



## SINTEF Materialer og kjemi

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

Foretaksregisteret: NO 948 007 029 MVA

# SINTEF RAPPORT

TITTEL

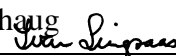
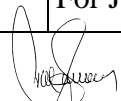
**Visund**  
**– Egenskaper og forvitring på sjøen relatert til beredskap**

FORFATTER(E)

Kristin Rist Sørheim

OPPDRAGSGIVER(E)

StatoilHydro

RAPPORTNR. SINTEF F10361	GRADERING Fortrolig	OPPDRAGSGIVERS REF. Tom Sørnes	
GRADER. DENNE SIDE Fortrolig	ISBN	PROSJEKTNR. 801113	ANTALL SIDER OG BILAG 66
ELEKTRONISK ARKIVKODE Visund forvitring 2008 Draft.doc	PROSJEKTLEDER (NAVN, SIGN.) Janne Lise Myrhaug	VERIFISERT AV (NAVN, SIGN.) For Janne Lise Myrhaug 	
ARKIVKODE	DATO 2009-03-04	GODKJENT AV (NAVN, STILLING, SIGN.) Tore Aunaas/Forskningsjef 	

### SAMMENDRAG

Det er gjennomført et forvitringstudium ved 5°C og 13°C for Visund olje fra 2008.

I denne rapporten presenteres resultatene fra testingen av forvitringsegenskapene til Visund oljen. Data fra testingen er brukt som input til SINTEF Olje Forvitringsmodell (OWM) for å predikere oljenes egenskaper på sjøen ved ulike værforhold. Forvitringsegenskapene er diskutert i forhold til oljevernberedskap.

#### Mekanisk oppsamling

Det forventes god tilflyt til overløpsskimmer og oppsamlingseffektiviteten forventes å være høy etter at viskositeten til emulsjonen har passert 1000 cP. Stor lenselekkasje og dårlig oppsamlingseffektivitet kan forventes i flere døgn ved rolige værforhold på grunn av lav viskositet på emulsjon.

#### Kjemisk dispergering

Det er ikke utført dispergerbarhetstesting for Visund oljen i dette studiet. Men oljen vil ut fra sine egenskaper ha et potensiale for effektiv bekjempelse med dispergeringsmiddel.

STIKKORD	NORSK	ENGELSK
GRUPPE 1	Kjemi	Chemistry
GRUPPE 2	Miljø	Environment
EGENVALGTE	Forvitring	Weathering
	Visund	Visund
	Olje	Oil

## INNHALDSFORTEGNELSE

<b>1</b>	<b>Innledning</b>	<b>4</b>
<b>2</b>	<b>Råoljers sammensetning, egenskaper og oppførsel på sjøen</b>	<b>5</b>
2.1	Kjemisk sammensetning av råoljer	5
2.1.1	Hydrokarboner	5
2.1.2	Organiske ikke-hydrokarboner	6
2.2	Klassifisering av råolje, lettolje og kondensat	6
2.3	Forvitring av råoljer på sjøen	7
2.3.1	Fordampning	8
2.3.2	Vann-i-olje emulgering	9
2.3.3	Olje i vann dispergering	11
2.3.4	Vannløselighet av oljekomponenter	12
2.3.5	Fotooksidering	12
2.3.6	Biodegradering	13
2.3.7	Sedimentering	13
2.3.8	Nedsenking ("overvasking")	13
2.3.9	Spredning	14
2.3.10	Drift av et oljesøl	15
2.4	Innvirkning av forvitring på oljen/emulsjonens fysiske egenskaper	16
2.4.1	Viskositet	16
2.4.2	Stivnepunkt	17
2.4.3	Tilflytsegenskaper	17
2.4.4	Tetthet	18
2.4.5	Flammepunkt	18
<b>3</b>	<b>Eksperimentelt oppsett</b>	<b>19</b>
3.1	Små-skala testing	19
3.1.1	Trinnvis forvitring av oljen	19
3.1.2	Kjemisk sammensetning og fysiske egenskaper	20
3.1.3	Kjemisk karakterisering - OSCAR profil	21
3.1.4	Emulgerende tester	22
<b>4</b>	<b>Resultater</b>	<b>24</b>
4.1	Gasskromatografisk analyse	24
4.2	Kjemisk sammensetning	28
4.3	Fysiske egenskaper	30
4.4	Emulgerende egenskaper	32
4.4.1	Vannopptak og emulgeringshastighet	32
4.4.2	Stabilitet	33
<b>5</b>	<b>Prediksjoner med SINTEFs Olje Forvitningsmodell (SINTEF OWM)</b>	<b>34</b>
5.1.1	Utslipsscenario	35
5.1.2	Oljefilmtykkelse	35
5.1.3	Sjøtemperatur	35
5.1.4	Vindhastighet	35
5.2	Inputdata til SINTEFs OWM	35
5.3	Hvordan bruke prediksjonsarkene, et eksempel	38
5.4	Prediksjoner av Visunds egenskaper på sjøen	39

<b>6</b>	<b>Sammenligning med andre Nordsjøoljer.....</b>	<b>52</b>
<b>7</b>	<b>Forvitringsegenskaper relatert til beredskap.....</b>	<b>58</b>
7.1	Stivnepunkt- Stivning i tank.....	58
7.2	Flammepunkt - antennesfare.....	60
7.3	Emulsjonsdannelse og stabilitet .....	61
7.4	Levetid på sjøen.....	63
7.5	Mengde emulsjon på sjøen .....	64
7.6	Mekanisk oppsamling .....	65
7.7	Kjemisk dispergerbarhet.....	65
<b>8</b>	<b>Referanser .....</b>	<b>66</b>

## **1 Innledning**

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

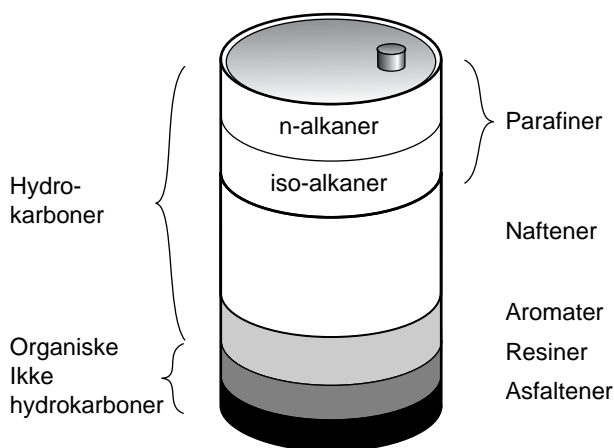
I denne rapporten presenteres resultatene fra laboratorietesting av Visund. Data fra forvittringsanalysene er brukt for å predikere oljenes egenskaper på sjøen ved ulike værforhold. Forvitringsegenskapene er diskutert i forhold til oljevernberedskap.

## 2 Råoljers sammensetning, egenskaper og oppførsel på sjøen

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

### 2.1 Kjemisk sammensetning av råoljer

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



Figur 2.1 Råoljers sammensetning. Inndeling i kjemiske grupper.

#### 2.1.1 Hydrokarboner

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

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

#### Parafiner

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

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

### **Naftener**

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

### **Aromater**

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

#### **2.1.2 Organiske ikke-hydrokarboner**

Råoljer inneholder også organiske ikke-hydrokarboner, som i tillegg til hydrogen og karbon kan inneholde små mengder nitrogen (N), svovel (S) eller oksygen (O) eller spormetaller som vanadium (V) og nikkel (Ni). De to viktigste gruppene av organiske ikke-hydrokarboner er resiner og asfaltener.

### **Resiner**

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

### **Asfaltener**

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

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

I forbindelse med forvitring av olje vil petroleumsprodukter grovt deles inn i 3 hovedkategorier der avdamping, spredningsegenskaper og emulgerende egenskaper stort sett anses å deles av produkter innenfor kategoriene.

### **Kondensat:**

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

### **Lettolje:**

Innenfor reservoarterminologi vil lettoljer og råoljer falle inn under samme kategori, men i studier av oljers forvitningsstudier anses det som formålstjenlig å skille ut lette råoljer som egen klasse.

Lettoljer har et høyt innhold av lette komponenter og en avdampning på typisk 50-70% for 250°C+ residuet, men vil i motsetning til kondensater inneholde tyngre komponenter. Inneholdet av tyngre emulsjons-stabiliserende komponenter gjør at lettoljer kan emulgere (ta opp vann). Emulsjonene som dannes er imidlertid vanligvis svært ustabile. En lettolje vil ha lavere spredning i forhold til et kondensat og anslås å ende opp på en terminell filmtykkelse på i størrelsesorden 0,5mm.

### Råolje:

Råoljer har et relativt høyere innhold av tyngre komponenter i forhold til de to andre kategoriene, og en avdampning på under 40-50 % for 250°C+ residuet. Tyngre komponenter stabiliserer og fremmer dannelsen av vann i olje emulsjoner. Emulsjonsdannelsen bidrar til nedsatt spredning og en typisk terminell filmtykkelse er satt til 1mm vannfri olje. Terminell filmtykkelse til råoljer antas imidlertid å variere, med de fysikalske egenskapene til emulsjonen.

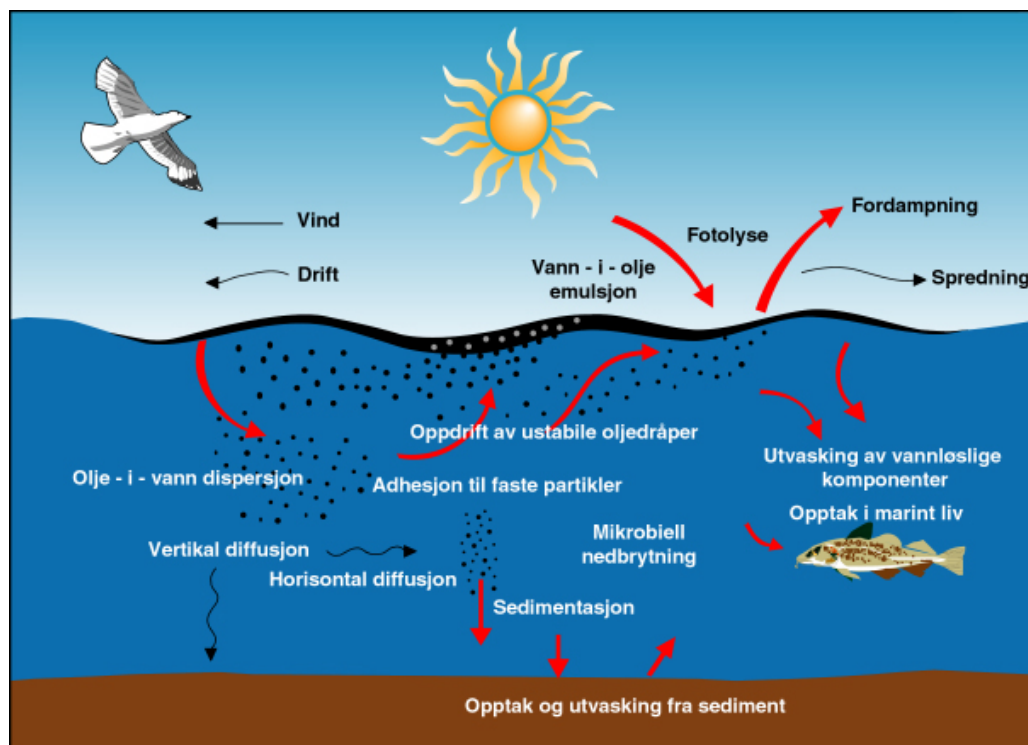
### 2.3 Forvitring av råoljer på sjøen

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

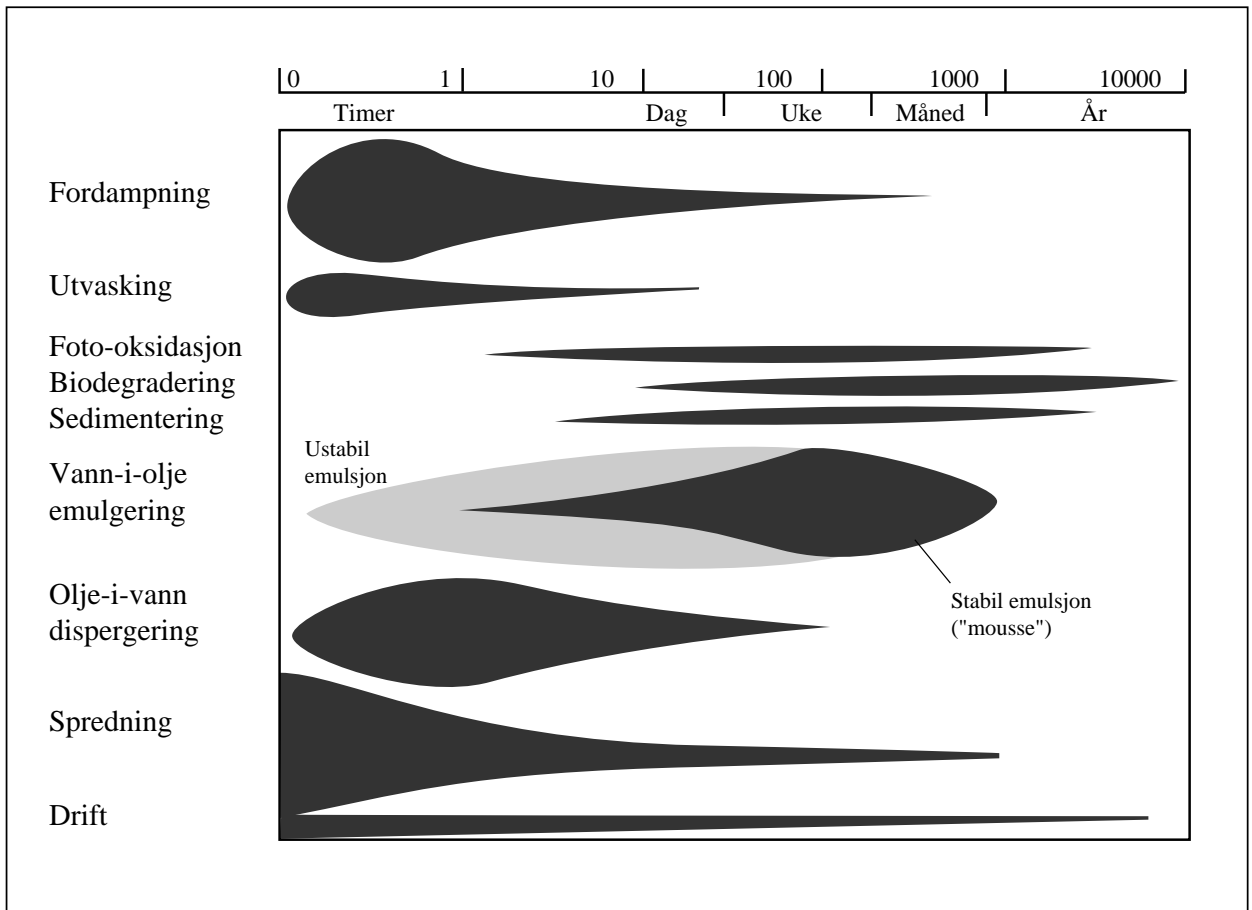
- Fordampning.
- Emulgering.
- Dispergering.
- Spredning av oljen på havoverflaten.

De viktigste faktorene som influerer oljens oppførsel på sjøen er:

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



Figur 2.2 Forvitningsprosesser for olje på vann.



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

*Figur 2.3 Relativ innvirkning av forvitningsprosesser over tid. Bredden av linjene indikerer viktigheten av prosessene.*

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

### 2.3.1 Fordampning

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

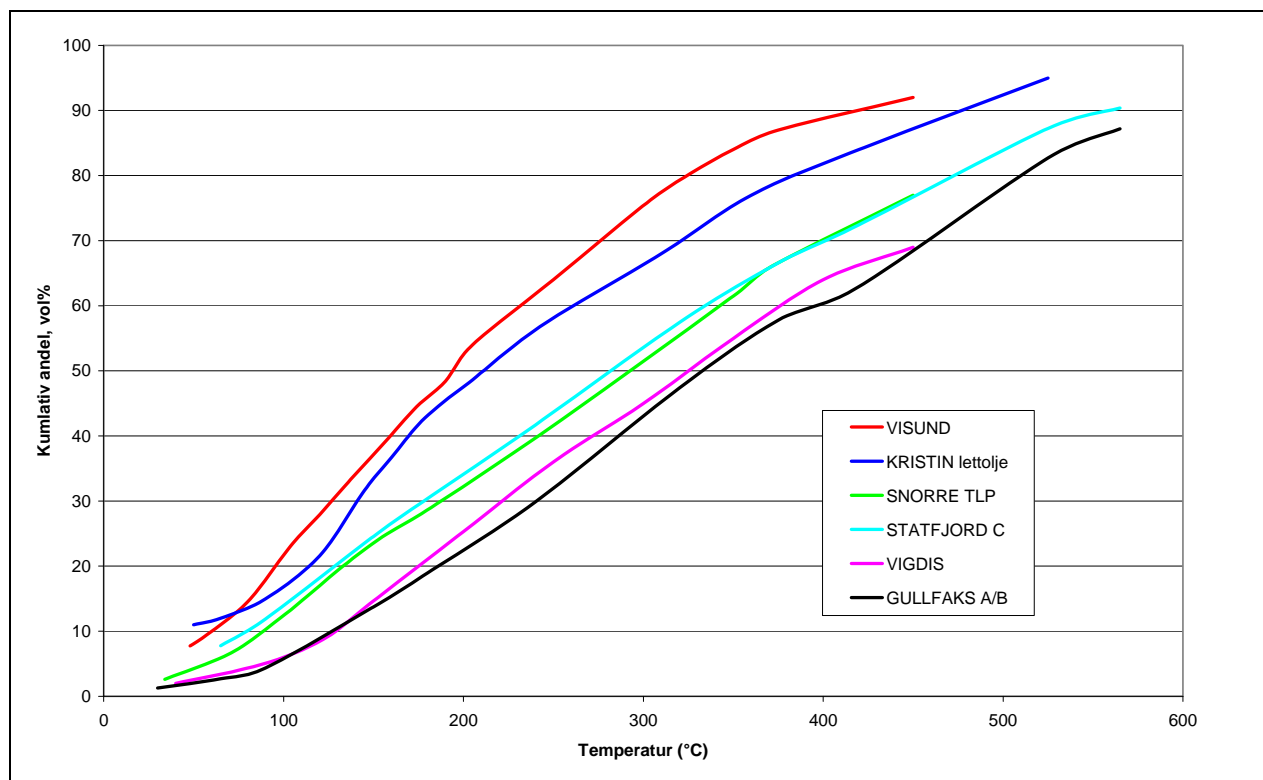
En vanlig brukt generalisering er at alle komponenter med kokepunkt lavere enn 200°C (mindre enn n-C<sub>11</sub>) vil fordampe innen 12 til 24 timer på sjøen, mens komponenter med kokepunkt lavere enn 270°C (mindre enn n-C<sub>15</sub>) vil forsvinne fra havoverflata innen noen dager.

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



### Kokepunktskurven

Destillasjonskurven framkommer ved å måle damptemperatur som funksjon av mengde destillat. Destillasjonskurven gir en indikasjon på relativ mengde av forskjellige kjemiske komponenter, prinsipielt som en funksjon av molekylvekt. Kokepunktskurven er input til SINTEFs forvittringsmodell og brukes til å predikere oljens avdampning som funksjon av tid på sjøen. Figur 2.4 viser destillasjonskurven for et utvalg av norske råoljer.



