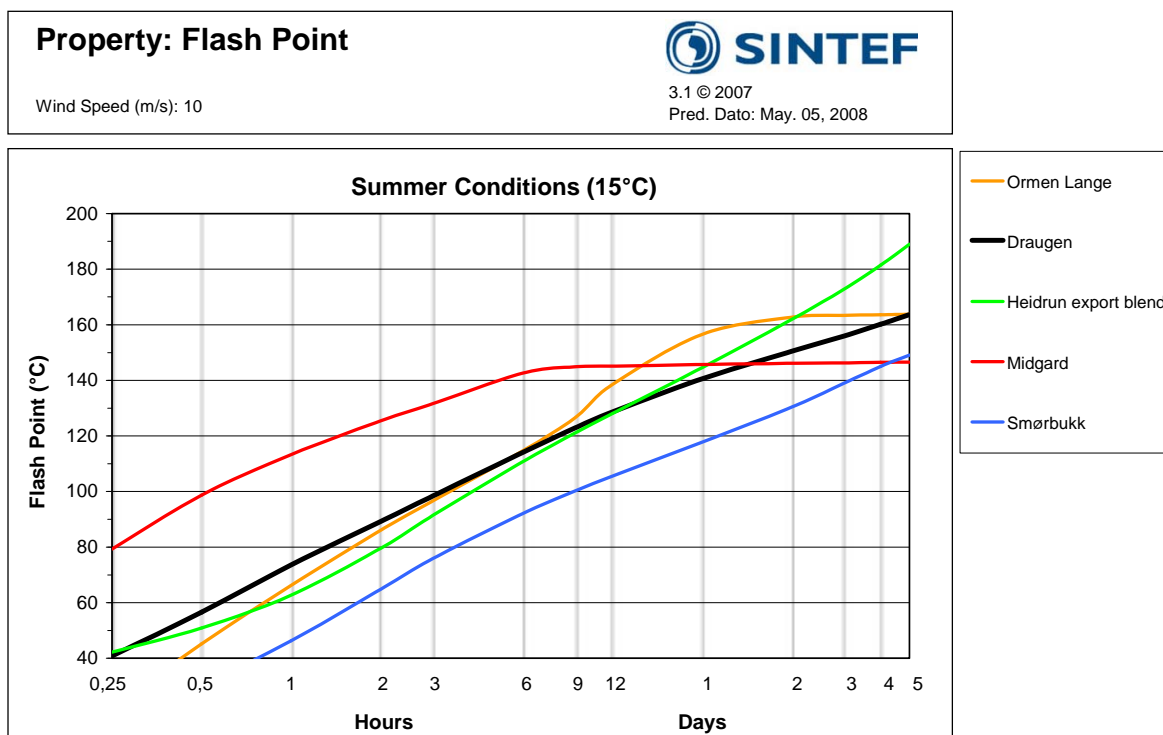


Figur 5.11 Predikert stivnepunkt for Ormen Lange kondensat og oljer fra Norskehavet ved 15°C og 10m/s vindhastighet.



