

**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

**Forvittringsanalyser av Tambar**

FORFATTER(E)

**Merete Øverli Moldestad og Janne Lise Myrhaug Resby**

OPPDRAGSGIVER(E)

**BP**

RAPPORTNR. <b>STF66 F02009</b>	GRADERING <b>Fortrolig</b>	OPPDRAGSGIVERS REF. <b>Hans Gruner</b>	
GRADER. DENNE SIDE <b>Fortrolig</b>	ISBN	PROSJEKTNR. <b>661335</b>	ANTALL SIDER OG BILAG <b>37</b>
ELEKTRONISK ARKIVKODE <b>Tambar.doc</b>		PROSJEKTLEDER (NAVN, SIGN.) <b>Merete Øverli Moldestad</b>	VERIFISERT AV (NAVN, SIGN.) <b>Ivar Singasaas</b>
ARKIVKODE	DATO <b>2002-01-12</b>	GODKJENT AV (NAVN, STILLING, SIGN.) <b>Tore Aunaas, Forskningsjef</b>	

Et begrenset studium er gjennomført for å kartlegge forvittringsegenskapene til Tambar oljen. I følge BP tilsier geologien i området at Gyda og Tambar har sammenfallende geokjemiske egenskaper. Med dette utgangspunktet er det derfor gjennomført et begrenset studium av noen utvalgte fysikalske og kjemiske egenskaper samt de emulgerende egenskaper til Tambar ved 13°C. Resultatene fra laboratorietesting viser at Gyda og Tambar har lignende egenskaper med tanke på forvittring. SINTEF's Olje Forvittrings Modell er brukt for å predikere endringer i Tambars egenskaper ved forvittring på sjøen er kjørt ved 5 og 15°C. Som input til SINTEFs olje forvittringsmodell brukes laboratedata for den ferske råoljen samt de avdampede residuene (150, 200 og 250°C+). Siden det kun foreligger data på 250°C+ residuet og den ferske oljen av Tambar, er det derfor brukt data fra Gyda for 150 og 200°C+ residuene av Tambar.

STIKKORD	NORSK	ENGELSK
GRUPPE 1	<b>Kjemi</b>	<b>Chemistry</b>
GRUPPE 2	<b>Miljø</b>	<b>Environment</b>
EGENVALGTE	<b>Tambar</b>	<b>Tambar</b>
	<b>Råolje</b>	<b>Crude oil</b>

## INNHALDSFORTEGNELSE

<b>1</b>	<b>Kort oppsummering av Tambars egenskaper.....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Resultater .....</b>	<b>4</b>
2.1	Fysikalske og kjemiske egenskaper .....	4
2.2	V/o emulgeringsegenskaper .....	6
2.2.1	Vannopptak, stabilitet og effektivitet av emulsjonsbryter.....	6
2.2.2	Viskositet .....	7
<b>3</b>	<b>Tambar oljens forvitring på sjøen relatert til beredskap .....</b>	<b>8</b>
3.1	Mekanisk oppsamling.....	8
3.2	Kjemisk dispergering .....	8
	<b>Vedlegg A Kort om råoljers sammensetning, egenskaper og oppførsel på sjøen.....</b>	<b>27</b>
A1	Kjemisk sammensetning av råoljer .....	27
A2	Råoljers fysikalske egenskaper .....	27
A3	Råoljers oppførsel på sjøen .....	28
	<b>Vedlegg B Eksperimentelt .....</b>	<b>30</b>
B1	Oljen som er testet.....	30
B2	Forvitring av oljen.....	30
B2.1	Fordampning.....	30
B2.2	Emulgering .....	30
B2.3	Kjemiske og fysikalske egenskaper.....	31
B.3	Prediksjoner med SINTEF's Olje Forvittrings Modell .....	32
B.3.1	SINTEF's Olje Forvittrings Modell .....	32
B.3.2	Kriterier for prediksjonene .....	33
	<b>Vedlegg C Inputdata til SINTEF's Olje Forvittrings Modell.....</b>	<b>35</b>
	<b>Vedlegg D Litteraturliste .....</b>	<b>37</b>

## 1 Kort oppsummering av Tambars egenskaper

BP oppgir at geologien i området tilsier at Gyda og Tambar har sammenfallende geokjemiske egenskaper med Gyda olje. Med dette utgangspunktet er det derfor gjennomført et begrenset studium av noen utvalgte fysikalske og kjemiske egenskaper samt de emulgerende egenskaper til Tambar ved 13°C. Prediksjoner som viser endringer i Tambars egenskaper ved forvitring på sjøen er kjørt ved 5 og 15°C.

De fysikalske og kjemiske analysene samt testing av de emulgerende egenskaper utført ved SINTEF viser at Gyda og Tambar har lignende egenskaper med tanke på forvitring. Som input til SINTEFs olje forvitrimodell brukes laboratedata for den ferske råoljen samt de avdampede residuene (150, 200 og 250°C+). Siden det kun foreligger data på 250°C+ residuet og den ferske oljen av Tambar, er det derfor brukt data fra Gyda for 150 og 200°C+ residuene av Tambar.

Tambar er en paraffinsk, voksrik råolje med et stivnepunkt på -6°C.

I en sølsituasjon ved rolige værforhold vil Tambar emulgere og danne stabile emulsjoner. Emulsjonene har ikke spesielt høy viskositet, og vil være egnet for pumping. Emulgeringen medfører at Tambar øker sitt volum betydelig. For å redusere det totale volumet i en oppsamlingstank vil det være aktuelt å bruke emulsjonsbryter for å separere olje og vann. Emulsjonene lar seg bryte med emulsjonsbryteren Alcopol, og dosering 500 ppm er tilstrekkelig for å bryte emulsjonen.

Prediksjonene viser en relativt rask fordampning ved både 5 og 15°C, men Tambar har noe lavere fordampning enn Gyda. Viskositeten til den vannfrie oljen er noe lavere for Tambar enn for Gyda. Vannopptaket er raskt for begge to, men avhengig av vindhastigheten. Viskositeten til emulsjonen vil derfor være viktig. Emulsjoner av Tambar og Gyda oljer oppnår omtrent samme viskositetsutvikling, men Tambar ligger noe lavere ca. det første døgnet pga. lavere fordampning. Etter 5 døgn og 15 m/s vind er viskositeten Tambar til emulsjonen ca. 8000-10000 cP.

Massebalansene viser at for oljeflak av Tambar og Gyda er levetida på sjøen omtrent lik. Levetida er lik ved sommer- og vintertemperatur, men fordampning og naturlig dispergering er noe høyere ved sommertemperatur. Ved høye vindhastigheter (10 og 15 m/s) vil flaket overleve i ca. 5 dager ved 10 m/s og 1-2 dager ved 15 m/s. Ved lave vindhastigheter kan flak overleve i over en uke.

## 2 Resultater

Kort innføring i råoljers egenskaper samt forvitring er gitt i Vedlegg A. Eksperimentelle metoder er beskrevet i Vedlegg B.

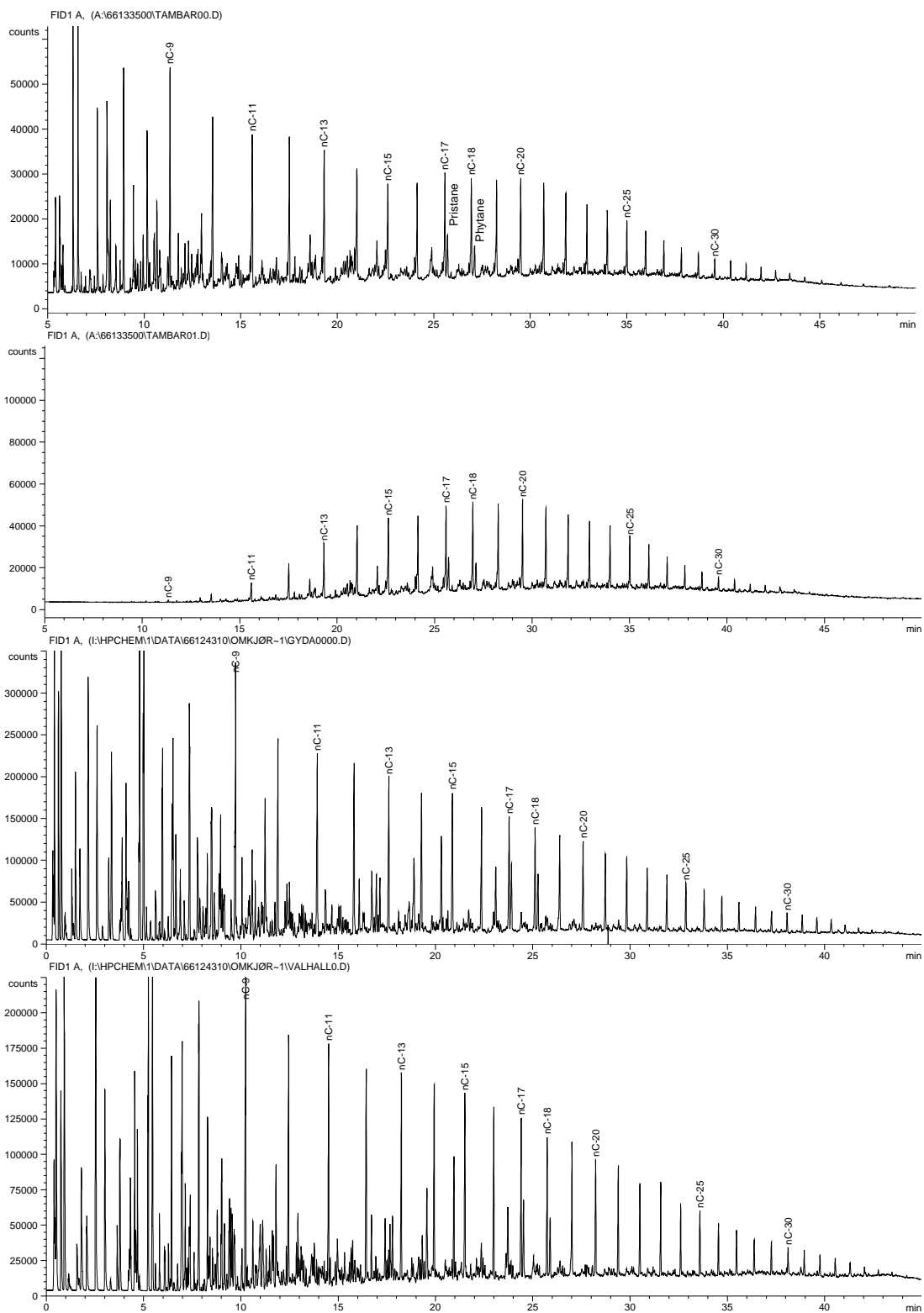
### 2.1 Fysikalske og kjemiske egenskaper

Resultatene viser at Tambar er en paraffinsk, voksrik olje som har likheter med både Gyda, Valhall og Ula. Tetthet, stivnepunkt og voksinnholdet ligger i samme området for alle oljene, mens Ula har et litt høyere asfalteninnhold enn de andre oljene. Viskositetene varierer noe, Tambar og Gyda har de mest sammenfallende viskositeter. Ut fra dette er det derfor konkludert med at Tambar ligner mest på Gyda.

Tabell 1: Kjemiske og fysikalske data for Tambar, Gyda, Valhall og Ula.

Oljetype	Residue	Fordampet (vol%)	Residue (vekt%)	Tetthet (g/mL)	Stivnepunkt (°C)	Viskositet (cP)	Voks (vekt%)	Asfaltener (vekt%)
<b>Tambar</b>	Fersk	0	100	0,8280	-6	6	6,5	0,07
	150°C+	-	-	-	-	-	-	-
	200°C+	-	-	-	-	-	-	-
	250°C+	42,9	60,6	0,8798	24	943	10,7	0,1
<b>Gyda</b>	Fersk	0	100	0,8232	-15	31	7,4	0,2
	150°C+	21,9	79,2	0,856	15	73	9,4	0,3
	200°C+	35,5	67,3	0,872	21	290	11,1	0,3
	250°C+	45,9	56,8	0,885	27	1205	13,1	0,4
<b>Valhall</b>	Fersk	0	100	0,8413	-15	82	5,1	0,07
	150°C+	20,2	80,8	0,878	9	230	6,3	0,09
	200°C+	30,2	71,5	0,893	15	2160	7,2	0,09
	250°C+	38,5	63,3	0,905	21	5560	8,1	0,11
<b>Ula</b>	Fersk	0	100	0,8321	-9	6	5,8	0,4
	150°C+	19,9	82,8	0,8607	15	42	7,1	0,5
	200°C+	31	72,5	0,8743	18	168	8,1	0,6
	250°C+	41,2	62,6	0,8859	21	188	9,2	0,7

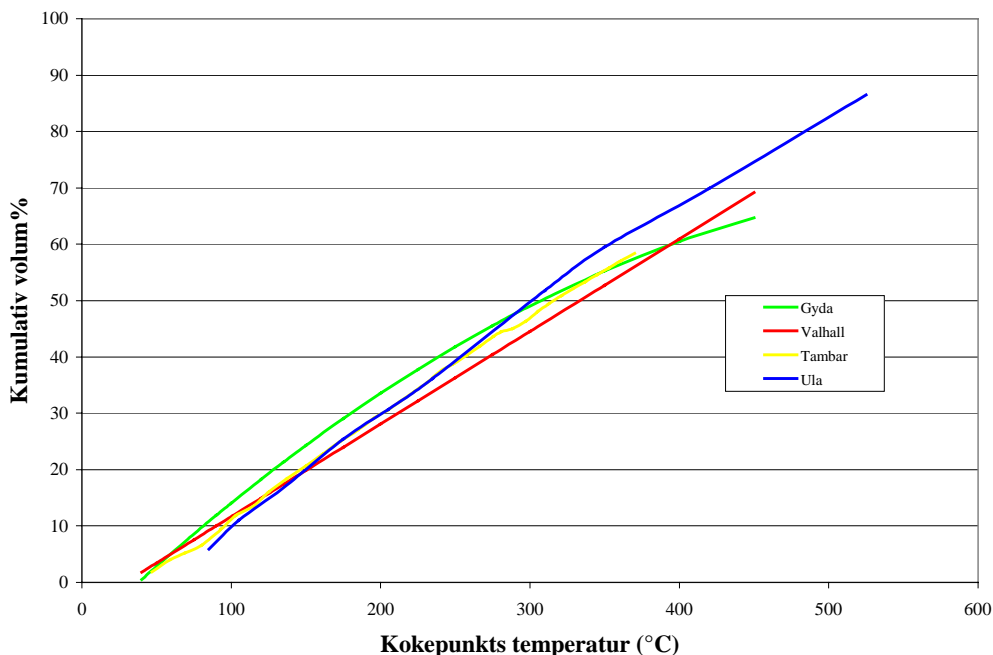
GC kromatogrammene i figur 2 viser at Tambar, Gyda, Valhall paraffinske oljer der *n*-alkanene vises som systematiske, smale toppene. Ula vises ikke i figur 2, men klassifiseres også som en paraffinsk olje. Noen av de mer komplekse komponentene, som resiner, NSO-forbindelser og naftener er umulig å separere 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). Det er derfor ikke mulig å analysere på asfaltener med denne metoden.



Figur 2: GC-FID av fersk Tambar og avdampet residue.