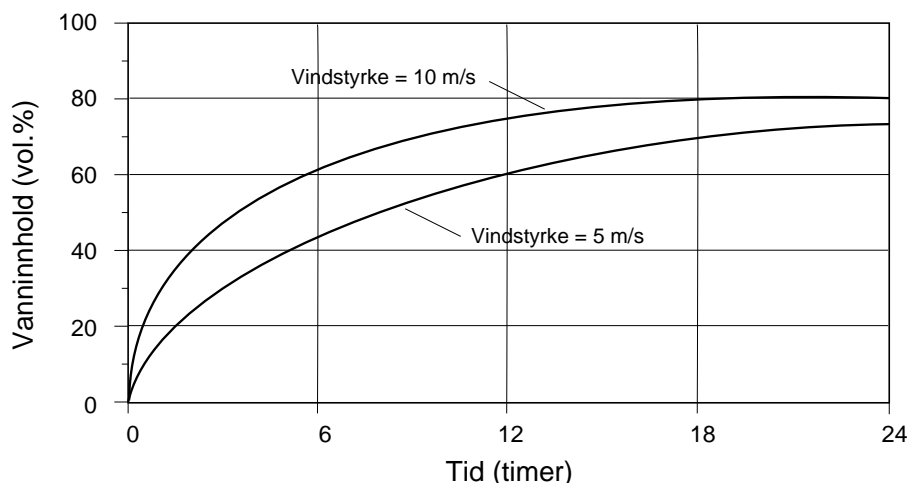
Figur 2.4 Destillasjonskurve for Visund, sammenlignet med andre oljer fra Nordsjøen.

### 2.3.2 Vann-i-olje emulgering

Vann i olje emulgering er den forvittringsprosessen som bidrar mest til at oljen blir "gjenstridig" og vedvarer på havoverflata. Den forsinker fordampningen av oljen samtidig som viskositeten øker og begrenser den naturlige olje i vann dispergeringen.

Nesten alle råoljer inneholder overflateaktive komponenter, som fremmer vann i olje emulgering. Vann i olje emulgering krever energitilførsel og en tommelfingerregel sier at brytende bølger må være tilstede (vindhastighet over 5 m/s) for at vann i olje emulgering skal kunne foregå. Mindre vannopptak kan imidlertid også foregå i roligere vær-situasjoner.

Vannopptaksevne ved vann i olje emulgering varierer fra oljetype til oljetype. For råoljer kan den variere fra 30-80 % vann. Vannopptakshastigheten varierer også fra oljetype til oljetype og avhenger av råoljens kjemiske sammensetning. Høyt voksinnhold gir ofte en høy emulgeringshastighet. Ettersom stivnepunktet er nært knyttet til voksinnholdet, vil en olje gjerne emulgere vann raskere nær eller under stivnepunktet. Hastigheten for vann i olje emulgering avhenger også av værforholdene. Dette er illustrert i Figur 2.5.



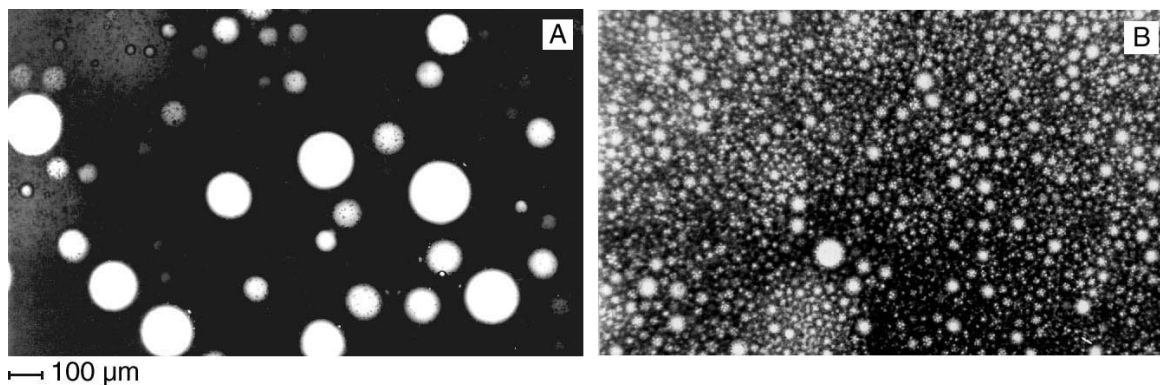
Figur 2.5 Eksempel på vindhastighetens innvirkning på vannopptakshastigheten til en tilfeldig råolje.

Vann i olje emulgering og olje i vann dispergering er konkurrerende prosesser som foregår samtidig. Etter hvert som viskositeten til oljeresiduet øker, vil vann i olje emulgering dominere mer og mer. I svært urolig vær kan imidlertid noe olje dispergere ned i vannmassene i stedet for å emulgere vann også etter at den er fordampet og blitt mer viskøs. Et godt eksempel er Gullfaksoljens oppførsel etter Braer ulykken ved Shetland i januar 1993.

Hvordan vann i olje emulgering foregår, er ennå ikke fullt ut forstått. Mulige mekanismer kan være:

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

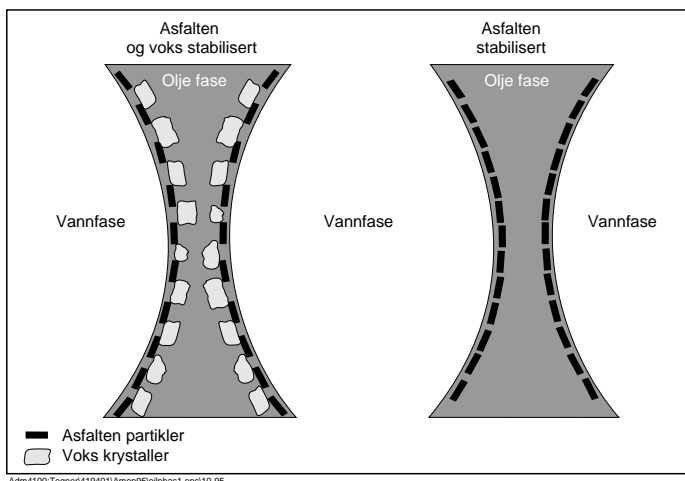
Ikke alle vannråpene som er opptatt av oljeflaket, vil være stabile. De største dråpene vil synke gjennom oljefilmen og ut av vann i olje emulsjonen. Større vannråper kan bli kvernet til mindre dråper av oljeflakets bevegelse i bølgene. Figur 2.6 illustrerer innvirkningen av miksetiden på dråpestørrelsen i en vann i olje emulsjon.



Figur 2.6 Mikroskopibilde av vannråper i en vann i olje emulsjon etter (A) 1 time og (B) 24 timer miksing.

### Stabilitet av vann i olje emulsjoner

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



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

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

### 2.3.3 Olje i vann dispergering

#### Naturlig olje i vann dispergering

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

Naturlig olje i vann dispergering vil være omtrent 0,5 til 2 vol. % olje per time i starten av et søl, under moderate værforhold. Den naturlige dispergeringen varierer sterkt med oljetype og kan være en av de viktigste prosessene i forhold til levetiden for oljen på havoverflata. Den naturlige olje i vann dispergeringen vil gradvis avta ettersom fordampning og vann i olje emulgering øker viskositeten til henholdsvis residuet og emulsjonen.

### **Kjemisk olje i vann dispergering**

Påføring av kjemiske dispergeringsmiddel kan fremme olje i vann dispergeringen kraftig ved at dispergeringsmiddelet reduserer grenseflatespenningen mellom olje og vann. Ved effektiv kjemisk dispergering dannes det svært små oljedråper (typisk 5 - 50  $\mu\text{m}$ ). Feltforsøk under moderate værforhold har vist at kjemisk dispergering resulterer i økt oljekonsentrasjon i vannkolonna ned til ca. 10 meters dybde kort tid etter påføring av dispergeringsmiddel (Lichtenthaler and Daling 1985, Brandvik *et al.* 1996). Denne konsentrasjonen avtar raskt p.g.a. fortykning, forårsaket av horisontal og vertikal miksing av vannmassene, og vil vanligvis være under generelt giftighetsnivå for de fleste organismer i sjøen.

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

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

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

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

#### **2.3.5 Fotooksidering**

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

### 2.3.6 Biodegradering

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

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

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

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

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

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

### 2.3.7 Sedimentering

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

### 2.3.8 Nedsenking ("overvasking")

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

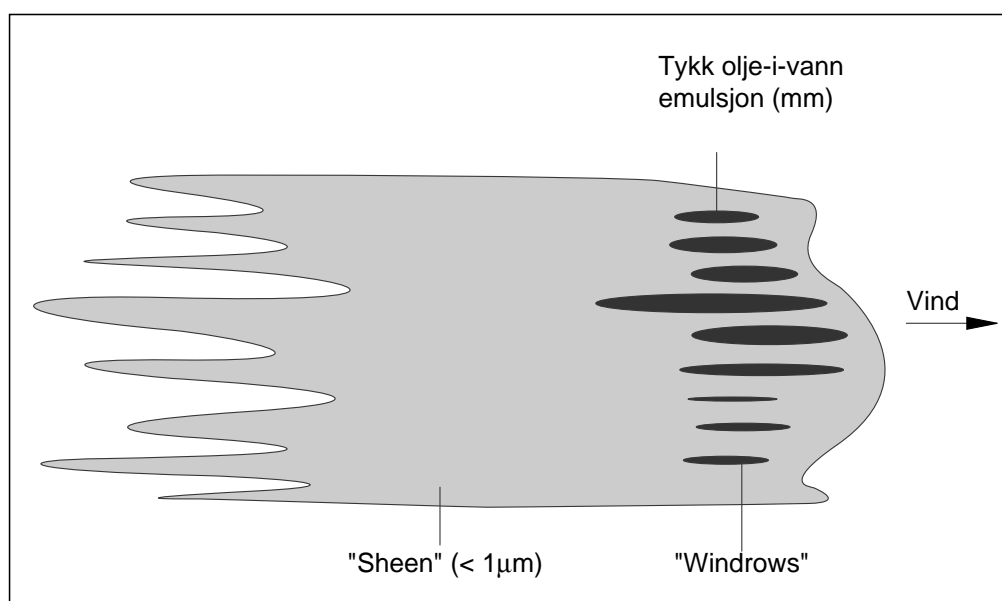
### 2.3.9 Spredning

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

- Høy tetthet
- Høy viskositet
- Stivning (kan forekomme ved stivnepunkt 10-15°C over sjøtemperatur)

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

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

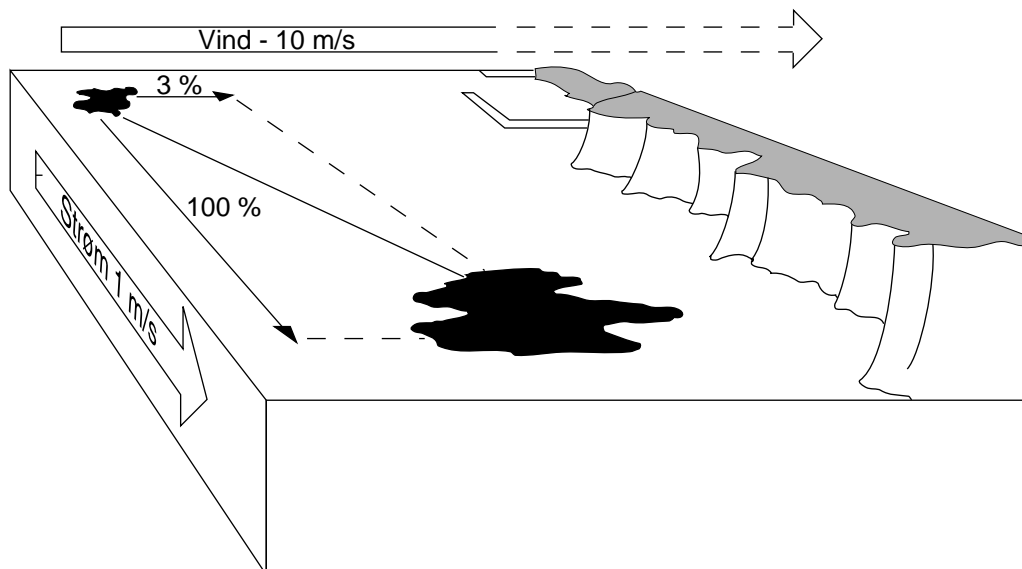


ik41961100/tegner/fig-nor/skimmer.eps

Figur 2.8 Oljens spredning og fordeling innen oljeflaket.

### 2.3.10 Drift av et oljesøl

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



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

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

### 2.4.1 Viskositet

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

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

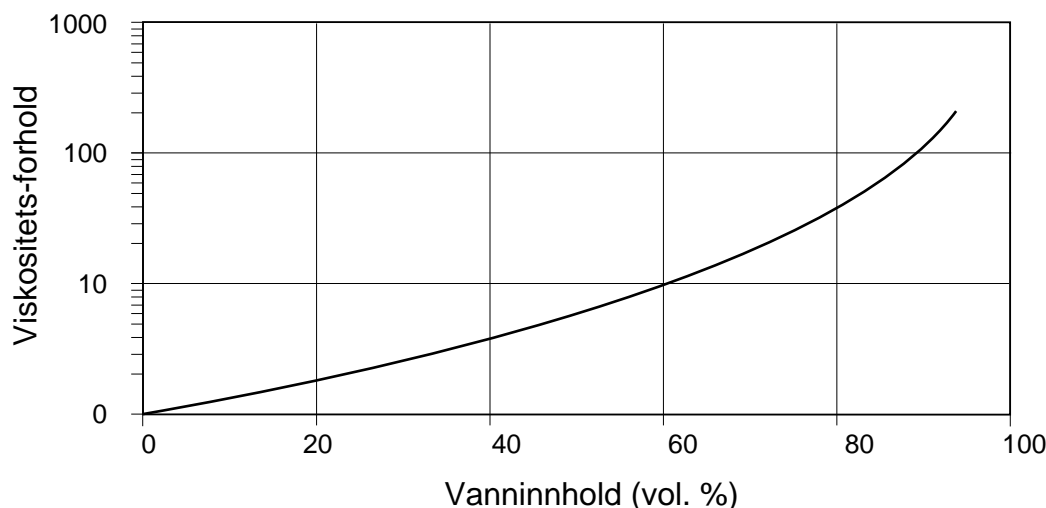
Lette, vannfrie råoljer har ofte Newtonsk oppførsel (viskositeten er uavhengig av skjærhastigheten). Voksrike eller svært viskøse oljer kan ha ikke-Newtonsk oppførsel (viskositeten avtar med skjærhastigheten; den er skjærtynnende), spesielt nær eller under stivnepunktet.

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

#### Viskositet til vann i olje emulsjoner

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

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



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



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

Egenskapene til vann i olje emulsjoner, som vanninnhold, viskositet og stabilitet, er svært viktige for hvor effektiv en mekanisk eller kjemisk oljevernaksjon vil bli.

### **2.4.2 Stivnepunkt**

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

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

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

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

### **2.4.3 Tilflytsegenskaper**

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

#### **Elastisitet**

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

#### **Flytgrense**

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

Det er ikke utført tilflytsstudier på Visund og disse begrepene vil derfor ikke utdypes nærmere i denne rapporten.

#### 2.4.4 Tetthet

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

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

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

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

#### 2.4.5 Flammepunkt

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

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

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

### 3 Eksperimentelt oppsett

Visund oljen som er testet i dette studiet ankom SINTEF 7/8-08. SINTEF mottok 40 Liter råolje, og prøven ble registrert i SINTEFs laboratedatabase og gitt SINTEF ID 2008-0277 (se Tabell 3.1).

Tabell 3.1 Prøvebeskrivelse av råolje fra Visund.

SINTEF ID	Ekstern ID	Prøvebeskrivelse
2008-0227	Råolje	Prøve tatt 28.07.08 Kl: 13:30 Brønn-nr: A03, A04, A06, A19, A21, A22 Blokk-nr: 34/8

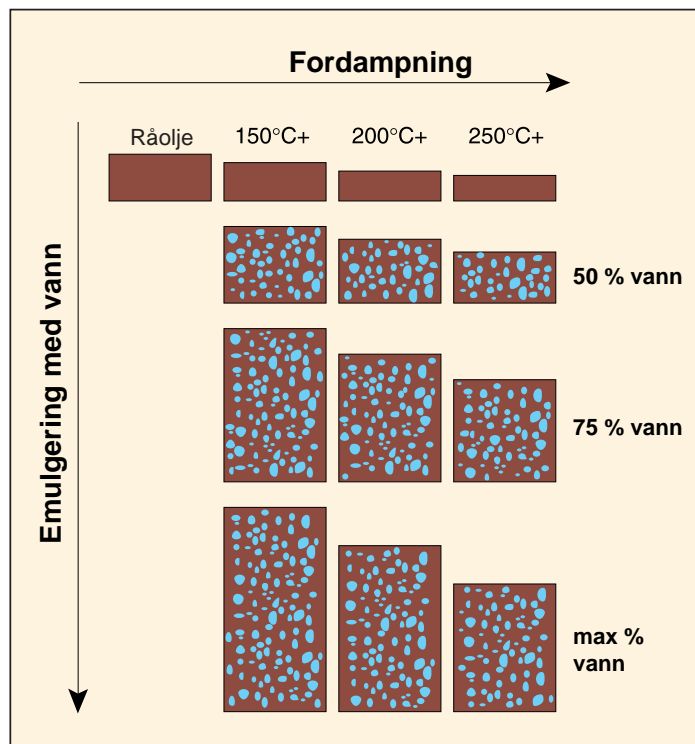
#### 3.1 Små-skala testing

##### 3.1.1 Trinnvis forvitring av oljen

For å isolere påvirkningen av de forskjellige forvitningsprosessene (som fordampning og emulgering) ble forvitringen av oljene utført med en systematisk, trinnvis prosedyre som er utviklet og senere modifisert ved SINTEF (Daling *et al.* 1990 og Daling *et al.* 1997).

Forvitningsprosessen illustrert i Figur 3.1 består av:

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



Figur 3.1 Flytskjema for forvitring (fordampning og emulgering) av en råolje. Fordampning av oljen foregår ved destillering (150°, 200° og 250°C+).

På denne måten ble det laget 12 forskjellige forvitrede prøver (vannfrie residuer og vann i olje emulsjoner) av Visund (illustrert i Figur 3.1).

Residuen ble analysert for:

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

### 3.1.2 Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper

Kjemisk sammensetning og fysikalske egenskaper for den ferske oljen og de destillerte residuene ble karakterisert med analytiske metoder listet i Tabell 3.2. Viskositeten ble målt i h.h.t. en prosedyre beskrevet i (McDonagh *et al.*, 1995) og omfatter viskositetsmåling ved ulike skjærhastigheter.

Tabell 3.2 Oversikt over analyser benyttet i prosjektet.

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

Den ferske oljen og de destillerte residuene ble analysert på gasskromatograf med flammeionisasjonsdetektor (GC/FID). GC-betingelser for denne analysen av total olje er gitt i Tabell 3.3.

Tabell 3.3 GC/FID betingelser for analyse av total olje.

Instrument	GC 6890
Detektor	FID
Kolonne	HP-5 5% Phenyl Methyl Siloxane 30m x 0.32mm (ID)x 0.25um filmtykkelse
Cryo (CO <sub>2</sub> -kjøling)	On
Initial temp.	0°C
Temp.program	0°C i 1min, 12°C/min til 310°C, hold tid på 10min, post temp.315°C i 2min
Initial flow	2.1 mL/min
Inlet	Split
Split ratio	10:1, total flow: 26 mL/min
Bæregass/makeup gass	Helium
Hydrogen flow	35 mL/min
Air flow	410 mL/min
Makeup flow	45 mL/min
Temp. Injektor	310°C
Temp.Detektor	310°C

### 3.1.3 Kjemisk karakterisering - OSCAR profil

SINTEF har utført kvantitativ bestemmelse av SVOC (semi-flyktige organiske komponenter), PAH (polyaromatic hydrocarbons), fenoler og VOC (flyktige organiske komponenter). Og en olje profil er utarbeidet. Analytiske resultater i oljeprofilen brukes som input i SINTEFs OSCAR modell (Oil spill Contingency and Response model system) Modellen predikerer spredning, avdamping og utløsning av komponentgrupper i vannmassene.

