

**SINTEF Kjemi**

Postadresse: 7465 Trondheim  
Besøksadresse: S.P. Andersens vei 15A  
Telefon: 73 59 20 80 / 12 12  
Telefaks: 73 59 70 51

Foretaksregisteret: NO 948 007 029 MVA

# SINTEF RAPPORT

TITTEL

**Snøhvit kondensatet  
Forvitringsegenskaper**

FORFATTER(E)

Frode Leirvik, Merete Øverli Moldestad

OPPDRAGSGIVER(E)

Statoil ASA

RAPPORTNR. <b>STF66 F01111</b>	GRADERING <b>Fortrolig</b>	OPPDRAGSGIVERS REF. <b>Arne Myhrvold, Inge M. Tappel</b>	
GRADER. DENNE SIDE <b>Fortrolig</b>	ISBN	PROSJEKTNR. <b>66132120</b>	ANTALL SIDER OG BILAG <b>43</b>
ELEKTRONISK ARKIVKODE <b>Snøhvit kondensat.doc</b>		PROSJEKTLEDER (NAVN, SIGN.) <b>Merete Øverli Moldestad</b>	VERIFISERT AV (NAVN, SIGN.) <b>Per S. Daling</b>
ARKIVKODE	DATO <b>2001-08-30</b>	GODKJENT AV (NAVN, STILLING, SIGN.) <b>Tore Aunaas, Forskningsjef</b>	

## SAMMENDRAG

Et begrenset studium av de fysikalske, kjemiske og emulgerende egenskaper til Snøhvit er gjennomført ved 5°C.

Snøhvit er et parafinsk kondensat med høyt innhold av lette komponenter. Kondensatet emulgerer ikke og økningen i viskositet med avdamping er liten. Snøhvit vil sannsynligvis være svært vanskelig å samle opp i en lense på grunn av den lave viskositeten og stor spredning på overflaten. Kondensatet vil ha en høy grad av naturlig dispergering. Snøhvit har et lavt stivnepunkt selv etter lengre tids forvitring på sjøen og vil ikke kunne forårsake stivnepunktproblemer ved bruk av dispergeringsmidler eller tilflytsproblemer i en mekanisk oppsamlingssituasjon.

Forholdene som er betraktet i denne rapporten begrenser seg til utslipp av Snøhvit kondensat til sjøoverflaten, og hvor forvitningsberegninger er basert på en filmtykkelse på 50µm.

Snøhvit kondensatet har en høy andel av vannløselige komponenter som vil resultere i relativt høye konsentrasjoner av løste komponenter i vannmassene. Det anbefales derfor et separat studium av Snøhvit kondensatets vannløselige fraksjon hvor både kjemisk sammensetning og toksisitet på relevante test-organismer blir kartlagt.

STIKKORD	NORSK	ENGELSK
GRUPPE 1	Kjemi	Chemistry
GRUPPE 2	Miljø	Environment
EGENVALGTE	Snøhvit	Snøhvit
	Kondensat	Condensate

## INNHALDSFORTEGNELSE

<b>1. Innledning og konklusjoner .....</b>	<b>4</b>
1.1 Innledning.....	4
1.2 Konklusjoner .....	4
<b>2 Forvitringsegenskaper .....</b>	<b>5</b>
2.1 Prediksjoner av Snøhvit kondensatets egenskaper ved forvitring på sjøen.....	5
<b>3 Snøhvit kondensatets forvitringsegenskaper relatert til beredskap .....</b>	<b>13</b>
3.1 Fysikalske og kjemiske egenskaper .....	13
3.2 Emulsjonsdannelse .....	15
3.3 Naturlig og kjemisk dispergering.....	15
3.4 Mekanisk oppsamling.....	15
<b>4. Videre anbefalinger .....</b>	<b>16</b>
<b>Vedlegg A Generelt om råoljer og kondensat.....</b>	<b>17</b>
A1 Klassifisering av gass, olje og kondensat.....	17
A2 Kjemisk sammensetning .....	17
A2.1 Hydrokarboner.....	18
A2.2 Organiske ikke-hydrokarboner.....	18
A3 Fysikalske egenskaper.....	18
A3.1 Tetthet.....	18
A3.2 Viskositet.....	19
A3.3 Stivnepunkt.....	19
A3.4 Fordampningskurve.....	19
A3.5 Flammepunkt.....	20
A4 Oppførsel på sjøen .....	20
A4.1 Fordampning.....	21
A4.2 Spredning.....	21
A4.3 Vannløselighet.....	22
A4.4 Vann-i-olje emulsjon.....	23
A4.5 Olje-i-vann (o/v) dispergering.....	25
A4.6 Bio- og Foto-oksidering .....	25
A4.7 Biodegradering .....	25
A4.8 Sedimentering.....	26
A4.9 Nedsenking.....	26
A4.10 Drift av et oljesøl .....	26
<b>Vedlegg B Eksperimentelt .....</b>	<b>27</b>
B1 Kondensatet som er testet.....	27
B2 Forvitring av kondensatet.....	27
B2.1 Avdampning .....	27
B2.2 Emulgering .....	27
B3 Kjemiske og fysikalske egenskaper .....	28
B4 Prediksjoner med SINTEF's Olje Forvittrings Modell .....	29
B4.1 SINTEF's Olje Forvittrings Modell .....	29
B4.2 Kriterier for prediksjonene .....	30

**INNHOLDSFORTEGNELSE forts.**

<b>Vedlegg C</b>	<b>Resultater</b> .....	<b>32</b>
	C1 Kjemisk sammensetning.....	32
	C1.1 GC-analyser.....	32
	C1.2 Snøhvitkondensatets ”oljeprofil”.....	35
	C2 Fysikalske egenskaper.....	36
	C2.1 Destillasjon.....	36
	C2.2 Tetthet.....	36
	C2.3 Stivnepunkt.....	37
	C2.4 Viskositet.....	38
	C3 V/o emulgeringsegenskaper .....	39
<b>Vedlegg D</b>	<b>Inputdata til SINTEF’s Olje Forvittrings Modell</b> .....	<b>40</b>
<b>Vedlegg E</b>	<b>Liste over forkortelser, symboler og bokstavord</b> .....	<b>41</b>
<b>Vedlegg F</b>	<b>Litteraturliste</b> .....	<b>42</b>

## 1. Innledning og konklusjoner

### 1.1 Innledning

Et begrenset laboratorie studium av Snøhvit kondensatet er gjennomført ved 5°C for å kartlegge kondensatets forvitringsegenskaper på sjøen ved et overflate utslipp. Dominerende temperaturintervall for sommer- og vinterperioden er henholdsvis 8-8.9°C og 5-5.9°C.

Målsettingen med studiet har vært å fremskaffe data om Snøhvit kondensatets fysikalske og kjemiske egenskaper samt emulgerende egenskaper, og deretter gjennomføre prediksjoner av Snøhvit kondensatets forvitring og levetid på sjøen ved et eventuelt søl på overflaten. Dette vil være viktig informasjon for Statoil i forbindelse med beredskapsplanlegging samt aksjon ved et eventuelt søl.

Resultatene fra forvitningsanalysene er brukt til å predikere Snøhvit kondensatets egenskaper på sjøen ved hjelp av SINTEF's Olje Forvitnings Modell. Prediksjonene viser hvordan Snøhvit kondensatets egenskaper vil endres over tid på sjø-overflata ved et overflate utslipp ved ulike vind og temperatur forhold. Effektiviteten til en oljevernaksjon (mekanisk, dispergering, brenning) er avhengig av de fysikalske og kjemiske egenskapene til oljen/kondensatet ved aksjonstidspunktet, og det er derfor viktig å ha gode prediksjoner basert på reelle olje/kondensat egenskaper av forandring i oljens/kondensatets egenskaper over tid på sjøen.

Konklusjonene fra forvitningsstudiet er gitt i kapittel 1.2. Prediksjoner er gitt i kapittel 2 og en diskusjon av Snøhvit kondensatets egenskaper finnes i kapittel 3. Alle resultatene fra laboratoriestudiet er detaljert presentert i vedlegg C.

### 1.2 Konklusjoner

Med utgangspunkt i det gjennomførte laboratoriestudiet kan følgende konklusjoner trekkes:

- Snøhvit kondensatet vil fordampe rask, og vil miste ca. 90 % av sitt opprinnelige volum etter noen dager på havoverflaten.
- Snøhvit kondensatet vil ikke emulgere. Vannopptak vil dermed ikke bidra til økning i kondensatets viskositet ved forvitring på sjøen.
- Kondensatet vil ha svært lave viskositeter under hele forvitningsforløpet og vil være vanskelig å samle opp i en lense på grunn av stor spredning, og på grunn av at kondensatet unnslipper under lensa.
- Det kan forventes høy naturlig dispergering for Snøhvit etter et utslipp, forutsatt en viss energi på havoverflaten (>5m/s). Kombinert med høy avdamping vil dette føre til relativt kort "levetid" for kondensatet på sjøoverflaten. En kan regne med levetider for flaket på under en time for vindhastigheter over 10 m/s og under 12 timer ved vindhastigheter rundt 5 m/s. Ved ekstremt lave vindhastigheter 2m/s vil rester av flaket kunne "overleve" på sjøoverflaten i flere dager. Under slike situasjoner kan det være aktuelt å bruke dispergeringsmidler dersom filmtykkelsen er høy nok.
- Snøhvit kondensatet inneholder en høy andel av vannløselige komponenter som BTEX, naftalener og PAH (disse utgjør totalt ca. 15% av kondensatet).

Disse konklusjonene begrenser seg til utslipp av Snøhvit ved et sjøoverflaten, og hvor forvitningsberegningene er basert på en filmtykkelse på 50µm. Spredningsberegninger gjort parallelt med dette studiet (Rye *et al.*, 2001) viser at ved undervannsutslipp vil store deler av kondensatet dispergeres direkte inn i sjøvannet og kan dermed forårsake relativt høye konsentrasjoner av løste oljekomponenter (WAF). På bakgrunn av dette anbefales et separat studium av Snøhvit kondensatets vannløselige fraksjon hvor både kjemisk sammensetning og toksisitet på relevante test-organismer blir kartlagt.

## 2 Forvitringsegenskaper

### 2.1 Prediksjoner av Snøhvit kondensatets egenskaper ved forvitring på sjøen

Effektiviteten til en oljevernaksjon (mekanisk, bruk av dispergeringsmidler, brenning) vil avhenge av de fysikalske og kjemiske egenskapene til oljen ved aksjonstidspunktet. Det er derfor viktig med gode prediksjoner for forandring i kondensatets egenskaper over tid på sjøen.

SINTEF's OFM er benyttet til å predikere Snøhvit kondensatets egenskaper på sjøen med data basert på forvitringsanalyser utført både ved vintertemperatur (5°C). Vedlegg C3 gir en oversikt over inputdata som er benyttet i modelleringen. Prediksjonene (figurene 2.1 – 2.5) viser forvitringsegenskaper ved sommer- og vintertemperatur ved fire forskjellige vindstyrker og tar utgangspunkt i et overflateutslipp med:

- Initiell filmtykkelse: 1 mm
- Sluttfilmtykkelse: 0,05 mm

Prediksjonene kan brukes som et hjelpemiddel i opplærings- og øvelsessammenheng, samt i en reell sølsituasjon.

#### Eksempel på bruk av prediksjonsarkene

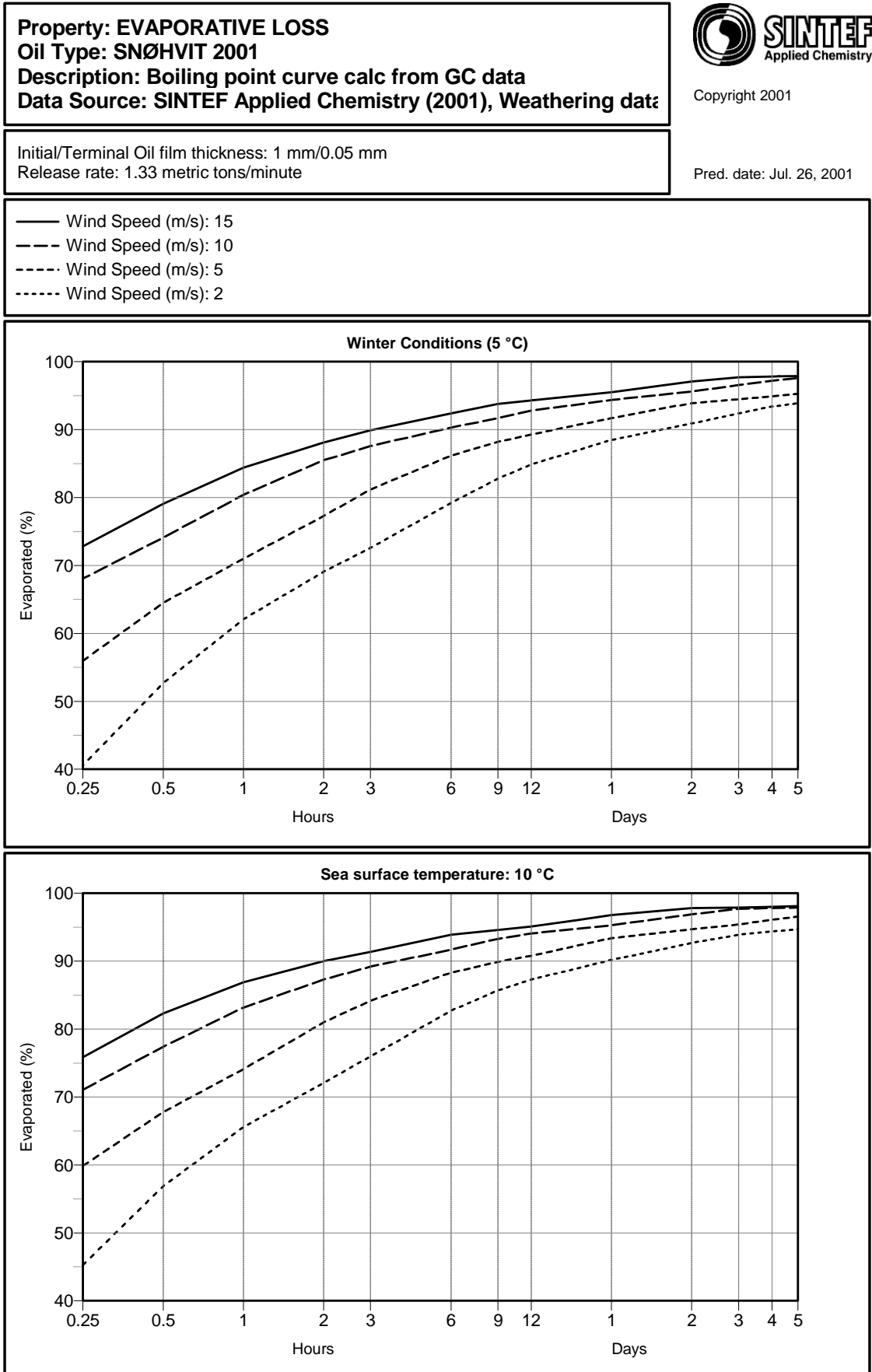
Dersom Snøhvit kondensatet har drevet en viss tid på sjøen kan oljens egenskaper estimeres vha. prediksjonsarkene ved angitt tid etter utslipp kombinert med sjøtemperatur og vindstyrke. *Tabell 2.1* viser eksempler på bruk av prediksjonsarkene ved følgende scenarier:

- Drivtid: 6 timer
- Temperatur: 5°C/10°C
- Vindstyrke: 10 m/s

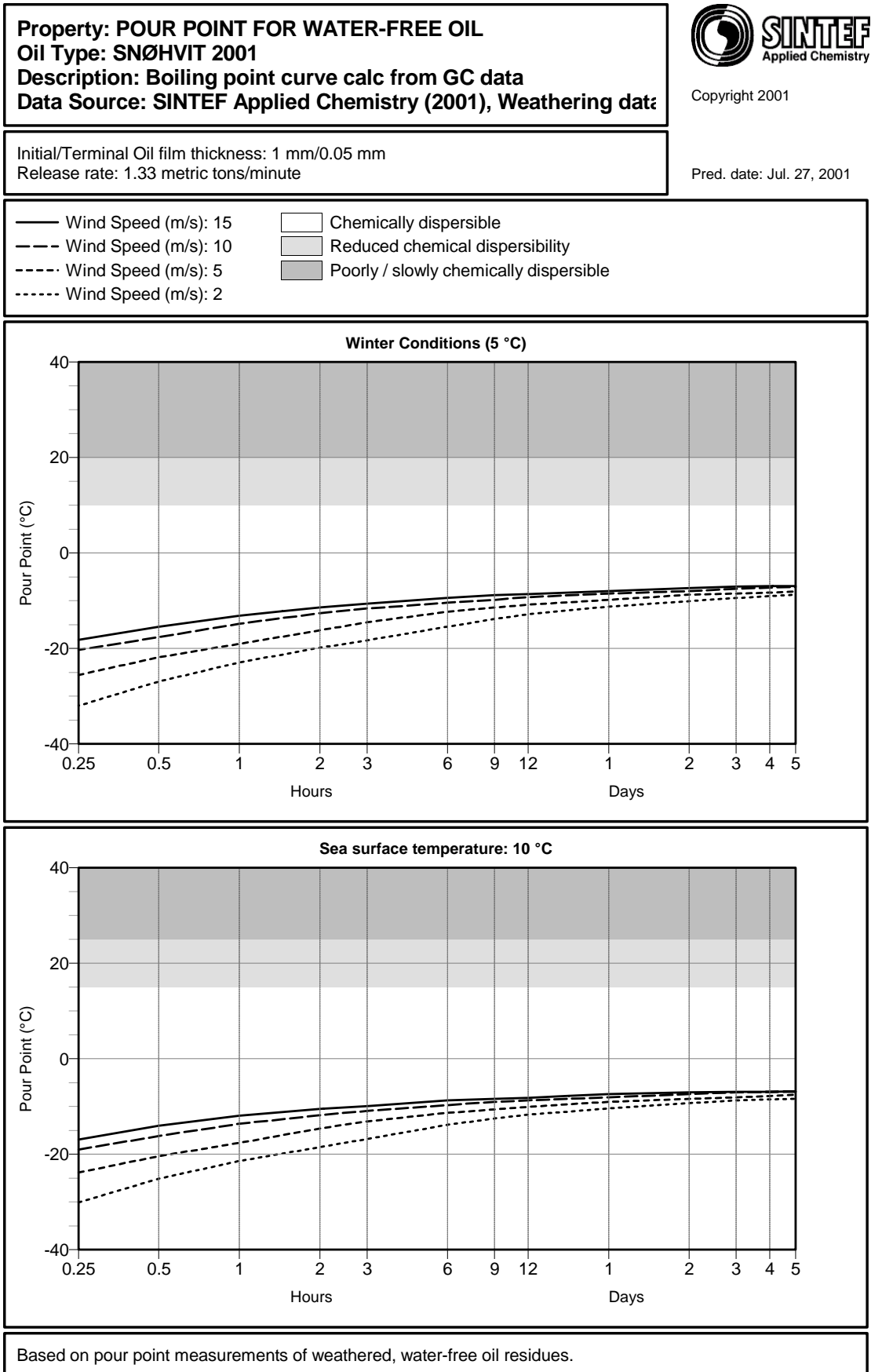
*Tabell 2.1 Forvitringsegenskaper til Snøhvit oljen avlest i prediksjonsark.*

Egenskap	Vintertemperatur 5°C	Sommertemperatur 10°C
Fordampning	ca 90%	ca 92%
Stivnepunkt	-10°C	-12°C
Viskositet vannfri olje	ca 6cP	ca 5cP
Vanninnhold	0%	0%

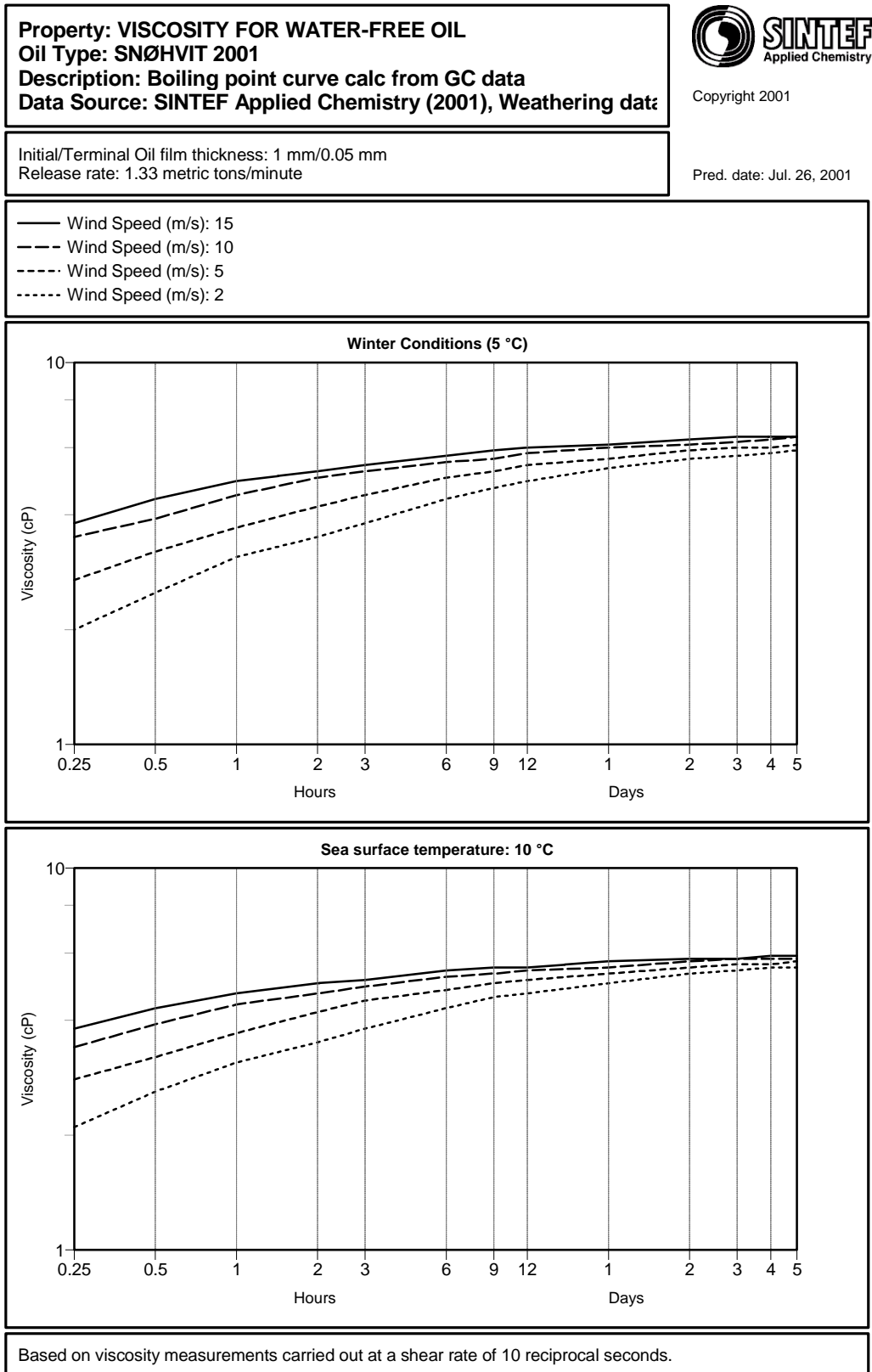
I begge temperaturtilfellene kan en regne med at den delen av kondensatet som ikke er fordampet vil være naturlig dispergert.



*Figur 2.1 Fordampning av Snøhvit kondensatet ved sjøtemperatur 5 og 10°C (forutsatt at overflate kondensatet ikke dispergeres).*

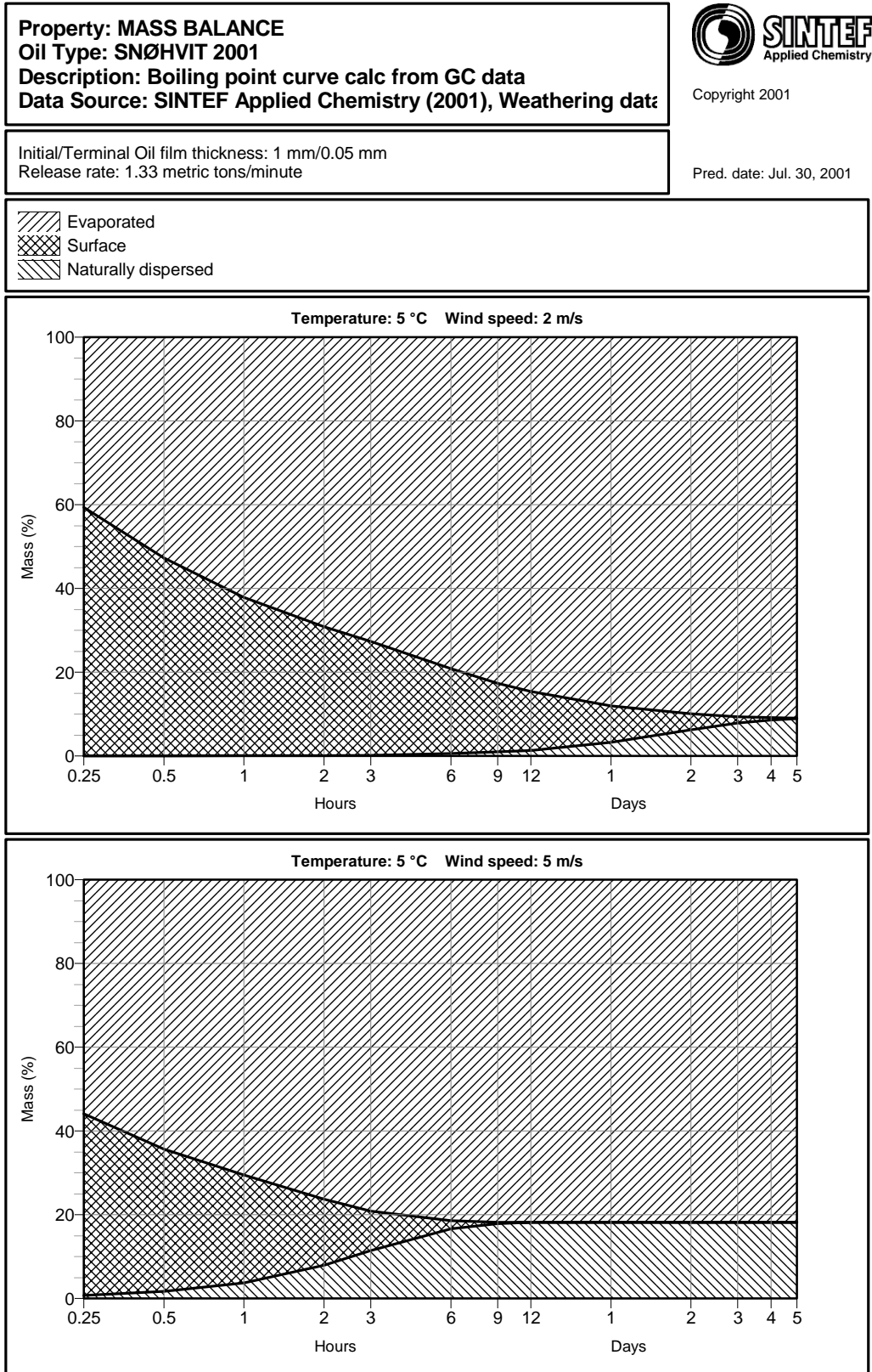


*Figur 2.2 Stivnepunkt for Snøhvit kondensatet ved sjøtemperatur 5 og 10°C (forutsatt at overflate kondensatet ikke dispergeres).*

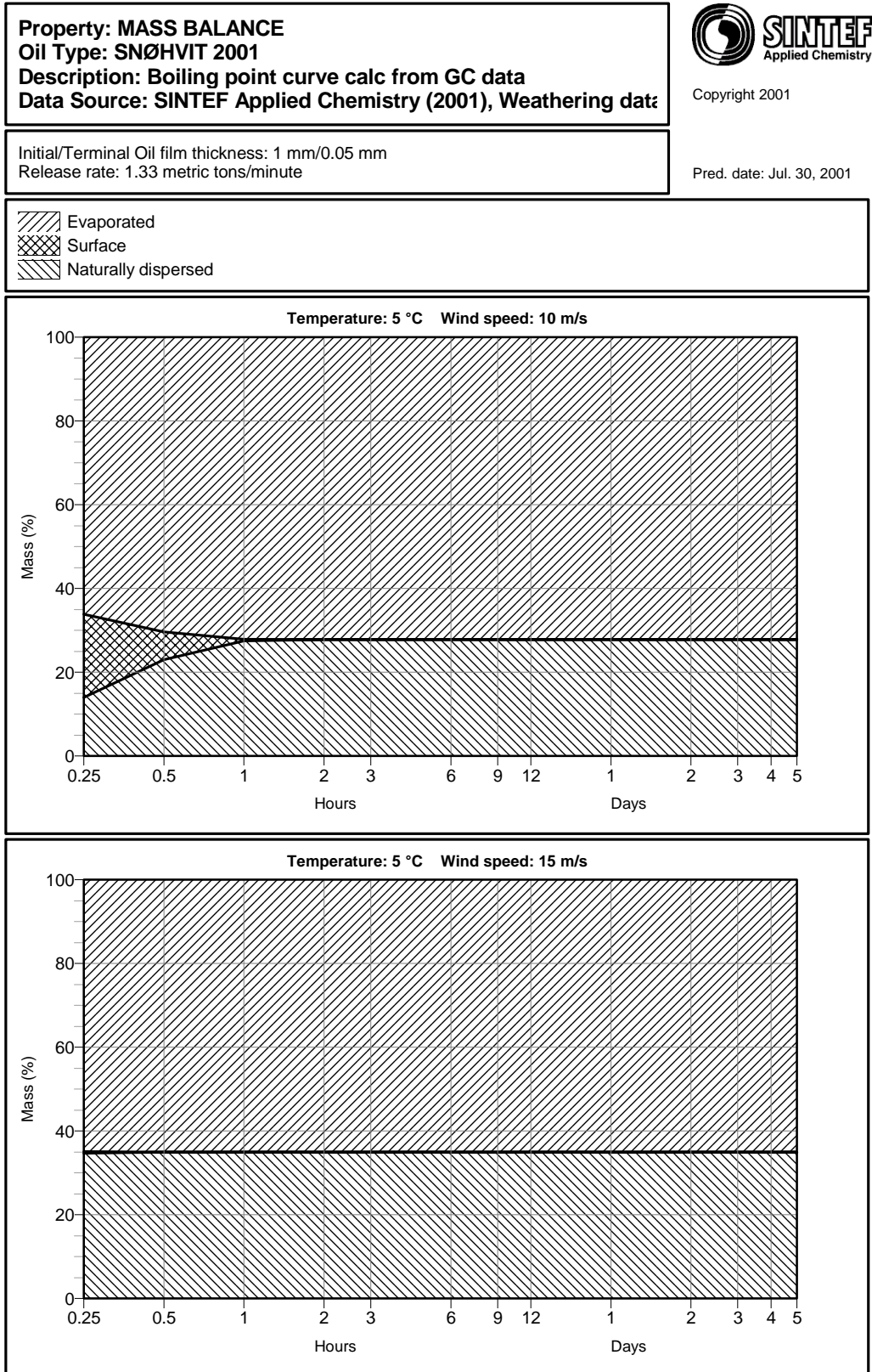


*Figur 2.3 Viskositet for vannfri Snøhvit olje ved sjøtemperatur 5 og 10°C (basert på laboratoriedata ved 5°C). Viskositet målt ved skjærhastighet  $10s^{-1}$  (forutsatt at overflate kondensatet ikke dispergeres).*