- a) Fersk Tambar
- b) 250°C+ residue Tambar
- c) Fersk Gyda
- d) Fersk Valhall

Kokepunktskurven viser at Tambar, Gyda, Valhall og Ula har lignende fordampningsforløp.



Figur 1: Kokepunktskurve, avdampet volum % ved destillering, for forskjellige norske oljer.

## 2.2 V/o emulgeringsegenskaper

### 2.2.1 Vannopptak, stabilitet og effektivitet av emulsjonsbryter

Når en olje emulgerer vann, vil det totale volumet øke betraktelig. Et vannopptak på 80% vil øke volumet 5 ganger i forhold til volumet til utgangsoljen. I en opprenskingsaksjon er det derfor viktig å vite hvor mye vann oljen vil emulgere, og hvor rask emulgeringen vil skje etter et utslipp på havoverflaten og stabiliteten til den dannede emulsjonen.

Tambar har et maksimalt vannopptak på 84%. Vannopptakshastigheten ( $t_{1/2}$ ) er beregnet til 0.07 timer, som viser at Tambar emulgerer raskt, den har nådd halvparten av maksimalt vanninnhold etter 5-6 minutter.

V/o emulgering bidrar til at oljen blir værende på havoverflaten. I en sølsituasjon vil responderende fartøy ha emulsjonsbryter tilgjengelig og det er viktig å vite effektiviteten til denne. Den mest brukte emulsjonsbryteren i Norge (bl.a. NOFO har den) er Alcopol O 60 %. Effekten av emulsjonsbryteren Alcopol O 60 % på Tambar emulsjon av 250°C+ residuet er testet ved to doseringer : 500 ppm og 2000 ppm. Resultatene er gitt i tabell 3 sammen med resultater fra testing av Gyda, Valhall og Ula. Resultatene viser at det er tilstrekkelig med 500 ppm av Alcopol til å bryte emulsjonene til Tambar, men 2000 ppm gir en noe bedre brytning. Resultatene viser en tendens til at emulsjonsbryter virker bedre på Tambar enn på de andre oljene, men Gyda og Valhall ligger nært opp mot Tambar.

Tabell 3: Stabilitet (som gjenværende vann% i emulsjon) av v/o-emulsjoner med og uten bruk av emulsjonsbryter ved 13°C.

Olje	Residue	Emulsjonsbryter	Vann i emulsjon (vol%)		
			Referanse	10 min	24 min
Tambar	250°C+	Ingen	84	-	83
	250°C+	Alcopol 500 ppm	84	19	19
	250°C+	Alcopol 2000 ppm	84	17	17
Gyda	250°C+	Ingen	82	-	81
	250°C+	Alcopol 500 ppm	82	77	33
	250°C+	Alcopol 2000 ppm	82	27	27
Valhall	250°C+	Ingen	76	75	75
	250°C+	Alcopol 500 ppm	76	51	51
	250°C+	Alcopol 2000 ppm	76	21	25
Ula	250°C+	Ingen	81	81	81
	250°C+	Alcopol 500 ppm	81	76	77
	250°C+	Alcopol 2000 ppm	81	35	38

## 2.2.2 Viskositet

Viskositeten til emulsjonene ble målt ved 13°C. Resultatene er gitt i tabell 4.

Tabell 4: Målt viskositet til fersk, 250°C+ og emulsjoner av 250°C+-residuet til Tambar, Gyda, Valhall og Ula ved 13°C.

Olje	Residue	Vanninnhold (vol.%)	Viskositet (cP)	
			10 s <sup>-1</sup>	100 s <sup>-1</sup>
Tambar	Fersk	0	6	6
	250°C+	0	943	263
	250°C+	50	1780	760
	250°C+	75	8650	2320
	250°C+	84	11700	1930
Gyda	Fersk	0	10	8
	250°C+	0	1205	325
	250°C+	50	3270	1000
	250°C+	75	7400	1930
	250°C+	82	10700	-
Valhall	Fersk	0	82	24
	250°C+	0	5560	1120
	250°C+	50	5220	1870
	250°C+	75	8290	1250
	250°C+	76	9790	1810
Ula	Fersk	0	6	-
	250°C+	0	7050	-
	250°C+	50	1580	-
	250°C+	75	4570	-
	250°C+	81	14980	-

Viskositeten øker med økende vanninnhold. Tambar danner ikke emulsjoner med spesielt høy viskositet ved 13°C. Viskositetene til Tambar ligger i samme området som for Gyda, men Tambar har noe lavere verdier på de vannfrie residuene.

### 3 Tambar oljens forvitring på sjøen relatert til beredskap

BP oppgir at geologien i området tilsier at Gyda og Tambar har sammenfallende geokjemiske egenskaper. De fysikalske og kjemiske analysene samt testing av de emulgerende egenskaper utført ved SINTEF viser at Gyda og Tambar har lignende egenskaper med tanke på forvitring. Som input til SINTEFs olje forvittringsmodell brukes laboratoriedata for den ferske råoljen samt de avdampede residuene (150, 200 og 250°C+). Siden det kun foreligger data på 250°C+ residuet og den ferske oljen av Tambar, er det derfor brukt data fra Gyda for 150 og 200°C+ residuene av Tambar.

Prediksjoner av Tambar oljens forvitring på sjøen ved 5 og 15°C er vist i figurene 3 - 11. Prediksjoner av Gyda er også inkludert for sammenligning, figur 12 – 20.

Prediksjonene viser en relativt rask fordampning ved både 5 og 15°C, men Tambar har noe lavere fordampning enn Gyda. Viskositeten til den vannfrie oljen er noe lavere for Tambar enn for Gyda. Vannopptaket er raskt for begge to, men avhengig av vindhastigheten. Viskositeten til emulsjonen vil derfor være viktig. Emulsjoner av Tambar og Gyda oppnår omtrent samme viskositetsutvikling, men Tambar ligger noe lavere ca. det første døgnet pga. lavere fordampning. Etter 5 døgn og 15 m/s vind er viskositeten Tambar til emulsjonen ca. 8000-10000 cP.

Massebalansene viser at for oljeflak av Tambar og Gyda er levetida på sjøen omtrent lik. Levetida er lik ved sommer- og vintertemperatur, men fordampning og naturlig dispergering er noe høyere ved sommertemperatur. Ved høye vindhastigheter (10 og 15 m/s) kan flaket overleve i ca. 5 dager ved 10 m/s og 1-2 dager ved 15 m/s. Ved lave vindhastigheter kan flak overleve i over en uke.

#### 3.1 Mekanisk oppsamling

Ved viskositet over 1000 cP vil oljen erfaringsmessig "sitte" godt i lensa og oppsamling vil kunne optimaliseres. Ved høy vindhastighet når emulsjonene denne grensa etter 1-2 timer både ved sommer og vinter temperatur. Ved lavere vindhastighet vil det gå 6-18 timer før denne grensa nås.

Stivnepunksproblematikken er ikke fullt ut forstått, og det er vanskelig å forutsi om en olje vil stivne på havoverflaten. SINTEF har jobbet sammen med NOFO for å utrede problematikken rundt stivning av voksrrike oljer og tilflytsproblemer til overløpsskimmere (Leirvik *et al.*, 2001). En forutsetning for stivning er at oljen får ro til å stivne uten kontinuerlig energitilførsel eller emulgering. Viskositetene til de vannfrie residuene ved 13°C ligger såpass lavt over så lang tid at det anses som overveiende sannsynlig at oljen kommer til å emulgere, selv med ett minimum av energi på havoverflata. Prediksjonene for stivnepunkt ved 5°C viser at oljen umiddelbart vil utsettes for temperaturer nær stivnepunktet, dette vil antakeligvis bidra til å øke viskositeten og dermed føre til nedsatt emulgering. Siden det ikke er foretatt analyser på oljene ved lavere temperaturer er det vanskelig å trekke eksakte konklusjoner om hvorvidt Tambar oljen vil gi tilflytsproblemer ved vintertemperatur, men det lave stivnepunktet til den ferske oljen kan gi grunn til å forvente at det ikke vil være tilflytsproblemer knyttet til stivnet Tambar olje verken ved sommer eller vintertemperatur. Emulsjoner av Tambar danner ikke emulsjoner med så høy viskositet at det kan forventes problemer med tilflyten pga. høy viskositet.

#### 3.2 Kjemisk dispergering

Dispergerbarheten til Tambar er ikke testet. Dispergerbarheten til Valhall er undersøkt tidligere hos SINTEF (Moldestad *et al.*, 2001) og viste at Valhall vil ha et godt potensiale for kjemisk dispergering, men vil fordre en viss energi på havoverflaten (brytende bølger) for å oppnå tilfredsstillende dispergering. Det er grunn til å anta at det samme gjelder for Tambar, men dette må undersøkes nærmere for å bestemme Tambar sitt tidsvindu for bruk av dispergeringsmiddel.



**Property: EVAPORATIVE LOSS**  
**Oil Type: TAMBAR**  
**Description: TBP fra crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2001), Weathering data**

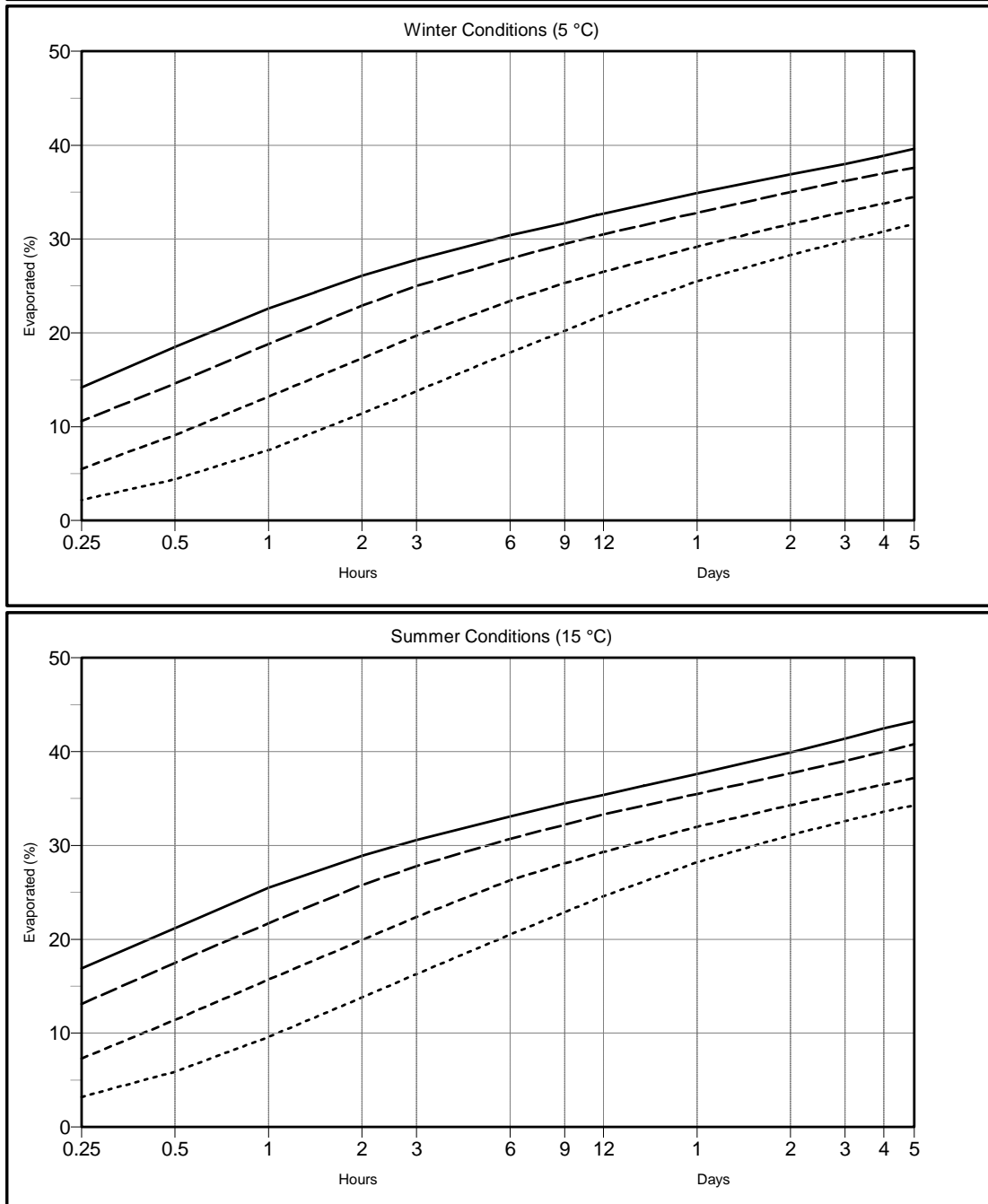


2.0  
© 2002

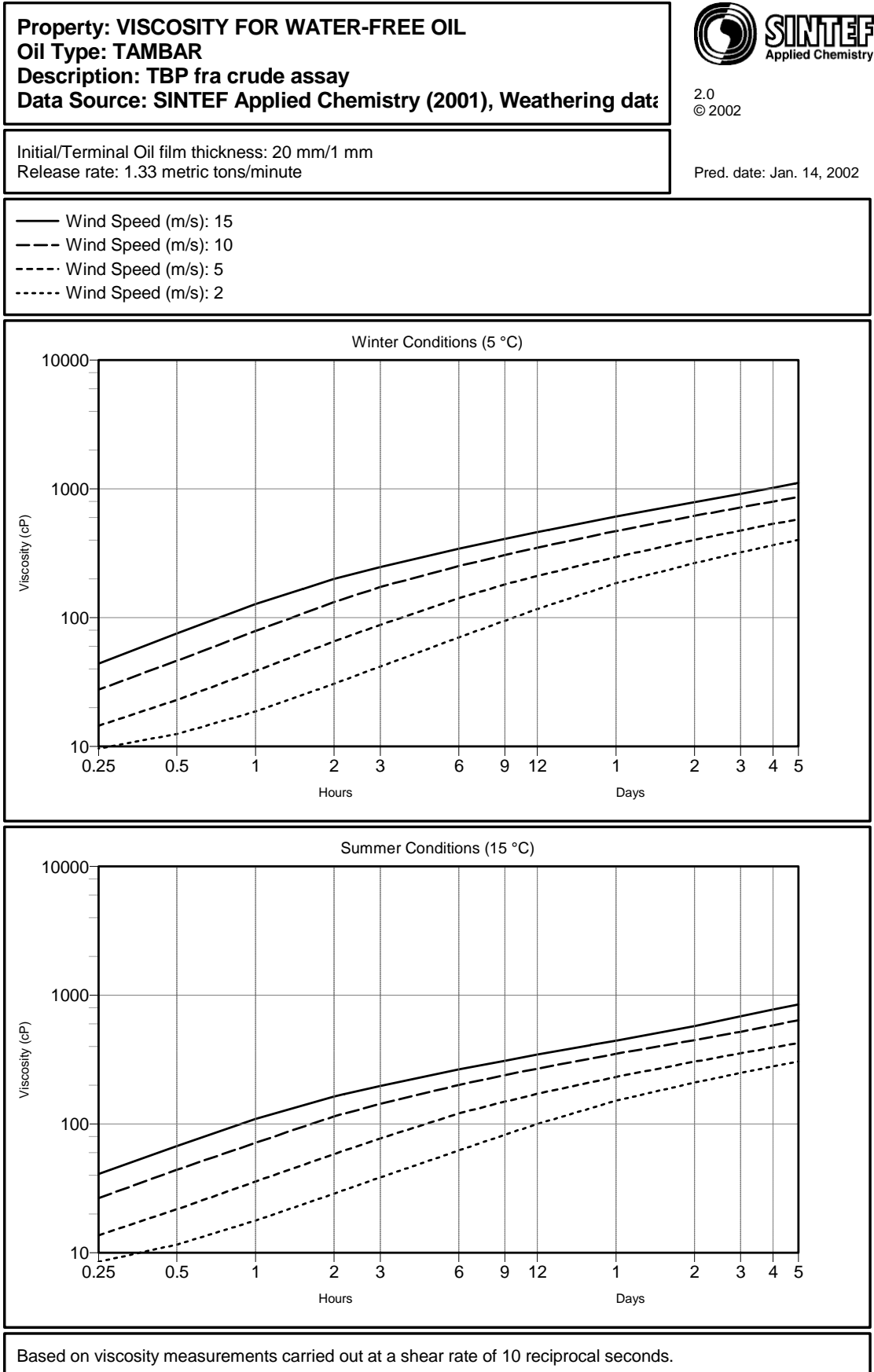
Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Jan. 14, 2002