Den kjemiske sammensetningen av Visund oljen er delt inn i 25 individuelle komponentgrupper som input data i OSCAR. Denne modellen brukes til prediksjon av konsentrasjoner av vannløselige komponentene i miljøet. En kombinasjon av detillasjonsdata fra SINTEFs laboratorier og Crude assay data for Visund oljen er brukt i beregning av alkaner (n-/iso-/cyclo-alkaner). Resterende data er summerte konsentrasjoner fra analyser utført ved SINTEF. Tabell 4.2 viser konsentrasjonen av disse komponentgruppene

#### SVOC analyse

PAH, fenolet og alkylerte fenoler (C0-C4) ble analysert med GC/MS (Gas Chromatography Mass Spectrometer). Instrumentet som ble brukt var en Agilent 6890 plus GC med en Agilent 5973 MSD detektor kjørt i SIM modus (Selected Ion Monitoring). Kvantifiseringen ble utført mot en ekstern kalibreringskurve generert for alle enkeltkomponenter. Tap i analysen ble kompensert mot deutererte internstandarder.

### VOC Analyse

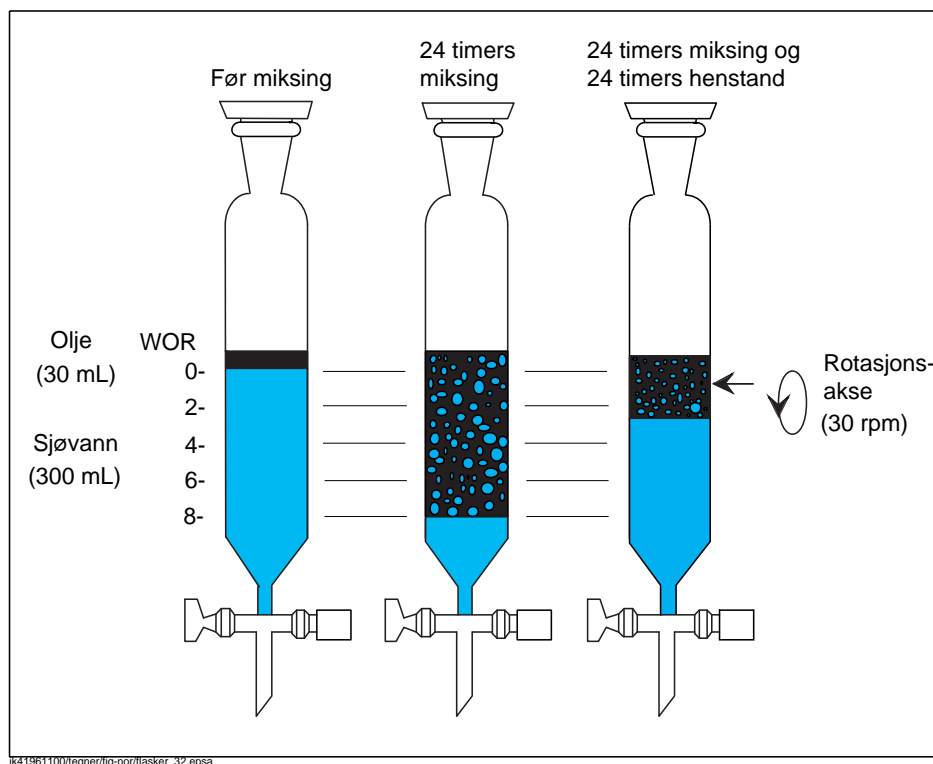
35 lettflyktige komponenter i området C5 til C10 ble bestemt ved hjelp av PT-GC-MS (Purge and Trap Gass kromatografi- Masse spektrometri). Metoden er en modifisert utgave av EPA metode 8260. Analyttene ble detektert vha en massespesifikk detektor operert i full-scan modus. Kvantifiseringen ble utført mot en ekstern kalibreringskurve generert for alle enkeltkomponenter. Tap i analysen ble kompensert mot deutererte internstandarder.

### 3.1.4 Emulgerende tester

Prosedylene for testing av emulgerende egenskaper og laging av emulsjoner er detaljert beskrevet i Hokstad *et al.*, 1993.

#### Preparering av vann i olje emulsjoner

De emulgerende egenskapene til de tre vannfrie residuene ble testet vha. en standard laboriemetode ved 13°C. Metoden er en modifisert versjon av en prosedyre utviklet av Mackay og Zagorski 1982. Olje og sjøvann roterte i 0.5 L sylindriske skilletrakter i 24 timer med en omdreiningshastighet på 30 rpm. (omdreininger per minutt). Metoden er skissert i.Figur 3.2



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

Følgende parametre ble målt under preparering av emulsjonene med maksimalt vanninnhold: Relativ vann i olje emulgeringshastighet (kinetikk, representert ved  $t_{0,5}$ -verdier).

Maksimal vann i olje emulgerende evne (maksimalt vannopptak).

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

### Testing av emulsjonsbrytere

Ønsket mengde emulsjonsbryter (500 og 2000 ppm relativt til oljevolumet) ble tilsatt dråpevis til emulsjonen, og dens evne til å bryte emulsjonen ble testet. Etter en kontakttid på 5 min. og rotasjonstid på 5 min. (30 rpm) for å mikse emulsjonsbryteren inn i emulsjonen, fikk den behandlede emulsjonen hvile i 24 timer. Mengde vann drenert fra emulsjonen ble sammenlignet med mengde vann drenert fra ubehandlet emulsjon.

Det ble utført 1 parallell med emulsjonsbryter og 1 parallell uten emulsjonsbryter.

## 4 Resultater

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

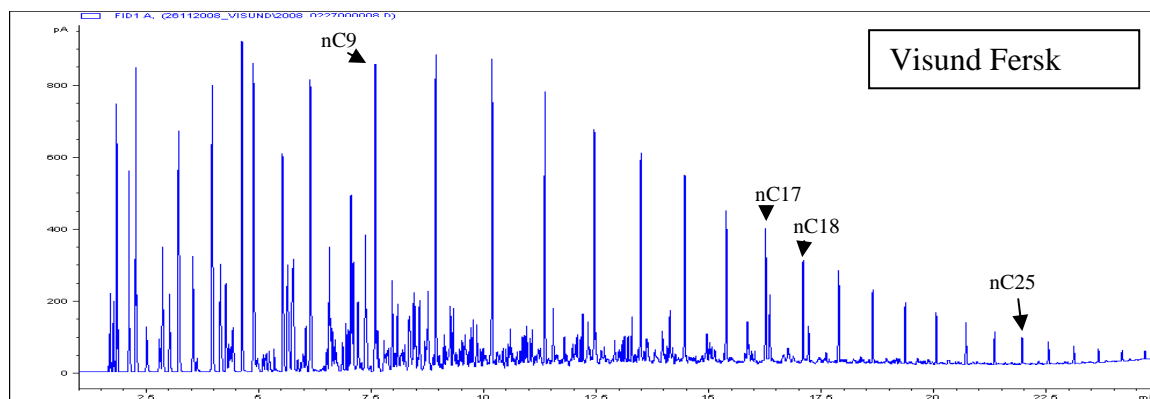
### 4.1 Gasskromatografisk analyse

Visund råolje samt de respektive avdampede residuene (150°C+, 200°C+ og 250°C+) ble analysert ved hjelp av GC/FID. Analysen verifiserer destillasjon av den ferske oljen og gir samtidig et bilde av hydrokarbon- sammensetningen til oljen og dens forvitrede residue. Gasskromatogrammene er gitt i Figur 4.1. Kromatogrammet til Visund råolje er sammenlignet med andre oljer fra samme område i Figur 4.2.

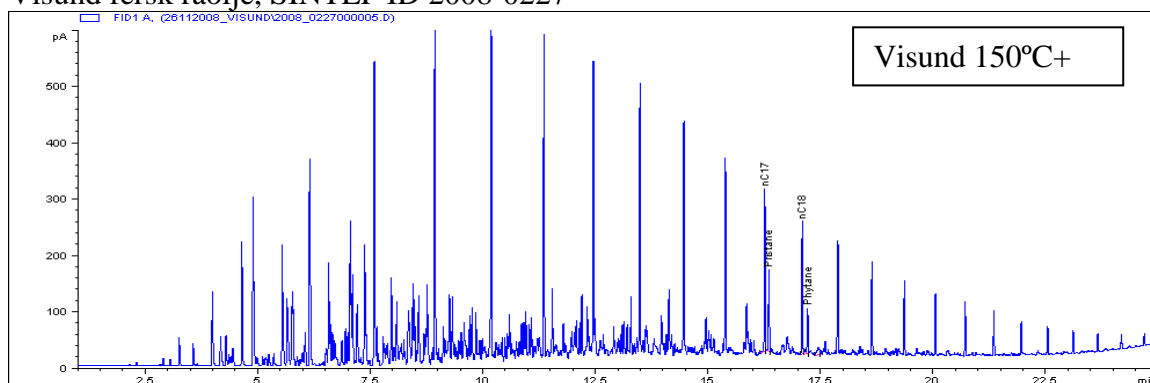
Kromatogrammene viser *n*-alkanene som systematiske, smale topper. Noen av de mer komplekse komponentene, som resiner og NSO-forbindelser og naftener er umulig å separere med denne metoden og kan fremkomme som en bred, udefinert topp under de skarpe toppene. Dette er beskrevet som ikke-separerbart kompleks materiale UCM (eng. Unresolved Complex Material, UCM). Asfaltener (>C<sub>40</sub>) er ikke derfor ikke mulig å analysere med denne metoden.

Kromatogrammet til den ferske Visund oljen har en relativ høy andel av lette komponenter. Kromatogrammet viser lite UCM, noe som indikerer et begrenset innhold av asfaltener og resiner. En moderat konsentrasjon av tunge *n*-alkaner indikerer et middels voksinnhold.

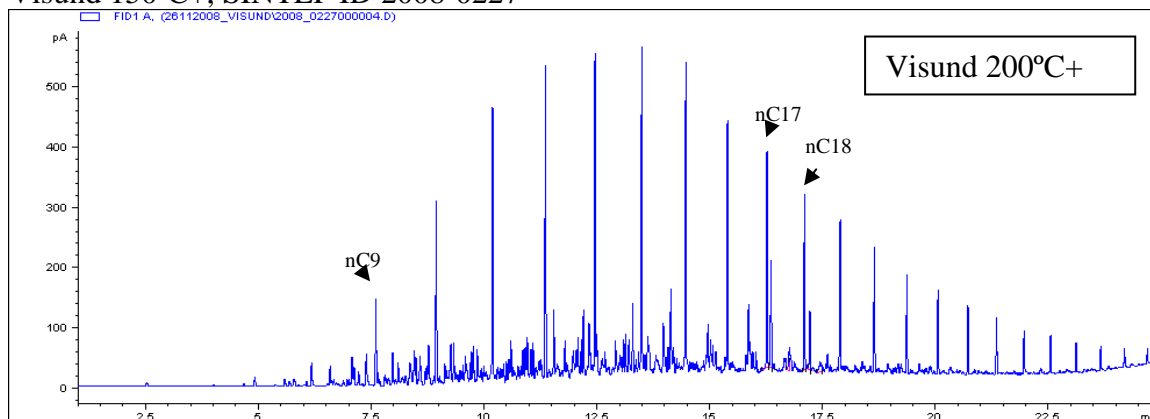




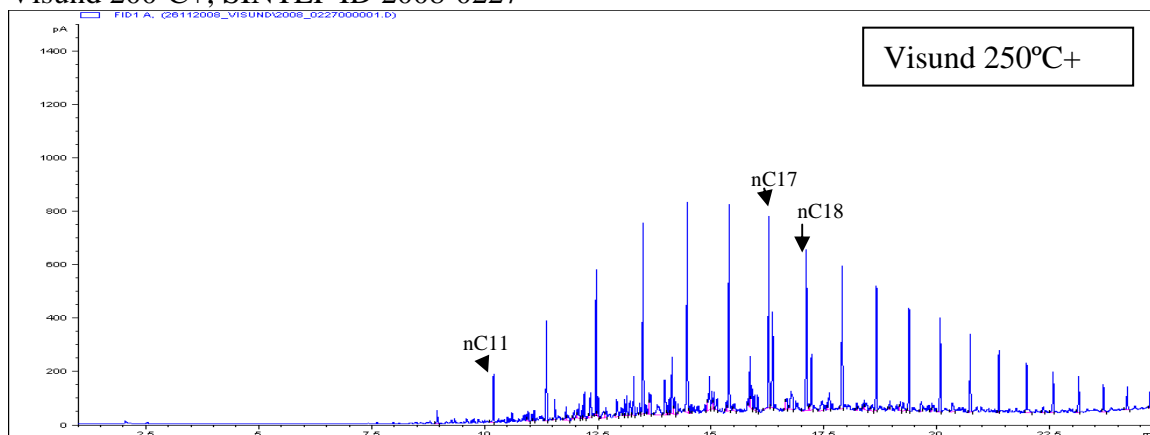
Visund fersk råolje, SINTEF ID 2008-0227



Visund 150°C+, SINTEF ID 2008-0227

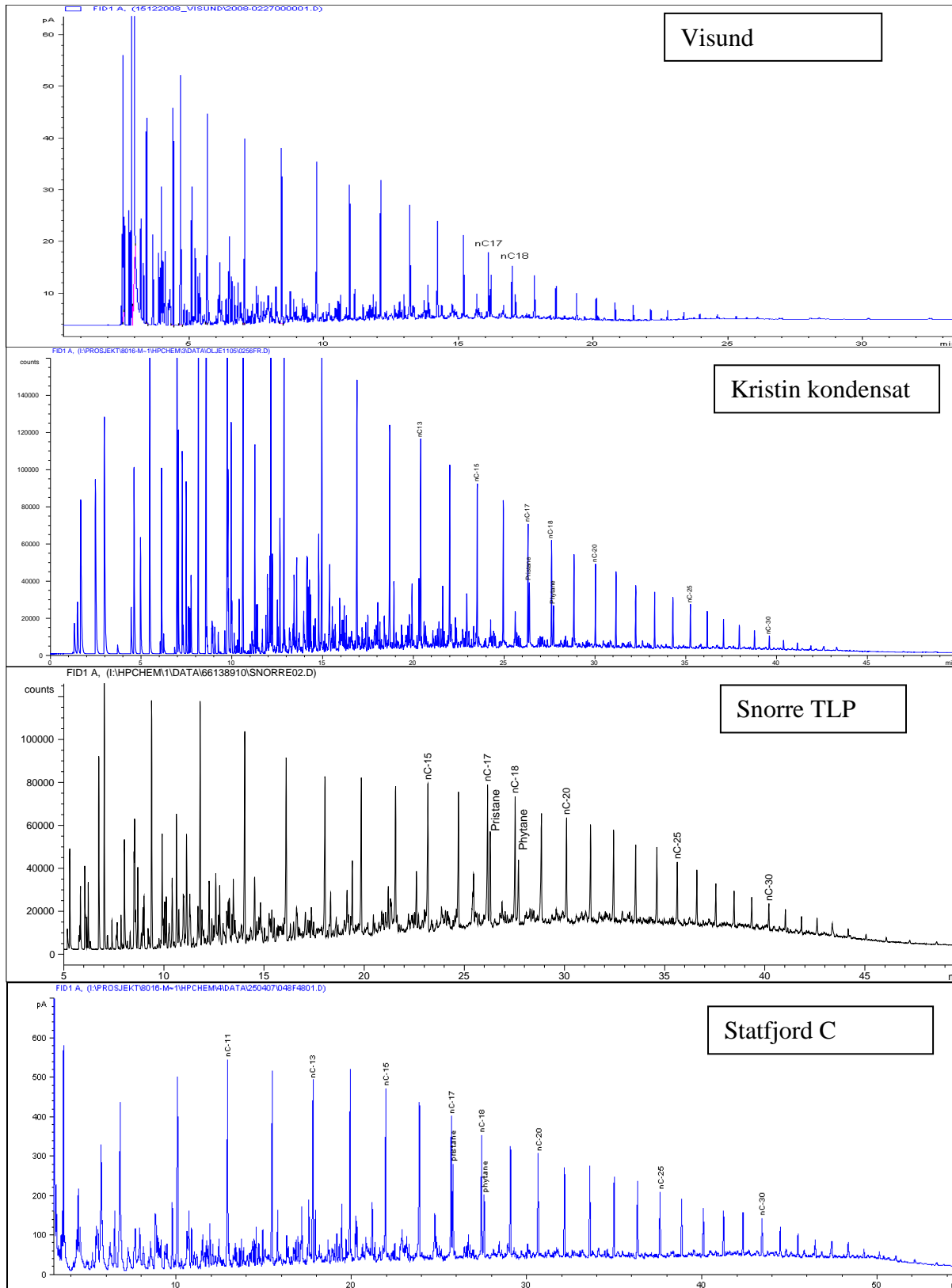


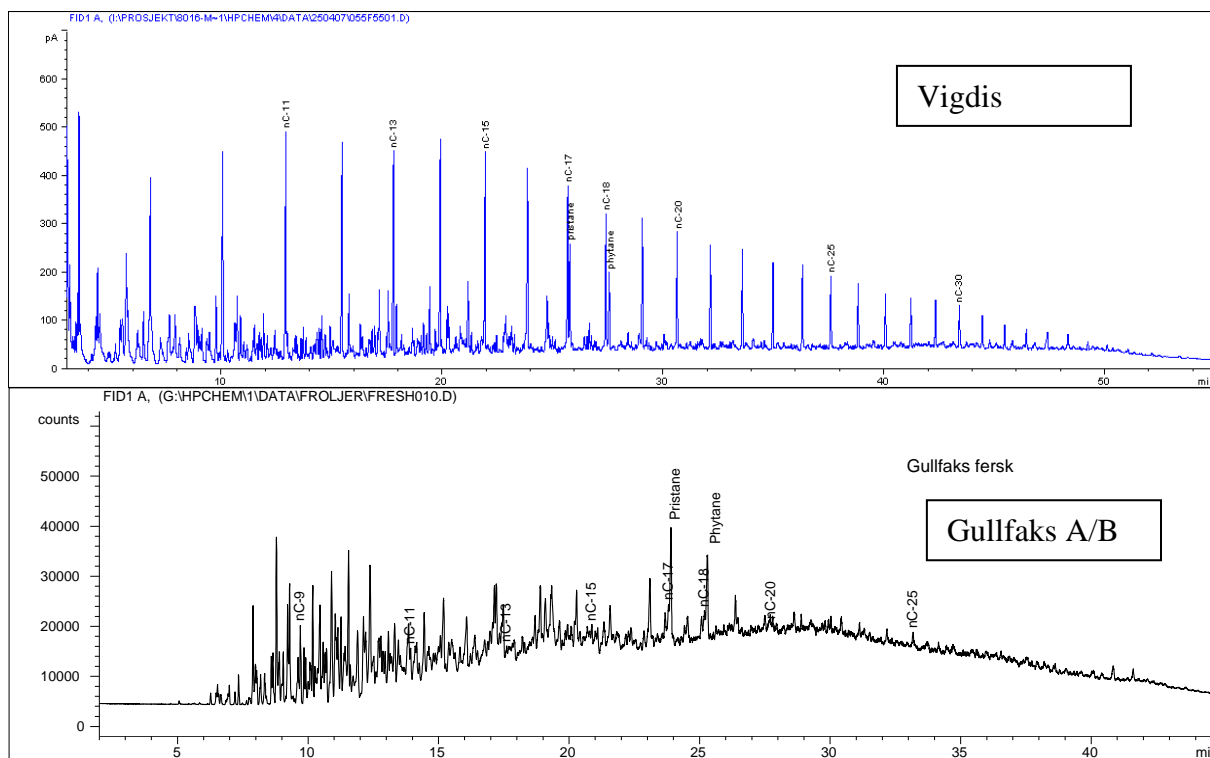
Visund 200°C+, SINTEF ID 2008-0227



Visund 250°C+, SINTEF ID 2008-0227

Figur 4.1 GC-FID av fersk Visund råolje og dens avdampede residuer (150°C+, 200°C+ og 250°C+).