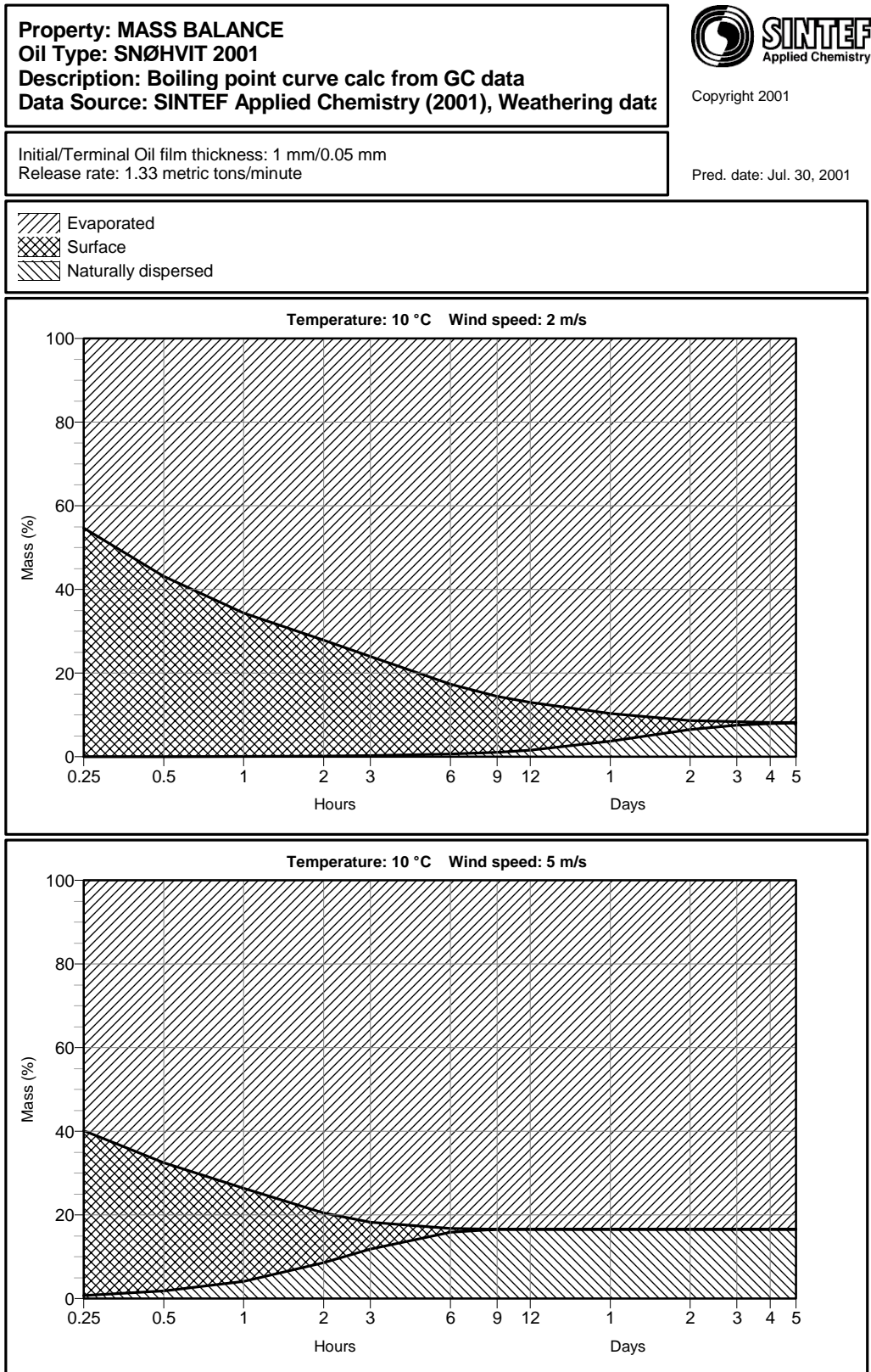




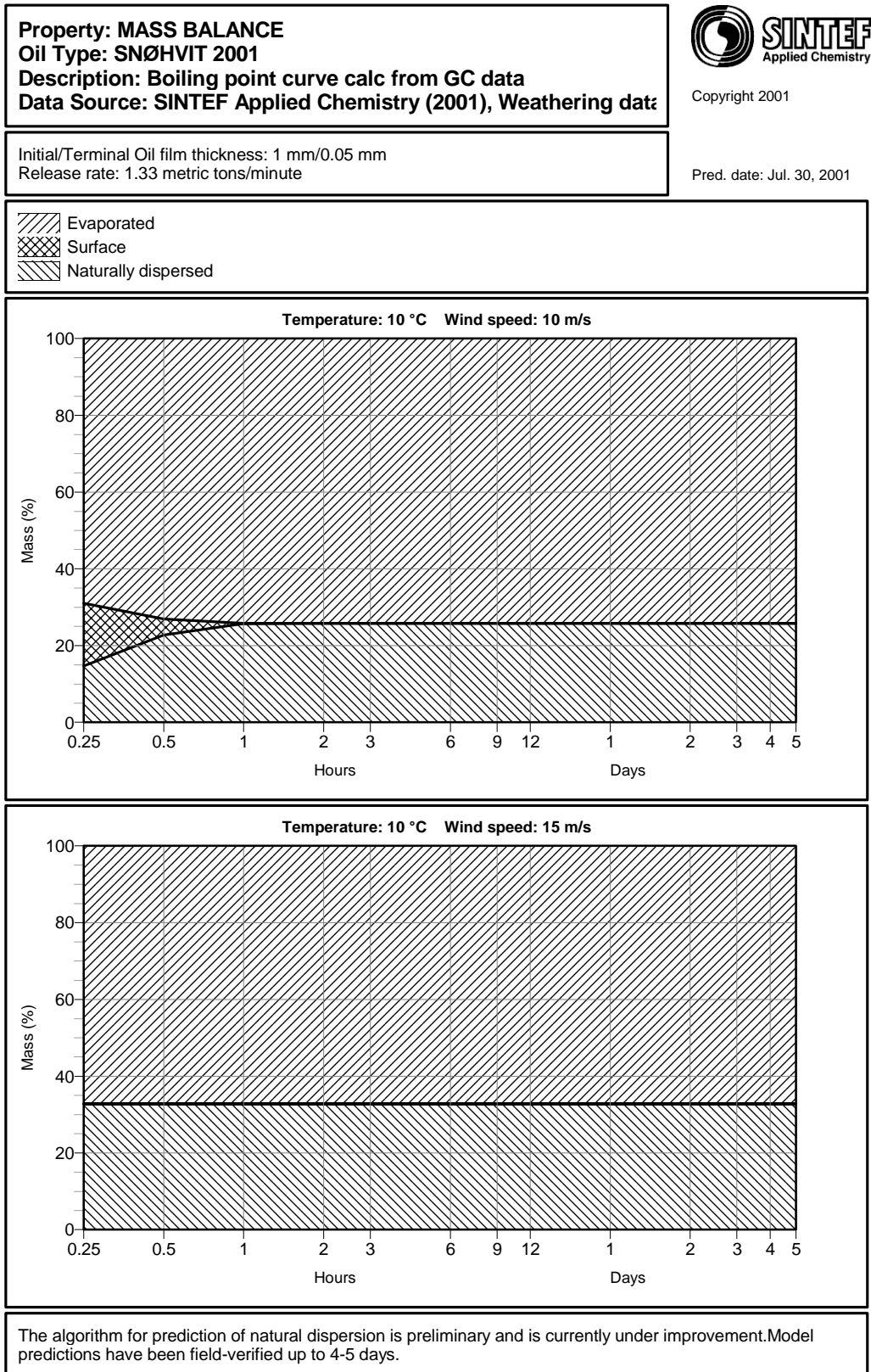
*Figur 2.4-a Massebalanse for Snøhvit kondensatet ved forvitring på sjøen ved 5C og henholdsvis 2 og 5 m/s vindhastighet.*



*Figur 2.4-b Massebalanse for Snøhvit kondensatet ved forvitring på sjøen ved 5°C og henholdsvis 10 og 15 m/s vindhastighet.*



*Figur 2.4-c    Massebalanse for Snøhvit kondensatet ved forvitring på sjøen ved 10°C og henholdsvis 2 og 5 m/s vindhastighet.*



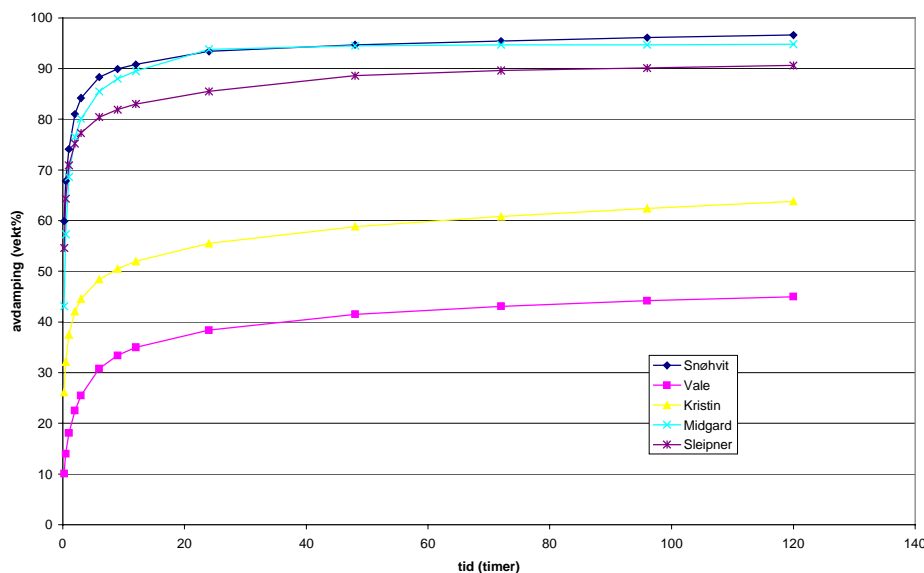
*Figur 2.4-d    Massebalanse for Snøhvit kondensatet ved forvitring på sjøen ved 10°C og henholdsvis 10 og 15 m/s vindhastighet.*

### 3 Snøhvit kondensatets forvitringsegenskaper relatert til beredskap

Det er gjennomført et begrenset forvitningsstudium av Snøhvit i laboratorieskala ved vintertemperatur (5°C). Det eksperimentelle oppsettet benyttet for å fremskaffe data på Snøhvit kondensatet, er beskrevet i Vedlegg B, mens detaljerte resultater finnes i Vedlegg C.

#### 3.1 Fysikalske og kjemiske egenskaper

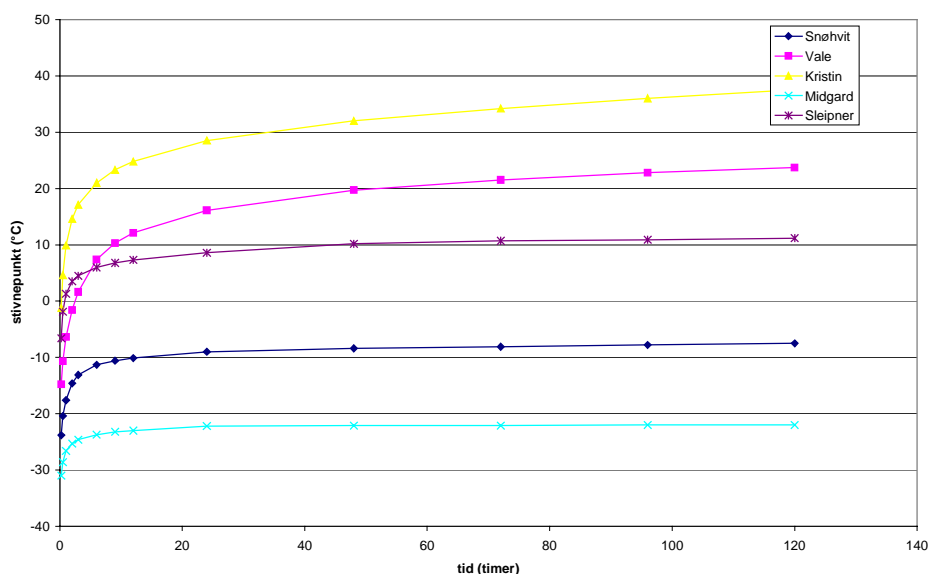
Snøhvit er et parafinsk kondensat (tetthet 0,761 g/ mL). Figur 3.1 viser at kondensatet vil miste 90 % av de letteste komponentene i løpet av det første døgnet på havoverflaten. Snøhvit kondensatet har en avdampning i samme området som Midgard og Sleipner. Disse tre kondensatene ligger klart over fordampningen til Vale og til Kristin som er definert som henholdsvis lettolje og kondensat (figur 3.1).



Figur 3.1 Fordampning som funksjon av tid på sjøen ved 5 m/s vind, 10 °C sjøtemperatur (forutsatt at kondensatet ikke dispergerer).

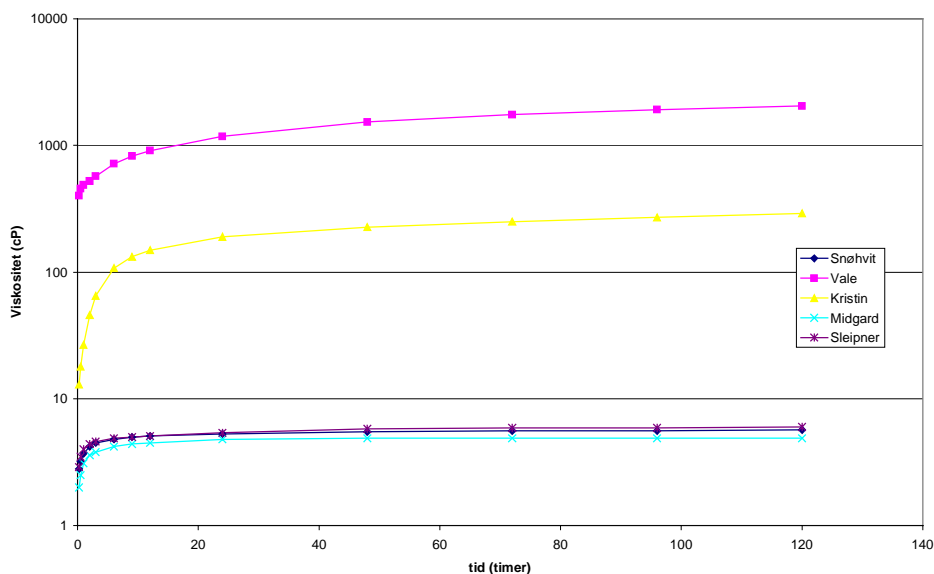
Snøhvit kondensatet vil ha lave stivnepunkter gjennom hele forvittringsforløpet. 250°C+ residuet har et stivnepunkt på  $-6^{\circ}\text{C}$  og kondensatet vil aldri få problemer på grunn av stivnepunktet verken ved bruk av dispergeringsmidler eller tilflytsproblemer i en mekanisk oppsamlings situasjon.

De lave stivnepunktene vitner om lavt voksinnhold i kondensatet. Det voksrike kondensatet Kristin har til sammenligning høyere stivnepunkt (figur 3.2).



Figur 3.2 Stivnepunkt som funksjon av tid på sjøen ved 5 m/s vind, 10 °C sjøtemperatur

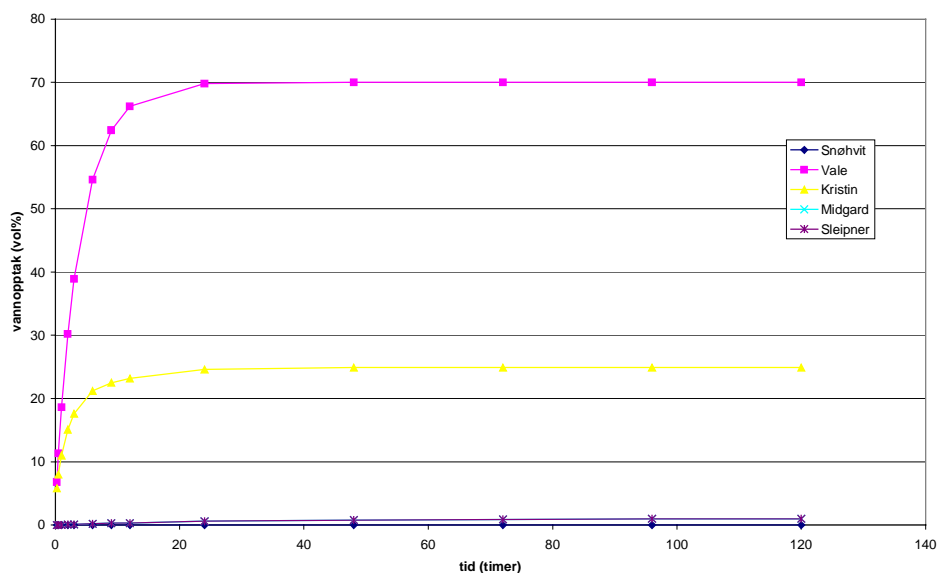
Viskositeten til Snøhvit kondensatet vil aldri overstige 10 cP. Dette er svært lavt og i størrelsesorden med Midgard og Sleipner. Vale og Kristin er tyngre og har et betydelig voksinnhold som bidrar til høyere viskositetsverdier (figur 3.3).



Figur 3.3 Emulsjonsviskositet som funksjon av tid på sjøen ved 5 m/s vind.

### 3.2 Emulsjonsdannelse

Snøhvit kondensatet emulgerer ikke dvs. det tar ikke opp vann. Viskositetsøkning som følge av emulgering vil derfor ikke være et tema i denne rapporten. Lave vannopptak er typisk for kondensat med lavt innhold av tyngre komponenter. Kristin har høyt voksinnhold og vil danne lavviskøse, voksstabiliserte emulsjoner. Vale vil i tillegg ha stabilisering fra asfaltener, noe som gir emulsjoner med høyere viskositet og vanninnhold (figur 3.4).



Figur 3.4 Vannopptak som funksjon av tid på sjøen ved 5 m/s vind, 15 °C sjøtemperatur.

### 3.3 Naturlig og kjemisk dispergering

Det er ikke utført dispergerbarhetstesting med Snøhvit, men den lave viskositeten borger for en høy grad av naturlig dispergering. Flakets levetid ved vindhastigheter over 5 m/s vil ikke overskride 12 timer. Ved lave vindhastigheter (2m/s) kan deler av flaket ”overleve” flere dagers forvitring på sjøen. Bruk av dispergeringsmidler kan da være et aktuelt miljøskade-reduserende tiltak, dersom overflatefilmen har en tykkelse på over 50 – 100 ppm. Et slikt forvitret residue av Snøhvitkondensatet på overflaten vil ikke ha ”stivnepunksproblemer” og antas derfor å være lett dispergerbar med dispergeringsmiddel.

### 3.4 Mekanisk oppsamling

Erfaringer fra norske feltforsøk (Nordvik *et al.* 1992) har vist at effektiviteten av mange mekaniske oppsamlingsmetoder avtar dersom viskositeten av oljen eller v/o emulsjonen er lavere enn 1 000 cP ved at den unnslipper under lensa. Derfor har 1 000 cP blitt satt som **nedre** viskositetsgrense for en optimal mekanisk oljevernaksjon for å forhindre for stor lekkasje gjennom lensa (gjelder ved brytende bølger). Snøhvit kondensatet vil ha svært lave viskositeter gjennom hele forvitningsforløpet. Dette samt den store spredningen av flaket vil gjøre mekanisk oppsamling vanskelig. På grunn av høy grad av avdamping og naturlig dispergering vil mekanisk oppsamling i de fleste tilfeller aldri bli nødvendig på grunn av flakets korte ”levetid” på sjøen. Ved lave vindhastigheter (2 m/s) vil imidlertid små rester av flaket (under 5%) kunne ”overleve” i flere dager på havoverflaten.