## Flammepunkt

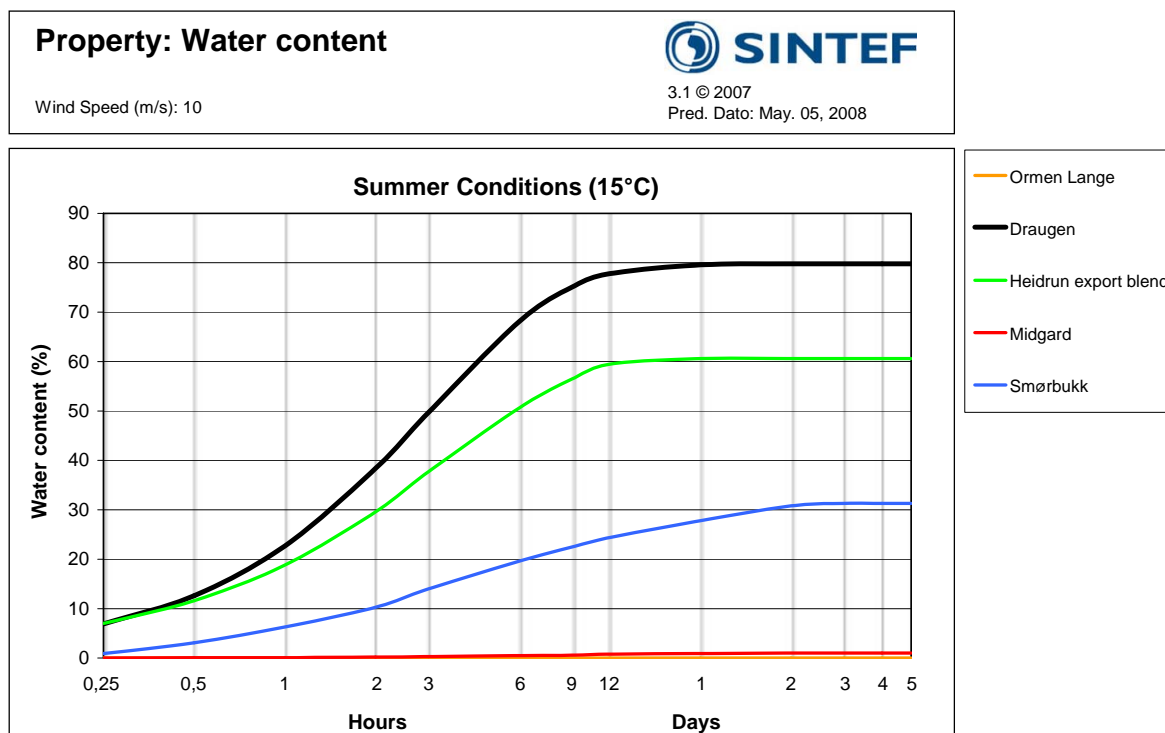
Midgard oppnår høye flammepunkt svært raskt. Ormen Lange og Åsgard råolje har nesten identisk utvikling i forløpet for flammepunktet. Smørbukk kondensat som har en større andel av ”halvflyktige” komponenter som tar lengre tid å avdampe, vil opprettholde et lavt flammepunkt over lengre tid enn de andre oljene i sammenlikningen.



Figur 5.12 Predikert flammepunkt for Ormen Lange kondensat og oljer fra Norskehavet ved 15°C og 10m/s vindhastighet.

## Vannopptak

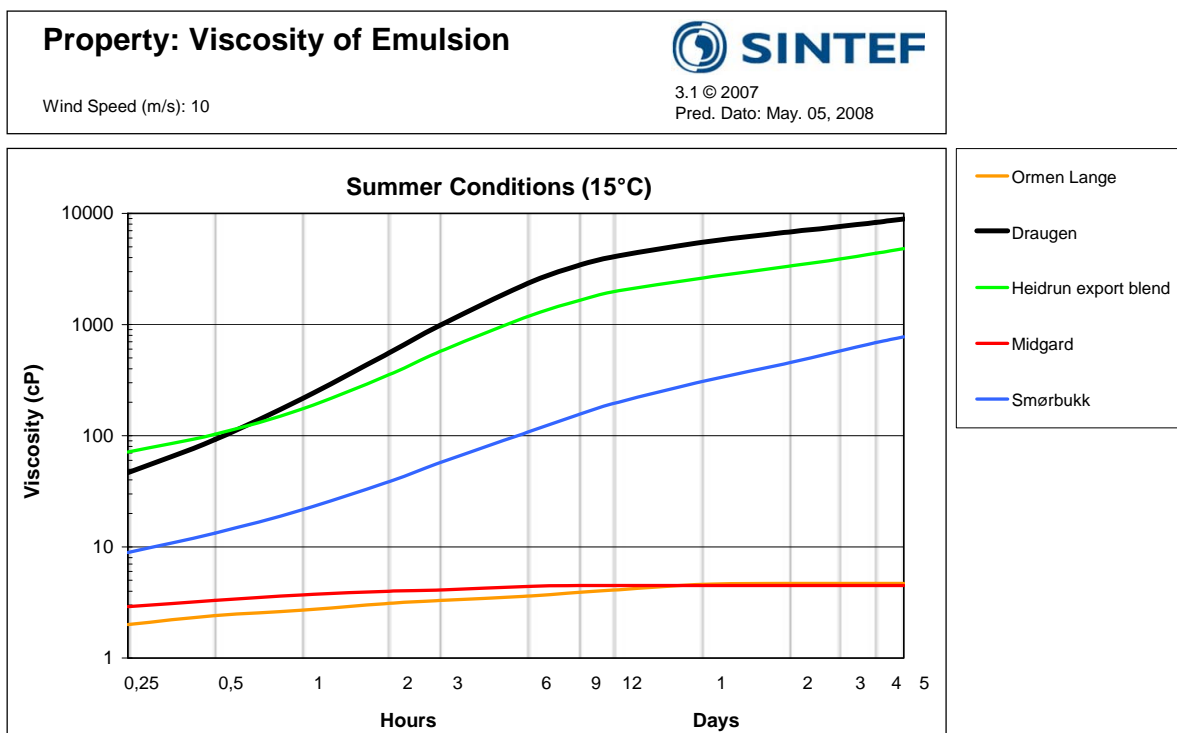
Råoljen Draugen har et høyt vannopptak. Smørbukk kondensat har en emulgeringskinetikk som ville være mer naturlig for en lettølje enn for et kondensat med et langsomt og lavt vannopptak. Kondensatene Ormen Lange og Midgard tar ikke opp vann.