Figur 4.2 GC kromatogram av fersk Visund, Kristin lettolje, Snorre TLP, Statford C, Vigdis og Gullfaks A/B.

## 4.2 Kjemisk sammensetning

Resultater fra laboratorietesting av de kjemiske egenskapene til de vannfrie residuene av Visund sammenlignet med andre oljer i Nordsjøen er gitt i Tabell 4.1. Analysemetodikken benyttet i studiene er beskrevet i kapittel 3. Oscar-profilen er listet i Tabell 4.2.

*Tabell 4.1 Kjemiske egenskaper for Visund.*

Olje	Residue	Asfaltener (vekt %)	
		"harde"	Voks (vekt %)
Visund 2008-0227	Fersk	0,02	2
	150°C+	0,03	2,8
	200°C+	0,04	3,8
	250°C+	0,05	5,3
Kristin lettolje	Fersk	0,04	3,9
	150°C+	0,05	5,6
	200°C+	0,07	6,9
	250°C+	0,08	8,6
Snorre TLP	Fersk	0,28	5,2
	150°C+	0,34	6,2
	200°C+	0,39	8,3
	250°C+	0,45	7,6
Statfjord C	Fersk	0,09	4,2
	150°C+	0,11	5,2
	200°C+	0,13	5,9
	250°C+	0,15	6,8
Vigdis	Fersk	0,12	5,0
	150°C+	0,14	5,8
	200°C+	0,16	6,6
	250°C+	0,18	7,5
Gullfaks A/B	Fersk	0,1	1,6
	150°C+	0,1	1,7
	200°C+	0,1	1,9
	250°C+	0,1	2,1

Tabell 4.2 Konsentrasjoner av komponentgrupper for Visund. Konsentrasjonene kan brukes som input til SINTEFs OSCAR modell.

Gruppe nr	Grupper Visund	wt%
1	C1-C4 gasses (dissolved in oil)	2,000
2	C5-saturates (n-/iso-/cyclo)	5,500
3	C6-saturates (n-/iso-/cyclo)	2,631
4	Benzene *)	0,869
5	C7-saturates (n-/iso-/cyclo)	6,800
6	C1-Benzene (Toluene) et. B *)	1,768
7	C8-saturates (n-/iso-/cyclo)	9,432
8	C2-Benzene (xylenes; using O-xylene) *)	1,880
9	C9-saturates (n-/iso-/cyclo)	7,402
10	C3-Benzene *)	1,218
11	C10-saturates (n-/iso-/cyclo)	4,300
12	C4 and C4 Benzenes	0,031
13	C11-C12 (total sat + aro)	9,155
14	Phenols (C0-C4 alkylated) *)	0,014
15	Naphthalenes 1 (C0-C1-alkylated) *)	0,341
16	C13-C14 (total sat + aro)	8,159
17	Unresolved Chromatographic Materials (UCM: C10 to C36)	NC
18	Naphthalenes 2 (C2-C3-alkylated) *)	0,358
19	C15-C16 (total sat + aro)	9,642
20	PAH 1 (Medium soluble polyaromatic hydrocarbons (3 rings-non-alkyltd;<4 rings) *)	0,240
21	C17-C18 (total sat + aro)	2,260
22	C19-C20 (total sat + aro)	7,500
23	C21-C25 (total sat + aro)	5,816
24	PAH 2 (Low soluble polyaromatic hydrocarbons (3 rings-alkylated; 4-5+ rings) *)	0,184
25	C25+ (total)	12,500

\*) : Analysert av SINTEF

### 4.3 Fysikalske egenskaper

Resultater av laboratorietesting av de fysikalske egenskapene til de vannfrie residuene av Visund sammenlignet med andre oljer i Nordsjøen er gitt i Tabell 4.3 De målte viskositetene til oljenes emulsjoner er gitt i Tabell 4.4. Analysemetodikken benyttet i studiene er beskrevet i kapittel 3.

Tabell 4.3 Fysikalske egenskaper for Visund.

Oljetype	Residue	Kokepunkt (°C)	Fordampet (vol.%)	Residue (vekt %)	Tetthet (g/mL)	Flamme punkt (°C)	Stivne punkt (°C)	Viskositet (cP) 5°C 10s <sup>-1</sup>	Viskositet (cP) 13°C 10s <sup>-1</sup>
Visund 2008-0227	Fersk	-	0	100	0,7911	-12	-30	2	2
	150°C+	168	30,8	72,1	0,8243	30	-6	14	5
	200°C+	220	50,7	52,6	0,8440	73	6	123	22
	250°C+	287	64,5	38,7	0,8609	112	15	1252	280
Kristin lettolje	Fersk	-	0	100	0,7944	-	-39	6	2
	150°C+	179	33	70	0,8305	36	0	335	26
	200°C+	234	47	57	0,8459	72	12	2350	539
	250°C+	288	58	45	0,8602	114	27	14100	7730
Snorre TLP	Fersk	-	0	100	0,8338	-	3	-	8
	150°C+	186	19,1	83-	0,865	30	15	-	26
	200°C+	252	31,4	71,6	0,882	74	24	-	110
	250°C+	294	41	62,1	0,8934	110	30	-	1300
Statfjord C	Fersk	-	0	100	0,8338	-	-3	-	21
	150°C+	196	19,8	80,9	0,87	-	9	-	310
	200°C+	251,5	31,4	70,6	0,884	-	18	-	1320
	250°C+	295	40,3	62	0,896	-	24	-	4179
Vigdis	Fersk	-	0	100	0,8407	-	-3	-	35
	150°C+	184	17,8	84,9	0,8685	-	9	-	511
	200°C+	245	28,8	74,8	0,8833	-	18	-	1200
	250°C+	285	38,3	65,7	0,8968	-	24	-	5140
Gullfaks A/B	Fersk	-	0	100	0,882	-	-	-	20*)
	150°C+	190	8	92,9	0,893	32	-30	-	33*)
	200°C+	245	18	84	0,905	71	-9	-	72 *)
	250°C+	295	28	74,9	0,914	106	0	-	240 *)

"-": Ingen data

\*) Analysert på 100s<sup>-1</sup>

Tabell 4.4 Viskositeter for vannfrie residuer og emulsjoner av Visund ved 5°C.

Oljetype	Residue	Vanninnhold (vol.%)	Viskositet (cP)	
			10 s <sup>-1</sup>	100 s <sup>-1</sup>
<b>Visund 2008-0227</b>	Fersk	0	2	2
	150°C+	0	14	9
	200°C+	0	123	49
	250°C+	0	1252	323
	150°C+	50	164	62
	200°C+	50	562	169
	250°C+	50	815	393
	150°C+	75	268	57
	200°C+	75	884	171
	250°C+	75	1817	467
	150°C+	75	491	157
	200°C+	79	1631	354
250°C+	90	518	75	

Tabell 4.5 Viskositeter for vannfrie residuer og emulsjoner av Visund ved 13°C.

Oljetype	Residue	Vanninnhold (vol.%)	Viskositet (cP)	
			10 s <sup>-1</sup>	100 s <sup>-1</sup>
<b>Visund 2008-0227</b>	Fersk	0	2	2
	150°C+	0	5	5
	200°C+	0	22	16
	250°C+	0	280	82
	150°C+	50	40	44
	200°C+	50	250	115
	250°C+	50	712	269
	150°C+	75	232	29
	200°C+	75	838	215
	250°C+	75	1610	432
	150°C+	35,5	11	5
	200°C+	71,4	681	219
250°C+	90,6	412	35	

## 4.4 Emulgerende egenskaper

### 4.4.1 Vannopptak og emulgeringshastighet

Vannopptakshastigheten og maksimalt vannopptak for Visund oljens vann i olje emulsjoner ble kartlagt ved hjelp av roterende skilletrakter. Metoden er beskrevet i kapittel 3 (Hokstad *et. al.*, 1993). Vannopptakshastigheten ( $t_{1/2}$ ) beregnes og angir den tida det tar for oljen å ta opp halvparten av maksimalt vanninnhold. Vanninnholdet i emulsjonene for de ulike residuene og beregnede  $t_{1/2}$ -verdier, er gitt i Tabell 4.6 og Tabell 4.7.

Tabell 4.6 Kalkulerte  $t_{1/2}$ -verdier og maksimum vanninnhold for Visund sine vann i olje emulsjoner ved 5 °C.

Miksetid	150°C+ (Vol. % vann)	200°C+ (Vol. % vann)	250°C+ (Vol. % vann)
Start	0	0	0
5 min	22	31	45
10min	22	39	61
15 min	30	47	75
30 min	37	56	88
1 time	44	62	91
2 timer	49	69	91
4 timer	56	73	91
6 timer	58	76	91
24 timer (maksimum vanninnhold)	71	79	91
$t_{0,5}$	0,52	0,21	0,10

Tabell 4.7 Kalkulerte  $t_{1/2}$ -verdier og maksimum vanninnhold for Visund sine vann i olje emulsjoner ved 13 °C.

Miksetid	150°C+ (Vol. % vann)	200°C+ (Vol. % vann)	250°C+ (Vol. % vann)
Start	0	0	0
5 min	14	18	30
10min	14	22	42
15 min	14	22	48
30 min	14	31	57
1 time	14	39	63
2 timer	25	48	74
4 timer	25	59	91
6 timer	25	63	91
24 timer (maksimum vanninnhold)	46	71	91
$t_{0,5}$	2,70	0,80	0,28



#### 4.4.2 Stabilitet

Det er utført stabilitetstesting av emulsjonene dannet av den forvitrede Visund og effektiviteten av emulsjonsbryteren Alcopol O 60 % er evaluert. Resultatene for stabilitet og effekt av Alcopol O 60 % for Visund oljens vann i olje emulsjoner er vist i Tabell 4.8 og Tabell 4.9.

*Tabell 4.8 Stabilitet av emulsjon (ingen: uten emulsjonsbryter) dannet av den forvitrede Visund og effektivitet av emulsjonsbryter Alcopol O 60 % (500 ppm og 2000 ppm relativt til oljevolumet) ved 5°C.*

Residue	Emulsjonsbryter	Vann i emulsjon (vol. %), 5°C	
		Referanse	24 timer
150°C+	ingen	71	70
200°C+	ingen	79	78
250°C+	ingen	91	91
150°C+	Alc. O 60 % 500 ppm	71	21
200°C+	Alc. O 60 % 500 ppm	79	38
250°C+	Alc. O 60 % 500 ppm	91	42
150°C+	Alc. O 60 % 2000 ppm	71	3
200°C+	Alc. O 60 % 2000 ppm	79	23
250°C+	Alc. O 60 % 2000 ppm	91	12

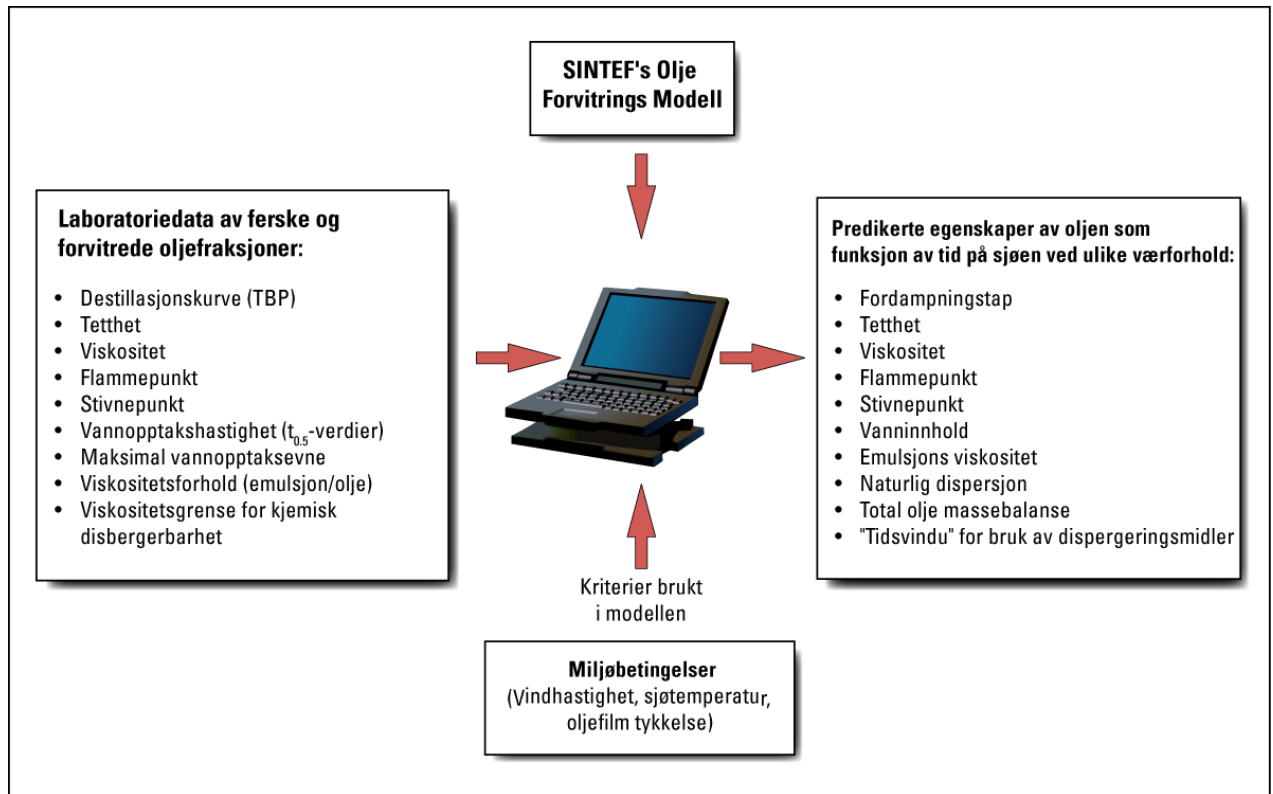
*Tabell 4.9 Stabilitet av emulsjon (ingen: uten emulsjonsbryter) dannet av den forvitrede Visund og effektivitet av emulsjonsbryter Alcopol O 60 % (500 ppm og 2000 ppm relativt til oljevolumet) ved 13°C.*

Residue	Emulsjonsbryter	Vann i emulsjon (vol. %), 13°C	
		Referanse	24 timer
150°C+	ingen	46	40
200°C+	ingen	71	70
250°C+	ingen	91	91
150°C+	Alc. O 60 % 500 ppm	46	14
200°C+	Alc. O 60 % 500 ppm	71	29
250°C+	Alc. O 60 % 500 ppm	91	35
150°C+	Alc. O 60 % 2000 ppm	46	14
200°C+	Alc. O 60 % 2000 ppm	71	14
250°C+	Alc. O 60 % 2000 ppm	91	19

Tabellene viser at emulsjonene av Visund er stabile, med unntak av tidlig i forvitningsforløpet ved sommertemperatur (13°C). Testene på effekten av emulsjonsbryter viser at tilsats av emulsjonsbryter gir best effekt ved tilsats av emulsjonsbryter i en konsentrasjon på 2000 ppm.

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

SINTEFs OWM relaterer oljens egenskaper til et sett av valgte betingelser (oil/emulsjon, film tykkelse, sjøtilstand og sjøtemperatur) og predikerer hvordan oljen vil oppføre seg på havoverflaten og hvordan dens egenskaper endres over tid. Figur 5.1 viser skjematisk SINTEFs OWM. SINTEFs OWM er beskrevet i detalj i Daling *et al.*, 1990, Johansen, 1991, Aamo *et al.*, 1993 og i brukerveiledningen for modellen.



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

Figur 5.1 Skjematisk diagram over SINTEFs OWM.

Prediksjoner fra SINTEFs OWM er et viktig verktøy i miljørisiko analyser, beredskapsplanlegging og i en reell sølsituasjon. Prediksjonene fremstilles ved sommer og vintertemperatur, forskjellige vindhastigheter og dekker tiden fra utslipp til fem dager etter et utslipp. Prediksjonene dekker derfor et spekter av vær-situasjoner.

Faste og variable parametre i SINTEFs OWM

### 5.1.1 Utslippsscenario

Mengde olje sølt, hastighet og utslippsdybde er parameter som sammen med oljens egenskaper påvirker oljens skjebne på sjøen. I dette prosjektet er det valgt et overflateutslipp med en hastighet på 1,33 m<sup>3</sup>/min over 15 min..

### 5.1.2 Oljefilmtykkelse

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

Utviklingen i filmtykkelsen for Visund settes til:

- Initiell filmtykkelse: 20 mm
- Sluttfilmtykkelse: 1 mm

### 5.1.3 Sjøtemperatur

I prediksjonene er det benyttet gjennomsnitts sommer- og vintertemperaturer, disse er:

- Vinter: 5°C
- Sommer: 15°C

### 5.1.4 Vindhastighet

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

Tabell 5.1 Værforhold benyttet i prediksjonene.

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

\* Signifikant bølgehøyde ca. 100 km fra land.

## 5.2 Inputdata til SINTEFs OWM

SINTEFs OWM benytter rådata fra Crude Assay sammen med forvittringsdata fra små-skala og meso-skala laboratorieforsøk. I små-skala laboratorieforsøkene benyttes en systematisk trinnvis prosedyre utviklet ved SINTEF (Daling *et al.*, 1990) for å isolere og kartlegge de forskjellige forvittringsprosessene som finner sted når en olje søles på havoverflaten. Prediksjonene presentert i dette studiet baseres kun på små-skala testing. Det eksperimentelle oppsettet for små-skala testing for Visund er gitt i kapittel 3 og resultatene er gitt i kapittel 4. Input data til SINTEFs OWM er gitt i Tabell 5.2 - Tabell 5.5.

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

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

**Oljetype:** Visund  
**SINTEF ID:** 2008-0227  
**Data kilde:** SINTEF Materialer og Kjemi  
**Geografisk område:** Nordsjøen

Tabell 5.2 In-put data til SINTEF OWM.