#### 4. Videre anbefalinger

Et meget begrenset laboratorie studium av Snøhvit kondensatet er gjennomført. Dette begrenser seg til kondensatets forvitringsegenskaper ved et overflate utslipp. Spredningsberegninger som er gjennomført i dette prosjektet (Rye *et al.*, 2001) viser at ved et undervannsutslipp vil store deler av kondensatet dispergeres direkte i sjøvannet. Snøhvit kondensatet har en høy andel av vannløselige komponenter (BTEX, naftalener og PAH utgjør totalt ca. 15% av kondensatet) som kan resultere i relativt høye konsentrasjoner av løste komponenter (WAF) over relativt store vannvolum. Vannløselige komponenter fra olje og kondensat har høy bio-tilgjengelighet overfor marine organismer og antas derfor i stor grad å kunne bidra til eventuelle skadelige effekter på marine organismer etter et utslipp. Det er derfor grunnlag for et mer inngående studium av Snøhvit kondensatets vannløselighet for å kartlegge den kjemiske sammensetningen av den vannløselige fraksjonen og toksisiteten til denne. Det er vesentlig at toksisiteten blir målt på relevante test-organismer under realistiske eksponeringsbetingelser.



## Vedlegg A Generelt om råoljer og kondensat

### A1 Klassifisering av gass, olje og kondensat

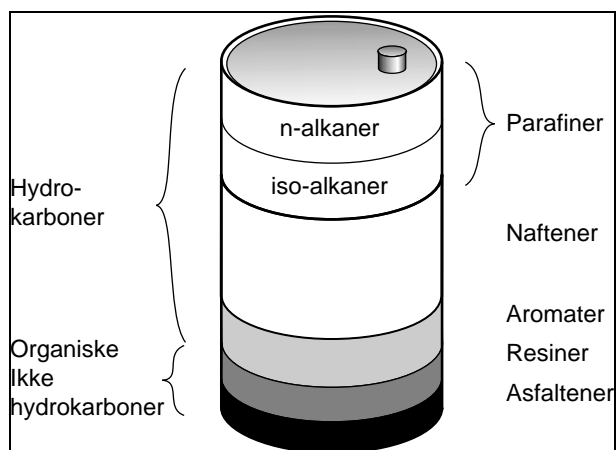
Fra reservoaret utvinnes en naturlig fluidblanding som består av mange ulike hydrokarbon komponenter, vann og ulike forurensninger. I reservoaret står fluidene under høyt trykk og temperatur, men ved produksjon vil trykket i reservoaret reduseres isotermt. Avhengig av hvordan reservoarfluidet oppfører seg ved trykkforandringer klassifiseres reservoarene i (1) gass-, (2) kondensat- og (3) oljereservoarer (Asheim, 1985).

1. Gassreservoar inneholder hydrokarboner i gassfase, og gir ikke kondensasjon av væske når trykket reduseres ved reservoartemperatur.
2. Kondensatreservoar er definert som et reservoar som inneholder hydrokarboner i gassfase ved opprinnelig reservoartrykk og temperatur som gir kondensasjon ved trykkfall ved reservoartemperatur.
3. Oljereservoar er definert som et reservoar som inneholder hydrokarboner som utvikler gassfase ved trykkfall ved reservoartemperatur.

I den videre rapporten vil kun kondensat og olje bli omtalt.

### A2 Kjemisk sammensetning

Råolje og kondensat er komplekse blandinger av tusenvis av kjemiske komponenter. Den relative sammensetningen kan variere mye, noe som gir variasjoner i råoljens eller kondensatets kjemiske og fysiske egenskaper. Komponentene i råolje og kondensat klassifiseres i forskjellige kjemiske grupper. Hovedgruppene er; hydrokarboner og organiske ikke-hydrokarboner, se figur A.1.



Figur A.1: Råoljers kjemiske sammensetning.

## A2.1 Hydrokarboner

De fleste komponenter i råolje og kondensat er hydrokarboner. Hydrokarboner består av karbon (C) og hydrogen (H) og omfatter både mettede og umettede molekyler i lineære, forgreinet og sykliske konfigurasjoner. Gruppen inneholder alt fra lettflyktige gasser, som metan (CH<sub>4</sub>) til komplekse molekyler (C<sub>>100</sub>). Et kondensat vil inneholde en større andel lette komponenter enn en råolje.

Hydrokarboner klassifiseres i alifatiske og aromatiske forbindelser. To viktige grupper av alifater er parafiner og naftener.

Parafiner inkluderer *n*-alkaner og *iso*-alkaner. Voks er en viktig undergruppe av parafiner og er molekyler som består av mer en 20 karbonatomer. Ved høye temperaturer vil voks være løst, mens den (spesielt *n*-alkanene) vil felle ut ved lavere temperaturer.

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

Aromater er en spesiell type umettede sykliske hydrokarboner. Aromater kan ha en eller flere parafinske sidekjeder noe som gir et stort antall isomere forbindelser. Eksempler på aromatiske forbindelser er bensen, toluen, antrasen og xylen.

## A2.2 Organiske ikke-hydrokarboner

Organiske ikke-hydrokarboner kan, i tillegg til karbon og hydrogen, inneholde små mengder av elementene svovel (S), nitrogen (N) og oksygen (O) og/eller spormetaller som vanadium (V) og nikkel (Ni). Resiner og asfaltener er viktige undergrupper av organiske ikke-hydrokarboner.

Resiner er relativt polare komponenter og kan inkludere karboksylsyre-, sulfoksid- og fenolgrupper. Asfaltener er en kompleks gruppe som består av høymolekylære polisykliske aromatiske komponenter.

## A3 Fysikalske egenskaper

De fysikalske egenskaper til en olje eller et kondensat er et resultat av den/dets kjemiske sammensetning. De viktigste fysikalske egenskapene i oljevern sammenheng er omtalt under.

### A3.1 Tetthet

Oljer med lav tetthet inneholder ofte mange parafinske komponenter med relativt lave molekylvekter, mens et høyt innhold av høymolekylære aromater, naftener og asfaltener vil resultere i en høyere tetthet. Tetthet til kondensat vil derfor være lavere enn tettheten til oljer. Som regel ligger tettheten til kondensat i området 0,74 til 0,82g/mL ved 15°C, mens råoljer har tetthet i området 0,8 til 0,95g/mL.

### A3.2 Viskositet

Viskositeten til en olje uttrykker dens motstand mot å flyte. I forbindelse med pumping av mekanisk oppsamlet oljer der vannet er drenert fra, er viskositeten til vannfri olje og residue av spesiell interesse.

Viskositeten til en råolje kan variere fra 3 til 2000 cP ved 13°C, mens et kondensat kan ha viskositet så lavt som 1 cP ved samme temperatur. Til sammenligning har vann en viskositet på 1cP og sirup en viskositet på 120 000 cP ved 20°C. Viskositeten avtar med økende temperatur og øker ved forvitring.

Råolje som inneholder lite voks og har lavt stivnepunkt vil ofte ha en tilnærmet Newtonsk reologisk oppførsel. Da vil den målte viskositeten være tilnærmet lik uansett hvilken skjærhastighet den måles ved. Ved høye voksinnhold og stivnepunkt vil viskositeten være svært avhengig av skjærhastigheten.

### A3.3 Stivnepunkt

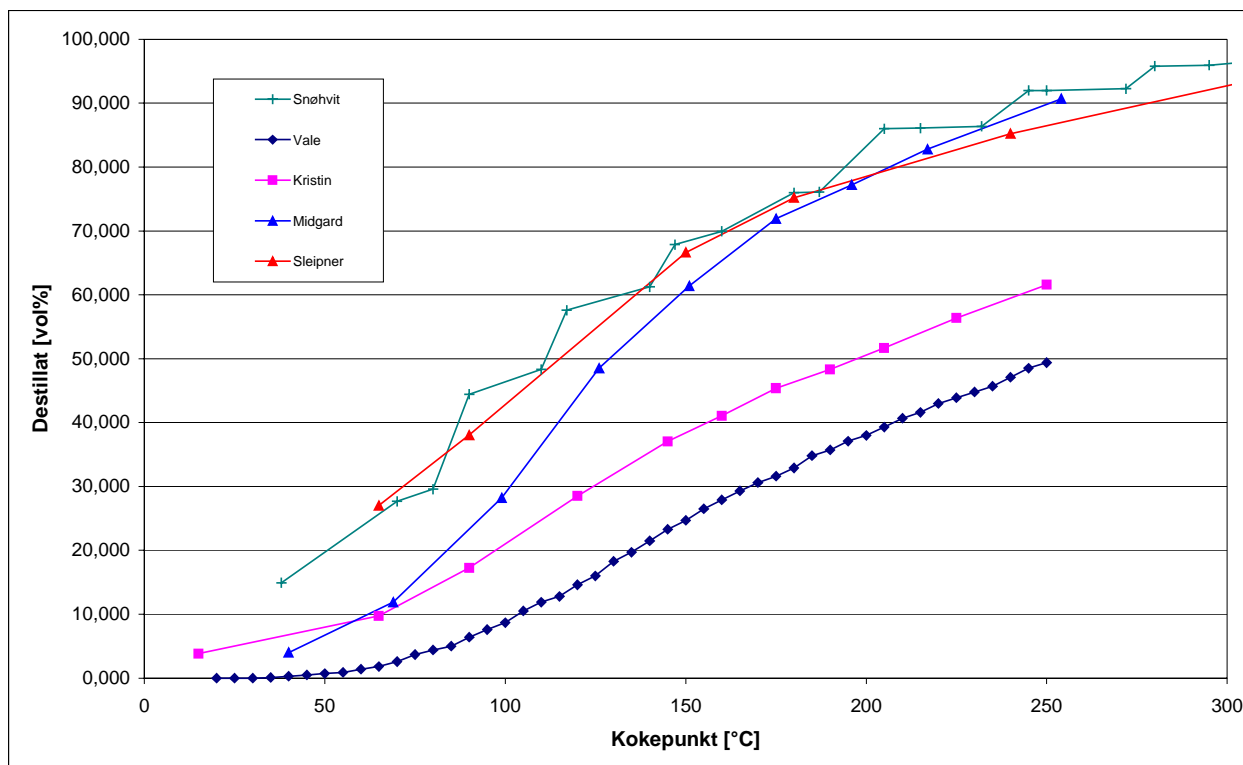
Stivnepunktet er den temperaturen hvor en olje slutter å flyte når den avkjøles ved definerte betingelser i laboratoriet. Stivnepunktet øker med forvitningsgrad, da andel høymolekylære komponenter øker.

Stivnepunktet øker med voksinnholdet og ved avdamping blir det færre lette komponenter som bidrar til å holde voks i løsning, samtidig som den relative andelen voks øker. Dette medfører en betydelig økning av stivnepunktet.

Det er viktig å legge merke til at stivnepunktet til en olje på havoverflaten kan variere fra hva som er bestemt i laboratoriet. Som eksempel kan en olje flyte ved temperaturer opptil 10 til 15°C lavere enn stivnepunktet målt i laboratoriet, grunnet turbulens på havoverflaten.

### A3.4 Fordampningskurve

Fordampningskurven gir viktig informasjon om hvordan en olje vil forandre seg kjemisk etter at den er sølt på sjøen, og fremkommer ved å plote damptemperatur som funksjon av mengde destillat. Fordampningskurven er nødvendig for å beregne avdamping ved forvitring på sjøen. Figur A.2 viser et utsnitt av fordampningskurven for noen norske kondensater (Snøhvit, Kristin, Midgard og Sleipner) og lettoljen (Vale). Det kan sees av figuren at mengde destillat for kondensat øker kraftig allerede ved lave temperaturer.



Figur A.2: Utsnitt av fordampningskurver for forskjellige norske kondensat og oljer.

### A3.5 Flammepunkt

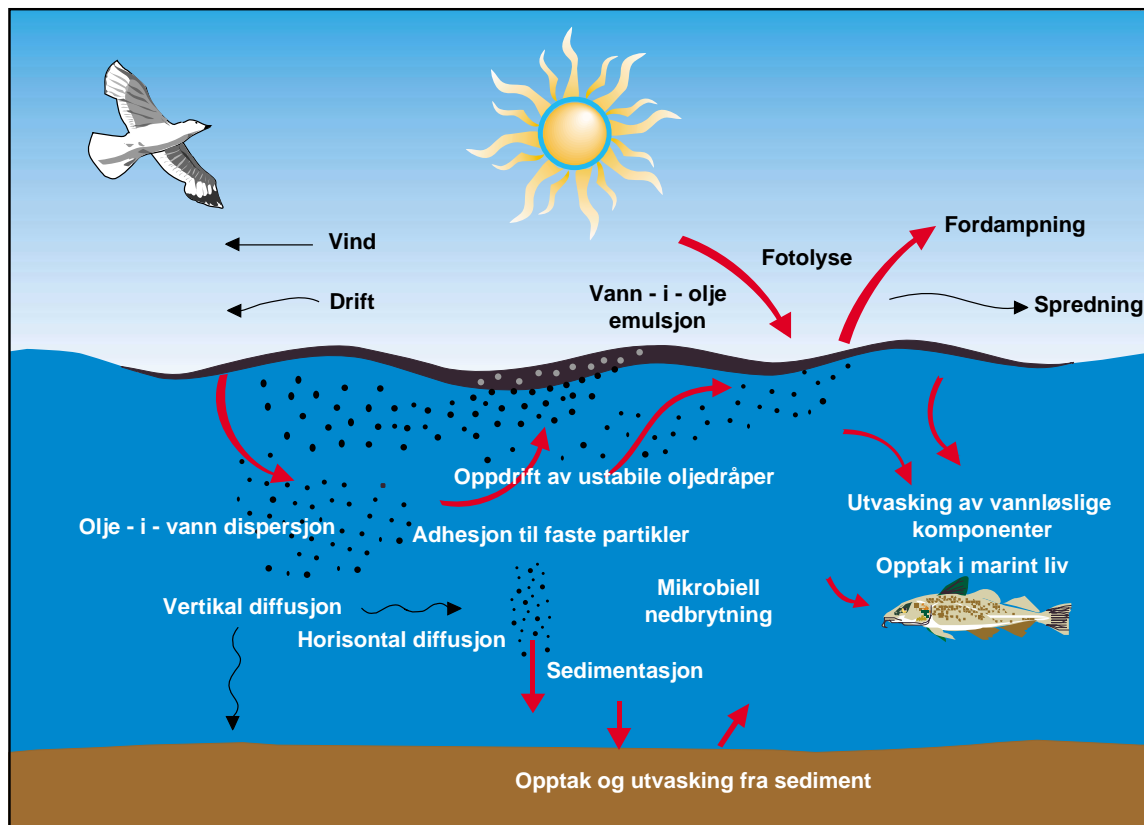
Flammepunktet er den laveste temperaturen hvor dampen av en olje antennes og beskriver den relative flamme- og eksplosjonsfaren. Ved mekanisk oppsamling og lagring av oppsamlet olje i tankbåter er kravet til flammepunkt satt til 60°C.

Flammepunktet avhenger av andel lavmolekylære komponenter tilstede i oljen eller kondensatet. Ferske oljer har ofte lave flammepunkt i området -40°C til 30°C. Flammepunktet øker raskt ved avdampning av de letteste komponentene.

Det er forbundet med brann- og/eller eksplosjonsfare å bevege seg i et oljesøl der flammepunktet til oljen ligger nær eller lavere enn sjøtemperaturen. Etter et utslipp på havoverflaten vil fordampning og emulgering bidra til å øke oljens flammepunkt. Derfor vil det i praksis være en relativ kortvarig fareperiode etter utslipp av en olje. Brann- og/eller eksplosjonsfaren er derimot større for et kondensat som inneholder en større andel lavmolekylære komponenter.

## A4 Oppførsel på sjøen

Når råolje eller kondensat søles på sjøen vil en rekke naturlige prosesser finne sted som både forandrer volumet og endrer den gjenværende oljens eller kondensatets kjemiske sammensetning, og dermed de fysikalske egenskapene. Disse naturlige prosessene er fordampning, vann-i-olje (v/o) emulgering, olje-i-vann (o/v) dispergering, spredning, sedimentering, fotooksidasjon og biodegradering. En felles betegnelse på disse naturlige prosessene er forvitring. Det relative bidraget av hver prosess endres etterhvert som oljen forvitrer. Figur A.3 illustrerer de forskjellige forvitningsprosessene.



Figur A.3: Forvittringsprosesser for olje på havoverflaten.

Forvittringen avhenger av olje type (kjemiske og fysikalske egenskaper), værforholdene (vind og bølger, temperatur og sollys) og sjøvannets egenskaper (saltinnhold, temperatur, bakterier mm.).

#### A4.1 Fordampning

Fordampning er en av de viktigste prosessene som bidrar til å fjerne råolje eller kondensat fra sjøoverflaten. Fordampningsprosessen starter umiddelbart og avtar eksponentielt med sølets varighet. For enkelte råoljer kan opptil 50 % av råoljen fordampe i løpet av de første dagene etter et søl på havoverflaten. Kondensat, som inneholder en større andel lette komponenter enn råoljer, vil kunne fordampe raskere, og vil i teorien kunne fordampe nesten totalt (90%) ved noen dagers forvitring på sjøen (Strøm-Kristiansen og Daling, 1995; Singaas *et al.*, 1997).