Figur 5.13 Predikert vannopptak for Ormen Lange kondensat og oljer fra Norskehavet ved 15°C og 10m/s vindhastighet.

## Emulsjonsviskositet

De ikke-emulgerende kondensatene Midgard og Ormen Lange har svært lave viskositeter gjennom hele det predikerte forviringsforløpet. Smørbukk tar opp noe vann og vil ha en noe høyere viskositet. Råoljene Draugen og Heidrun export blend får moderate viskositeter med forvitring sammenliknet med andre norske råoljer.

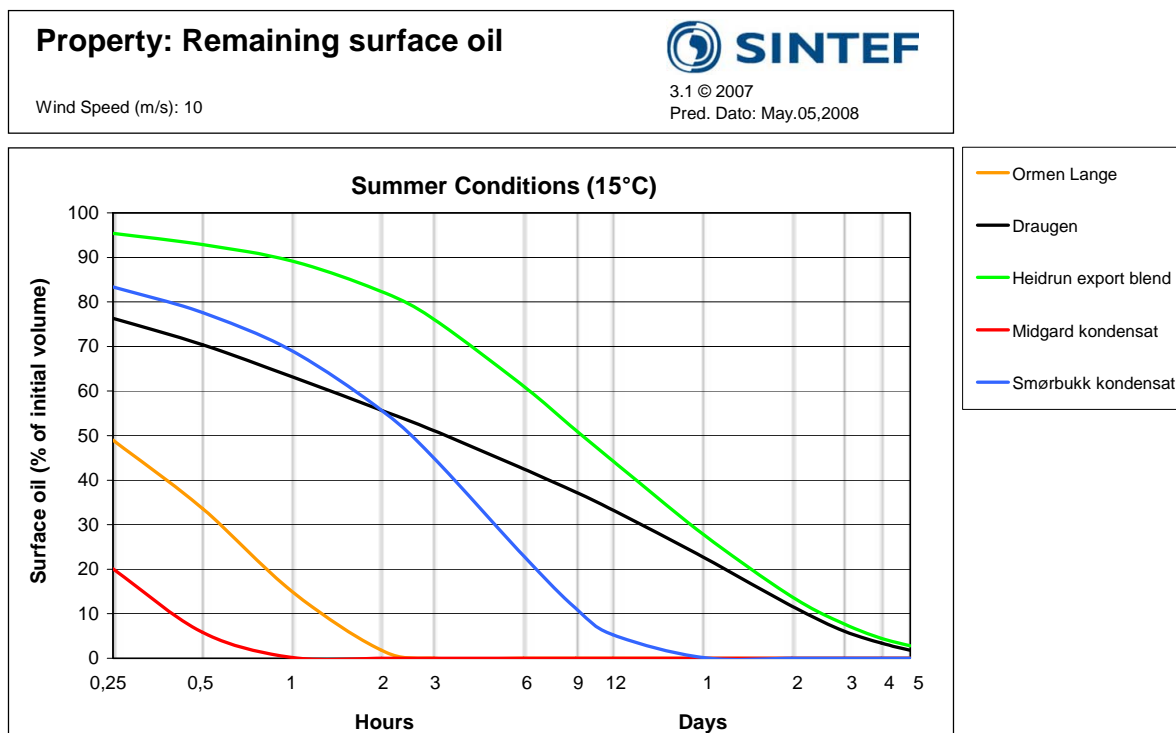


Figur 5.14 Predikert emulsjonsviskositet for Ormen Lange kondensat og oljer fra Norskehavet ved 15°C og 10 m/s vindhastighet.