**Properties of fresh oil**

Gravity (°API)	
Specific Gravity (60 F/60 F)	0,7911
Density correction factor	
Total Sulfur (wt. %)	
Mercaptan Sulfur (ppm wt.)	
Total Nitrogen (wt. %)	
Pour Point (°C)	-30
Reference temperature #1 (°C)	5 /13
Viscosity at ref. temp.#1 (cP)	2
Reference temperature #2 (°C)	
Viscosity at ref. temp.#2 (cP)	
Vanadium (ppm wt.)	
Nickel (ppm wt.)	
Conradson Carbon (wt. %)	
Asphaltenes (wt. %)	0,02
n-Pentane Insolubles (wt. %)	
Reid Vapor Pressure (psia)	
Flash Point (°C)	-12
Hydrogen Sulfide (ppm wt.)	
Neutralization Num.(mg KOH/g)	
Bottom Water & Sediment (LV %)	
Ash Content (wt. %)	
Salt as NaCl (lbs/1000 bbls)	
Wax Content (wt. %)	2,01
Dispersable for visc. <	
Not dispersable for visc. >	
Reference temperature #3 (°C)	
Reference temperature #4 (°C)	
Maximum water uptake (%)	

Tabell 5.3 Kokepunktskurve

Temp (°C)	Kumulativt volum (%)
48	7,75
56	9,16
80	14,5
104	23,1
120	27,9
136	32,9
160	40,2
174	44,5
190	48,4
205	54,0
250	64,0
277	70,1
302	75,8
326	80,3
350	84,0
375	87,4
450	92,0

Tabell 5.4 Forvitningsdata 5°C

Egenskaper	Fersk	150°C+	200°C+	250°C+
Kokepunktstemp. (°C)	-	168	220	287
Volum avdampet (vol%)	0	30,8	50,7	64,5
Residue (wt. %)	100	72,1	52,6	38,7
Tetthet (kg/l)	0,7911	0,8243	0,8440	0,8609
Stivnepunkt (°C)	-30	-6	6	15
Flammepunkt (°C)	-12	30	73	112
Viskositet ved 5°C (cP)	2	14	123	1252
Viskositet av 50% emulsjon (cP)	-	164	562	815
Viskositet av 75% emulsjon (cP)	-	268	884	1817
Viskositet, maksvann (cP)	-	491	1631	518
Maks. vanninnhold (%)	-	74,8	78,6	90,5
T <sub>1/2</sub> , vannopptak (timer)	-	0,52	0,21	0,10
Stabilitetsforhold (ratio)	-	1	0,96	0,99

Tabell 5.5 Forvittringsdata 13°C

Egenskaper	Fersk	150°C+	200°C+	250°C+
Kokepunktstemp. (°C)	-	168	220	287
Volum avdampet (vol%)	0	30,8	50,7	64,5
Residue (wt. %)	100	72,1	52,6	38,7
Tetthet (kg/l)	0,7911	0,8243	0,8440	0,8609
Stivnepunkt (°C)	-30	-6	6	15
Flammepunkt (°C)	-12	30	73	112
Viskositet ved 5°C (cP)	2	5	22	280
Viskositet av 50% emulsjon (cP)	-	40	250	712
Viskositet av 75% emulsjon (cP)	-	232	838	1610
Viskositet, maksvann (cP)	-	11	681	412
Maks. vanninnhold (%)	-	35,5	71,4	90,6
T <sub>1/2</sub> , vannopptak (timer)	-	2,70	0,80	0,28
Stabilitetsforhold (ratio)	-	0,77	1	1

### 5.3 Hvordan bruke prediksjonsarkene, et eksempel

Dersom Visund har drevet en viss tid på sjøen kan oljens egenskaper estimeres ved hjelp av prediksjonsarkene ved angitt tid etter utslipp kombinert med sjøtemperatur og vindstyrke. Tabell 5.6 viser eksempler på bruk av prediksjonsarkene ved følgende scenarier:

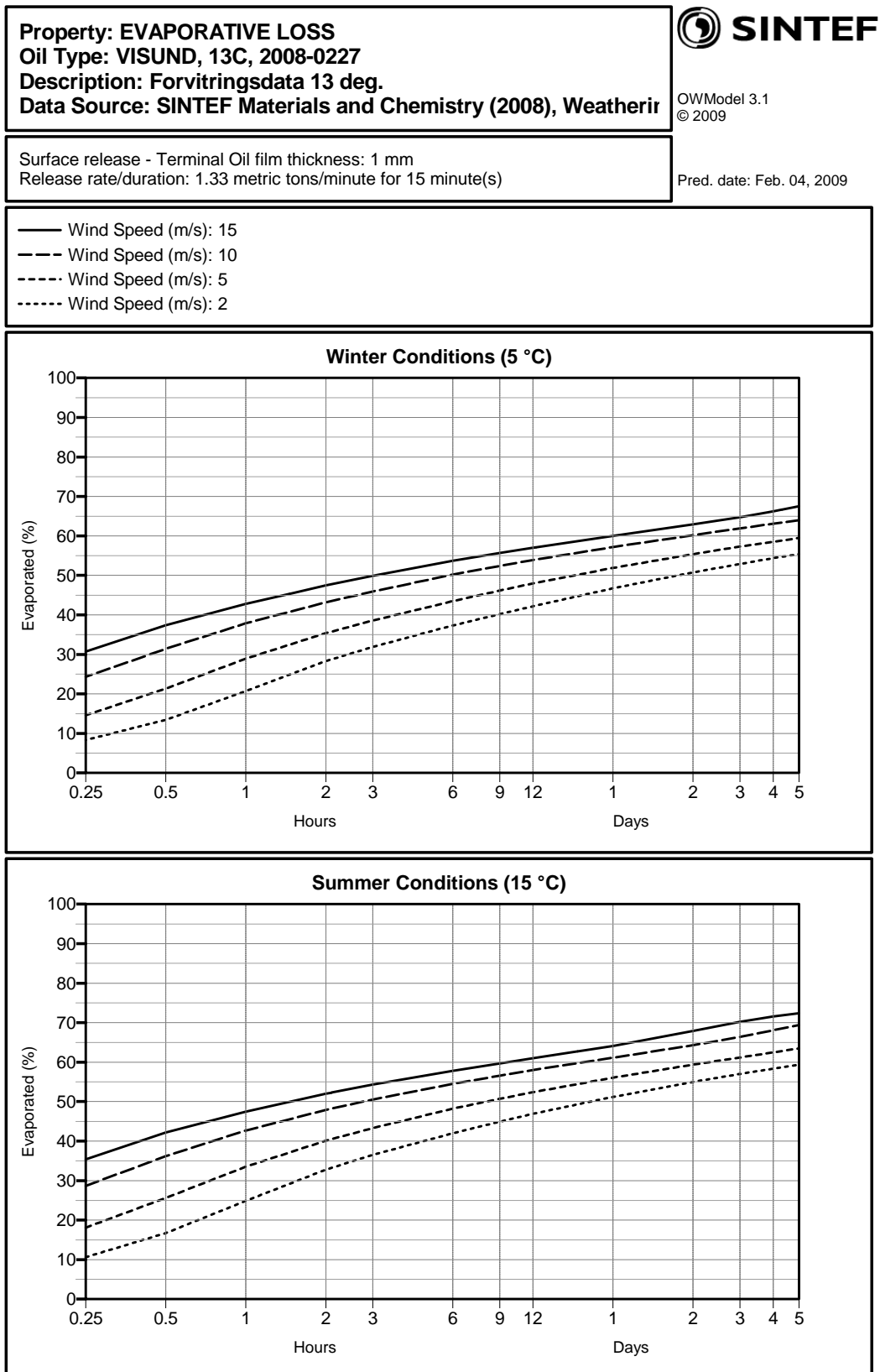
- Drivtid: 24 timer
- Temperatur: 5°C/15°C
- Vindstyrke: 10 m/s

Tabell 5.6 Forvittringsegenskaper til Visund avlest i prediksjonsark.

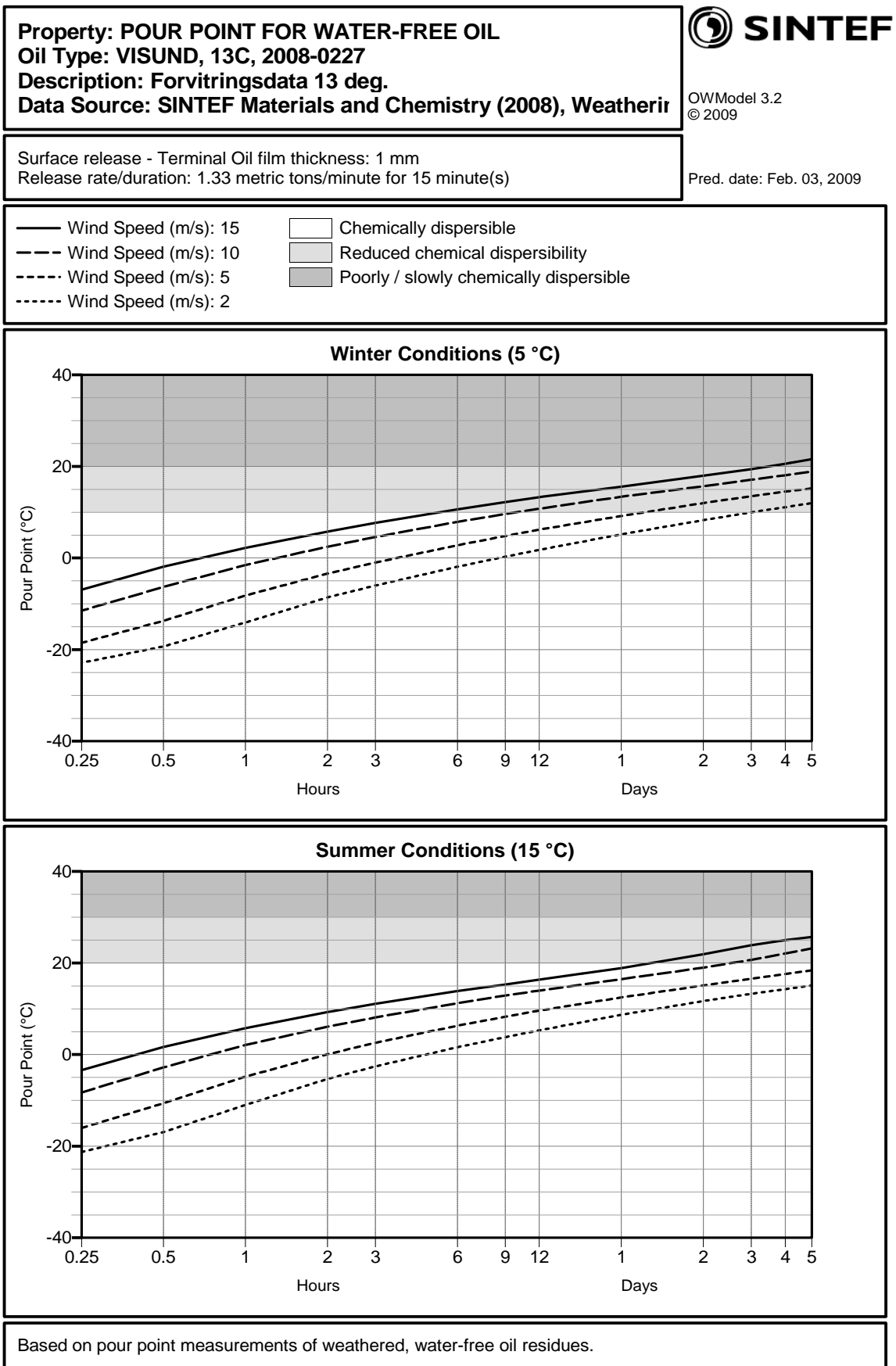
Egenskap	Vintertemperatur [5°C]	Sommertemperatur [15°C]
Fordampning, vol %	54	61
Stivnepunkt, °C	13	17
Vanninnhold, vol%	80	75
Viskositeten til v/o-emulsjonen, mPas	2200	1100

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

## 5.4 Prediksjoner av Visunds egenskaper på sjøen

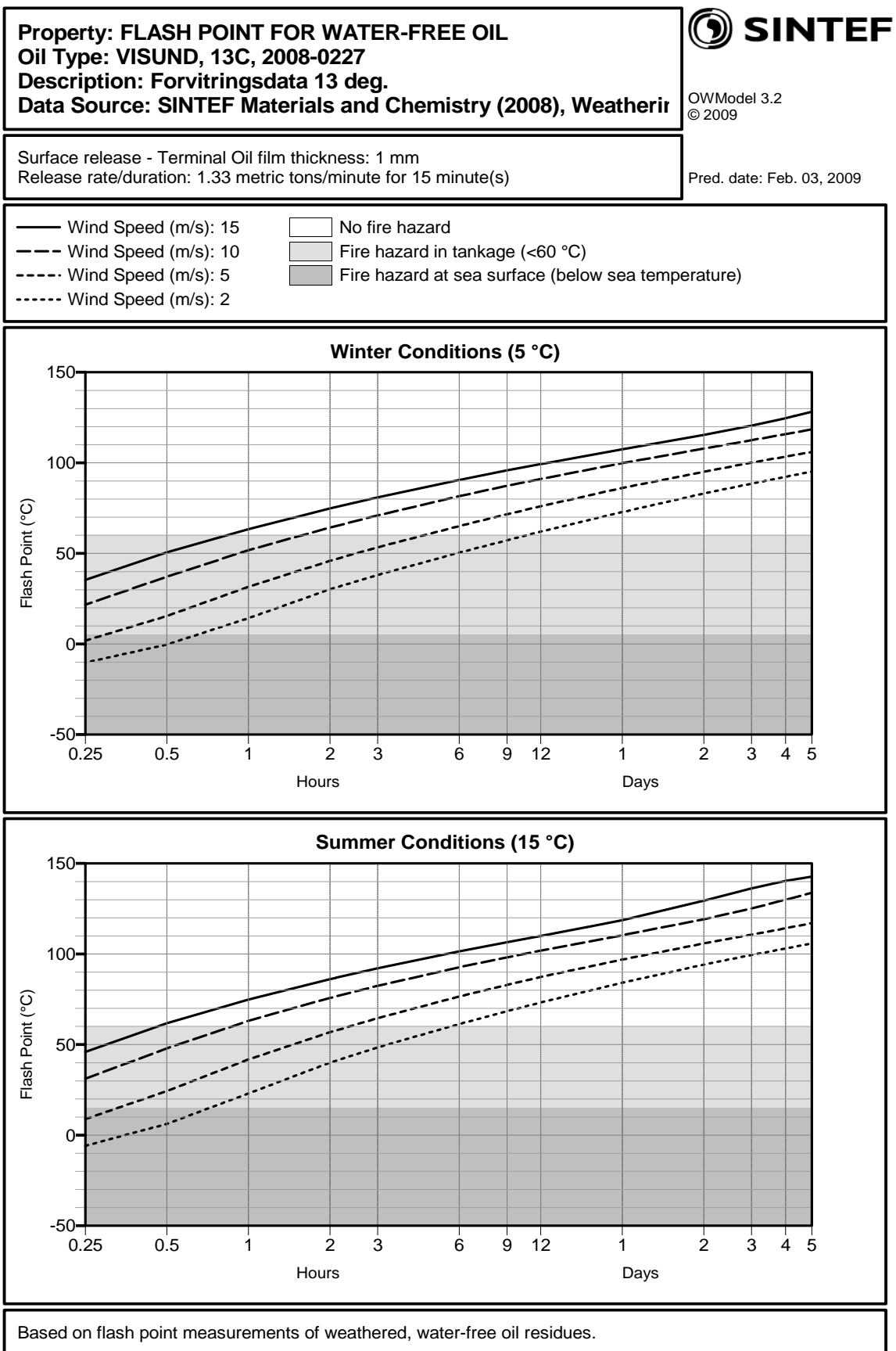


Figur 5.2 Fordampning av Visund ved sjøtemperatur 5°C og 15°C.

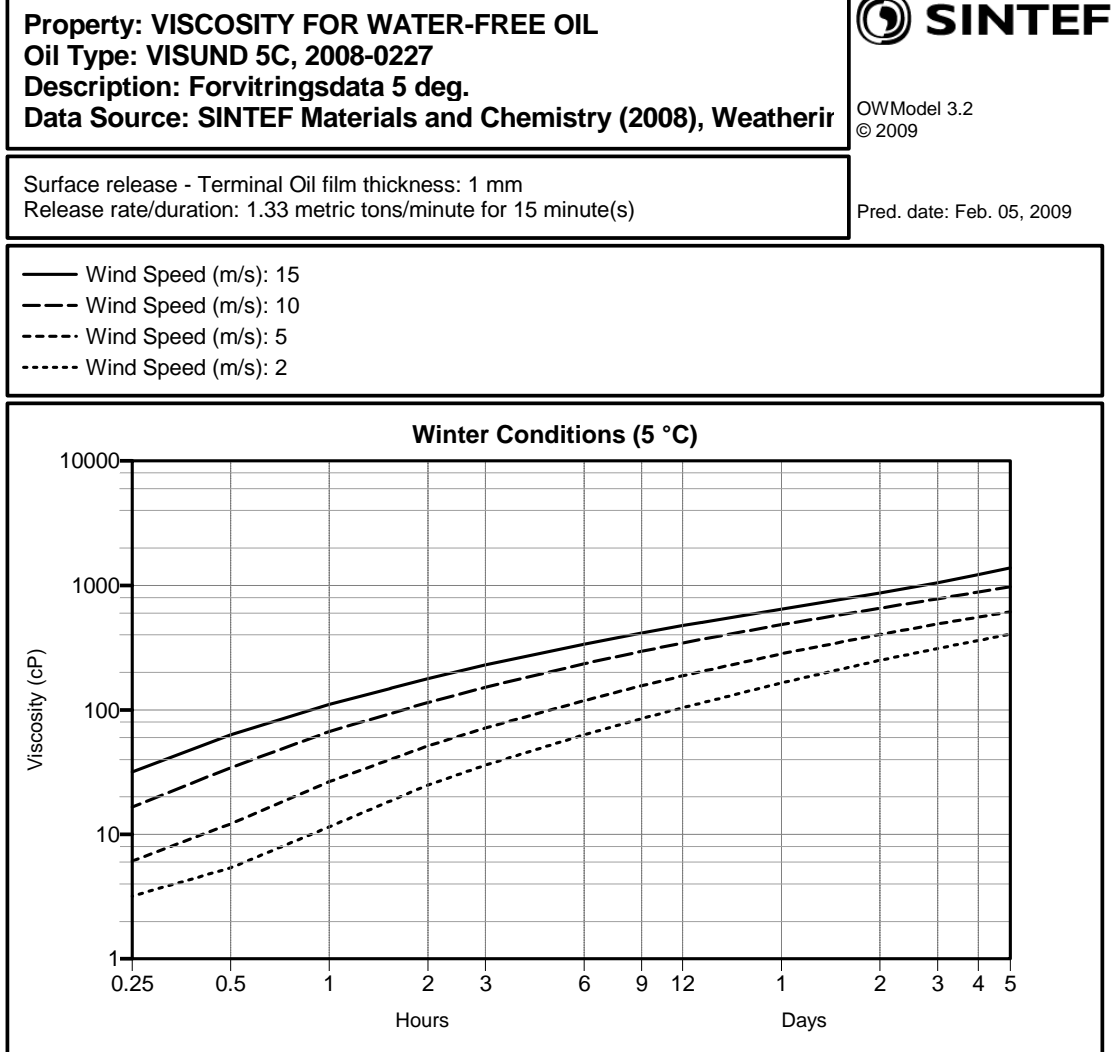


Figur 5.3 Stivnepunkt for Visund ved sjøtemperatur 5°C og 15°C.