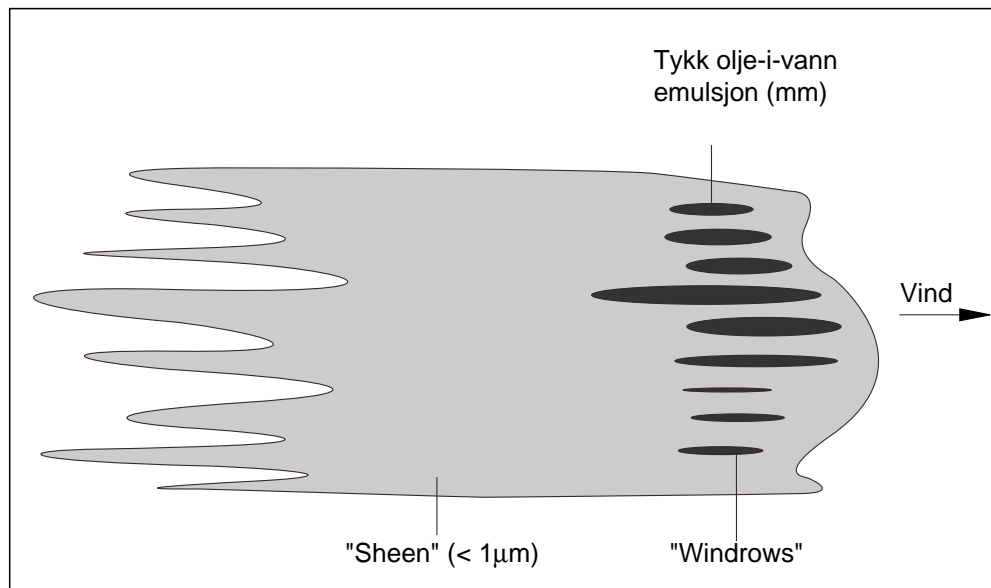
Den mest signifikante forandringen under fordampningsprosessen, er tap av flyktige og lettflyktige komponenter som endrer den gjenværende oljens kjemiske sammensetning. Under fordampningsprosessen vil tettheten, viskositeten, det relative voks- og asfalteninnholdet, flammepunktet og stivnepunktet øke.

#### A4.2 Spredning

Olje som er sølt på sjøen vil spres utover havoverflaten. Spredning er ofte den dominerende prosessen i startfasen av et oljesøl på sjøen, men etterhvert som viskositeten og tettheten til den gjenværende oljen øker, retarderes den. Spredningsprosessen retarderes også hvis stivnepunktet til oljen ligger nært sjøtemperaturen.

Oseanografiske forhold, som bølger, strøm og vind, vil etterhvert dominere oljespredningen. Vind og bølger vil bryte opp oljeflaket i bånd (eng. windrows), som hovedsakelig vil være utstrakt

parallelt med vindretningen, se figur A.4. Det vil være store variasjoner i oljefilmtykkelsen, som regel med en faktor på flere tusen. En tommelfingerregel sier at 90 vol% av oljen vil bestå av en oljeemulsjon med tykkelse 1 til 5 mm (eng. oil patches) og utgjør mindre enn 10 % av det totale oljeområdet. De restende 10 vol% vil dekke 90 % av sølarealet i form av et sheen (<1 µm tykk).



ik41961100/tegner/fig-nor/skimmer.eps

Figur A.4: Oljens spredning og fordeling innen oljeområdet

#### A4.3 Vannløselighet

Vannløseligheten til hydrokarboner er liten, men lavmolekylære aromatiske komponenter er vannløselige. Innenfor de forskjellige typer av hydrokarboner avtar løseligheten fra aromater til naftalener og fra *iso*-parafiner til *n*-parafiner. Innen hver serie avtar vannløseligheten med økende molekylvekt. Utløsning i vannmassene vil være høyere for et kondensat enn for en olje, da andel lavmolekylære komponenter er høyere.

Fordampning og utløsning i vannmassene er konkurrerende prosesser, da de fleste vannløselige komponenter også er flyktige. Fordampningsprosessen er omtrent 10 til 100 ganger raskere enn utløsningsprosessen og andel vannløselige komponenter i råolje er derfor liten.

Studier av den vannløselige fraksjonen (eng. Water Accommodated Fraction, WAF) til Sleipner kondensat utført ved SINTEF (Moldestad *et al.*, 2001), viste at WAF konsentrasjonen var ca. 50 % høyere enn for Nordsjøoljer. Dette skyldes at kondensat inneholder større andel lettflyktige komponenter, deriblant BTEX (bensen, toluen, etylbensen og *o*-, *m*- og *p*- xylener) og fenoler, som har høy vannløselighet. Kondensat inneholder en stor andel lettflyktige komponenter som BTEX og fenoler, derfor vil den akutte toksisiteten være høy. Andel fenoler i WAF fra Sleipner er ca fem ganger høyere enn i WAF fra Statfjord. Vann-i-olje (v/o) emulgering.

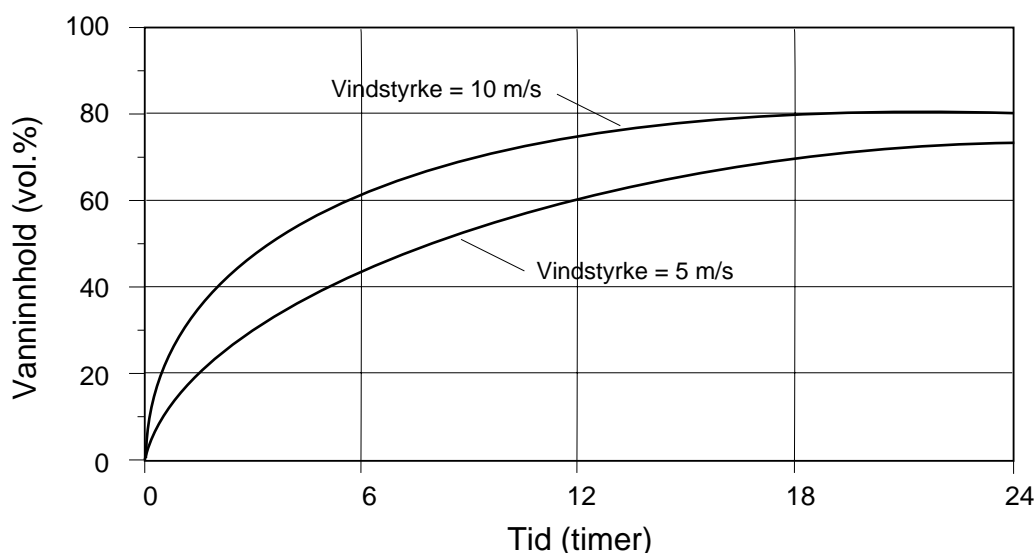
#### A4.4 Vann-i-olje emulsjon

V/o emulgering er den forvittringsprosessen som vil bidra til at olje blir værende på havoverflaten. V/o emulsjonen har betydelig høyere viskositet enn den opprinnelige råoljen eller kondensatet og emulgeringsprosessen forsinkes både fordampningen og den naturlige dispergering.

En viktig faktor for dannelsen av v/o emulsjoner er energitilførselen tilstede på havoverflaten. Minimumskriteriet for å danne en v/o emulsjon er at det er brytende bølger på havoverflaten (dvs en vindhastighet på minimum 5 m/s), men et mindre vannopptak kan også finne sted ved roligere værforhold. Overflateaktive komponenter tilstede i råolje og kondensat, vil fremme v/o emulgering og bidra til å stabilisere emulsjonen. Disse komponentene inneholder både hydrofile og hydrofobe grupper.

Maksimalt vannopptak varierer mellom oljetyper. Tester utført ved SINTEF har vist at maksimalt vannopptak er uavhengig av værforholdene, så lenge den nedre energibarrieren for emulsjonsdannelse er passert. I laboratoriet bestemmes  $t_{1/2}$ -verdien, som er den tiden i timer det tar før oljen har emulgert halvparten av sitt maksimale vanninnhold. Tidligere studier av kondensat utført ved SINTEF (Singsaas *et al.*, 1997; Strøm-Kristiansen og Daling, 1995) viser at vannopptakshastigheten for kondensat reduseres i løpet av sølets varighet, mens det maksimale vannopptaket øker med økt forvitring.

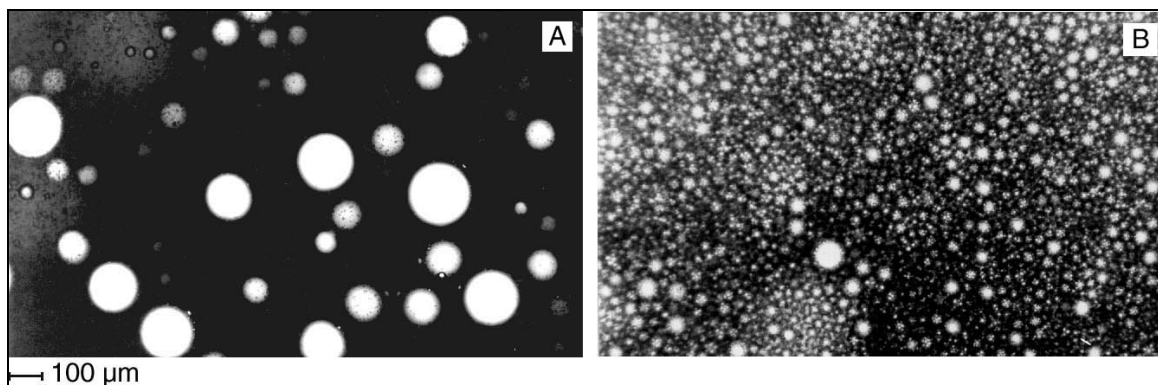
Vannopptakshastigheten til v/o emulsjoner varierer for forskjellige oljetyper, fordi den påvirkes av oljens kjemiske sammensetning. For eksempel vil et høyt voksinnhold øke vannopptakshastigheten. En annen viktig faktor som påvirker emulgeringshastigheten er værforholdene. Figur A.5 viser hvordan vindhastigheten virker inn på emulsjonshastigheten.



Figur A.5: Eksempel på vindhastighetens innvirkning på vannopptakshastigheten til en tilfeldig råolje.

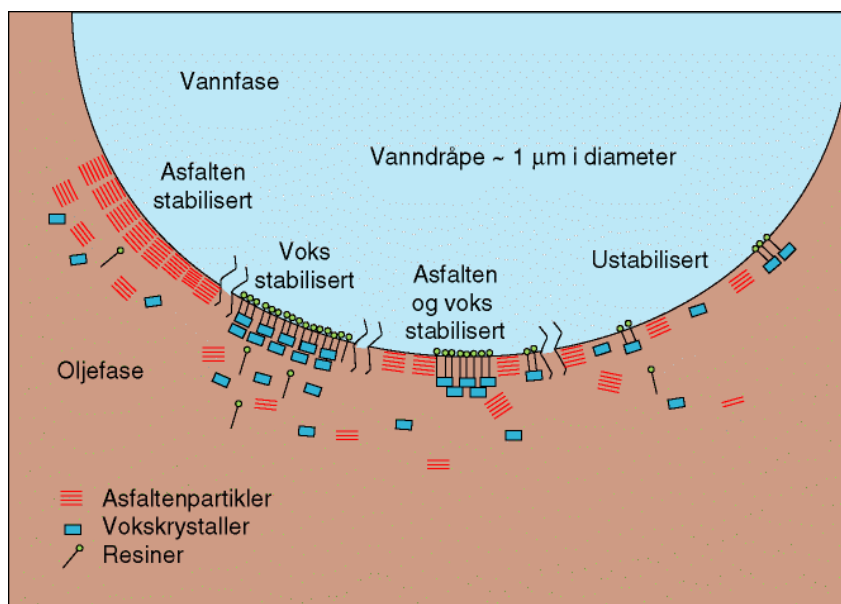
Stabiliteten til v/o emulsjonen avhenger av vanndråpenes størrelse i emulsjonen. Ikke alle vanndråper som tas opp av oljeflaket vil være stabile. De største vanndråpene vil synke gjennom oljefilmen og ut av v/o emulsjonen. Bølgeaktiviteten kan kverne store vanndråper i emulsjonen til mindre dråper, og etter en tid vil v/o emulsjonen inneholde bare små vanndråper på 1 til 10 $\mu$ L i

diameter. Figur A.6 illustrerer innvirkningen av rotasjonstiden ved dannelsen av v/o emulsjoner laget i laboratoriet på dråpestørrelsen i en v/o emulsjon.



Figur A.6: Mikroskopibilde av vandrdåper i en v/o emulsjon laget i laboratoriet etter (A) 1 time og (B) 24 timer rotasjon i skilletrakt.

En annen faktor som er med på å bestemme v/o emulsjonens stabilitet er overflateaktive komponenter. Resiner og asfaltener har hydrofobe og hydrofile egenskaper og vil konsentreres i grensesjiktet mellom oljen og vannet, og danne en grenseflatefilm som stabiliserer vandrdåper godt. De hydrofobe egenskapene kan føre til en oppkonsentrering av eventuell voks på utsiden av vandrdåpen som bygger opp grenseflatefilmen mellom olje og vann fasen ytterligere. Grenseflatefilmen utgjør en fysisk barriere mot koalescens og vil stabilisere v/o emulsjonen ved å hindre sammensmeltning av vandrdåper. Stabilisering av en v/o emulsjon ved hjelp av kun asfaltener og av asfaltener og voks er illustrert i figur A.7.



6621/håndbøker/grafisk/fig-nor/interfac-col.eps

Figur A.7: Stabilisering av v/o emulsjon illustrert ved mekanismer som finner sted i en grenseflatefilm mellom vandrdåpen og oljefasen.

Voksrike oljer med lite asfaltener kan danne tilsynelatende stabile v/o emulsjoner nært eller under stivnepunktet til oljen, som synes å være stabilisert av den kontinuerlige fasens reologiske styrke (viskositet og elastisitet). Denne styrken skyldes voksstrukturen til utfelt voks som danner en



fysisk barriere. Emulsjonene kjennetegnes av relativt store vandråper. V/o emulsjonen er gjerne stabil ved lagring, men brytes ved mekanisk påvirkning.

Emulsjonsstudier utført ved SINTEF (Singsaas *et al.*, 1997; Strøm-Kristiansen og Daling, 1995) har vist at kondensat generelt danner ustabile emulsjoner i laboratoriet, og vil sannsynligvis ikke danne stabile emulsjoner ved et eventuelt søl på sjøen. Derimot kan kondensat som inneholder voks, kunne danne svakt stabile emulsjoner ved et eventuelt søl på sjøen.

#### A4.5 Olje-i-vann (o/v) dispergering

Naturlig o/v dispergering vil finne sted dersom det er tilstrekkelig energi på havoverflaten og er med på å bestemme hvor lenge oljen vil bli på havoverflaten. Bølger vil bryte opp oljeflaket i dråper i størrelsesorden 1 til 1000  $\mu\text{m}$  i diameter som blandes ned i vannmassene. Dette skjer hovedsakelig ved vindstyrker over 5 m/s. De største oljedråpene vil stige til overflaten igjen og danne et sheen (se kapittel A4.2) bak oljeflaket.

Den naturlige o/v dispergeringshastigheten vil avta i løpet av sølets varighet, da fordampning og v/o emulgering øker viskositeten til den gjenværende oljen.

Den naturlige o/v dispergeringshastigheten kan økes ved å påføre et kjemisk dispergeringsmiddel. Dispergeringsmidlet reduserer grenseflatespenningen mellom olje og vann og fremmer dermed dispergering. Feltforsøk utført av SINTEF har vist at kjemisk dispergering resulterer i økt oljekonsentrasjon i vannkolonnen ned til omtrent 10 m dybde, kort tid etter påføring av et dispergeringsmiddel (Brandvik *et al.*, 1995). Oljekonsentrasjonen i vannmassene fortynnes raskt av horisontal og vertikal miksing av vannmassene, og vil være langt under akutt giftighetsnivå for de fleste marine organismer.

Den kjemiske o/v dispergeringshastigheten vil avta etterhvert som stivnepunktet og viskositeten til den gjenværende oljen på havoverflaten øker.

#### A4.6 Bio- og Foto-oksidering

Enkelte olje komponenter kan oksideres av ultrafiolett stråling fra sollys (fotooksidasjon) og av marine organismer (biooksidasjon). Fotooksidasjon finner sted ved havoverflaten og skjer raskest når oljen ligger som en tynn film på havoverflaten, mens biooksidasjon finner sted i grensesjiktet olje-vann.

Produktene fra foto- og biooksidasjon er generelt mer vannløselige enn de opprinnelige strukturene, dermed bidrar disse til å forandre volumet og endre de kjemiske og fysikalske egenskapene til den gjenværende olje på havoverflaten. Foto- og biooksidasjon bidrar til å øke asfalteninnholdet, viskositeten og tettheten til den gjenværende oljen.