## Massebalanse – levetid på sjøen

Figur 5.15 viser gjenværende olje på sjøoverflaten etter at fordampningstap og tap på grunn av naturlig dispergering er trukket fra.

Kondensatene Midgard og Ormen Lange vil dampe vekk fra overflaten nesten umiddelbart etter et utslipp. Det som blir igjen vil umiddelbart dispergere grunnet den lave viskositeten. For Smørbukk kondensatet vil også avdampingen bidra til å minke oljemengden raskt. Heidrun export blend og Draugen vil ha høyere levetid på sjøen grunnet høyere viskositet og lavere avdampning.



Figur 5.15 Predikerte gjenværende overflateolje for Ormen Lange kondensat og andre oljer fra Haltenbanken ved 15°C og 10 m/s vindhastighet.

## 6 Forvitringsegenskaper relatert til beredskap

For et kondensat vil forvitringsegenskapene være preget av hurtig spredning og lavt vannopptak, noe som gir kort levetid på sjøen.

I det følgende er egenskapene til Ormen Lange presentert og diskutert i forhold til tiltak ved et eventuelt utslipp.

### 6.1 Generelt

Kondensatet som er brukt i dette studiet ble mottatt av SINTEF 24.01.2006.

Kannene var merket:

Prøvepunkt: Kondensat stabiliseringstårn, QN-21-0058

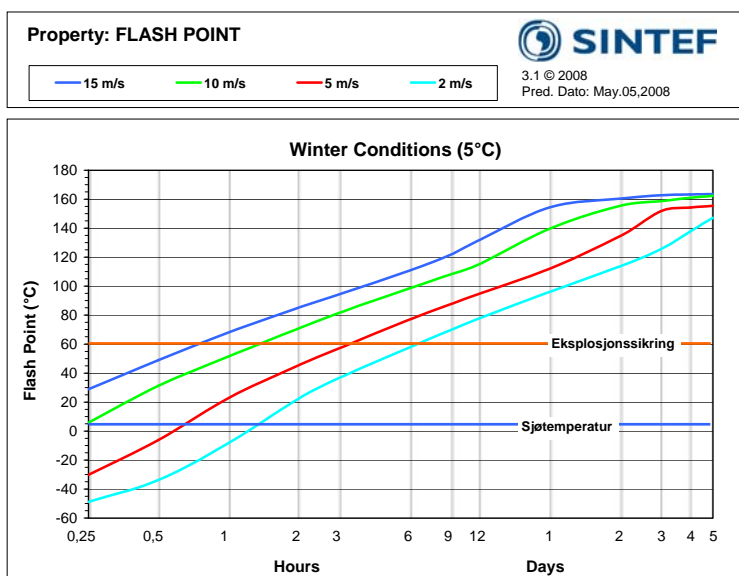
Prøvenummer: QN-21-0058-25086

Tidspunkt: 17.01.08 klokken 15.00

### 6.2 Flammepunkt - antennelsesfare

Ved et utslipp til sjø vil oljen raskt kjøles og nå tilnærmet samme temperatur som sjøen. Antennelsesfare vil da være størst så lenge flammepunktet ligger under sjøtemperaturen. De lettflyktige komponentene til Ormen Lange vil dampe raskt av, og flammepunktet vil ligge under sjøtemperaturen i maksimalt 1-2 timer for et frittdrivende flak.

For enkelte båter er det satt en grense for flammepunktet på 60°C for væsker som skal oppbevares på tankene om bord etter at de er samlet opp fra sjøen. Ormen Lange vil være vanskelig å samle opp med tradisjonelt oljevernutstyr (se kapittel 6.5), og derfor er ikke dette aktuelt å vurdere for Ormen Lange.