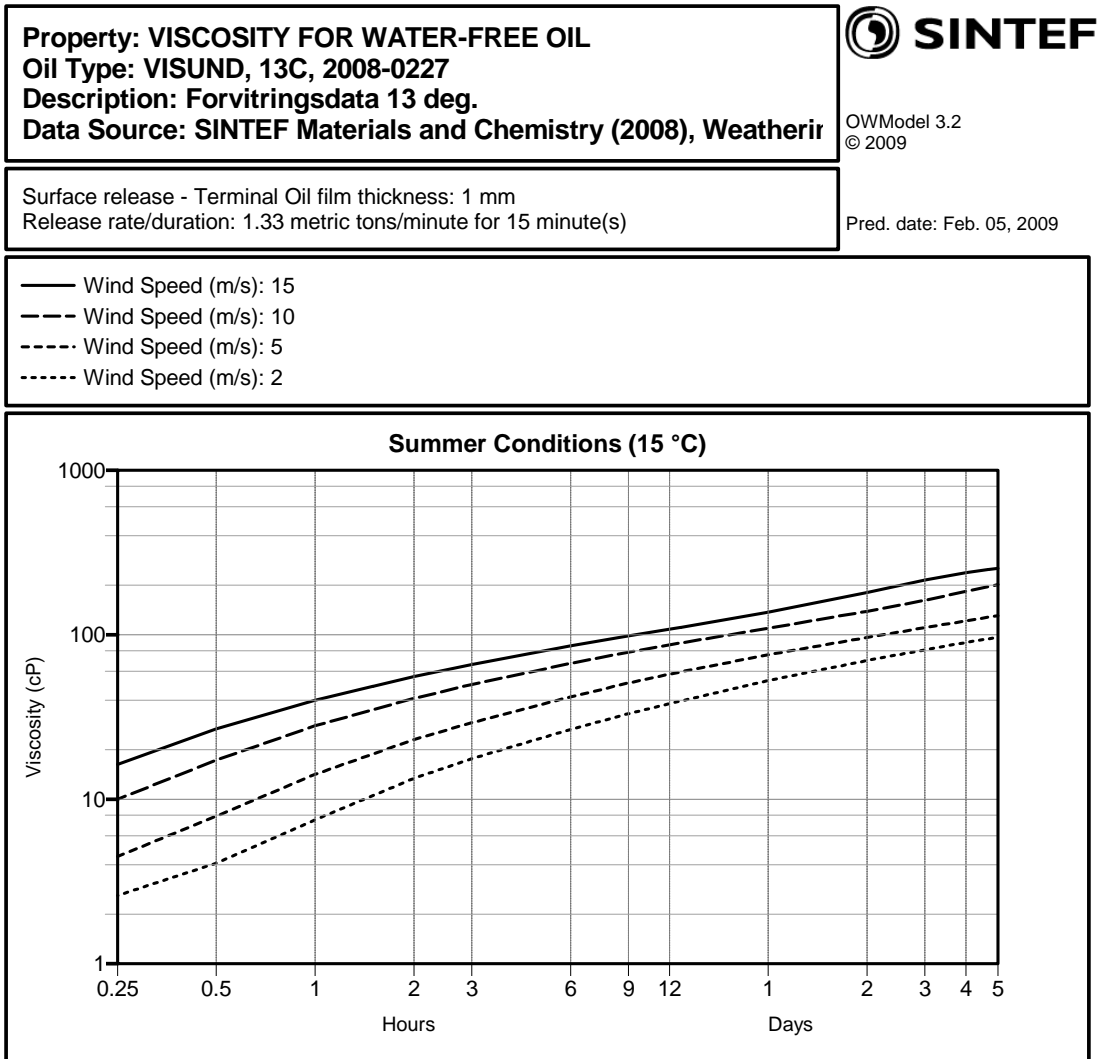




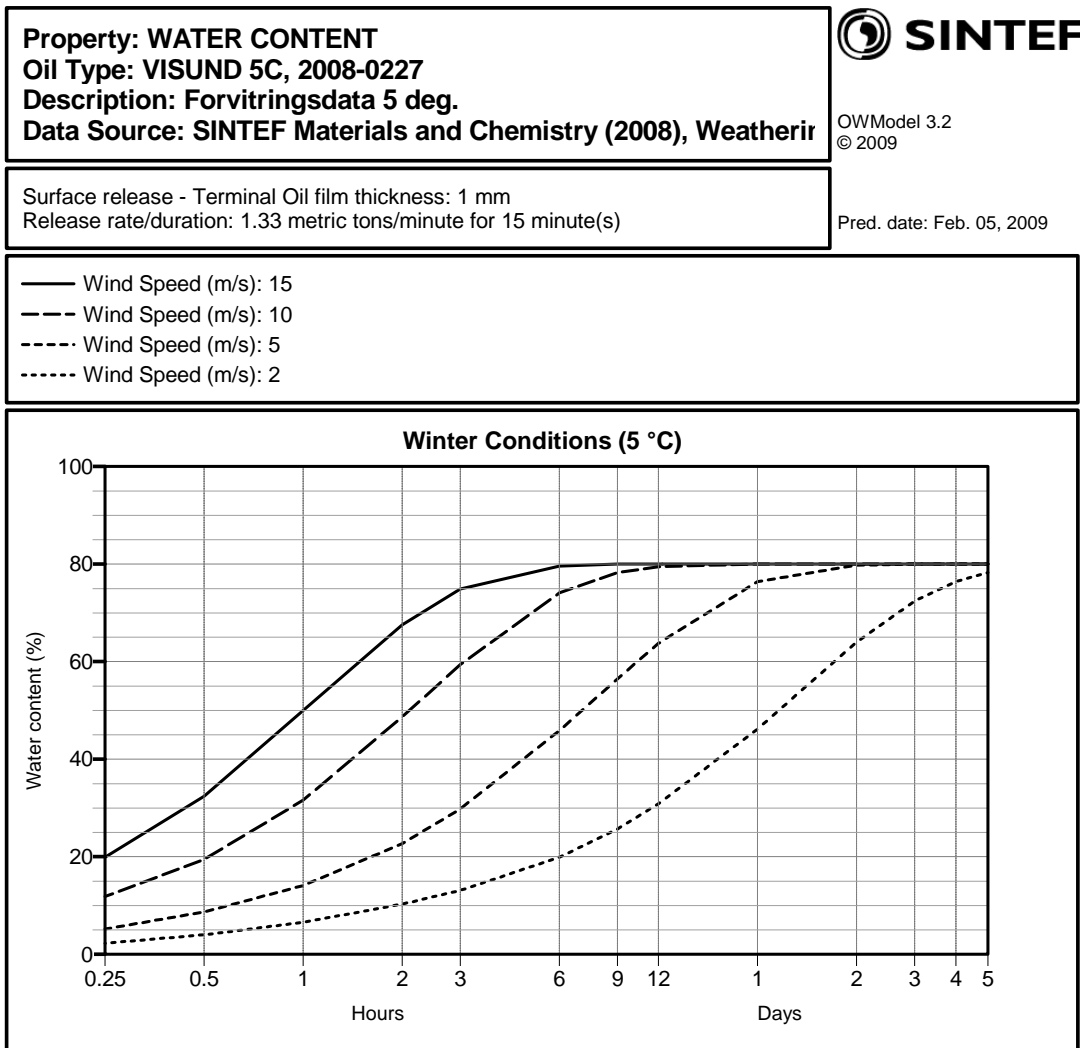
Figur 5.4 Flammepunkt for Visund ved sjøtemperatur 5°C og 15°C.



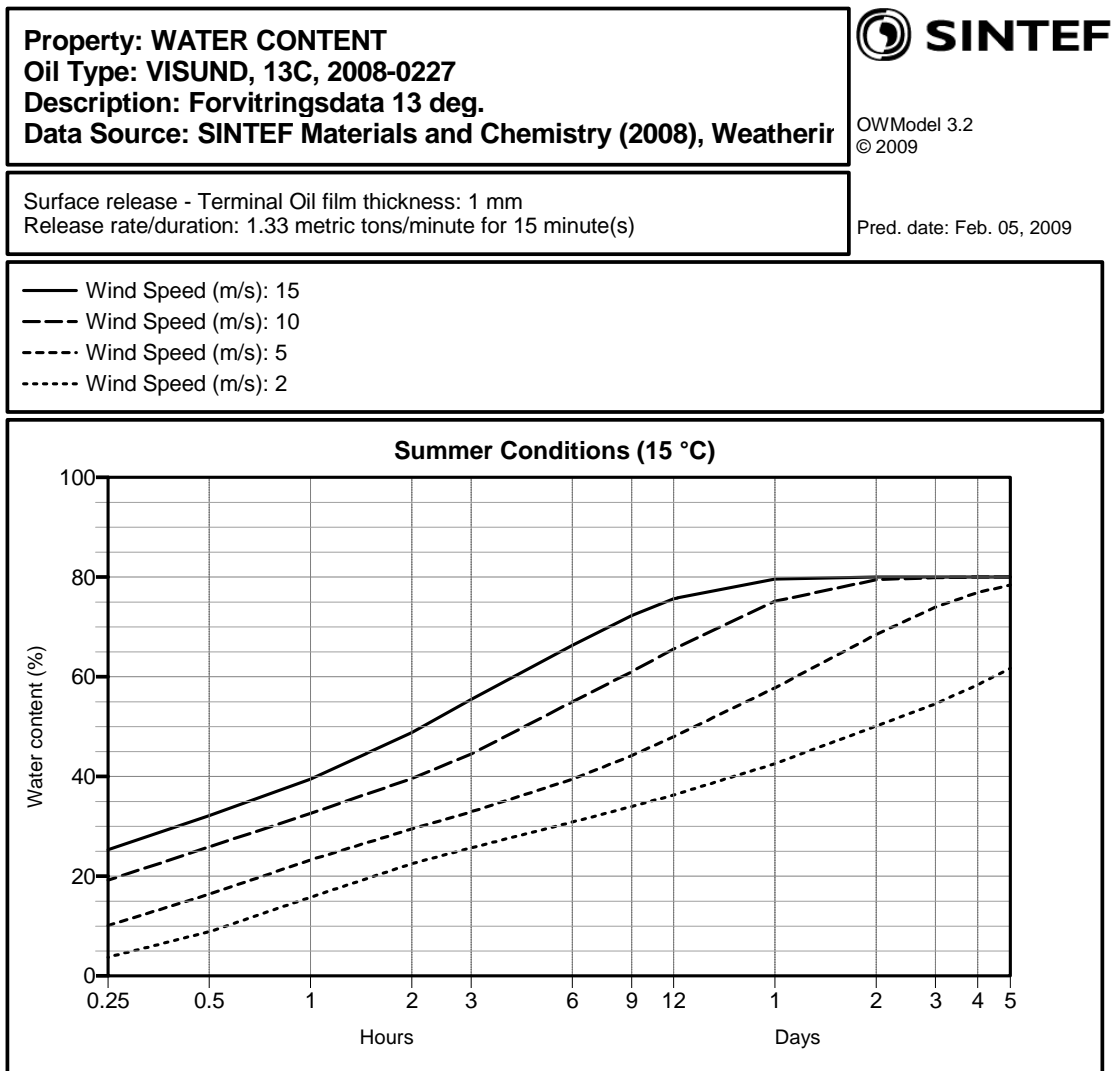
Figur 5.5 Viskositet for vannfri Visund ved sjøtemperatur 5°C. Viskositet målt ved skjærhastighet  $10s^{-1}$ .



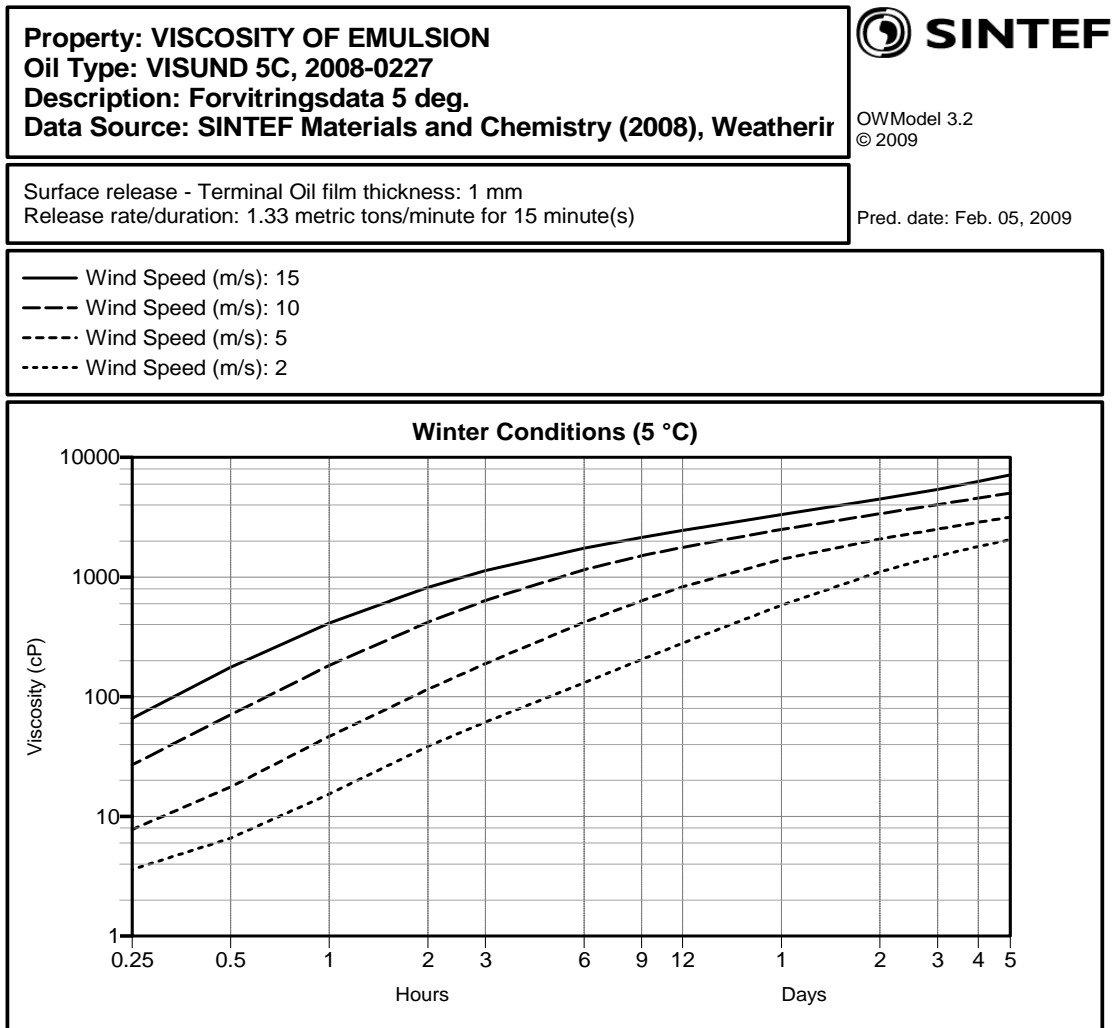
Figur 5.6 Viskositet for vannfri Visund ved sjøtemperatur 15°C. Viskositet målt ved skjærhastighet  $10s^{-1}$ .



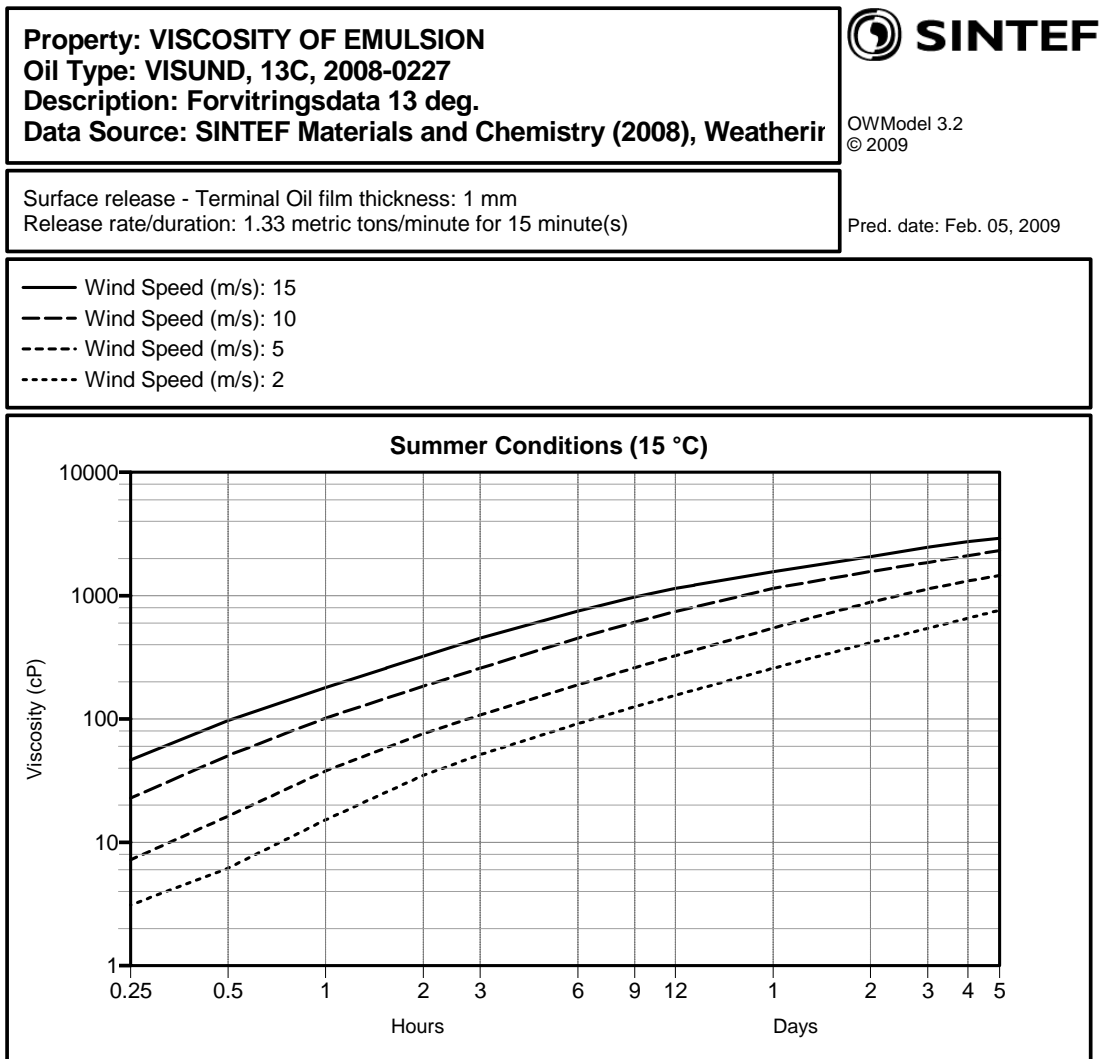
Figur 5.7 Vanninnhold til Visunds emulsjon ved sjøtemperatur 5°C.



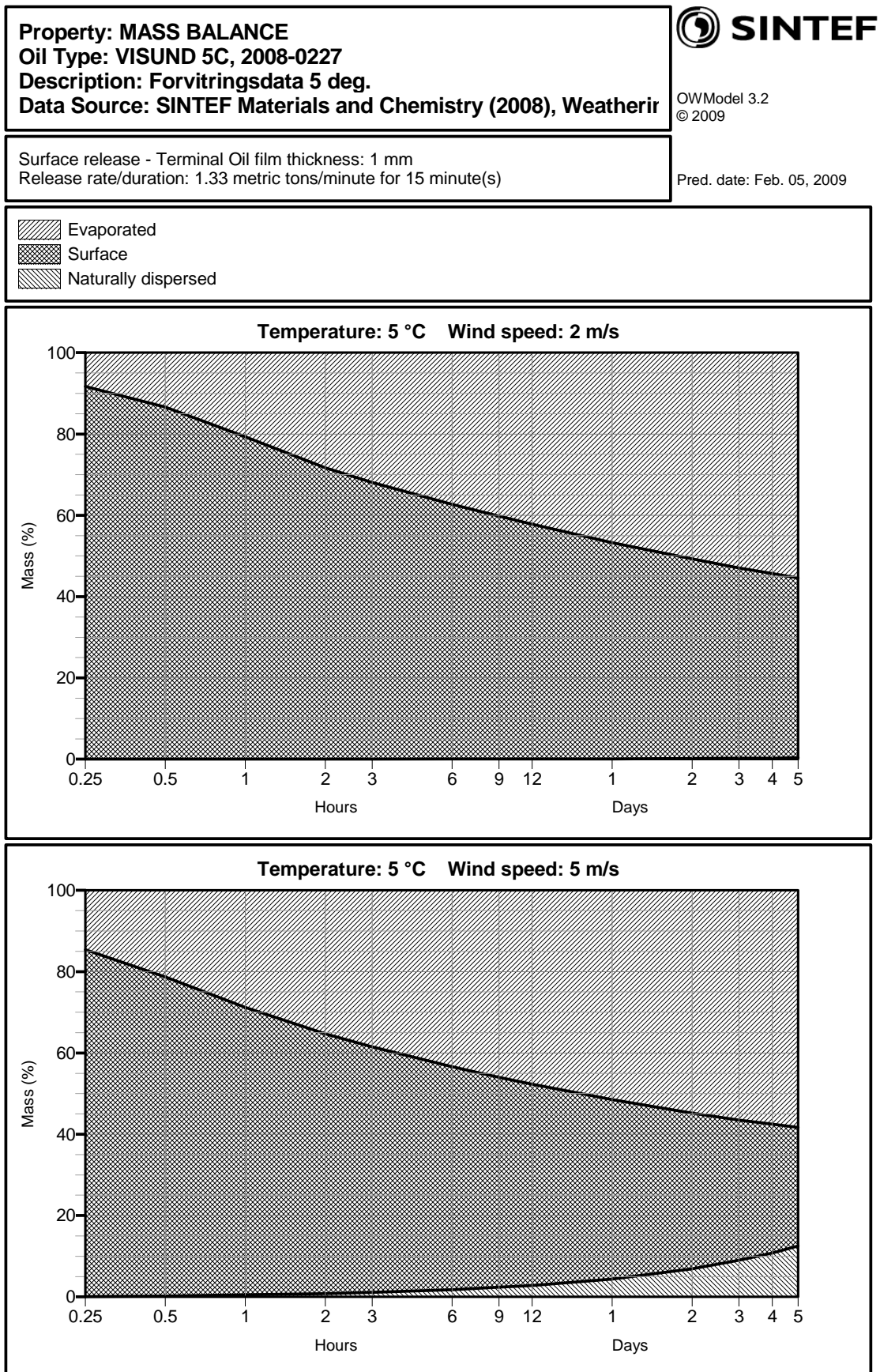
Figur 5.8 Vanninnhold til Visunds emulsjon ved sjøtemperatur 15°C.