#### A4.7 Biodegradering

Sjøvann inneholder mikroorganismer som i prinsippet kan bryte ned alle typer oljekomponenter. De forskjellige mikroorganismer har sine prefererte oljekomponenter som energikilde.

En rekke faktorer påvirker biodegraderingshastigheten, blant annet temperatur, tilgang på næringsstoffer som inneholder nitrogen og fosfor, oksygen, oljetype og forvitningsgrad. Bakterier kan kun bryte ned olje som er i kontakt med sjøvann og er derfor avhengig av grensflatearealet. Grensflatearealet vil øke dersom oljen er spredt utover havoverflaten som et tynt lag eller ved naturlig og kjemisk dispergering av olje ned i vannmassene. Arealøkningen som finner sted ved naturlig og/eller kjemisk dispergering vil føre til en økning i nedbrytningshastigheten i vannmassene som er minst 10 til 100 ganger raskere enn nedbrytningshastigheten på havoverflaten.

#### A4.8 Sedimentering

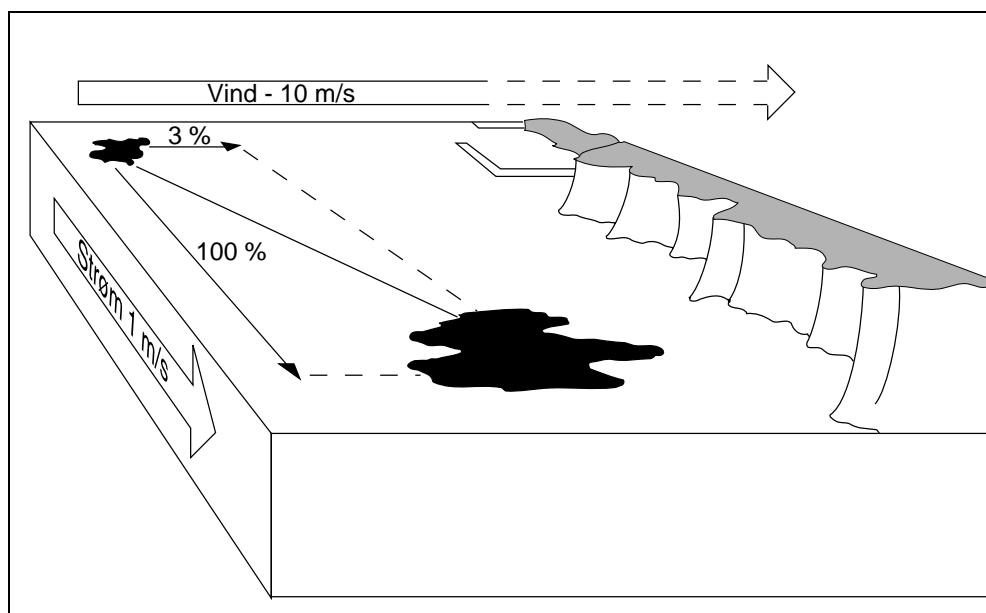
Olje og forvitret olje vil sjeldent synke i vannmassene da det er få oljer som har høyere tetthet enn sjøvann, selv etter kraftig forvitring. Oljen kan derimot synke dersom den kleber til partikulært materiale som er tilstede i vannmassene. V/o emulsjon, som har høyere tetthet, vil lettere kunne synke ved hefting til partikulært materiale

#### A4.9 Nedsenking

Sterk forvitrede oljer kan synke fra havoverflaten en viss tid for senere å dukke opp igjen. Nedsenking av olje vil ha stor innvirkning på effektiviteten til en eventuell oljevernaksjon. Nedsenkingsprosessen er avhengig av tetthet og viskositet til den gjenværende oljen i tillegg til sjøforholdene. V/o emulsjoner har høyere tetthet enn utgangsoljen og kan lettere utsettes for nedsenking.

#### A4.10 Drift av et oljesøl

Oljeflaket vil bli transportert på havoverflaten under påvirkning av vind og strøm, se figur A.8. Dette foregår samtidig med forvitningsprosessene beskrevet over. Vind og bølger vil lage en strøm i vannmassene som vil utgjøre omtrent 3 % av vindstyrken ved havoverflaten (Martinsen, 1994). I vindstille forhold er driften av oljeflaket bestemt av strømforholdene.



Figur A.8: Eksempel på hvordan oljens bevegelse påvirkes av vind og strøm.

## Vedlegg B Eksperimentelt

### B1 Kondensatet som er testet

SINTEF mottok 6L Snøhvit kondensat den 10.07.2001. Prøven var merket:

Fluid sample  
Well: 7121/4-1  
DST#4  
Date: 17.oct.84  
Seperator oil outlet

### B2 Forvitring av kondensatet

I laboratoriet brukes det en systematisk, trinnvis prosedyre, utviklet ved SINTEF (Daling *et al.*, 1990), for å isolere og kartlegge effektene av forvitningsprosessene som finner sted når en olje søles på havoverflaten.

Det er valgt å fokusere på fordampning og emulgeringsprosessene til Snøhvit kondensatet i denne rapporten.

#### B2.1 Avdampning

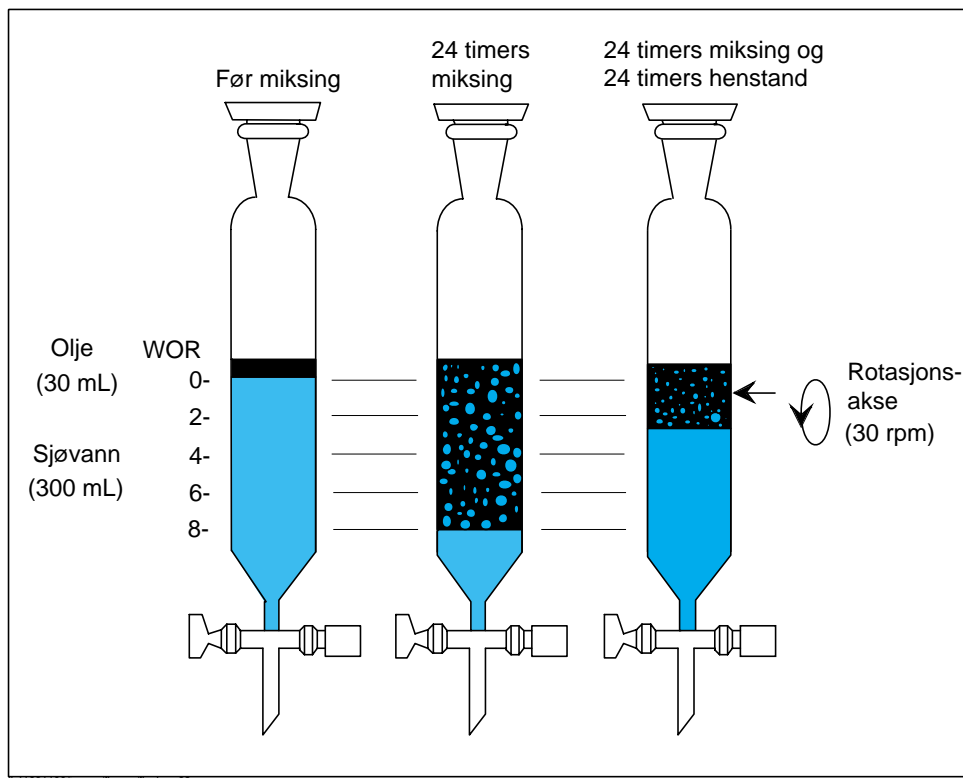
Fordampningen ble utført i henhold til en modifisert ASTM-D86/82 destillasjons prosedyre (Stiver og Mackay, 1984). Det ferske kondensatet ble destillert i en enkel ett-trinns destillasjon, til damptemperaturer på henholdsvis 150, 200 og 250°C. Hver av disse representerer ulik antall timer og dager på sjøen. Residuen betegnes som 150°C+, 200°C+ og 250°C+. For en råolje gir dette et fordampningstap tilsvarende ca 0,5-1 time, 0,5-1 dag og 0,5-1 uke på sjøen (avhengig av vindhastighet og temperatur).

#### B2.2 Emulgering

Prosedyrer benyttet i dette studiet er detaljert beskrevet av Hokstad *et al.*, 1993.

V/o emulgering ble utført med utgangspunkt i roterende flaske prinsippet utviklet av Mackay og Zagorski, 1982. Olje (30 mL) og sjøvann (300 mL) roteres (30 rpm) i skilletrakter (0,5 L), se figur B1. Emulgeringskinetikken kartlegges ved å lese av vanninnholdet volumetrisk ved bestemte tidspunkt under forsøket. Maksimal vanninnhold leses av etter ett døgn rotasjon.

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



Figur B.1: Prinsipp for den roterende flaske metoden (Mackay and Zagorski 1982).

For å undersøke effekten av en emulsjonsbryter, ble Alcopol O 60% tilsatt dråpevis til emulsjonen. Det ble utført forsøk med 500 og 2000 ppm emulsjonsbryter relativt til oljevolumet. Etter en kontakttid på 5 min og rotasjonstid på 5 min (30 rpm) fikk den behandlede emulsjonen hvile i 24 timer. Mengde vann drenert fra emulsjonen ble bestemt.

### B3 Kjemiske og fysiske egenskaper

Viskositet, tetthet og stivnepunkt til det vannfrie residue og v/o emulsjonen ble bestemt. De analytiske prosedyrene benyttet er gitt i tabell B.1.

Tabell B.1: Oversikt over analysemetode og instrument brukt ved bestemmelse av de fysiske egenskapene.

Fysisk egenskap	Analysemetode	Instrument
Viskositet	McDonagh et al., 1995	Physica MCR 300
Tetthet	ASTM metode D4052-81	Anton Paar, DMA 4500
Stivnepunkt	ASTM metode D97	-

Følgende kjemiske analyser ble utført både på Snøhvit kondensatet :

- Kvantifisering av ~30 flyktige organiske komponenter (inkludert BTEX) ved "Purge & Trap" gaskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (P&T GC-MS)
- Kvantifisering av ~ 60 semiflyktige organiske komponenter (inkludert PAH, NPD og fenoler) ved gaskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (GC-MS).
- Bestemmelse av totalt ekstraherbart organisk materiale (TEOC) ved gaskromatografi med flammeionisasjonsdeteksjon (GC-FID).

## **B4 Prediksjoner med SINTEF's Olje Forvittrings Modell**

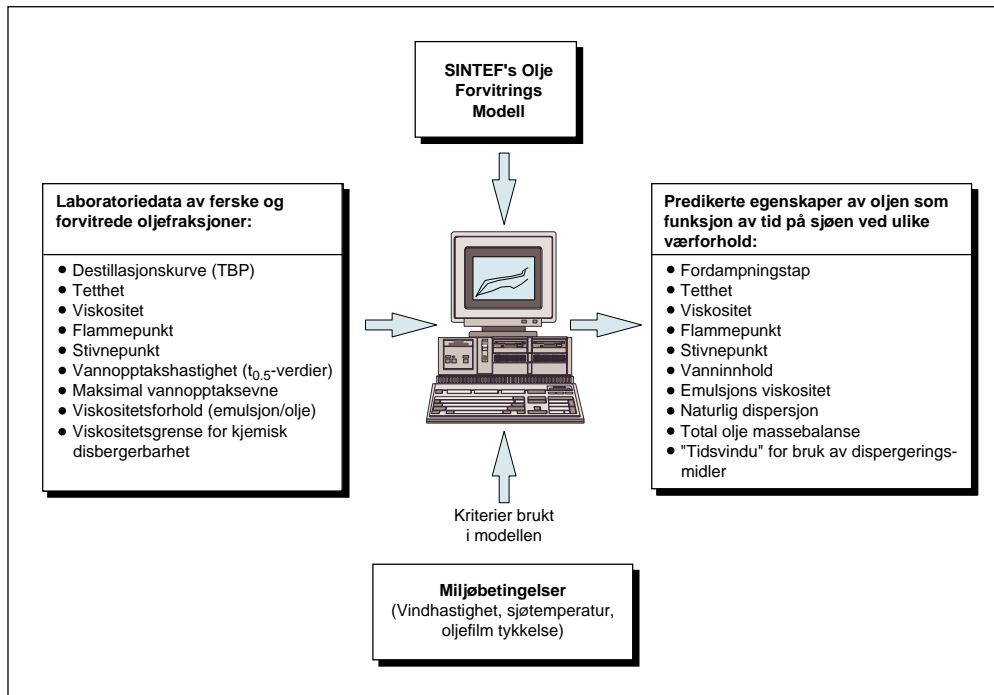
Effektiviteten til forskjellige oljevernaksjoner vil avhenge av de fysikalske og kjemiske egenskapene til oljen. Dette gjelder spesielt for behandling med dispergeringsmidler, hvor økt viskositet p.g.a. fordampning og vann-i-olje emulgering kan gjøre oljen resistent mot dispergeringsmidler i løpet av timer, eller dager, etter et oljeutslipp. Derfor er det viktig å fremskaffe gode prediksjoner for forandring i oljens egenskaper for å bestemme tidsvinduet for effektiv påføring av dispergeringsmidler. Lignende begrensninger eksisterer også for mekanisk oppsamling og brenning (Bech *et al.*, 1992).

Forskjellige tilnærmelser for å forutsi forandringer i oljens egenskaper p.g.a. forvittring på sjøen, er omtalt i litteraturen. I mange tilfelle er disse basert på "mikserregler", hvor forskjellige fysikalske egenskaper er utledet med basis i komposisjonelle forandringer forårsaket av fordampning av de letteste komponentene i oljen. Enkle "mikserregler" vil være relevante for enkelte egenskaper, som tetthet, men mindre relevant for mer sammensatte egenskaper som viskositet og stivnepunkt. Som en konsekvens av dette, blir det benyttet en mer empirisk tilnærming, basert på laboratoriemålinger, i prediksjonene med SINTEF's Olje Forvittrings Modell.

### **B4.1 SINTEF's Olje Forvittrings Modell**

Forskjellige tilnærmelser for å forutsi oljens forvittringsegenskaper på sjøen, er omtalt i litteraturen. I mange tilfeller er disse basert på "mikserregler", hvor forskjellige fysikalske egenskaper er utledet med basis i komposisjonelle forandringer forårsaket av fordampning av de letteste komponentene i oljen. Enkle "mikserregler" vil være relevante for egenskaper som tetthet, men mindre relevant for mer sammensatte egenskaper som viskositet og stivnepunkt. SINTEF's Olje Forvittrings Modell (SINTEF's OFM) benytter råoljedata fra Crude Assay sammen med forvittringsdata for den aktuelle oljetypen. SINTEF's OFM overfører oljens egenskaper til sjøbetingelser ved å relatere fordampningstap og v/o emulgering til gitte forhold (olje / emulsjonsfilmtykkelse, sjøtemperatur og vindforhold). Figur B.2 viser skjematisk SINTEF's Olje Forvittrings Modell. Det er gjennomført verifisering av modellen mot feltforsøk ved flere anledninger (Daling *et al.*, 1997), og dette øker robustheten av modellprediksjonene vesentlig (Daling *et al.* 1997).

Den numeriske forvittringsmodellen som er utviklet ved SINTEF, er mer detaljert beskrevet av Daling *et al.* 1990, Johansen 1991 og Aamo *et al.* 1993 i tillegg til i brukerveiledningen for modellen.



ik41961100tegnefig\_norvmodele-n.eps

Figur B.2: Skjematisk diagram over SINTEF's numeriske forvittringsmodell.

#### B4.2 Kriterier for prediksjonene

De grafiske framstillingene omfatter prediksjoner av de fysikalske egenskapene til oljen over en periode på 15 minutter til 5 dager etter et utslipp. Dette for å dekke et spekter av søl-situasjoner. Det kan bli nødvendig å handle innen kort tid, som ved utslipp nær en terminal, eller etter flere dagers forvitring av oljen på sjøen, som ved et søl til havs.

#### Utslipp og oljefilmtykkelse

Realistiske beregninger av fordampningstap under feltbetingelser, basert på felteksperimenter, danner basisen for prediksjonen av oljeparametrene. Fordampningstapet over tid er avhengig av:

- Opprinnelig sammensetningen av oljen (destillasjonskurven)
- Sjøtemperaturen
- Vindstyrken
- Initiell tykkelse av oljeflaket
- Endringer i oljefilmtykkelsen forårsaket av fordampning, spredning, o/v dispergering og v/o emulgering.

Dette innebærer at endringen i oljens egenskaper kort tid etter et søl, spesielt den første timen, avhenger svært mye av utslippsbetingelsene, f.eks. om det er undersjøiske- eller overflate-utblåsninger, utslipp fra skip eller rørledninger.

I dette prosjektet antas et **overflateutslipp** med eksponentiell reduksjon i filmtykkelsen:

- Initiell filmtykkelse: 1 mm.
- Slutt filmtykkelse: 0.05 mm.

#### Vind og sjøtilstand

Værforholdene har stor innvirkning på forvittringshastigheten til en olje på sjøen. Det er relativt nær sammenheng mellom vindstyrke og signifikant bølgehøyde. Tabell B. 1 viser sammenhengene mellom forskjellige vindstyrker og bølgehøyder benyttet i prediksjonene.

*Tabell B.1 Værforhold benyttet i prediksjonene.*

Vindstyrke (m/s)	Beaufort vind	Vindtype	Bølgehøyde (m)*
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.