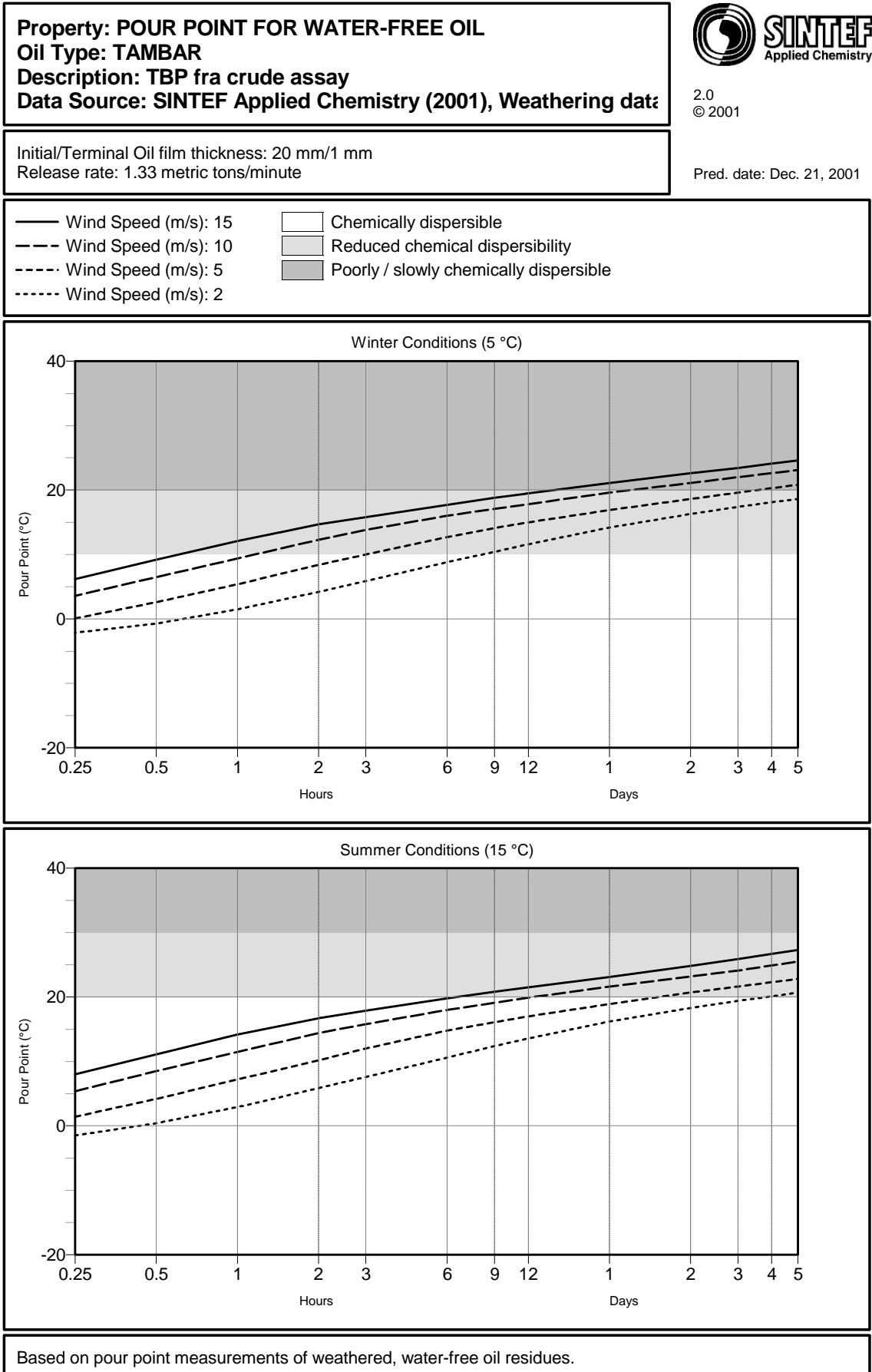
— Wind Speed (m/s): 15  
 - - - Wind Speed (m/s): 10  
 ····· Wind Speed (m/s): 5  
 ······ Wind Speed (m/s): 2



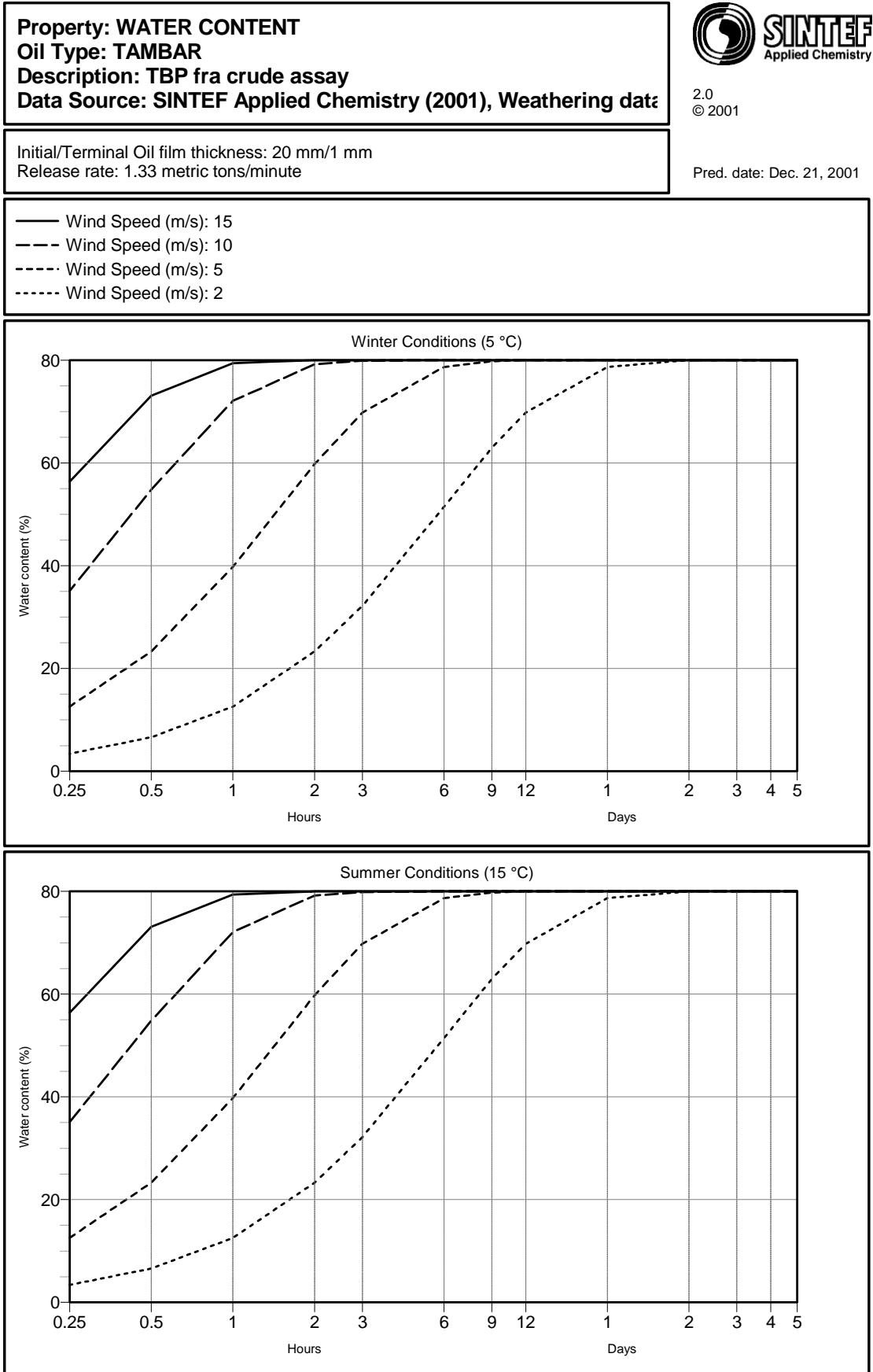
Figur 3: Fordampning som funksjon av forvitring på sjøen ved 5 og 15°C.



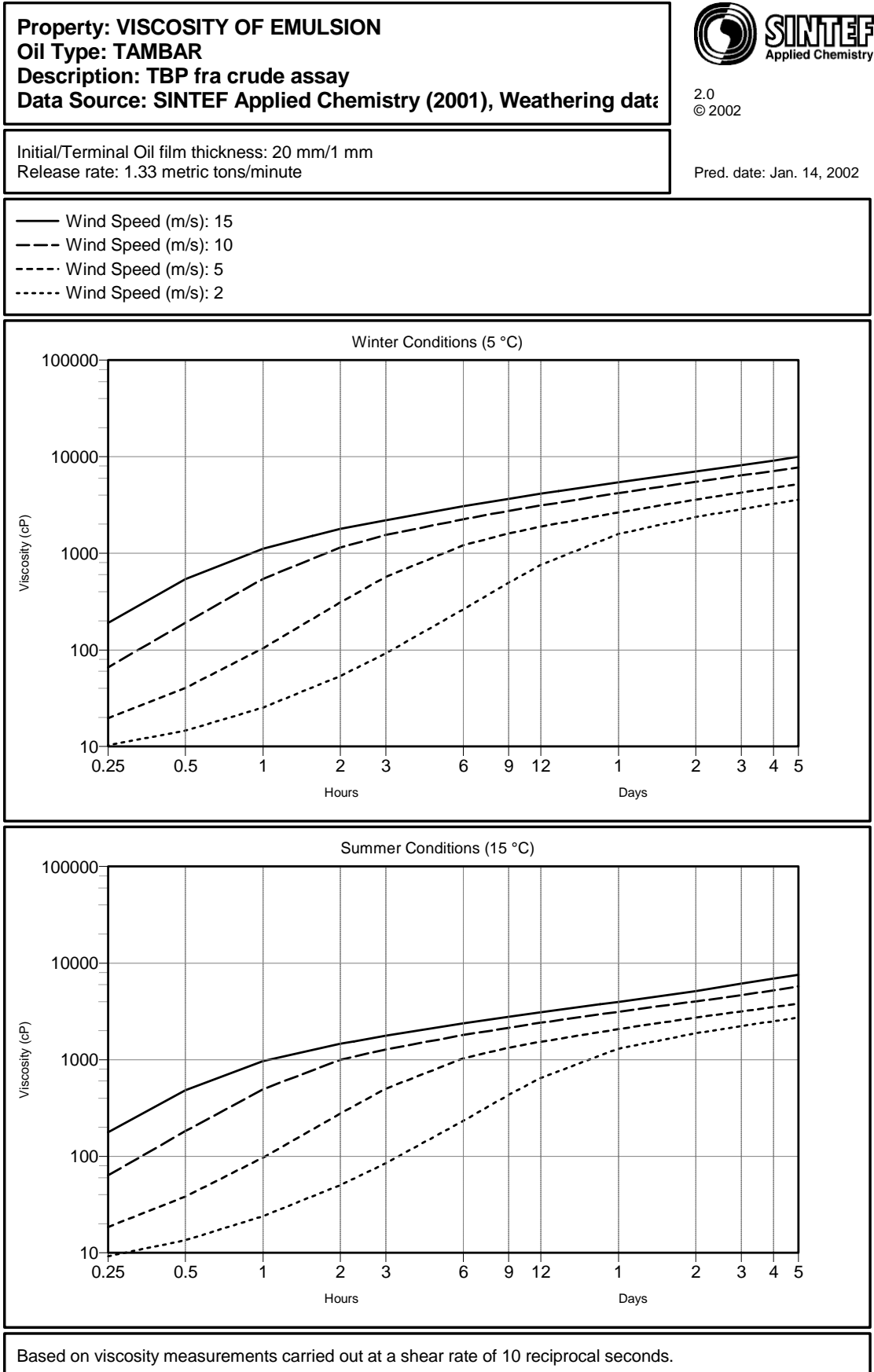
*Figur 4 : Viskositet av oljen som funksjon av forvitring på sjøen ved 5 og 15°C basert på laboratedata ved 13°C.*



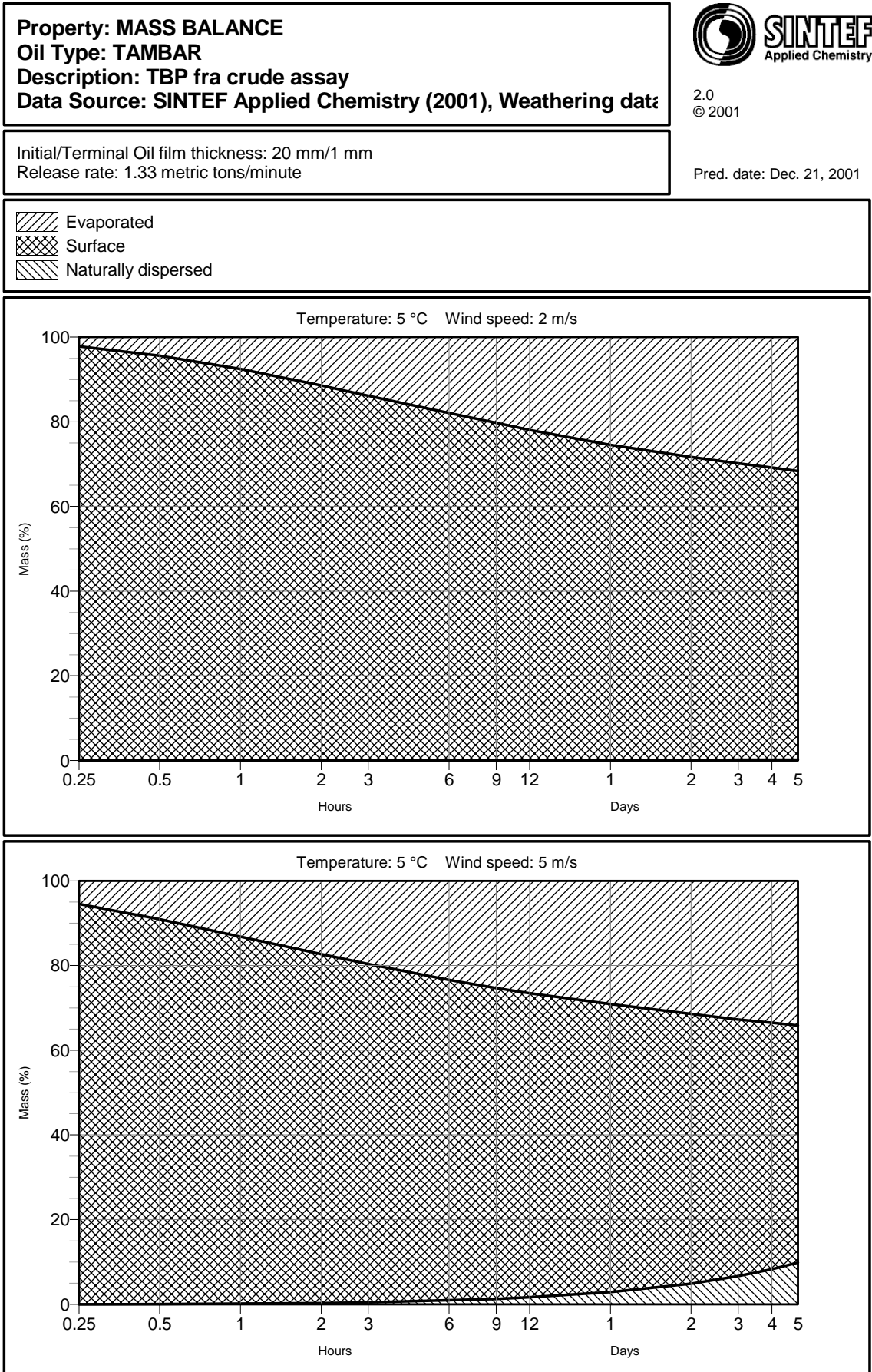
Figur 5: Stivnepunkt til av vannfri olje som funksjon av forvitring på sjøen ved 5 og 15°C.