Figur 5.9 Viskositet for Visunds emulsjon ved sjøtemperatur 5°C Viskositet er målt ved skjærhastighet  $10s^{-1}$ .

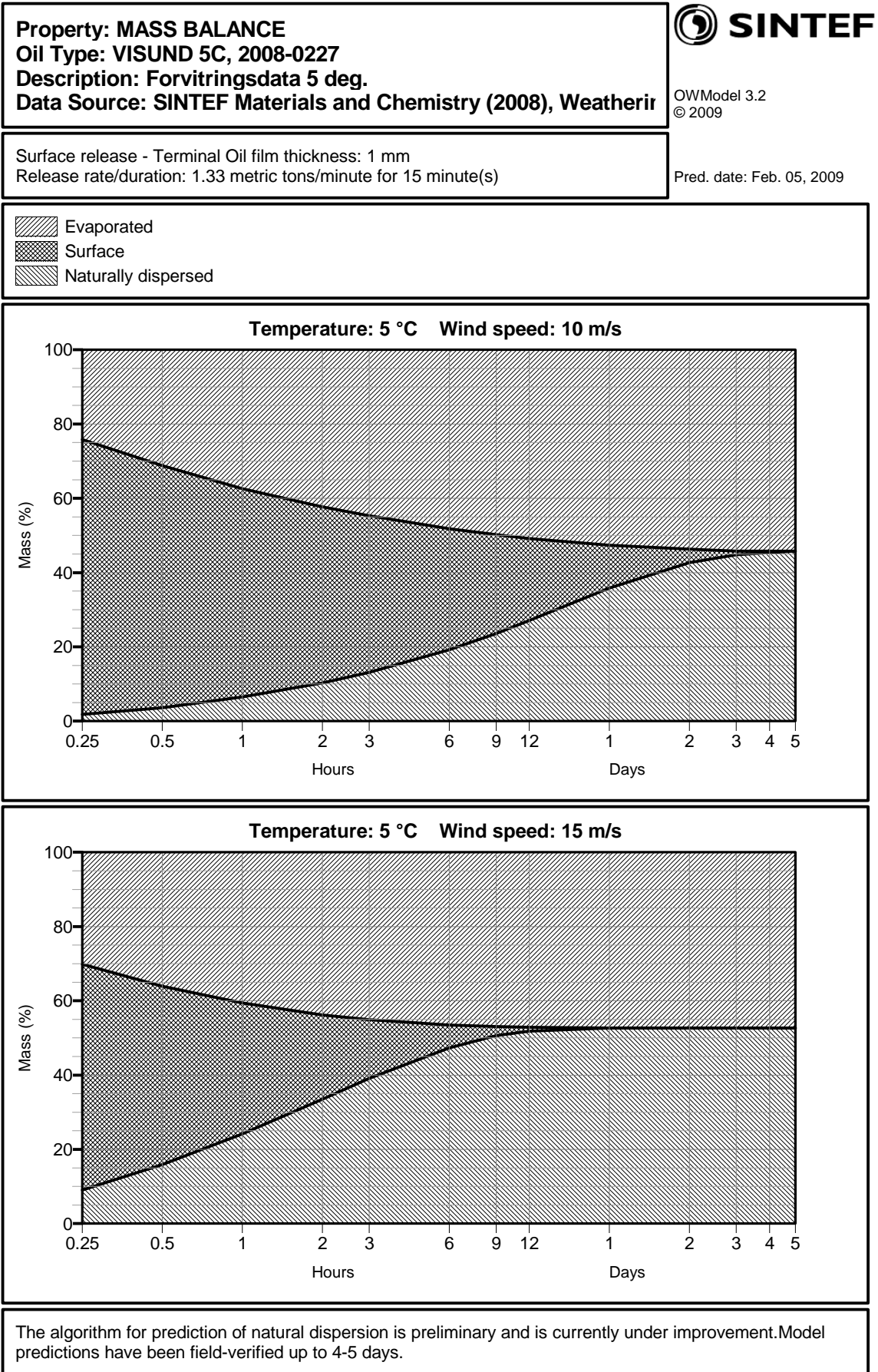


Figur 5.10 Viskositet for Visunds emulsjon ved sjøtemperatur 15°C. Viskositet er målt ved skjærhastighet  $10s^{-1}$ .

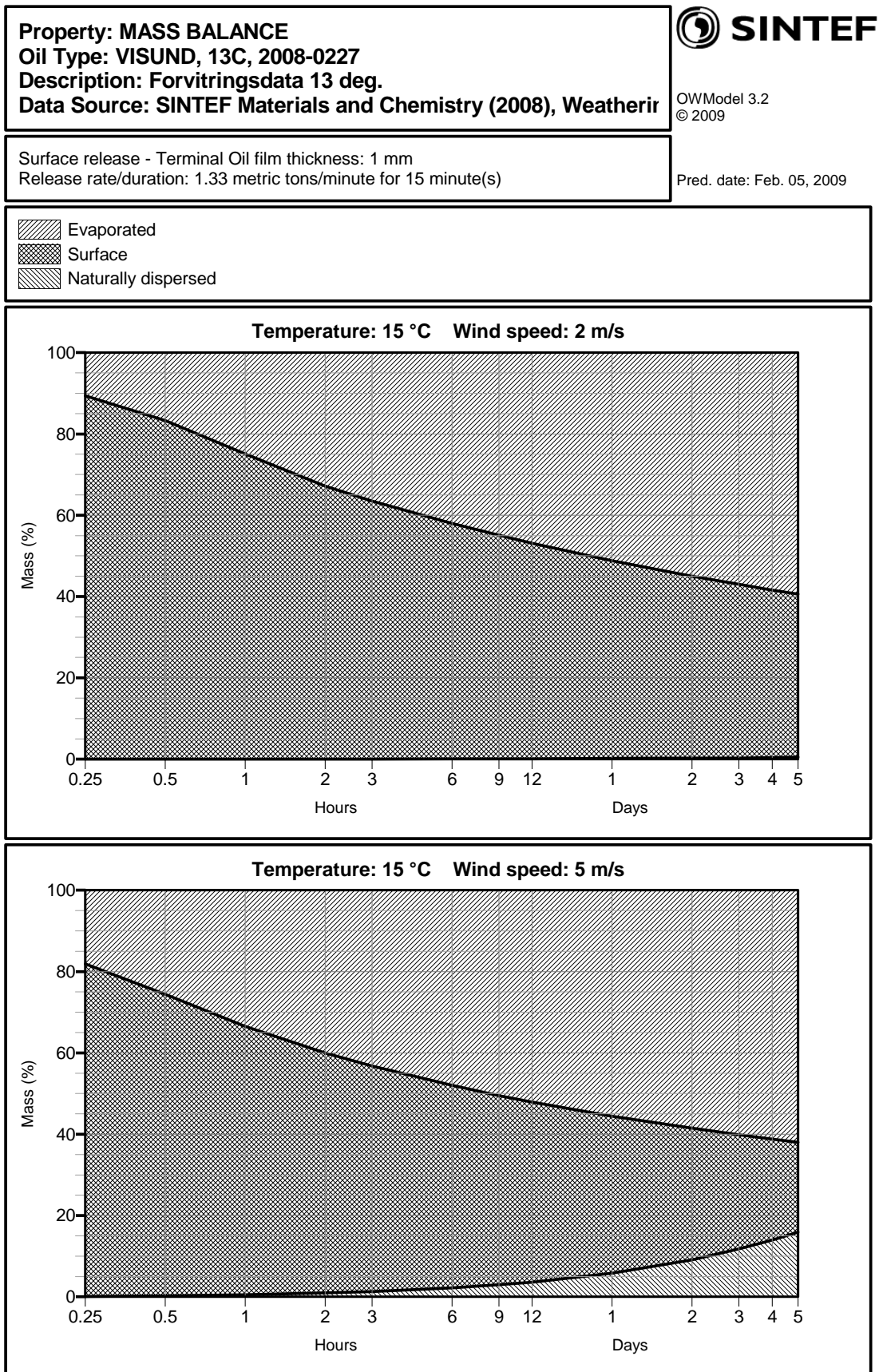


Figur 5.11 Massebalanse for Visund ved 5°C og vindhastigheter på henholdsvis 2 og 5 m/s.

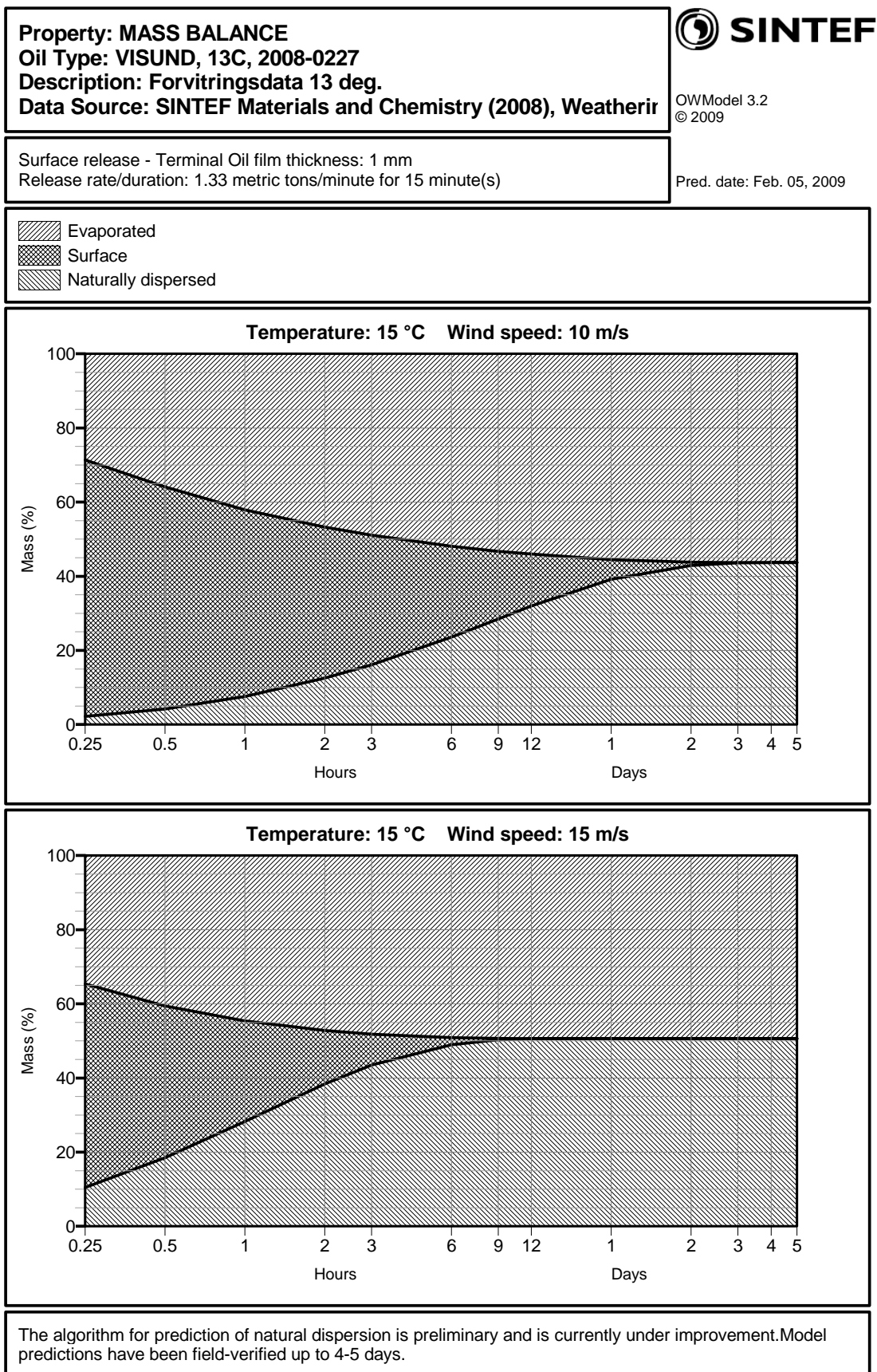




Figur 5.12 Massebalanse for Visund ved 5°C og vindhastigheter på henholdsvis 10 og 15 m/s.



*Figur 5.13    Massebalanse for Visund ved 15°C og vindhastigheter på henholdsvis 2 og 5 m/s.*



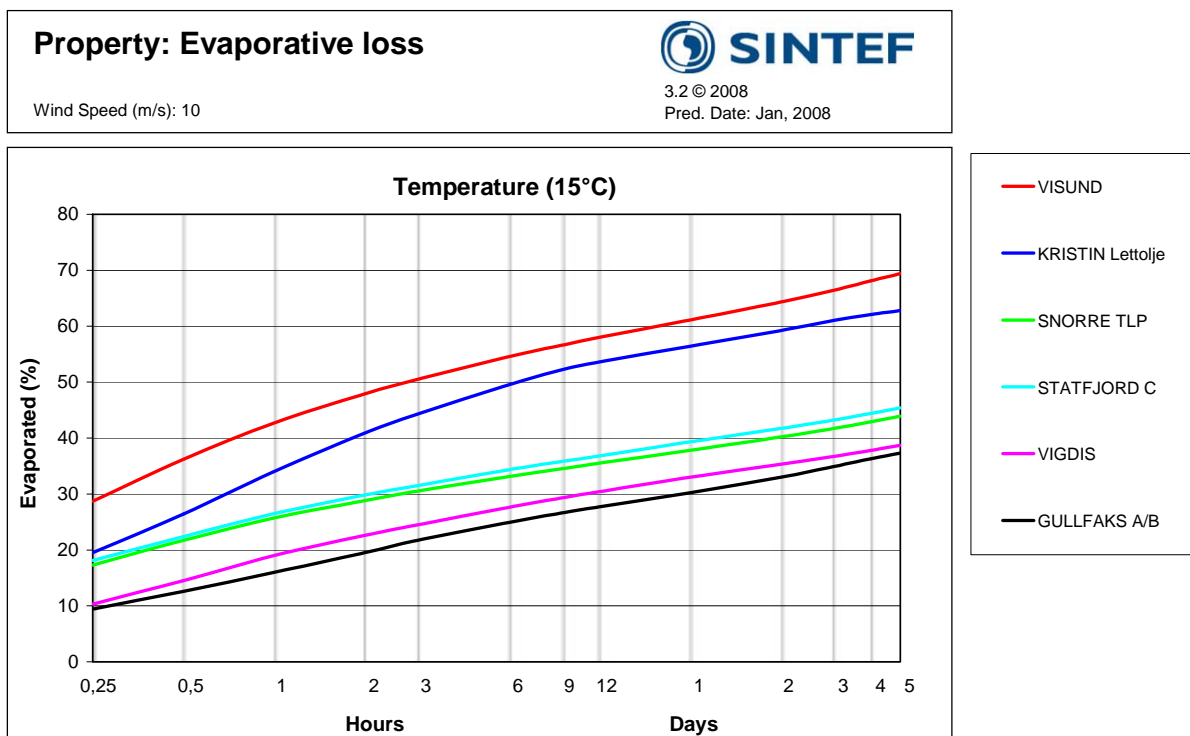
Figur 5.14 Massebalanse for Visund ved 15°C og vindhastigheter på henholdsvis 10 og 15 m/s.

## 6 Sammenligning med andre Nordsjøoljer

Predikerte verdier for avdampning, stivnepunkt, vanninnhold og emulsjonsviskositet for forskjellige oljer fra Nordsjøen er sammenstilt i Figur 6.1 - Figur 6.6. Prediksjonene er gjort for sommertemperatur (15°C) og vindhastighet på 10 m/s. Prediksjonene er avhengige av vindhastighet og temperatur, og prediksjonene for de forskjellige oljene kan derfor være innbyrdes forskjellige ved andre vindhastigheter og temperaturer. Sammenstillingene vil allikevel gi et inntrykk av hvordan oljenes egenskaper vil endre seg relativt til hverandre ved forvitring på sjøen.

### Fordampning

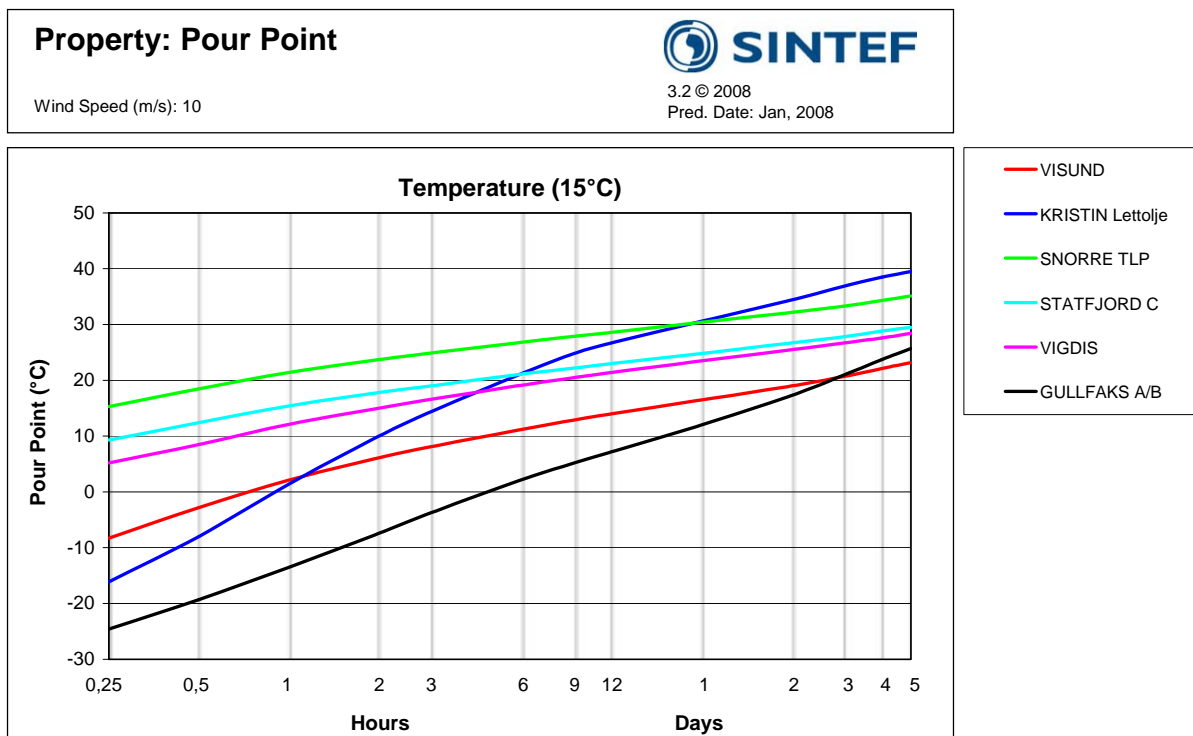
Predikert fordampningstap for Visund er sammenlignet med avdampingen til andre oljer i området rundt Visundfeltet i tillegg til Kristin lettolje i Figur 6.1. Visund er den letteste av råoljene som er sammenlignet i denne rapporten og i et uheldsutslipp vil relativt mye av volumet forsvinne grunnet avdampning. Avdampningen for Visund er også høyere enn for Kristin lettolje. Etter et døgn på sjøen vil eksempelvis en tyngre olje som Gullfaks A/B tape 30 %, mens Visund mister ca. 60-65 % ved avdampning.



Figur 6.1 Predikert fordampning for Visund og andre oljer fra Nordsjøen ved 15°C og 10m/s vindhastighet.