### Sjøtemperaturer

I prediksjonene er det benyttet to forskjellige sjøtemperaturer:

- Vinter: 5°C
- Sommer: 10°C

### Stivnepunkt

Tabell B.3 viser stivnepunktskriteriene som er valgt for å predikere kjemisk dispergerbarhet av den forvitrede oljen.

*Tabell B.3 Stivnepunktskriterier for prediksjonene.*

Stivnepunkt	Dispergerbarhet
< 5°C over sjøtemp	Lett dispergerbar
5° - 15°C over sjøtemperatur	Redusert dispergerbarhet
> 15°C over sjøtemperatur	Sakte / dårlig dispergerbar

Stivnepunktet er bestemt etter ASTM-metode D97-66. Dette er en enkel test med relativ lav energi. På sjøen vil energien være høy og en vil ikke oppleve stivning før et stykke under stivnepunktet. Grenseverdiene er satt ut fra erfaringsverdier ved SINTEF.

## Vedlegg C Resultater

En generell beskrivelse av egenskapene til råoljer og kondensat samt forvitring på sjøen er gitt i vedlegg A. De eksperimentelle metodene er beskrevet i vedlegg B.

Det er valgt å sammenligne Snøhvit med tre norske kondensat (Kristin, Sleipner og Midgard), og en lettolje (Vale).

### C1 Kjemisk sammensetning

#### C1.1 GC-analyser

Fersk Snøhvit og de avdampede residuene (150°C+, 200°C+ og 250°C+) ble analysert ved hjelp av gasskromatografi med flammeionisasjonsdetektor (GC-FID). Gasskromatogrammene er gitt i figur C.1a til d.

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

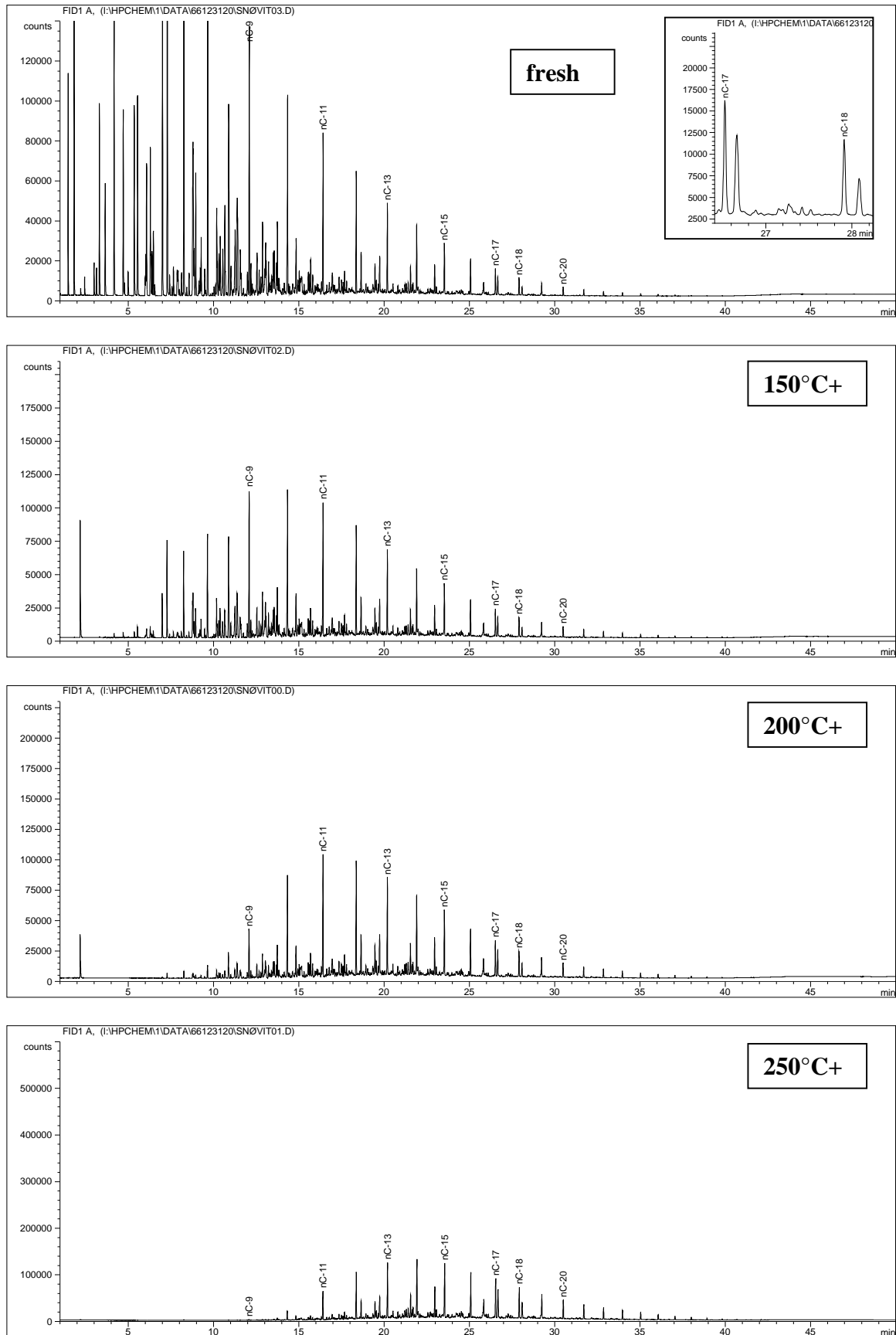
Til sammenligning er kromatogrammene for Vale og Kristin vist i henholdsvis figur C.2 og C.3. Snøhvit er et lett kondensat og har lite topper etter C-20. Kristin og Vale er henholdsvis et tungt kondensat og en lettolje, og vil ha *n*-alkan topper med langt høyere kokepunkt, noe som tyder på et høyere voksinnhold. Vale har tegn til tyngre UCM mot slutten av kromatogrammet. Dette kan indikere innhold av tyngre NSO forbindelser, som definisjonsmessig ikke vil finnes i et kondensat som Snøhvit.

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 C.1 viser forholdene *n*-C<sub>17</sub>/pristan og *n*-C<sub>18</sub>/phytan, beregnet med basis i topphøyde, for Snøhvit, Vale, Kristin, Midgard og Sleipner.

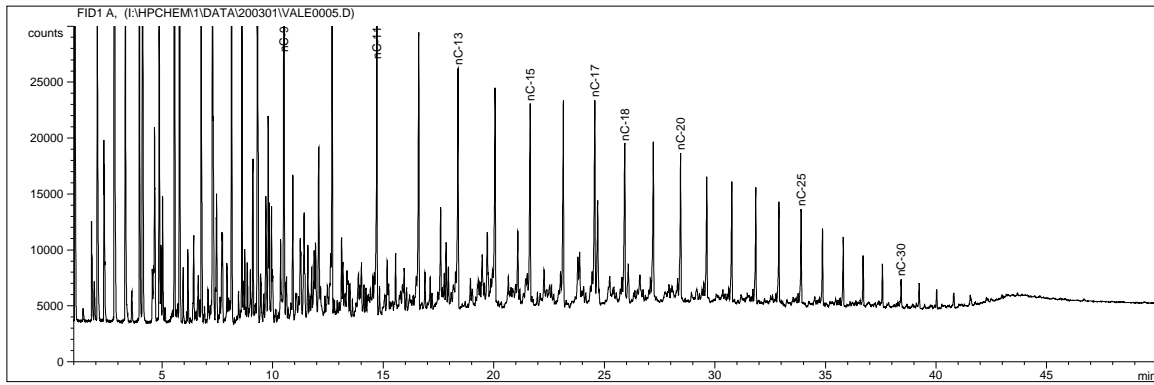
*Tabell C.1: Beregnet *n*-C<sub>17</sub>/pristan og *n*-C<sub>18</sub>/phytan forhold med basis i topphøyde, for Snøhvit, Vale, Kristin og Sleipner.*

Oljetype	<i>n</i> -C <sub>17</sub> /pristan	<i>n</i> -C <sub>18</sub> /phytan
Snøhvit	1,41	2,07
Vale	2,2	5,1
Kristin	2,08	2,86
Midgard	-	-
Sleipner	0,84	3,0

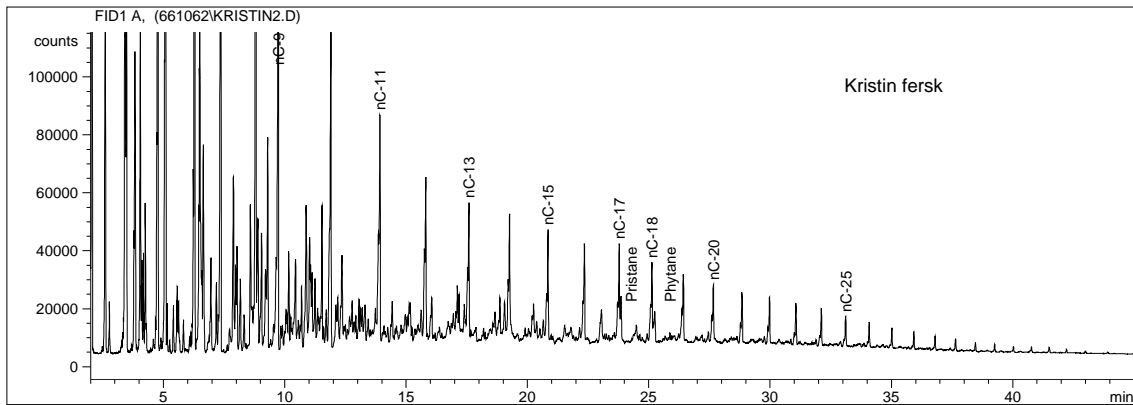




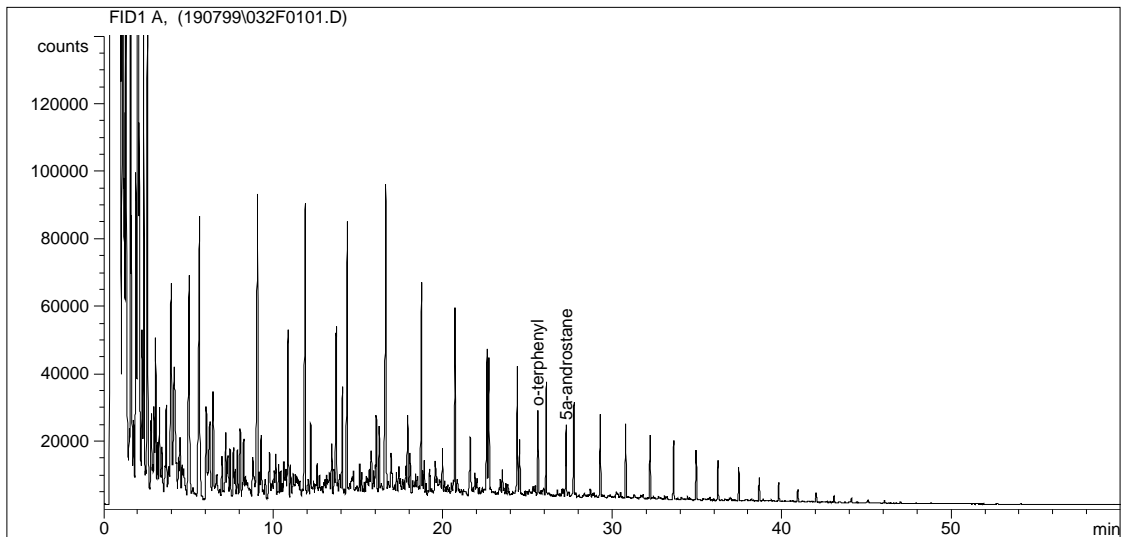
Figur C.1: GC-FID til fersk Snøhvitt og de avdampede residuene.



Figur C.2: Kromatogram av fersk Vale



Figur C.3 Kromatogram av fersk Kristin



Figur C.4 Kromatogram av fersk Sleipner

## C1.2 Snøhvitkondensatets ”oljeprofil”

For å sette opp en ”oljeprofil” på 25 komponentgrupper som er gjeldende standard som input til OSCAR-modellen er det gjennomført følgende detalj-analyse på relevante ”miljø-relaterte” komponenter” i Snøhvit-kondensatet:

- Kvantifisering av ~30 flyktige organiske komponenter (inkludert BTEX) ved ”Purge & Trap” gasskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (P&T GC-MS)
- Kvantifisering av ~ 60 semiflyktige organiske komponenter (inkludert PAH, NPD og fenoler) ved gasskromatografi med massespektrometrisk deteksjon (GC-MS).
- Bestemmelse av totalt kromatograferbart ved gasskromatografi med flamme-ionisasjonsdeteksjon (GC-FID)

Resultatene fra disse analysene er oppsummert og gruppert i de 25 komponentgruppene i tabell C.2, og viser at Snøhvit kondensatet har en høy andel av vannløselige komponenter. BTEX, naftalener og PAH utgjør totalt ca. 15% av kondensatet.

Tabell C.2: Snøhvit kondensatets ”oljeprofil”

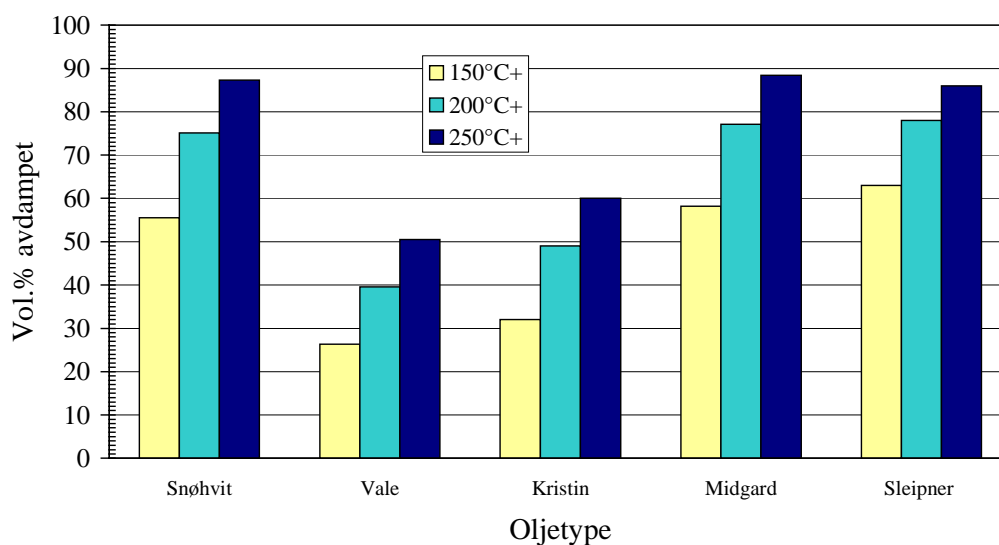
Number	Abbreviations	Description	wt %
1	C1-C4	C1-C4 gasses (dissolved in oil)	3,000
2	C5-sat	C5-saturates (n-/iso-/cyclo)	7,34
3	C6-sat	C6-saturates (n-/iso-/cyclo)	12,73
4	Benzene	Benzene	1,91
5	C7-sat	C7-saturates (n-/iso-/cyclo)	14,54
6	C1-Ben	C1-Benzene (Toluene) et. B	3,88
7	C8-sat	C8-saturates (n-/iso-/cyclo)	9,28
8	C2-Ben	C2-Benzene (xylenes; using O-xylene)	3,67
9	C9-sat	C9-saturates (n-/iso-/cyclo)	7,71
10	C3-Ben	C3-Benzenes	2,09
11	C10-sat	C10-saturates (n-/iso-/cyclo)	6,70
12	C4-Ben	C4 and C5 Benzenes	0,12
13	C11-12	C11-C12 (total sat + aro)	9,92
14	Phenols	Phenols (C0-C4 alkylated)	0,07
15	Napht.1	Naphthalenes 1 (C0-C1-alkylated)	0,29
16	C13-14	C13-C14 (total sat + aro)	6,62
17	Polars	Unresolved Chromatographic Materials (UCM: C10 to C36) 0 0 0	0,00
37		metabolite 1	0,00
38		metabolite 2	0,00
18	Napht.2	Naphthalenes 2 (C2-C3-alkylated)	0,29
19	C15-16	C15-C16 (total sat + aro)	3,54
20	PAH-1	PAH 1 (Medium soluble polyaromatic hydrocarbons (3 rings-non-alkyl <4 rings))	0,15
21	C17-18	C17-C18 (total sat + aro)	2,11
22	C19-20	C19-C20 (total sat + aro)	1,66
23	C21-25	C21-C25 (total sat + aro)	1,55
24	PAH-2	PAH 2 (Low soluble polyaromatic hydrocarbons (3 rings-alkylated, 4-5+ rings))	0,06
25	C25+	C25+ (total)	0,72
	<b>Total</b>		<b>100</b>

## C2 Fysikalske egenskaper

Fysikalske data gitt i dette kapitlet er oppsummert i tabell C.3.

### C2.1 Destillasjon

Fersk Snøhvit ble destillert til damptemperaturer på henholdsvis 150°C+, 200°C+ og 250°C+. Volum prosent avdampet ved destillasjonene er gitt sammen med resultatene oppnådd ved tidligere studier utført ved SINTEF for Vale (Schrader og Moldestad, 2001), Kristin (Singsaas *et al.*, 1997), Midgard (Strøm-Kristiansen og Daling, 1995) og Sleipner (Knudsen *et al.*, 1993) i figur C.5.