Figur 6: Vannopptak som funksjon av forvitring på sjøen ved 5 og 15°C basert på laboratoriedata ved 13°C.



*Figur 7: Viskositet til emulsjon som funksjon av forvitring på sjøen ved 5 og 15°C basert på laboratoriedata ved 13°C.*



Figur 8 : Massebalanse for Tambar (levetid på sjøen) ved 5°C og 2 og 5 m/s.




**Property: MASS BALANCE**  
**Oil Type: TAMBAR**  
**Description: TBP fra crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2001), Weathering data**

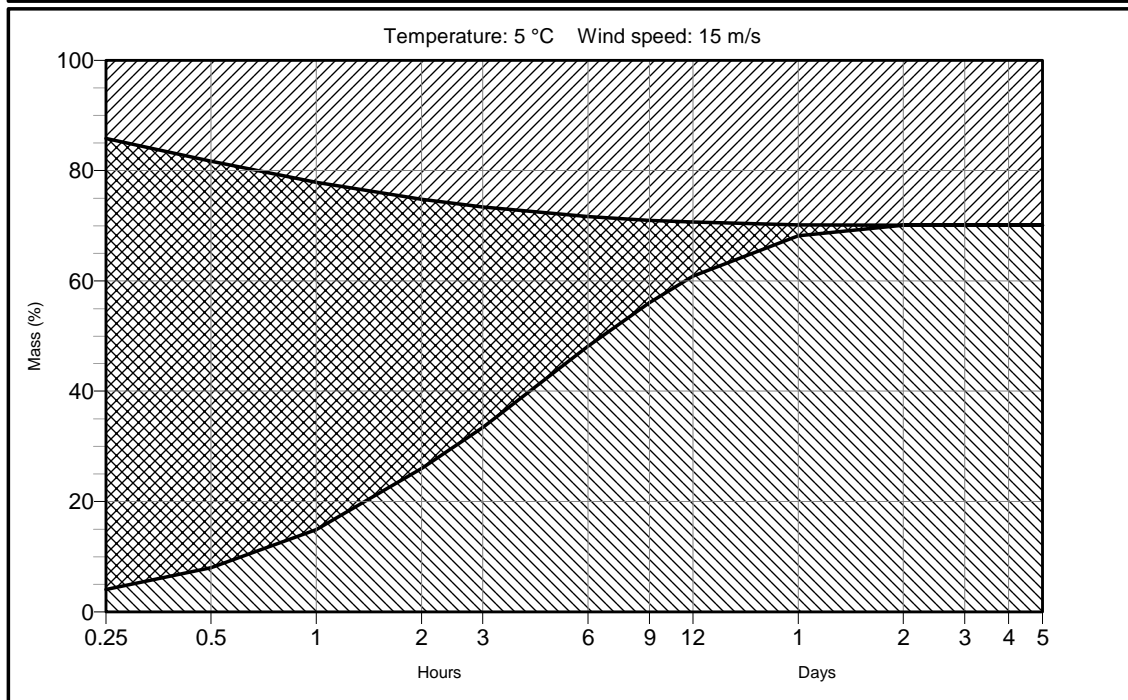
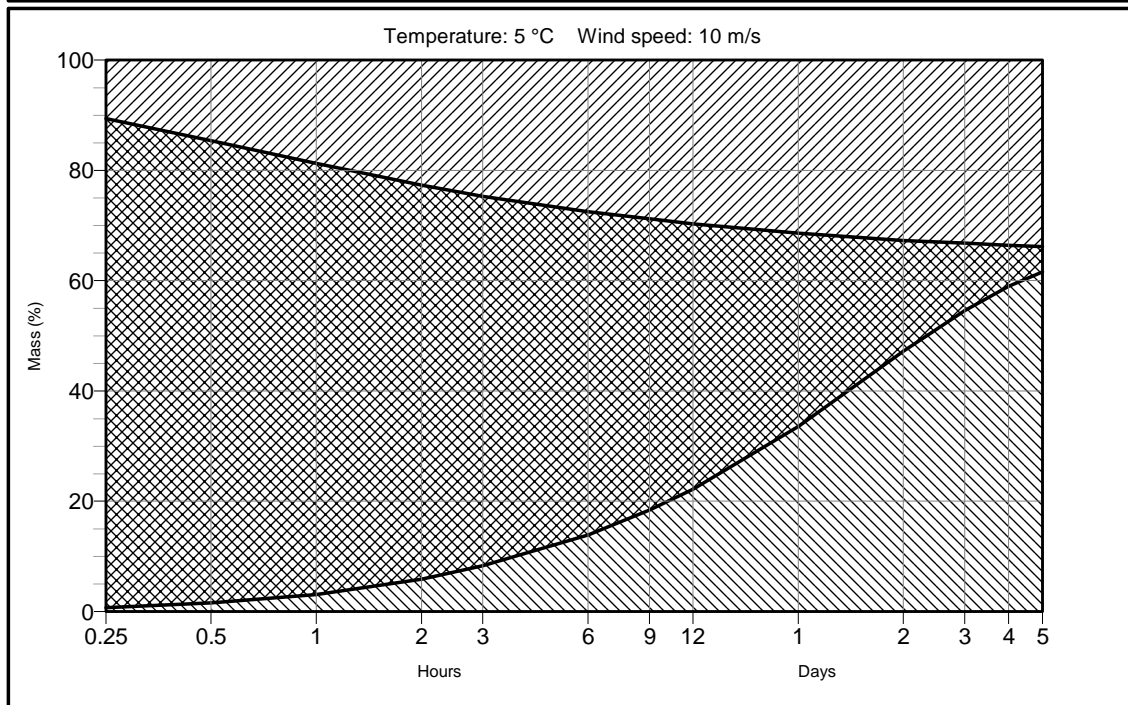


2.0  
© 2001

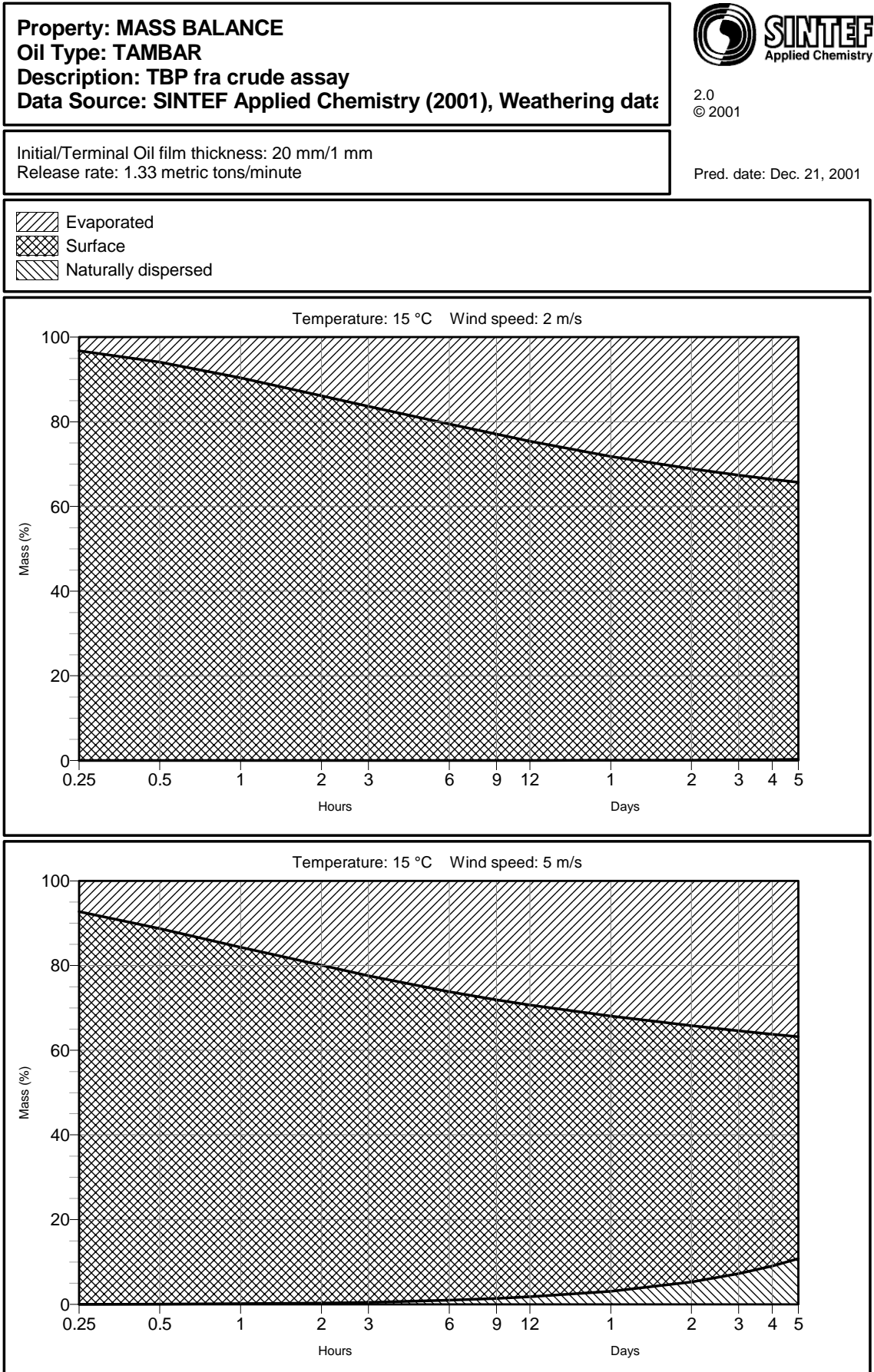
Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

 Evaporated  
 Surface  
 Naturally dispersed

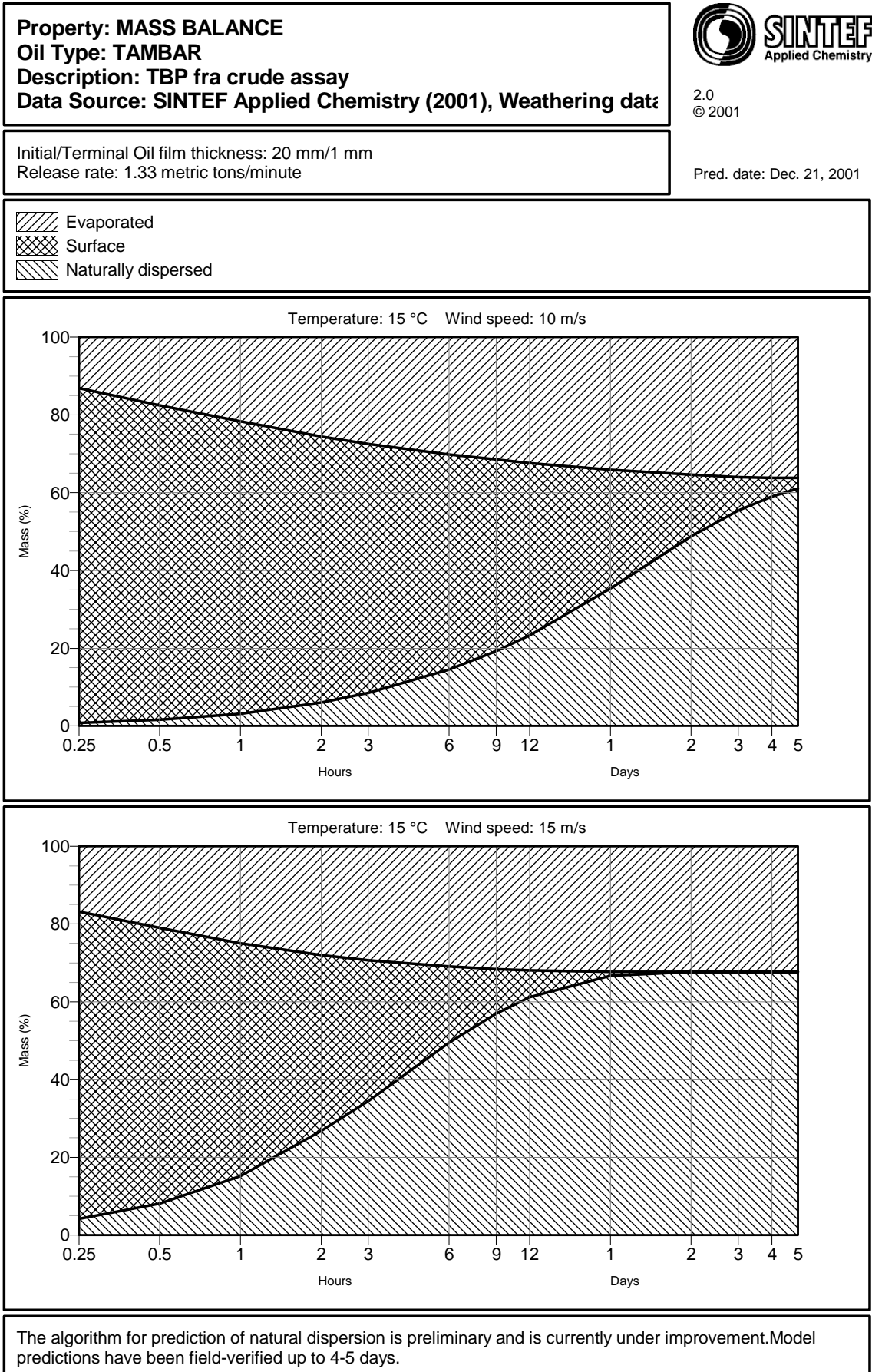


Figur 9 : Massebalanse for Tambar (levetid på sjøen) ved 5°C og 10 og 15 m/s.