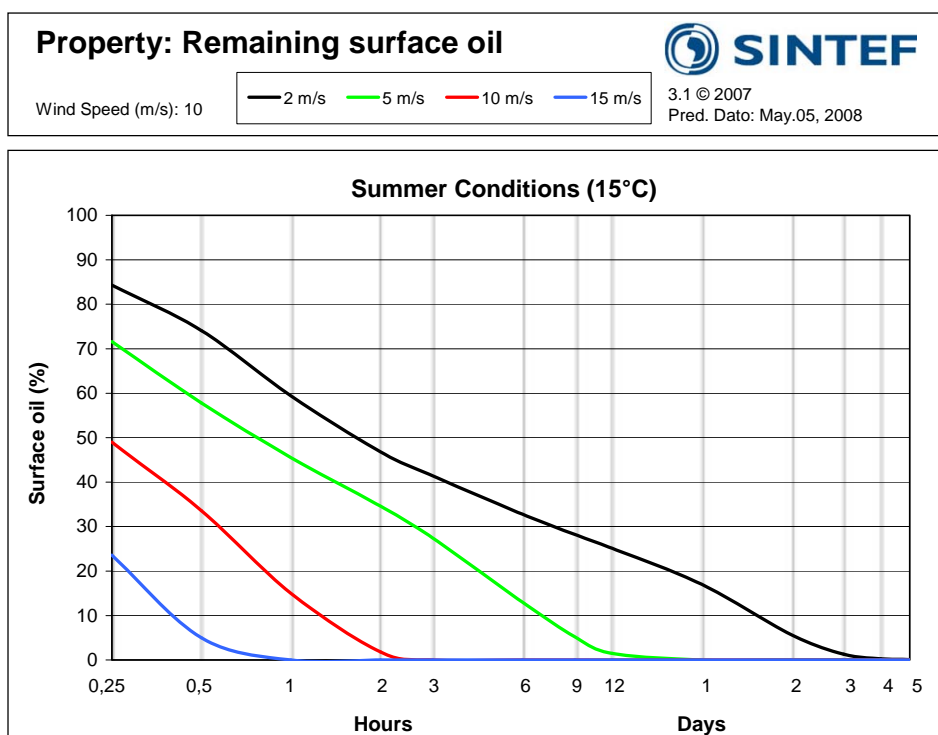
Figur 6.1 Flammepunkt på sjøen ved ulike vindhastigheter ved 5°C sjøtemperatur.

### 6.3 Emulsjonsdannelse og stabilitet

Ormen Lange kondensatet tar opp svært lite vann, og emulsjonen brytes umiddelbart når den ikke utsettes for energi. For oljer som tar opp vann vil emulsjonsdannelsen medføre en økning i viskositet og tetthet som i sin tid begrenser spredningen til oljen. Siden Ormen Lange ikke emulgerer vil viskositeten være lav og spredningen på overflaten stor.

### 6.4 Naturlig dispergering – levetid på sjøen

Ormen Lange har et svært høyt innhold av lette komponenter. Disse vil dampe raskt av ved et uhellsutslipp. Ormen Lange har også en lav viskositet og lav tetthet som bidrar til en rask spredning av kondensatet på sjøoverflaten. Dannelsen av en tynn film på sjøen bidrar ytterligere til avdampingen, men også til nedblandingen av oljedråper i sjøen (naturlig dispergering). Figur 6.2 viser forventet prosent gjenværende olje på overflaten med forvitring. Kondensatet forventes å ha en svært kort levetid på sjøen ved høye vindhastigheter. Ved lave vindhastigheter og fravær av brytende bølger på havoverflaten vil flaket kunne ha en lengre levetid. Flaket vil uansett eksistere på overflaten som et sheen og ikke som et tykt flak.



Figur 6.2 Gjenværende overflateolje ved forskjellige vindhastigheter ved 15°C sjøtemperatur.

### **6.5 Mekanisk oppsamling**

Grunnet den høye spredningen og den lave viskositeten vil det være vanskelig å samle opp et søl av Ormen Lange kondensatet mekanisk. Overflatearealet vil være for høyt til at effektiv oppsamling muliggjøres og viskositeten vil være for lav til at kondensatet vil bli værende i lensa ved tauing.