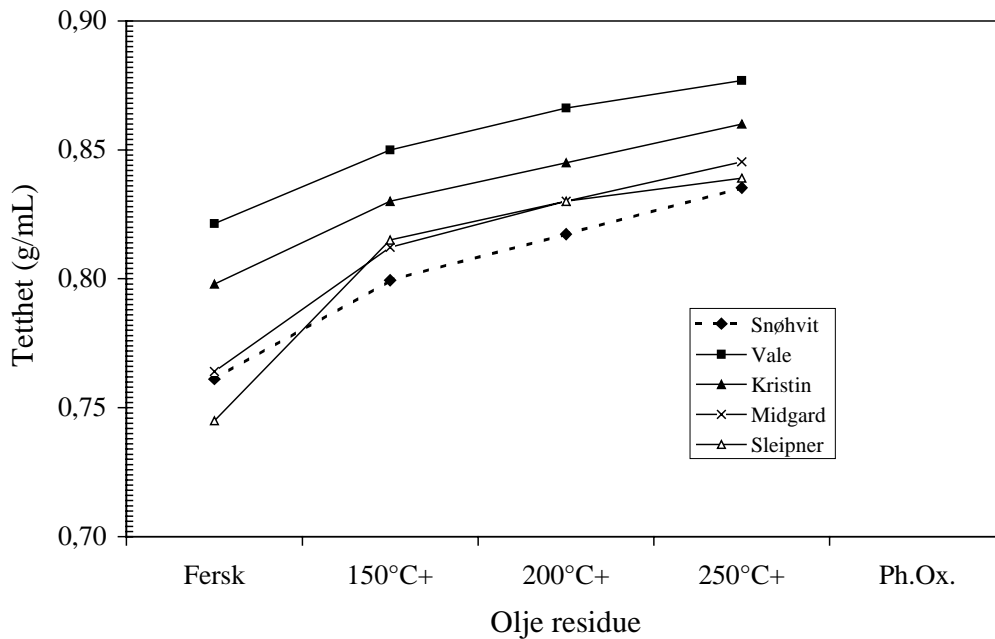


Figur C.5 Avdampet volum % ved destillering av forskjellige norske oljer og kondensat.

Snøhvit har omtrent samme avdampning som Midgard og Sleipner, mens Vale og Kristin har en vesentlig lavere avdampning.

### C2.2 Tetthet

Tettheten til fersk Snøhvit og de avdampede residuene er gitt sammen med resultater målt ved tidligere studier utført ved SINTEF for Vale, Kristin, Sleipner og Midgard i figur C.6.

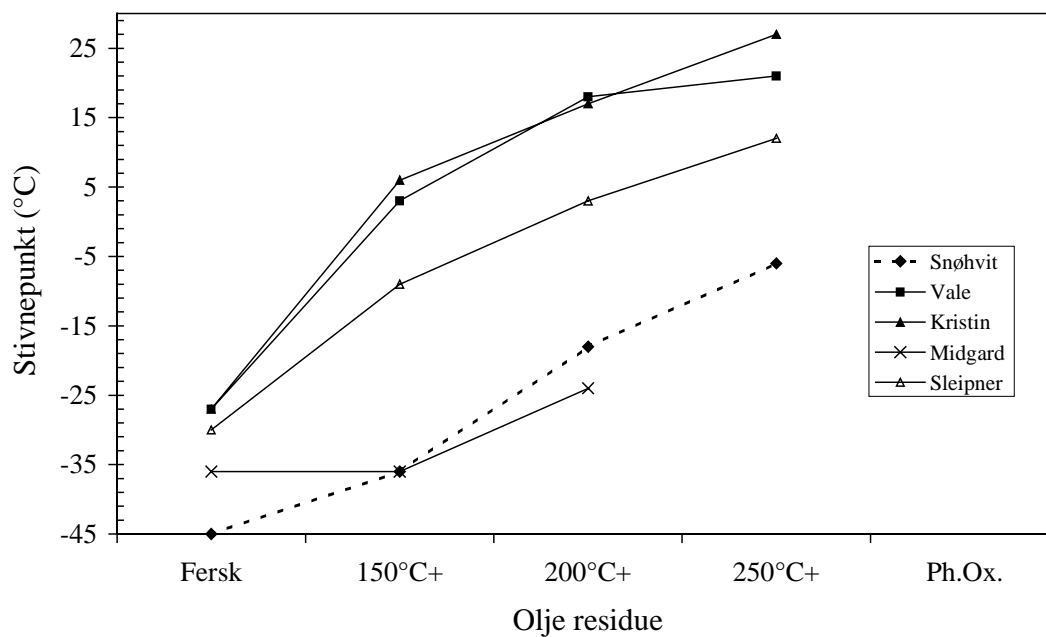


Figur C.6 Tetthet av ferske oljer og de tilhørende avdampede residuene til noen norske lettoljer og kondensat.

Snøhvit er et svært lett kondensat og vil ha tettheter under de andre kondensatene i denne sammenligningen for alle residuene. Lettoljen Vale har høyest tetthet, fulgt av det tunge kondensatet Kristin.

### C2.3 Stivnepunkt

Stivnepunktet til fersk Snøhvit og de avdampede residuene er gitt sammen med resultater oppnådd ved tidligere studier utført ved SINTEF for Vale, Kristin, Midgard og Sleipner i figur C.7.

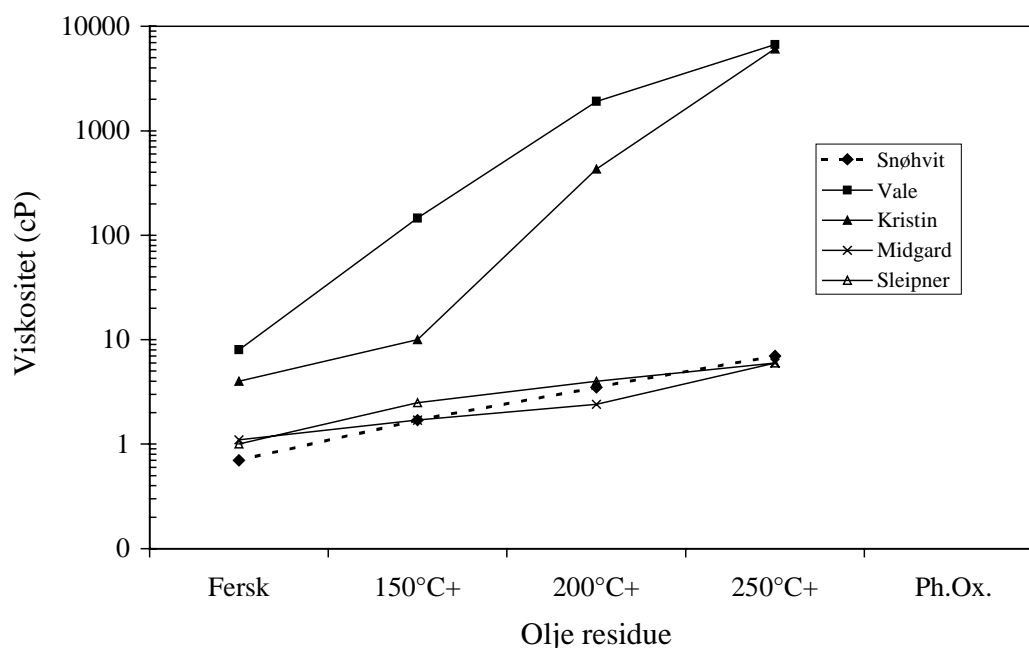


Figur C.7 Stivnepunktet til ferske oljer og de tilhørende avdampede residuene for noen norske kondensat og lettoljer.

Snøhvit har svært lave stivnepunkter og stivnepunktproblemer vil ikke forekomme for kondensatet. Midgard, Vale og Kristin vil få høye stivnepunkter med fordamping. Dette kommer av høyt voksinnhold. De lave stivnepunktene til Snøhvit kan tyde på lavt voksinnhold.

## C2.4 Viskositet

Viskositet målt på fersk og avdampede residuer til Snøhvit ved skjær  $10 \text{ s}^{-1}$  og med temperatur  $5^\circ\text{C}$  er gitt i tabell 2 og sammenlignet med viskositeter for andre norske kondensat og lettoljer i figur C.8. De andre kondensatene er målt ved  $13^\circ\text{C}$ , men figuren gir allikevel et klart bilde av størrelsesordner i viskositet.



Figur C.8 Viskositet (ved skjærhastighet  $10 \text{ s}^{-1}$ ) til residuer av norske kondensat og lettoljer.

Snøhvit har sammen med de to andre lette kondensatene Midgard og Sleipner svært lave viskositeter for alle residuene. Kristin og Vale viser høye viskositeter ved avdamping. Kristin og Vale er voksrike og de høye viskositetene vil være et produkt av stivning i målesystemet ved viskositetsmålingen. Kristin er i tillegg målt ved skjærhastighet  $100 \text{ s}^{-1}$ , noe som betyr at verdiene kan være noe underestimert i denne figuren

Tabell C.3: Fysikalske data for Snøhvit, Snøhvit, Embla, Lavrans, Kristin og Midgard.

Oljetype		Avdampet (vol.%)	Residue (vekt %)	Tetthet (g/mL)	Stivnepunkt (°C)	Viskositet (cP)
Snøhvit	Fersk	0	100	0,7611	-45	0,7
	150°C+	55,5	46,7	0,7994	-36	2
	200°C+	75,1	26,7	0,8173	-18	4
	250°C+	87,3	14	0,8353	-6	7
Vale	Fersk	0	100	0,8214	-27	8
	150°C+	26,3	76,3	0,8499	3	146
	200°C+	39,6	63,7	0,8662	18	1910
	250°C+	50,5	52,8	0,8769	21	6690
Kristin	Fersk	0	100	0,798	-27	4
	150°C+	32	71	0,83	6	10
	200°C+	49	55	0,845	17	430
	250°C+	60	44	0,86	27	6100
Midgard	Fersk	0	100	0,7641	-36	-
	150°C+	58,2	44,5	0,8122	-36	-
	200°C+	77,1	24,9	0,83	-24	-
	250°C+	88,4	12,9	0,8453	-	-
Sleipner	Fersk	0	100	0,745	-30	1
	150°C+	63	40	0,815	-9	2,5
	200°C+	78	25	0,83	3	4
	250°C+	86	16	0,839	12	6

### C3 V/o emulgeringsegenskaper

Emulsjonstesting ved SINTEF viser at Snøhvit kondensatet ikke emulgerer. Dette gjelder for alle forvitningsgrader og etter all sannsynlighet både for sommer- og vintertemperaturer.

Siden kondensatet ikke tar opp vann, vil fordamping og temperatur alene være bestemmende for kondensatets viskositet ved forvitring på sjøen.

## Vedlegg D      Inputdata til SINTEF's Olje Forvitnings Modell versjon 2.0

**Oil type:** Snøhvit kondensat  
**Data source:** SINTEF Kjemi, avd. Miljø  
**Geographical area:** Nordsjøen

### Boiling point curve:

Temp.(°C)	Volume%	Weigth%
1	8	3
38	15	10
78	28	23
90	44	40
117	58	53
140	61	56
147	68	64
280	73	76
205	83	86
245	90	92
337	98	98
405	99	99
450	100	100

### Lab weathering data 5°C:

PROPERTY	Fersk	150+	200+	250+
Boiling temp, (°C)				
Volume topped (%)	0	56,1	79,0	88,1
Residue (wt, %)	100	46,7	26,7	14,0
Specific gravity (g/l)	0,761	0,799	0,817	0,814
Pour point (°C)	-45	-36	-18	-6
Flash point (°C)				
Viscosity at 13°C (cP)	0,7	2	4	7,0
Viscosity of 50% emulsion (cP)				
Viscosity of 75% emulsion (cP)				
Viscosity of max water (cP)		2	4	7,0
Max, water content (%)		0	0	0
Halftime for water uptake (hrs)		1	1	1
Stability ratio		1	1	1



**Vedlegg E Liste over forkortelser, symboler og bokstavnord**

Beskrivelse	Forkortelse, Symbol eller bokstavnord
Bensen, toluen, etylbensen, <i>o</i> -, <i>m</i> - og <i>p</i> -xylener	BTEX
Centi Poise	cP
Dehydrering	D
Den tiden det tar i timer før oljen har emulgert halvparten av sitt maksimale vanninnhold	$t_{1/2}$
Flamme Ionisasjons Detektor	FID
Gass Kromatograf/Gass Kromatografi	GC
Grader Celsius	°C
Gram	g
Hydrogen	H
Karbon	C
Liter	L
Meter	m
Mikroliter	$\mu\text{L}$
Mikrometer	$\mu\text{m}$
Milliliter	mL
Millimeter	mm
Minutt	min
Nikkel	Ni
Nitrogen	N
Oksygen	O
Olje-i-vann	o/v
Parts per million	ppm
Resiprok sekund	$\text{s}^{-1}$
Rotasjoner per minutt	rpm
Sekund	s
Svovel	S
The American Society for Testing and Materials	ASTM
Time	h
Unresolved Chromatographic Material	UCM
Vanadium	V
Vann-i-olje	v/o
Vekt prosent	vekt%
Volum prosent	vol%
Water Accommodated Fraction	WAF

## Vedlegg F Litteraturliste

Asheim, H., 1985: Petroleumsproduksjon og prosessering på plattform. Engers boktrykkeri A/S, Otta.

Bech, C., Sveum, P. and Buist, I. 1992. *In-situ* burning of emulsions: The effect of varying water content and degree of evaporation. In: Proceedings of the 15<sup>th</sup> AMOP Technical Seminar, June 10-12, Edmonton, Alberta, Canada, pp. 547-559.

Brandvik, P. J., Strøm-Kristiansen, T., Lewis, A., Daling, P. S., Reed, M., Rye, H. og Jensen, H., 1995: Summary report from the NOFO 1995 oil-on-water exercise (1) Testing of field dispersant application by a SOKAF 3000 helicopter bucket and with a Clearspray system from boat (2) Underwater release of the Troll crude from 107 meters depth simulating a pipeline leakage. IKU rapport 41.5141.00/01/95. Åpen, 53pp.

Daling, P. S., Brandvik, P. J., Mackay, D. og Johansen, Ø., 1990: Characterization of crude oils for environmental purposes. Paper at the 13<sup>th</sup> AMOP seminar, Edmonton, Canada 1990. DIWO-report no. 8. IKU rapport 02.0786.00/08/90. Open, 22p.

Daling, P.S., and S. Johnsen, 1997: Characterisation of Water Soluble Fractions of Troll Crude. SINTEF Report STF66 F97052 (in Norwegian).

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.

Knudsen, O.Ø., Daling, P.S., Almaas I.K., 1993, Forvitringsegenskaper til Sleipner Kondensatet ved søl på sjøen., IKU reg.nr 93.126

Mackay, D. and Zagorski, W., 1982: Studies of W/o Emulsions. Report EE-34: Environment Canada, Ottawa, Ontario.

Martinsen, E.A., 1994: *The operational oil drift system at DNMI*. The Norwegian Meteorological Institute, Technical Report No 125, Oslo, Norway, 51 pp.

McDonagh, M., Hokstad, J. N. og Nordvik, A. B., 1995: Standard procedure for viscosity measurement of water-in-oil emulsions. Marine Spill Response Corporation, Washington D. C., MRSC Technical Report Series 95-030, 36p.

Moldestad, M., Singsaas, I., Resby, J. L. M., Faksness, L.-G. og Hokstad, J. N., 2001: Statfjord A, B og C. Egenskaper og forvitring på sjøen, karakterisering av vannløselige komponenter relatert til beredskap. SINTEF rapport nr. STF66 A00138. Åpen. 121pp.

Nordvik, A.B., Daling, P. and Engelhardt, F.R., 1992. Problems in the interpretation of spill response technology studies. In: Proceedings of the 15th AMOP Technical Seminar, June 10-12, Edmonton, Alberta, Canada, pp. 211-217.

Rye, H., Skognes, K., Reed, M. og Johansen, Ø. 2001 : Drift og spredning av kondensat fra mulige utblåsninger på Snøhvit-feltet. DRAFT, August 2001. Fortrolig.

Schrader, T.J. og M.Ø. Moldestad, 2001: Fysikalske, kjemiske og emulgerende egenskaper til Vale. SINTEF Rapport nr. STF66 F01080.

Singsaas, I., Strøm, T., Reed, M., Johansen, Ø., Rye, H. og Daling, P., 1997: Forvitringsegenskaper Lavrans og Kristin kondensat. Stokastiske drivbaneberegninger ved overflate- og undervannsutslipp for Kristin kondensat. SINTEF rapport nr. STF66 F97086. Fortrolig. 84pp.

Stiver, W. and Mackay, D., 1984: Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. *Environ, Sci. Technol.*, 18 (11), 834-840.

Strøm-Kristiansen, T. og Daling, P., 1995: Karakterisering og prediksjon av forvitringsegenskapene til oljene Smørbukk/Smørbukk Sør/Midgard. IKU rapport nr. 41.5148.00/01/95. Begrenset. 54pp.

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.