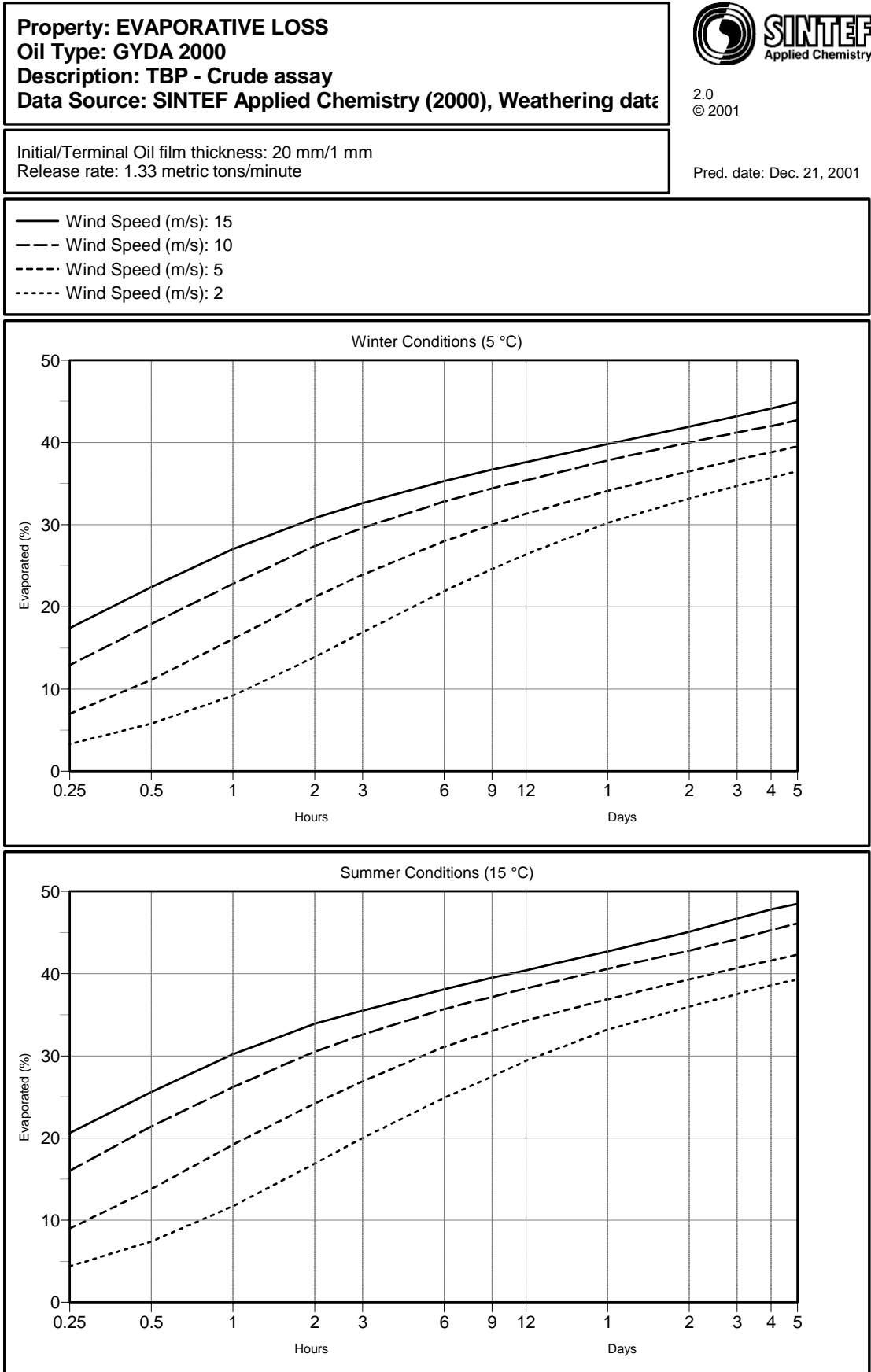


Figur 10 : Massebalanse for Tambar (levetid på sjøen) ved 15°C og 2 og 5 m/s.





Figur 11 : Massebalanse for Tambar (levetid på sjøen) ved 15°C og 10 og 15 m/s.



*Figur 12 Fordampning av Gyda ved sjøtemperatur på 5°C og 15°C (basert på laboratoriedata ved 13°C).*

**Property: VISCOSITY FOR WATER-FREE OIL**  
**Oil Type: GYDA 2000**  
**Description: TBP - Crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2000), Weathering data**

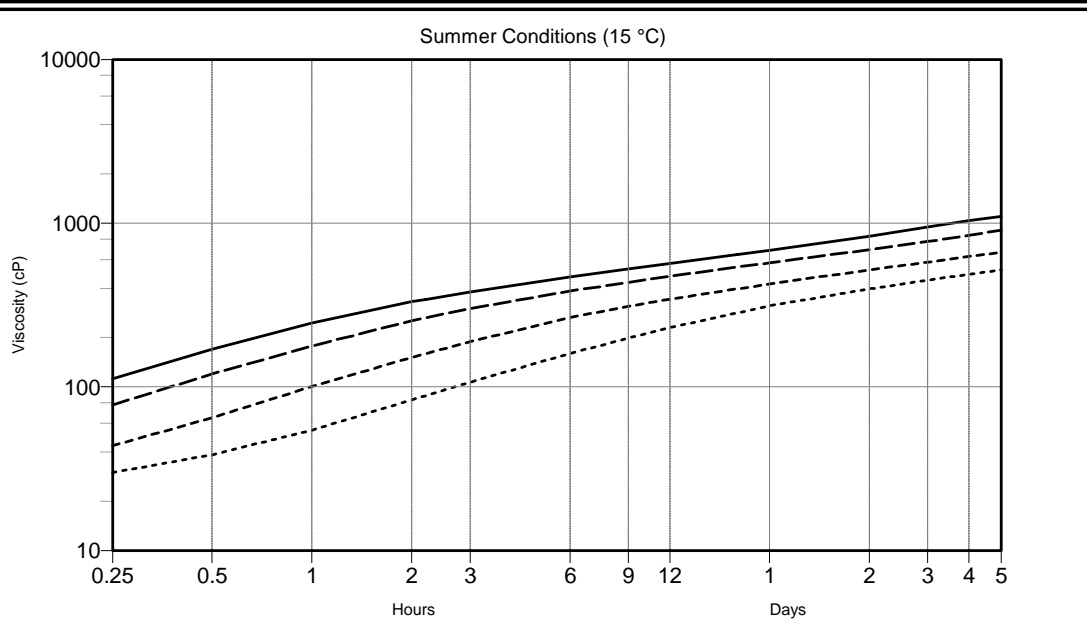
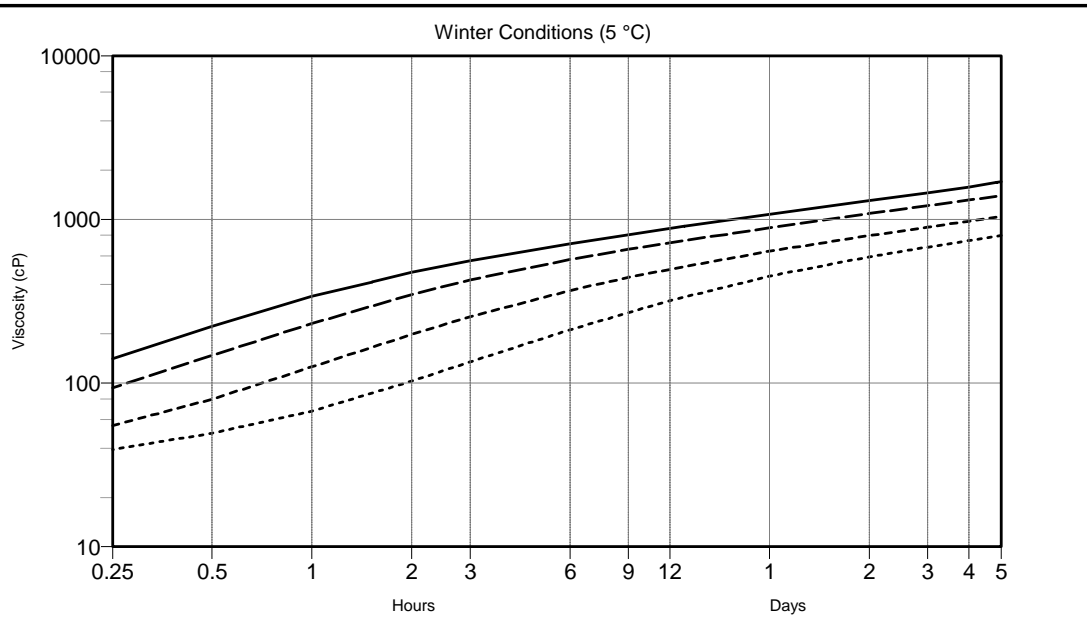


2.0  
© 2001

Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

— Wind Speed (m/s): 15  
 - - - Wind Speed (m/s): 10  
 ····· Wind Speed (m/s): 5  
 ······ Wind Speed (m/s): 2



Based on viscosity measurements carried out at a shear rate of 10 reciprocal seconds.

**Figur 13** Viskositet for vannfri Gyda ved sjøtemperatur 5°C og 15°C. (basert på laboratoriedata ved 13°C). Viskositet målt ved skjærhastighet  $10s^{-1}$ .

**Property: POUR POINT FOR WATER-FREE OIL**  
**Oil Type: GYDA 2000**  
**Description: TBP - Crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2000), Weathering data**

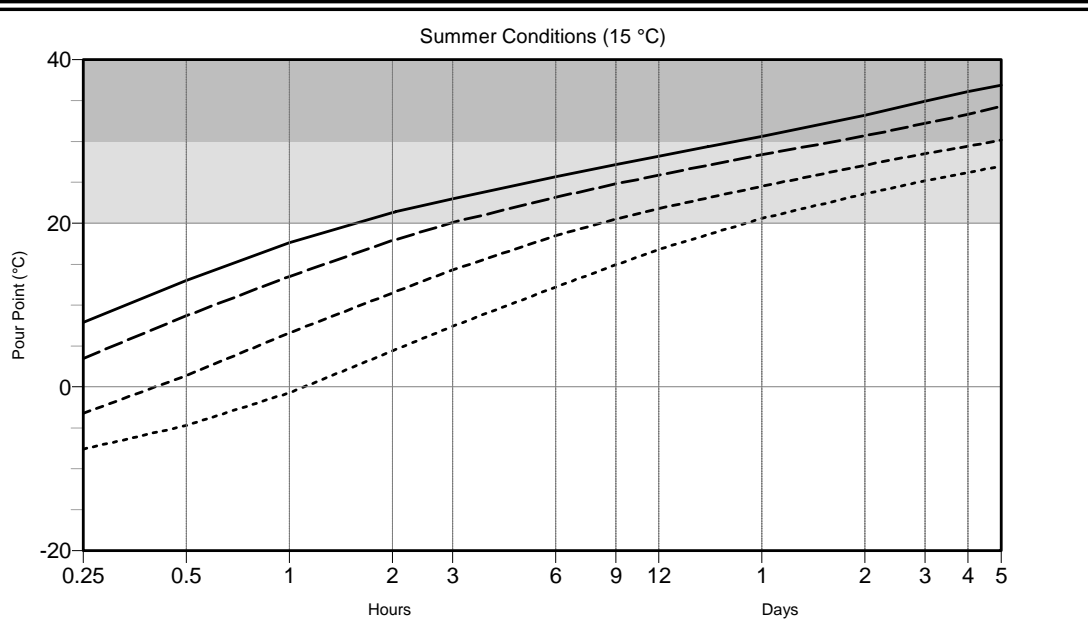
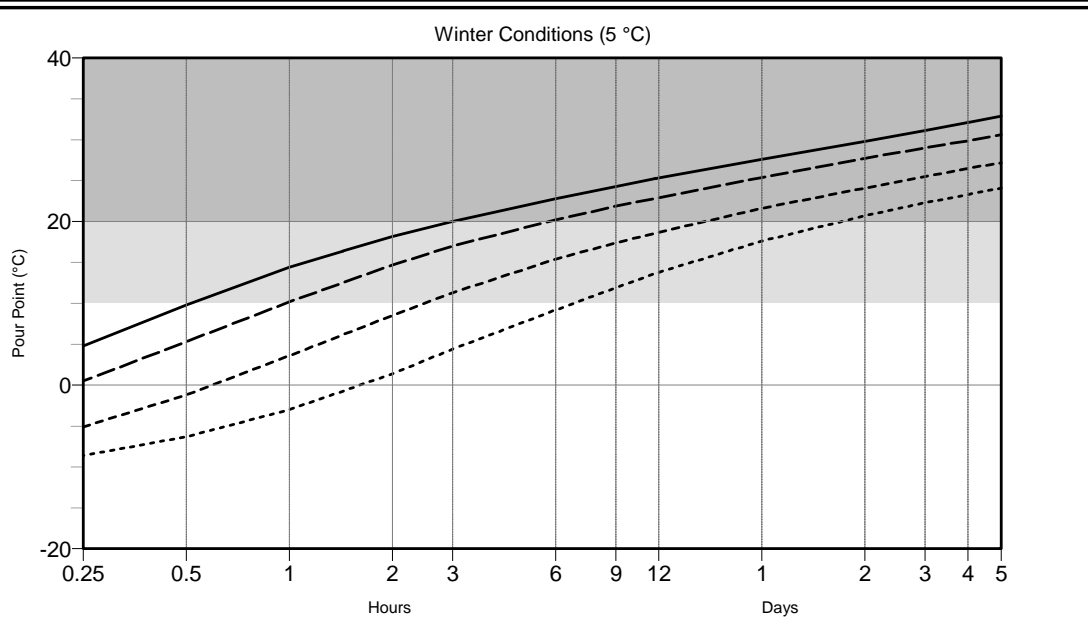


2.0  
© 2001

Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

— Wind Speed (m/s): 15	□ Chemically dispersible
- - - Wind Speed (m/s): 10	▒ Reduced chemical dispersibility
- - - - Wind Speed (m/s): 5	■ Poorly / slowly chemically dispersible
- - - - - Wind Speed (m/s): 2	



Based on pour point measurements of weathered, water-free oil residues.