### **6.6 Kjemisk dispergerbarhet**

Den naturlige dispergeringen, og det høye avdampingsstapet vil gi Ormen Lange kondensatet en lav levetid på havoverflaten. Det kan være mulig å forkorte levetiden til et sheen på overflaten ved bruk av kjemiske dispergeringsmidler, men det vil det i de fleste tilfeller ikke være nødvendig.

## 7 Referanser

- AAMO O.M., REED M., DALING P.S., JOHANSEN O. 1993. A laboratory-based weathering model: PC version for coupling to transport models. In Proceedings of the 16th AMOP seminar, Environment Canada.
- BRANDVIK, P.J., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T., HOKSTAD, J.N., DALING, P.S. 1996. NOFO 1996. Oil on water exercise - Operational testing of Response 3000 Helibucket. STF66 A97051. 56 p.
- BRIDIÉ A.L., T.H. WANDERS AND W.V. ZEGWELD, H.B. DEN HEIJDE. 1980. Formation, Prevention and Breaking of Seawater in Crude Oil Emulsions, Chocolate Mousse. Marine Poll. Bull., vol 11, pp. 343-348.
- BUIST, I.A, and POTTER, S.G. 1987: Oil submergence. Spill Techn. newsletter, Vol. 12(3).
- DALING, P.S., ALMÅS, I.K. 1988. Description of Laboratory Methods in Part 1 in DIWO-project - a technical report (DIWO-report no.2, IKU, SINTEF-gruppen).
- DALING, P.S., BRANDVIK, P.J., MACKAY, D. and JOHANSEN, Ø. 1990. Characterisation of crude oils for environmental purposes. Paper at the 13<sup>th</sup> AMOP seminar, Edmonton, Canada 1990. DIWO-report no. 8. IKU report 02.0786.00/08/90. 22 p. Open.
- DALING, P. S., AAMO, O.M., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T. 1997: IKU Oil Weathering Model - predicting oil's properties at sea. 1997 International Oil Spill Conference, Fort Lauderdale, Florida. 2 - 10 April, pp 297-307.
- FOH, 1984, Oljers skjebne og effekter i havet, Avslutningsrapport, Miljøverndepartementet, Norge.
- HOKSTAD, J. N., DALING, P. S., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T. 1993: Methodology for testing water-in-oil emulsions and demulsifiers Description of laboratory procedures. In: Proceedings Workshop on Formation and Breaking of W/O Emulsions. MSRC, Alberta June 14-15 24p.
- JOHANSEN, Ø. 1991. Numerical modelling of physical properties of weathered North Sea crude oils. DIWO-report no. 15. IKU-report 02.0786.00/15/91. Open.
- LEIRVIK, F., 2007. Draugen – Egenskaper og forvitring på sjøen relatert til beredskap. SINTEF rapport SINTEF A5637
- LEIRVIK, F., MOLDESTAD, M., JOHANSEN, Ø., 2001. Kartlegging av voksrike råoljers tilflytsevne til skimmere.
- LEIRVIK, F., WANG, U.M., MOLDESTAD, M.Ø., FAKSNESS, L.G., ALMÅS, K. 2003. Åsgard A, Smørbukk, Smørbukk Sør, Smørbukk kondensat/lettolje og Midgard – Egenskaper og forvitring på sjøen relatert til beredskap. SINTEF rapport STF 66 A03053
- LEIRVIK, F., WANG, U.M., DITLEFSEN, M.K., MOLDESTAD, M.Ø., FAKSNESS, L.G., 2004. Heidrun oljene – Egenskaper og forvitring på sjøen relatert til beredskap. SINTEF rapport STF80 A04009
- LEWIS, A., DALING, P.S., STRØM-KRISTIANSEN, T.S., SINGSAAS, I., FIOCCO, B. and NORDVIK, A. 1994. Chemical Dispersion of Oil and Water-in-Oil Emulsions - A comparison of Bench Scale Test Methods and Dispersant Treatment in Meso-Scale Flume. Paper at the 17<sup>th</sup> AMOP seminar, June 8-10, Vancouver, Canada, pp. 979-1010.
- LICHTENTHALER, R.G and DALING, P.S. 1985. Aerial Application Of Dispersants - Comparison of slick behaviour of chemically treated versus non-treated slicks. Oil Spill Conference, February 25-28, Los Angeles, California, U.S., pp. 471-478.
- MACKAY, D., BUIST, I., MASCARENHAS, R. and PATERSON, S. 1980. "Oil Spill Processes and Models". Report EE-8, Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- MACKAY, D. and ZAGORSKI, W. 1982. "Studies of W/o Emulsions". Report EE-34: Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- McDONAGH, M, J.N. HOKSTAD and A.B. Nordvik. 1995. "Standard procedure for viscosity measurement of water-in-oil emulsions". Marine Spill Response Corporation, Washington, D.C. MRSC Technical Report Series 95-030, 36 p



- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC), 1985. Oil in the sea: Inputs, Fates and Effects. Washington, D.C.: National Academy Press (601pp.)
- NORDVIK, A.B., DALING, P. and ENGELHARDT, F.R. 1992. Problems in the interpretation of spill response technology studies. *In*: Proceedings of the 15<sup>th</sup> AMOP Technical Seminar, June 10-12, Edmonton, Alberta, Canada, pp. 211-217.
- SINGSAAS, I., DALING, P.S., and JENSEN, H. 1993. Meso-scale laboratory weathering of oils. IKU Report 22.2042.00/04/93, 81 p.
- SPEIGHT J.G. 1980. The chemistry and technology of petroleum. Corporate Research Laboratories, Exxon Research and Engineering Company Linden, New Jersey, 81-88.
- STIVER, W. and D. MACKAY. 1984. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. Environ, Sci. Technol., vol. 18 (11), pp. 834-840.

## Vedlegg A Input til SINTEFs Olje Forvittringsmodell

**Oil Type :** Ormen Lange

**Data Source:** SINTEF

**Geographical Area:** Nordsjøen

### Properties of fresh oil

Gravity (°API)	-
Specific Gravity (60 F/60 F)	0,750
Density correction factor	-
Total Sulfur (wt. %)	-
Mercaptan Sulfur (ppm wt.)	-
Total Nitrogen (wt. %)	-
Pour Point (°C)	-33
Reference temperature #1 (°C)	13
Viscosity at ref. temp.#1 (cP)	0,7
Reference temperature #2 (°C)	-
Viscosity at ref. temp.#2 (cP)	-
Vanadium (ppm wt.)	-
Nickel (ppm wt.)	-
Conradson Carbon (wt. %)	-
Asphaltenes (wt. %)	-
n-Pentane Insolubles (wt. %)	-
Reid Vapor Pressure (psia)	-
Flash Point (°C)	-9
Hydrogen Sulfide (ppm wt.)	-
Neutralization Num.(mg KOH/g)	-
Bottom Water & Sediment (LV %)	-
Ash Content (wt. %)	-
Salt as NaCl (lbs/1000 bbls)	-
Wax Content (wt. %)	-
Dispersable for visc. <	-
Not dispersable for visc. >	-
Reference temperature #3 (°C)	-
Reference temperature #4 (°C)	-
Maximum water uptake (%)	-

- Data mangler

**Boiling point curve**

Temp (°C)	Volume(%)
25,8	7,1
58,5	13,0
85,8	23,9
103,4	34,4
118,9	44,6
140,6	54,6
150,0	53,3
200	69,5
250	81,5
287,6	92,0
316,3	96,4
450	98

**Lab weathering data 13°C**

PROPERTY	FRESH	150+	200+	250+
Boiling temp. (°C)		164	214	277
Volume topped (%)	0	53,3	69,5	81,5
Residue (wt. %)	100	49,5	32,84	18,4
Specific gravity (g/l)	0,750	0,795	0,809	0,820
Pour point (°C)	-33	-21	-12	-6
Flash point (°C)	-9	31	73	116
Viscosity at 13°C (cP)	1	1,6	2,7	4,8
Viscosity of 50% emulsion (cP)		-	-	-
Viscosity of 75% emulsion (cP)		-	-	-
Viscosity of max water (cP)		-	-	-
Max. water content (%)		-	-	-
Halftime for water uptake (hrs)		-	-	-

Ormen Lange kondensatet emulgerer ikke. Emulsjonsviskositeter, emulgeringshastighet og maksimalt vannopptak er derfor ikke brukt som input i modellen.