**Figur 14** Stivnepunkt for Gyda ved sjøtemperatur 5°C og 15°C (basert på laboratedata ved 13°C).

**Property: WATER CONTENT**  
**Oil Type: GYDA 2000**  
**Description: TBP - Crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2000), Weathering data**

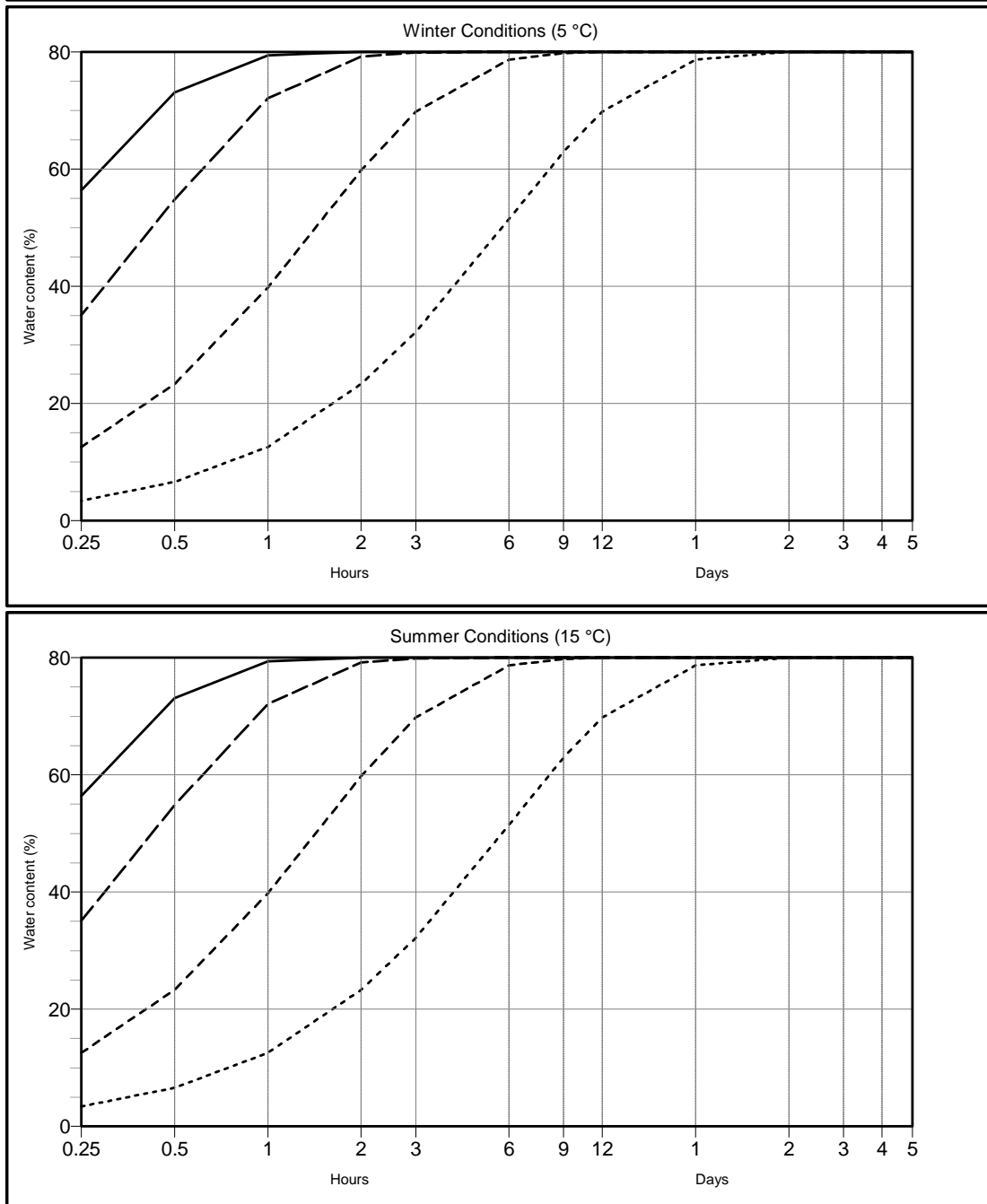


2.0  
© 2001

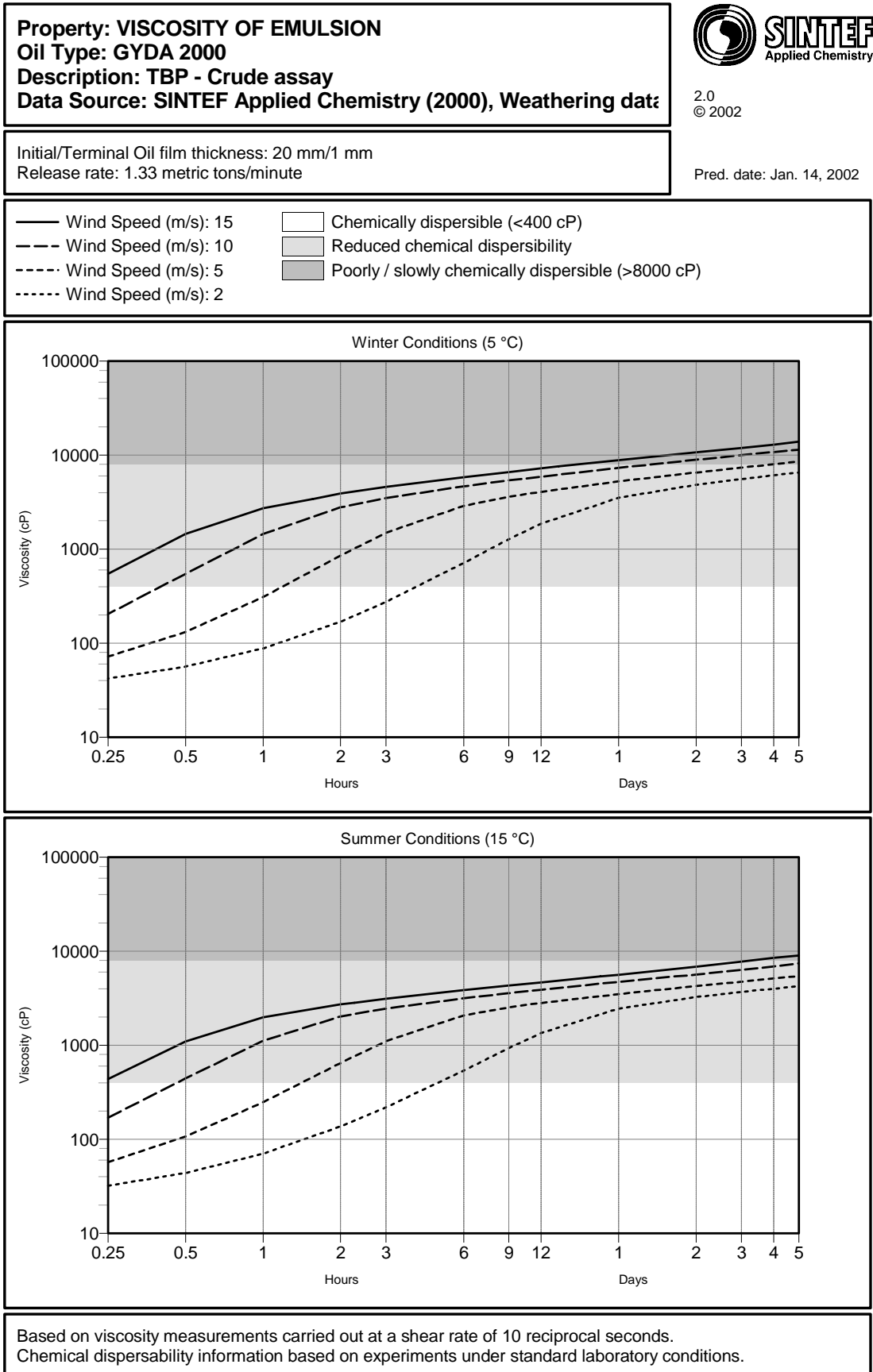
Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

— Wind Speed (m/s): 15  
 - - - Wind Speed (m/s): 10  
 ····· Wind Speed (m/s): 5  
 ······ Wind Speed (m/s): 2



Figur 15 Vanninnhold i Gyda ved sjøtemperatur 5°C og 15°C (basert på laboratoriedata ved 13°C).



Figur 16 Viskositet av Gyda v/o emulsjon ved sjøtemperatur 5 og 15°C (basert på laboratedata ved 13°C). Viskositet målt ved skjærhastighet  $10s^{-1}$ . Dispergerbarhetsgrensene til Valhall er brukt.




**Property: MASS BALANCE**  
**Oil Type: GYDA 2000**  
**Description: TBP - Crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2000), Weathering data**

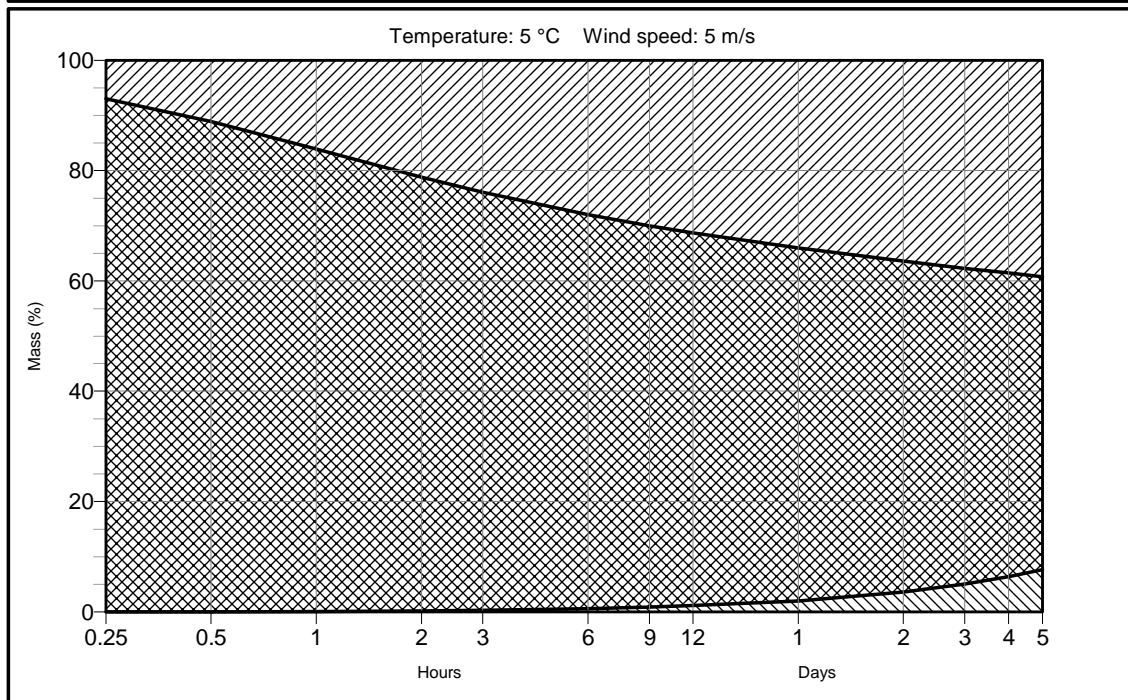
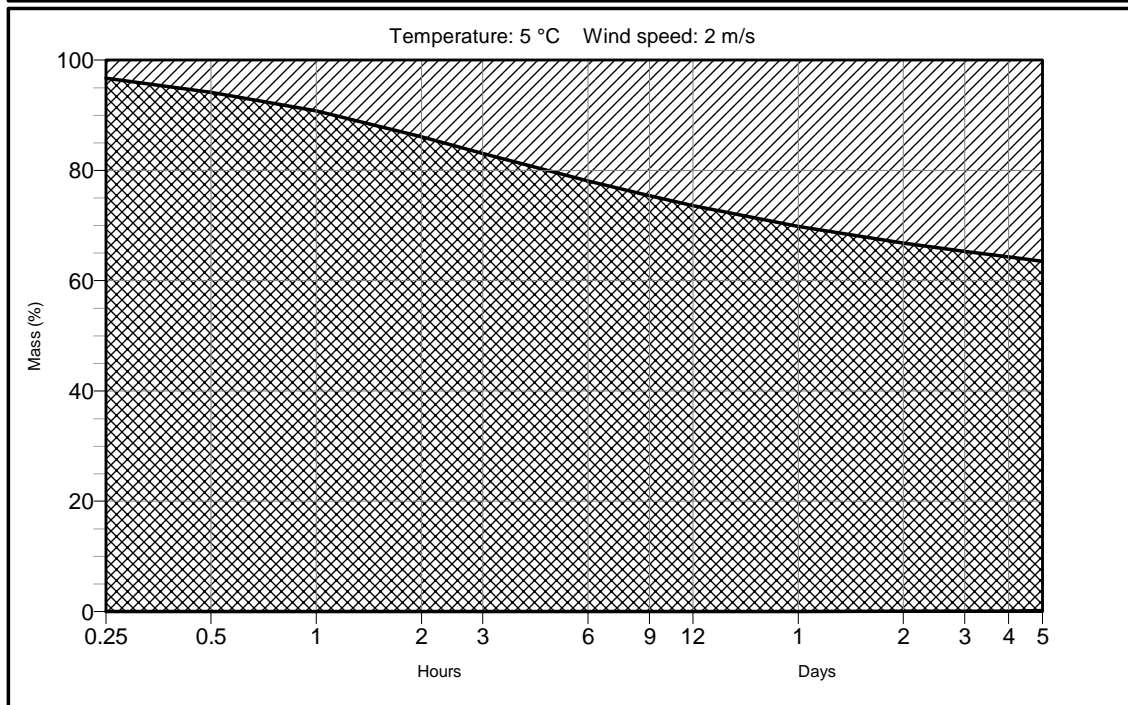


2.0  
© 2001

Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

 Evaporated  
 Surface  
 Naturally dispersed



Figur 17 : Massebalanse for Gyda (levetid på sjøen) ved 5°C og 2 og 5 m/s.




**Property: MASS BALANCE**  
**Oil Type: GYDA 2000**  
**Description: TBP - Crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2000), Weathering data**

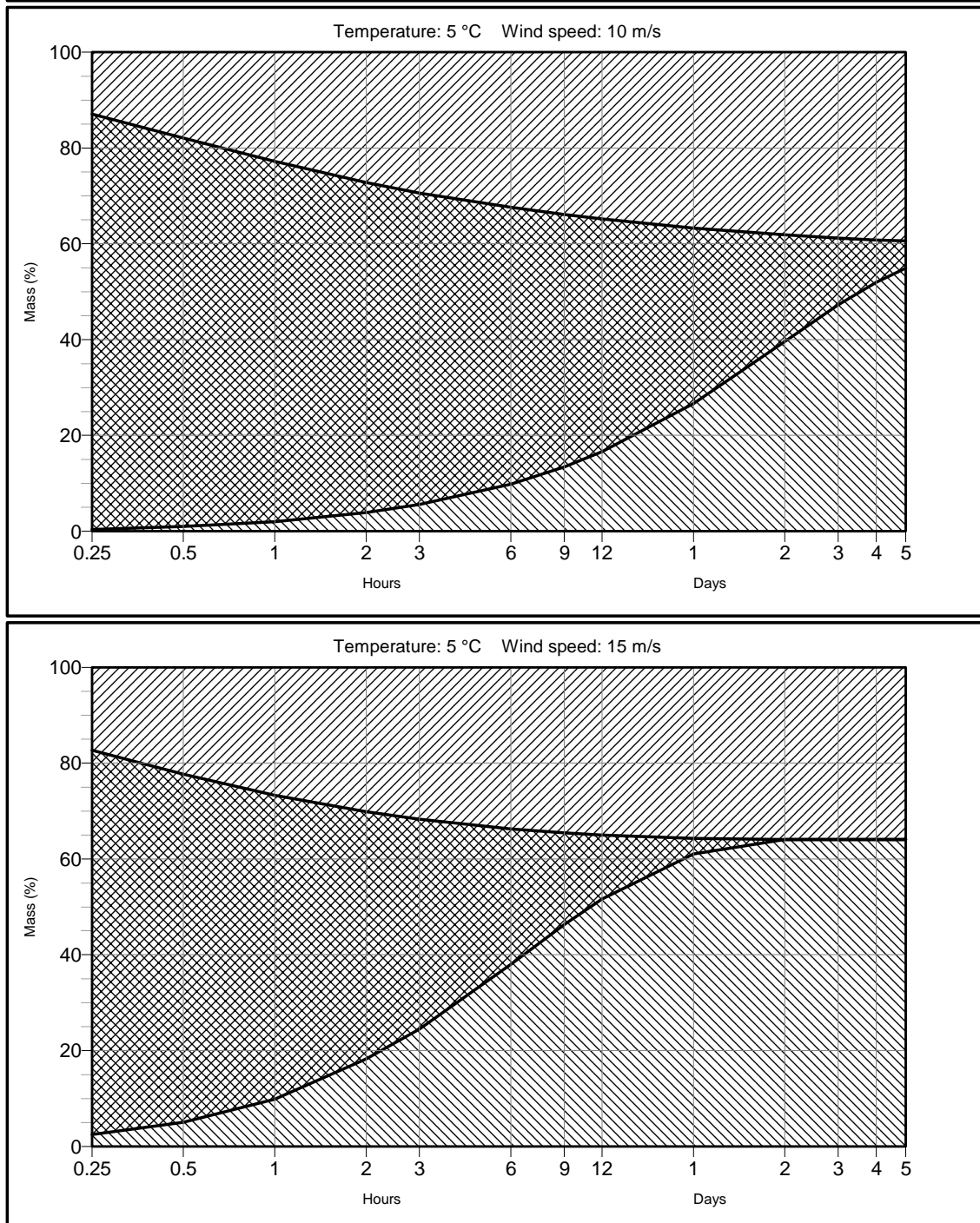


2.0  
© 2001

Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

 Evaporated  
 Surface  
 Naturally dispersed



Figur 18 : Massebalanse for Gyda (levetid på sjøen) ved 5°C og 10 og 15 m/s.






**Property: MASS BALANCE**  
**Oil Type: GYDA 2000**  
**Description: TBP - Crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2000), Weathering data**

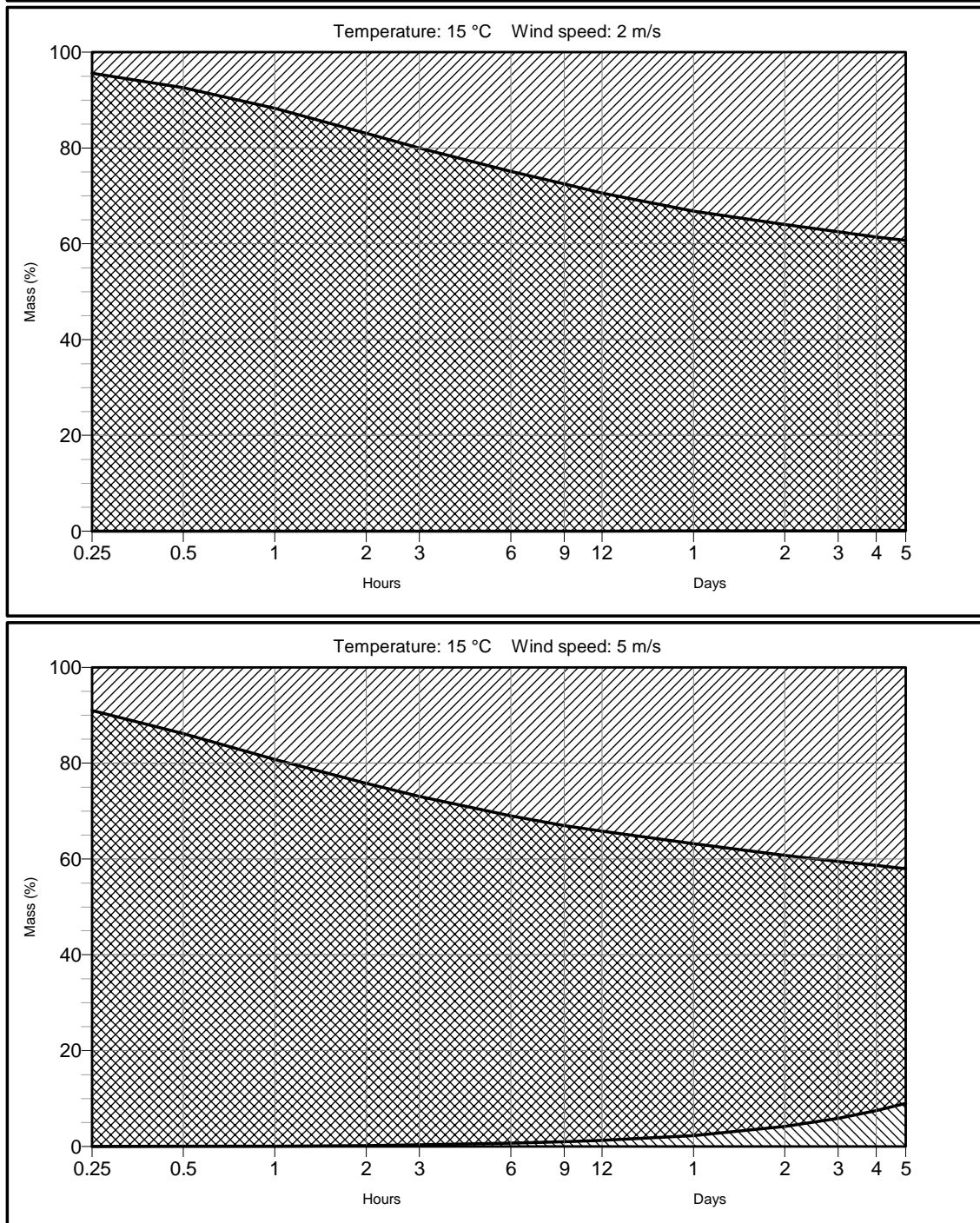


2.0  
© 2001

Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

 Evaporated  
 Surface  
 Naturally dispersed



Figur 19 : Massebalanse for Gyda (levetid på sjøen) ved 15°C og 2 og 5 m/s.




**Property: MASS BALANCE**  
**Oil Type: GYDA 2000**  
**Description: TBP - Crude assay**  
**Data Source: SINTEF Applied Chemistry (2000), Weathering data**

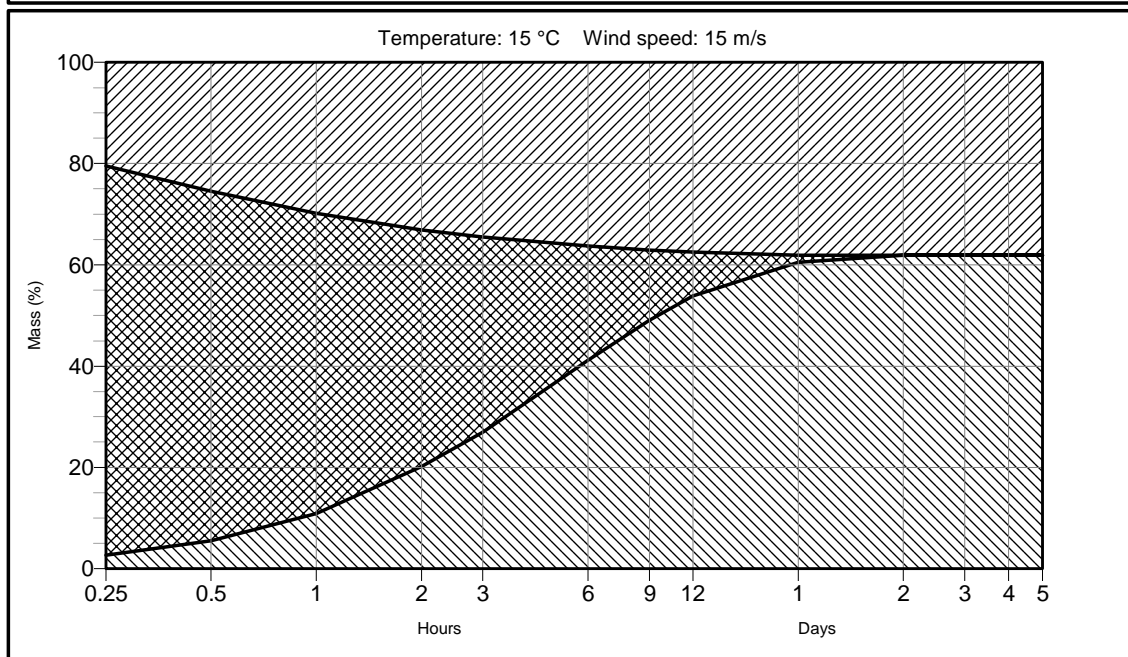
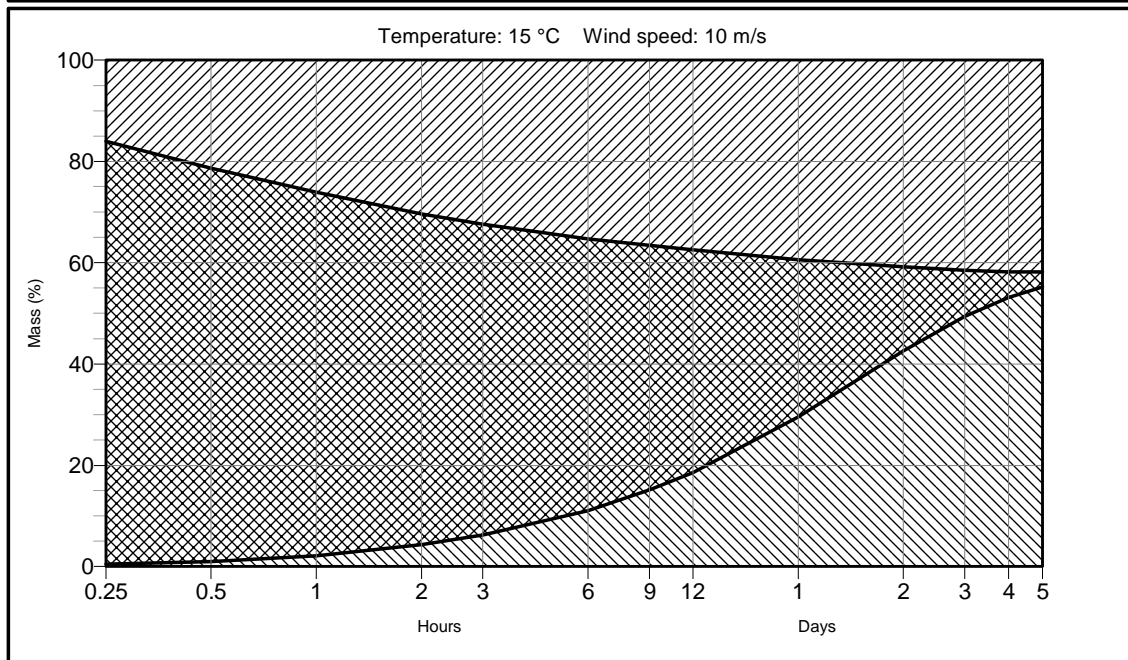


2.0  
© 2001

Initial/Terminal Oil film thickness: 20 mm/1 mm  
 Release rate: 1.33 metric tons/minute

Pred. date: Dec. 21, 2001

 Evaporated  
 Surface  
 Naturally dispersed



The algorithm for prediction of natural dispersion is preliminary and is currently under improvement. Model predictions have been field-verified up to 4-5 days.

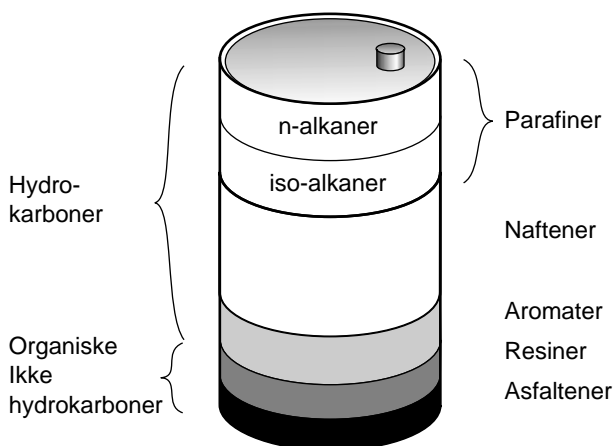
Figur 20 : Massebalanse for Gyda (levetid på sjøen) ved 15°C og 10 og 15 m/s.

## Vedlegg A Kort om råoljers sammensetning, egenskaper og oppførsel på sjøen

Dette kapitlet gir en meget kort beskrivelse av råoljers kjemiske sammensetning, egenskaper og oppførsel på sjøen.

### A1 Kjemisk sammensetning av råoljer

Oljer 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 A.1 viser skjematisk oppdelingen av oljen i kjemiske grupper. Hovedgruppene er hydrokarboner og organiske ikke-hydrokarboner.



Figur A.1 Oljens sammensetning. Inndeling i kjemiske grupper.

### Hydrokarboner

Størsteparten av komponentene i en råolje er hydrokarboner, som består av hydrogen og karbon. Hydrokarbonene inndeles ofte i alifater (parafiner og naftener) og aromater. Voks er en viktig undergruppe av parafiner, og består av mer enn 20 karbonatomer. Parafiner og naftener refereres ofte til som mettede hydrokarboner.

### Organisk ikke-hydrokarboner

Disse kan inneholde, i tillegg til hydrogen og karbon, små mengder nitrogen, svovel eller oksygen samt spormetaller som vanadium og nikkel. De to viktigste gruppene er resiner og asfaltener.

### A2 Råoljers fysikalske egenskaper

En oljes kjemiske og fysikalske egenskaper er et resultat av egenskapene til oljens kjemiske komponenter. De viktigste fysikalske egenskapene til en olje i oljevernsammenheng er omtalt nedenfor.

### Kokepunktsområde

Kokepunktsområde (destillasjonskurve) indikerer den relative fordelingen av lette og tyngre komponenter i oljen. Etter at en olje er sølt på sjøen, vil de letteste komponentene i oljen fordampe. Dette fører til at oljen blir mer tyktflytende og får endrede egenskaper.

### **Tetthet**

Tettheten for råoljer varierer stort sett i området 0,8 til 0,95 g/mL ved 15°C. Oljer med lav tetthet inneholder ofte mye parafinske komponenter med relativt lav molekylvekt, mens oljer med høyt innhold av høymolekylære aromater, naftener og asfaltener har høyere tetthet.

### **Viskositet og elastisitet / reologisk oppførsel**

Viskositeten til en olje uttrykker dens motstand mot flyt og varierer i området 3 til 2000 cP (ved  $10s^{-1}$ ) ved 13°C. Til sammenligning har vann viskositet 1 cP og sirup 120000 cP ved 20°C. Viskositeten avtar generelt med økende temperatur.

Dersom viskositeten er *uavhengig* av skjærhastigheten den måles ved, har fluiden en Newtonsk oppførsel. Dersom viskositeten blir lavere ved økende skjærhastighet, har fluiden en skjærtynnende oppførsel. V/o emulsjoner og voksrike oljer er typiske eksempler på fluider som har skjærtynnende oppførsel.

Elastisitet er en parameter som brukes til å karakterisere oljens grad av struktur. For et rent viskøst materiale vil all tilført energi brukes til å gi materialet flyt, for et rent elastisk materiale vil all energi innlagres i materialet og avgis ved avspenning. Oljer og emulsjoner har en blanding mellom viskøse og elastiske egenskaper, de er såkalt viskoelastiske. Elastisitetmålinger utføres (i motsetning til viskositetsmålinger) på prøver som er i ro, dette vil gi et bedre bilde på oljers egenskaper på vannoverflaten i rolig vær, i lenser, og ved lagring.

### **Stivnepunkt**

Stivnepunktet er temperaturen hvor en olje slutter å flyte når den avkjøles. Oljer med høyt stivnepunkt har ofte høyt voksinnhold.

### **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 et lavt flammepunkt, i området -40° til 30°C og defineres / klassifiseres som "A-væske". Flammepunktet øker raskt når de lette komponentene damper av. Enkelte beredskapsfartøy har oppsamlingstanker som bare kan inneholde væske (olje) med flammepunkt over 60°C.

### **A3 Råoljers oppførsel på sjøen**

Når en olje søles på sjøen, skjer en rekke forvitningsprosesser som medfører forandringer i den kjemiske sammensetningen og de fysiske egenskapene. 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.
- Fordampning
- Emulgering
- Dispergering
- Spredning av oljen på havoverflaten

### **Fordampning**

Fordampning bidrar til at volumet av den gjenværende oljen på havoverflaten minker. I løpet av de første dagene etter er søl på sjøen kan så mye som opptil 40-50% av de letteste komponentene fordampe for enkelte råoljer.

Fordampning vil endre den kjemiske sammensetningen ved at tyngre komponenter konsentreres opp, noe som medfører at fysikalske egenskaper som tetthet, viskositet og stivnepunkt til den gjenværende oljen (residuet) øker i forhold til i den ferske oljen.

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

V/o emulgering er den forvittringsprosessen som bidrar mest til at oljen blir vanskelig nedbrytbar og dermed blir værende på havoverflaten. Vannopptaksevne og hastighet varierer sterkt fra oljetype til oljetype. Enkelte oljetyper kan ta opp så mye som 80 til 90 vol.% vann. Om en olje er relativt tyntflytende når den søles på sjøen, kan den etter noe tid (timer til dager) ha endret seg til en seig og svært tyktflytende masse (v/o emulsjon) og dermed ha økt 3-4 ganger i volum. Dette innebærer at v/o emulgering ofte har svært stor innvirkning på en oljevernaksjon, f.eks. ved tilflyt til skimmer, pumpekapasitet og tankkapasitet ved mekanisk oppsamling. Emulsjonens vanninnhold / viskositet vil også ha stor innvirkning på effektiviteten ved kjemisk dispergering og *in-situ* brenning.

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

Hvis det er nok energi på havoverflata - hovedsakelig når brytende bølger er tilstede (typisk ved vindstyrke over 5 m/s) 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. Dråpene vil bli blandet ned i vannmassene og danne o/v dispersjon. De største oljedråpene vil stige opp til overflata ("re-surfacing") og danne et "sheen" bak oljeflaket.

Kjemiske dispergeringsmidler øker hastigheten og nivået av den naturlige o/v dispergeringen, hovedsakelig på grunn av at dispergeringsmidlene reduserer grenseflatespenningen mellom olje og vann. Ved effektiv kjemisk dispergering dannes det svært små oljedråper (typisk 5 til 50  $\mu\text{m}$  i diameter) som spres og blir værende i vannmassene.

### **Spredning av oljen på havoverflaten**

Olje som er sølt på sjøen, vil spres utover havoverflata. Spredningen kan skje svært raskt og er ofte den dominerende prosessen i startfasen av et søl. Dens betydning avtar med tiden. Faktorer som høy tetthet, høy viskositet og stivnepunktet 10 til 15°C høyere enn sjøtemperaturen, vil medføre redusert spredning av oljen.

## Vedlegg B Eksperimentelt

### B1 Oljen som er testet

SINTEF mottok ca. 10L Tambar råolje den 29. oktober 2001.

Prøven var merket: Tambar Crude Oil  
K-1 + K-6  
20.10.01

### B2 Forvitring av oljen

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.

I dette studiet ble oljen avdampet til 250°C og emulsjoner ble laget med 50, 75 vol. % vann og maksimalt vanninnhold.

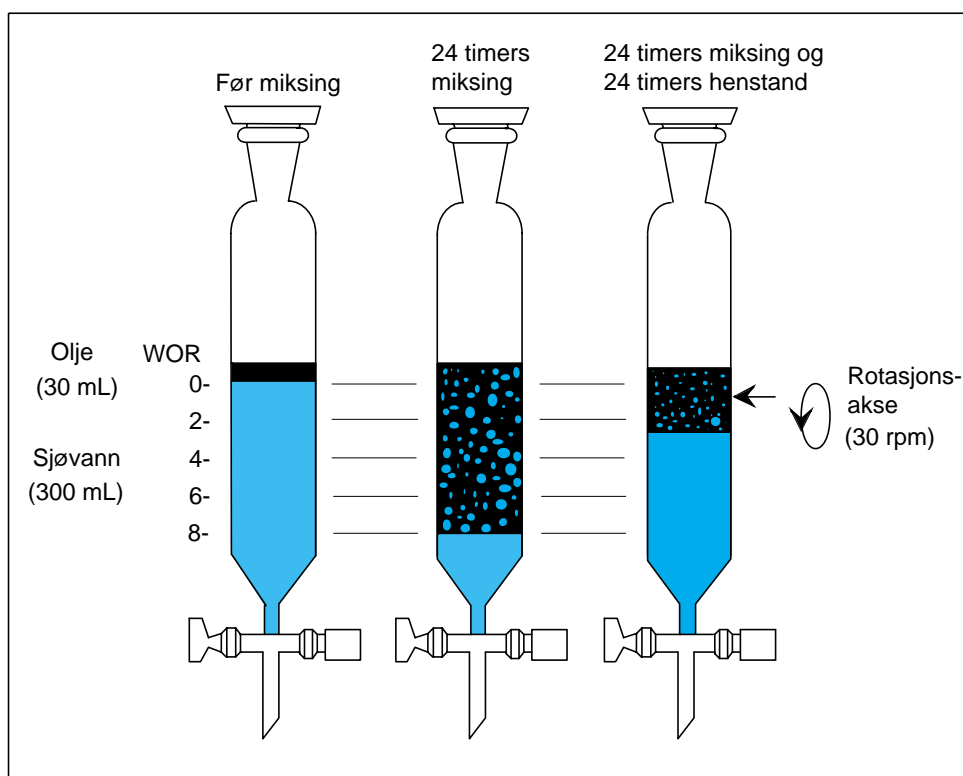
#### B2.1 Fordampning

Fordampingen 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 250°C.. Residuet betegnes som 250°C+. For en råolje gir dette et fordampningstap tilsvarende ca. 0,5-1 uke på sjøen (avhengig av vindhastighet og temperatur).

#### B2.2 Emulgering

Prosedyrerne 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 døgns rotasjon.



kk41961100/tegner/tig-norr/flasker\_32.epsa

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.

### B2.3 Kjemiske og fysikalske egenskaper

Viskositet, tetthet og stivnepunkt til det vannfri 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 fysikalske egenskapene.

Fysikalsk egenskap	Analysemetode	Instrument
Viskositet	McDonagh et al., 1995	Physica MCR 300
Tetthet	ASTM metode D4052-81	Anton Paar, DMA 4500
Stivnepunkt	ASTM metode D97	
Voksinnhold	Uløselig i 2-butanon/diklormetan (1:1) ved -10°C (Bridié <i>et al.</i> 1980).	
Asfalteninnhold	IP-metode 143/84.	

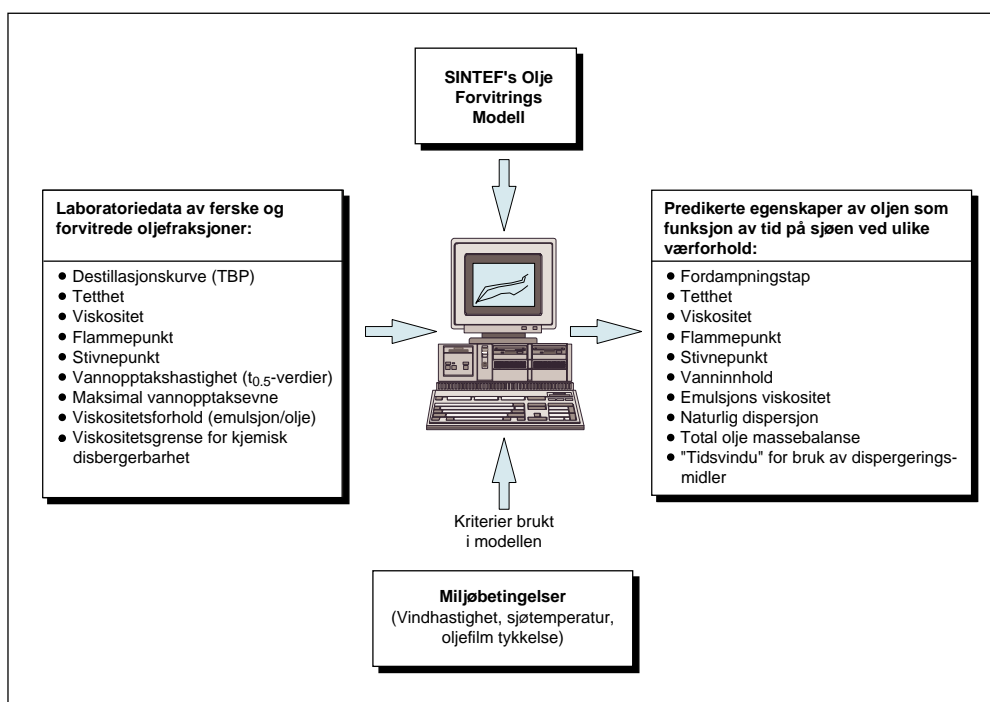
### B.3 Prediksjoner med SINTEF's Olje Forvittrings Modell

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. forvitring 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 SINTEFs Olje Forvittrings Modell.

#### B.3.1 SINTEF's Olje Forvittrings Modell

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. De simulerte olje-egenskapene framkommer ved bruk av den standardiserte laboratorieundersøkelsen beskrevet i Resby *et al.* 2000. Resultatene blir brukt som input i SINTEF's Olje Forvittrings Modell som 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).



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



### B.3.2 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: 20 mm.
- Slutt filmtykkelse: 1 mm.

Disse betingelsene gir en utvikling i oljens fysikalske egenskaper over tid godt i samsvar med endringer observert i et eksperimentelt feltforsøk på Haltenbanken i 1989 (Johansen 1991). Prøvene ble da tatt i den tykke delen av det eksperimentelle oljeflaket.

#### 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.2 viser sammenhengen mellom forskjellige vindstyrker og bølgehøyder benyttet i prediksjonene.

Tabell B.2 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: 15°C

Laveste og høyeste temperatur målt i overflatevannet på Statfjord-feltet i perioden 1978 til 1986 var henholdsvis 5,4 og 16,5°C. Oljevernaksjoner tenderer til å være vanskeligere ved lave enn ved høye sjøtemperaturer.

### **Brann og eksplosjonsfare**

Flammepunktet er den laveste temperaturen hvor gassen av en olje kan bli antent av en gnist. Følgende kriterier er valgt for flammepunktet i prediksjonene:

- Åpen sjø: Hvis oljens flammepunkt er nær, eller under, sjøtemperaturen, representerer oljen en eksplosjonsfare.
- Oppsamlet olje i lagertank: Hvis oljens flammepunkt er lavere enn 60°C, er det påkrevd med eksplosjonssikre tanker.

Fra et operasjonelt synspunkt er kriteriene for brannfare svært konservative. På sjøen vil vinden fortynde gassen over oljeflaket, og oljeresiduet vil emulgere vann (se Vedlegg A).

## Vedlegg C Inputdata til SINTEF's Olje Forvittrings Modell

Versjon 2.0 av SINTEFs olje forvittringsmodell er brukt.

Oil type: Tambar  
 Data source: SINTEF Kjemi, avd. Miljø  
 Geographical area: Nordsjøen

<b>Properties of fresh oil:</b>	
Gravity (°API)	-
Specific Gravity (60 F/60 F)	0,8280
Density correction factor	-
Total Sulfur (wt. %)	-
Mercaptan Sulfur (ppm wt.)	-
Total Nitrogen (wt. %)	-
Pour Point (°C)	- 6
Reference temperature #1 (°C)	13
Viscosity at ref. temp.#1 (cP) (5/13°C)	6
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)	-
Hydrogen Sulfide (ppm wt.)	-
Neutralization Num.(mg KOH/g)	-
Bottom Water & Sediment (LV %)	-
Ash Content (wt. %)	0,07
Salt as NaCl (lbs/1000 bbls)	-
Wax Content (wt. %)	7
Dispersable for visc. <	-
Poorly dispersable for visc. >	-
Reference temperature #3 (°C)	-
Reference temperature #4 (°C)	-
Maximum water uptake (%) at 5°C/13°C	80

∴ *Data mangler*

**Lab forvitningsdata 13°C:**

For 150 og 200°C+ er data fra Gyda brukt.

<b>PROPERTY</b>	<b>Fersk</b>	<b>150+</b>	<b>200+</b>	<b>250+</b>
Boiling temp, (°C)	-	205	241	292
Volume topped (%)	0	21,9	35,5	42,9
Residue (wt, %)	100	79,2	67,3	60,6
Specific gravity (g/l)	0,8280	0,856	0,872	0,8798
Pour point (°C)	- 6	15	21	24
Flash point (°C)	-	-	-	-
Viscosity at 13°C (cP)	6	73	290	943
Viscosity of 50% emulsion (cP)	-	163	879	1780
Viscosity of 75% emulsion (cP)	-	765	3315	8650
Viscosity of max water (cP)	-	740	2890	11700
Max, water content (%)	-	91	91	84
Halftime for water uptake (hrs)	-	0,02	0,06	0,07
Stability ratio	-	0,96	0,97	0,99

## Vedlegg D Litteraturliste

- 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.
- Bridié A.L., T.H. Wanders and W.V. Zegveld, 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.
- Daling, P. S., Aamo, O.M., Lewis, A., Strøm-Kristiansen, T. IKU Oil Weathering Model - predicting oil's properties at sea. 1997 International Oil Spill Conference, Fort Lauderdale, Florida. 2 - 10 April, pp 297-307.
- Daling, P. S., Brandvik, P. J., Mackay, D. og Johansen, Ø., 1990: Characterization of crude oils for environmental purposes. Paper at the 13th AMOP seminar, Edmonton, Canada 1990. DIWO-report no. 8. IKU rapport 02.0786.00/08/90. Open, 22p.
- 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.
- Mackay, D. and Zagorski, W., 1982: Studies of W/o Emulsions. Report EE-34: Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- 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.
- Resby, J. L. M., Singsaas, I. og Daling, P. S., 1999: Jotunoljene Elli South, Tau og Elli: Egenskaper og forvitring på sjøen relatert til beredskapstiltak, Sintef rapport STF66 A99009.
- Stiver, W. and Mackay, D., 1984: Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. *Environ, Sci. Technol.*, 18 (11), 834-840.