## Stivnepunkt

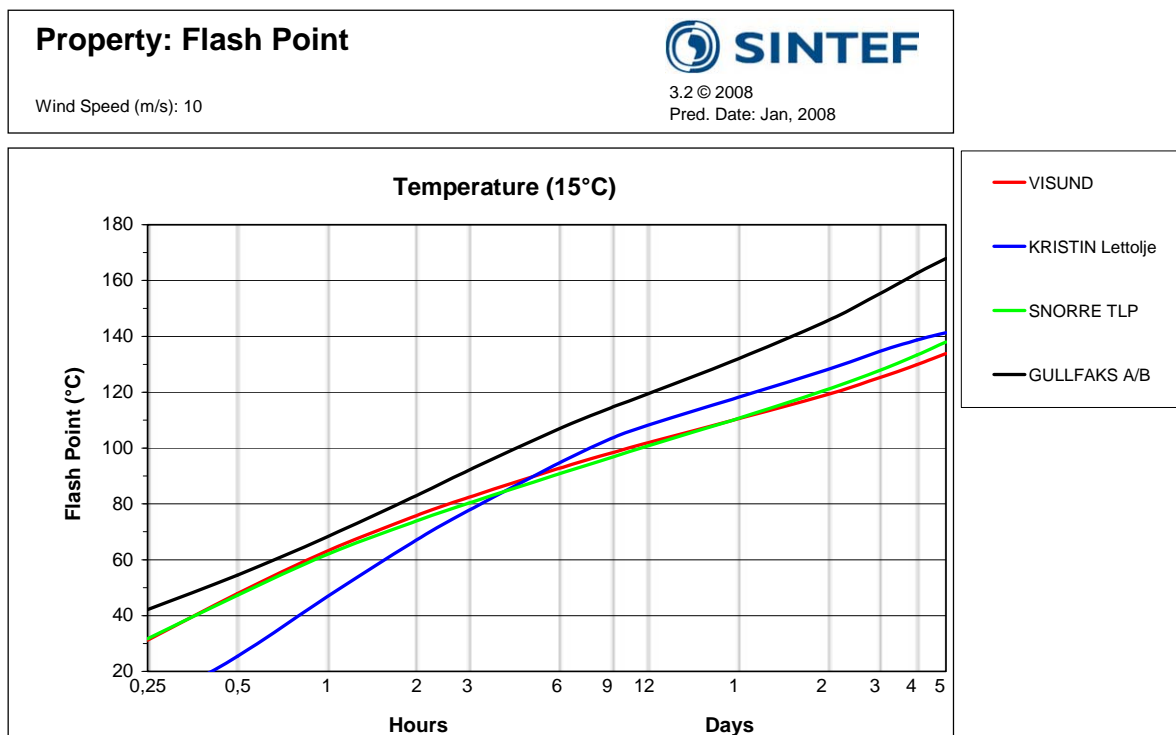
Stivnepunktet til Visund er lavere enn resten av de paraffinske oljene (Snorre TLP, Statfjord C og Vigdis) den sammenlignes med, men økningen i stivnepunkt med økende forvitring ligger i samme størrelsesorden som for de parafinske oljene. Selv om Visund oljen har en meget høy avdamping er økningen mye lavere enn for Kristin lettølje . Naftenske oljer som Gullfaks A/B har lavt voksinnhold for den ferske oljen og har derfor sjelden høye stivnepunkt, men når de lette komponentene damper av vil voksen oppkonsentreres og en relativt høy økning i stivnepunkt predikeres.



Figur 6.2 Predikert stivnepunkt for Visund og andre oljer fra Nordsjøen ved 15°C og 10m/s vindhastighet.

## Flammepunkt

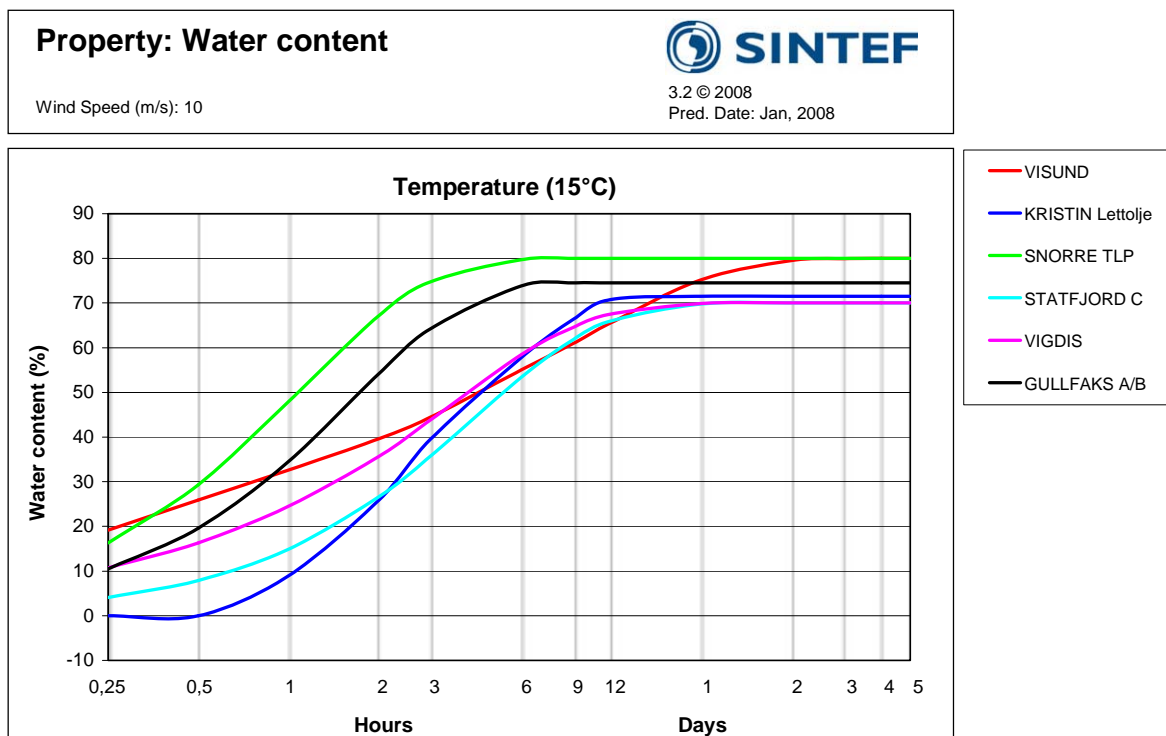
Visund og Snorre TLP har tilnærmet identisk utviklingsforløp for flammepunkt. Kristin lettolje har et høyere innhold av lette komponenter sammenlignet med de andre oljene og har derfor et noe lavere flammepunkt tidlig i forvitningsforløpet. Det eksisterer ikke flammepunktsdata på Statfjord C og Vigdis, og disse er derfor ikke med i sammenligningen.



Figur 6.3 Predikert flammepunkt for Visund olje og andre oljer fra Nordsjøen ved 15°C og 10 m/s vindhastighet.

## Vannopptak

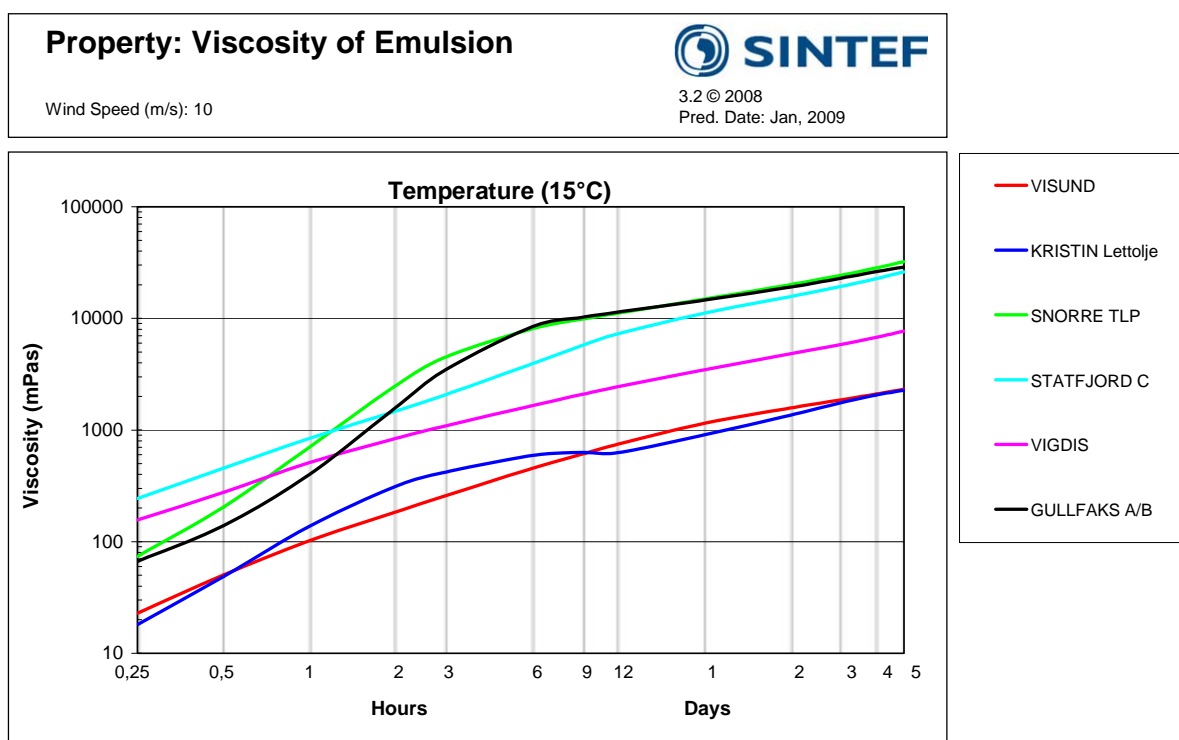
Visund har et tregere vannopptak enn de andre oljene den sammenlignes med, men det maksimale vannopptaket er ca. 80 %, høyest, og nåss etter ca 2 døgn på sjøen.



Figur 6.4 Predikert vannopptak for *Visund* og andre oljer fra Nordsjøen ved 15°C og 10 m/s vindhastighet.

## Viskositet til emulsjon

Visund danner emulsjoner med realtive lave viskositeter, på linje med Kristin Lettolje og lavere enn alle de andre oljene den sammenlignes med. På grunn av det høye innholdet av lettflyktige komponenter og det noe langsomme vannopptaket tar det lang tid før Visund kommer opp i viskositet. En viskositet på mellom 2-3000 cP etter fem døgn på sjøen regnes som relativt lav.



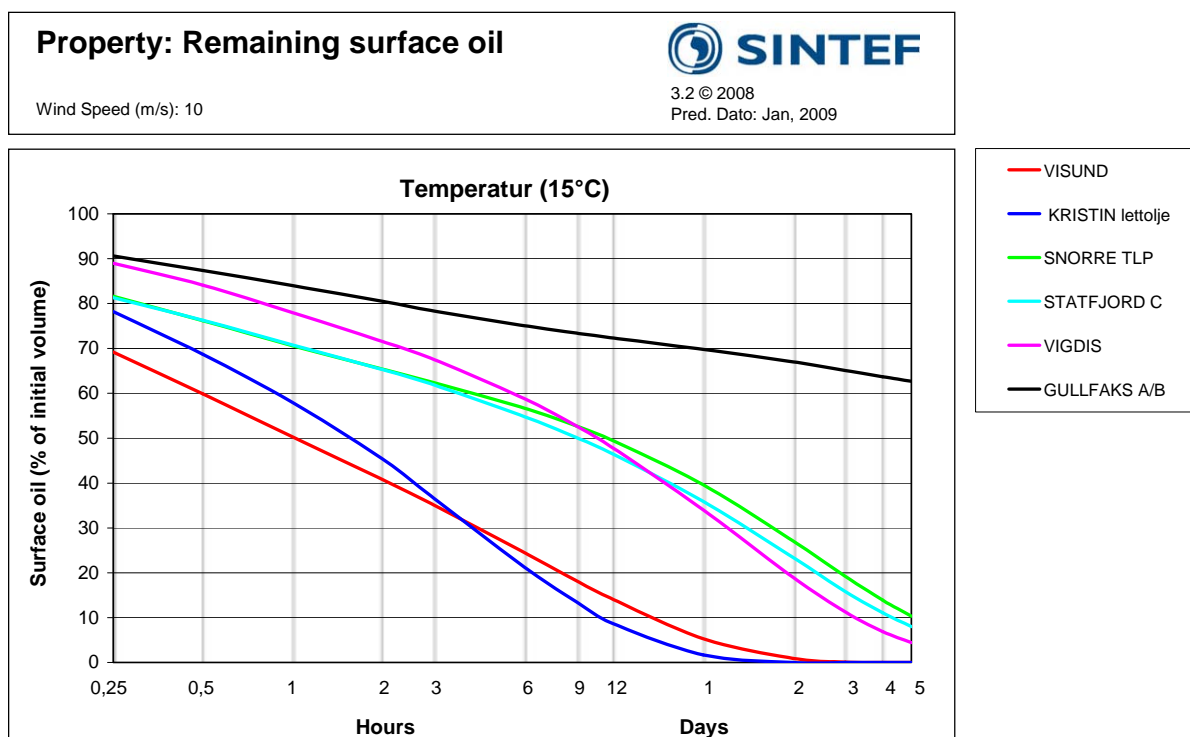
Figur 6.5 Predikert emulsjonsviskositet for Visund og andre oljer fra Nordsjøen ved 15°C og 10 m/s vindhastighet.



## Massebalanse – levetid på sjøen

Figure 6.6 viser gjenværende olje på sjøoverflaten etter at fordampningstap og tap på grunn av naturlig dispergering er trukket fra.

Levetiden for visund råolje på overflaten er relativt kort og på linje med Kristin Lettolje. Ved gitte værforhold er levetiden ca 2 døgn. Snorre TLP, Statfjord C og Vigdis er oljer som viser likheter i massebalansen og disse oljene vil fremdeles være på sjø etter 5 dager. Gullfaks A/B har lengst levetid på sjø, dvs. etter 5 dager har er gjenværende olje på overflaten ca.30 % av opprinnelig mengde pga predikert høy viskositet og lavere avdampning.



Figur 6.6 Predikerte gjenværende overflateolje for Visund og andre oljer fra Nordsjøen ved 15°C og 10 m/s vindhastighet.

## **7 Forvitringsegenskaper relatert til beredskap**

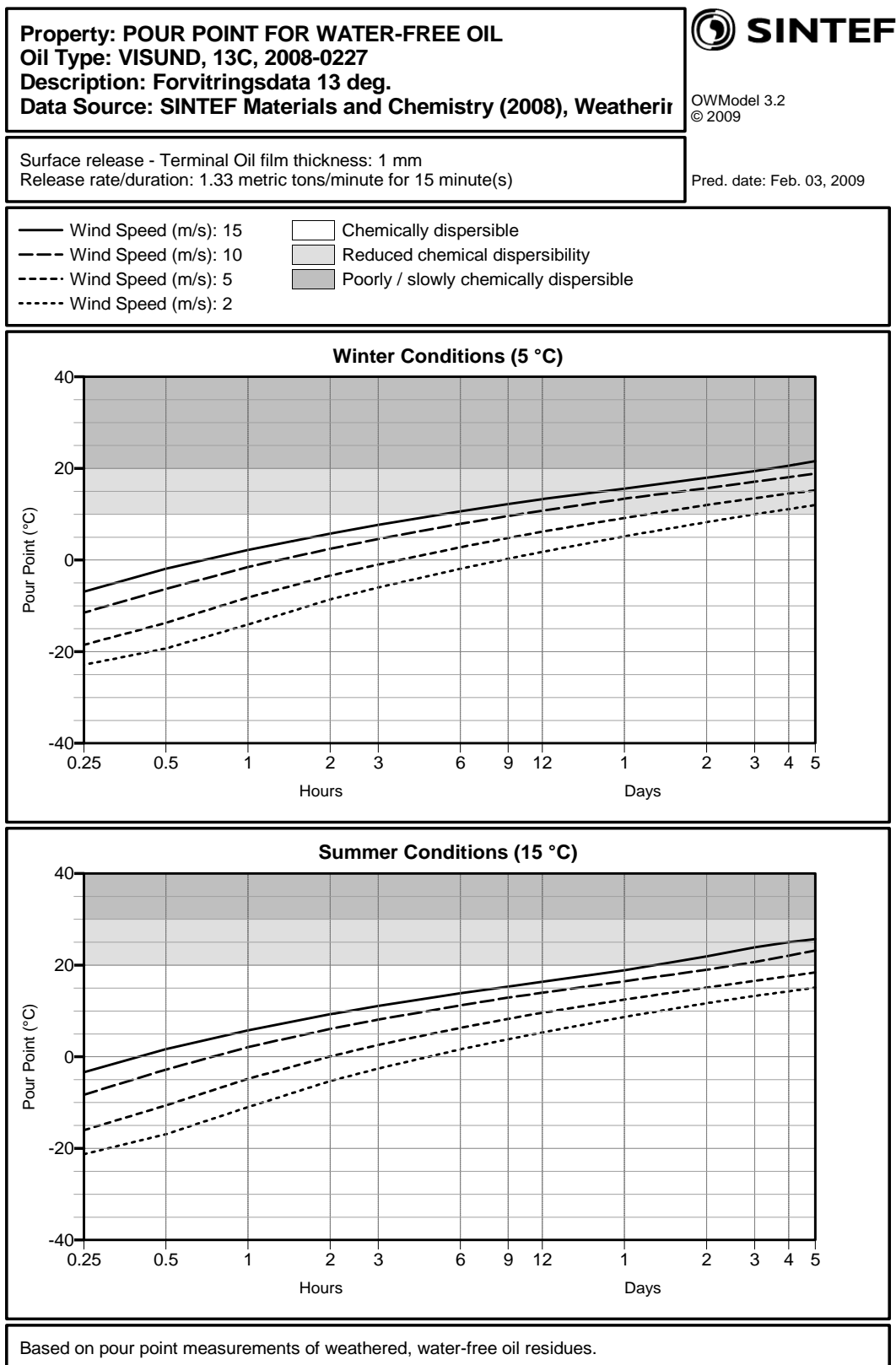
Visund er en paraffinsk råolje med relativt lavt voksinnhold på 2 % og et lavt asfalteninnhold på 0,02 %. Den er relativt lett med en tetthet målt til 0,7911 g/mL som medfører at mye av de lettflyktige komponentene vil dampe av tidlig i forvitningsforløpet. Dette fører til at tyngre komponenter i oljen vil oppkonsentreres raskt og raske endringer i innhold av voks og asfaltener observeres. Fysikalske egenskaper som stivnepunkt, flammepunkt og viskositet endres også med økende forvitringstid.

Egenskaper som stivnepunkt, flammepunkt, viskositet, vanopptak, stabilitet, effekt av emulsjonsbryter og levetid på sjøen er viktige forvitnings parameter som må tas med og vurderes i forbindelse med en oljeværnaksjon. Disse parametrene diskuteres her opp mot beredskap.

### **7.1 Stivnepunkt- Stivning i tank**

Stivnepunktet til den ferske oljen er på  $-30^{\circ}\text{C}$ , men stivnepunktet øker med økende forvitring og når temperaturen i overflatevannet i løpet av de første timene på sjøen. Men det antas likevel ingen fare for spesielle problemer med stivning på havoverflaten for Visund fordi oljen normalt ikke vil stivne før stivnepunktet er 10-15 °C over temperaturen til overflateoljen på sjøen fordi bølgebevegelsene vil hindre oljen i å stivne. Stivnepunktsutviklingen til Visund oljen er vist i Figur 7.1.

Etter en oppsamlingsaksjon vil en brytning av emulsjonen ombord i et oppsamlingsfartøy vil en imidlertid stå igjen med et vannfritt residu med høyt stivnepunkt. Vinterstid vil dette teoretisk kunne by på problemer hvis oljen blir stående stille uten bevegelse over en lengere periode. Problemstillingen med stivning av vannfri forvitret olje i tank er ikke tidligere studert, men kan ikke avskrives.

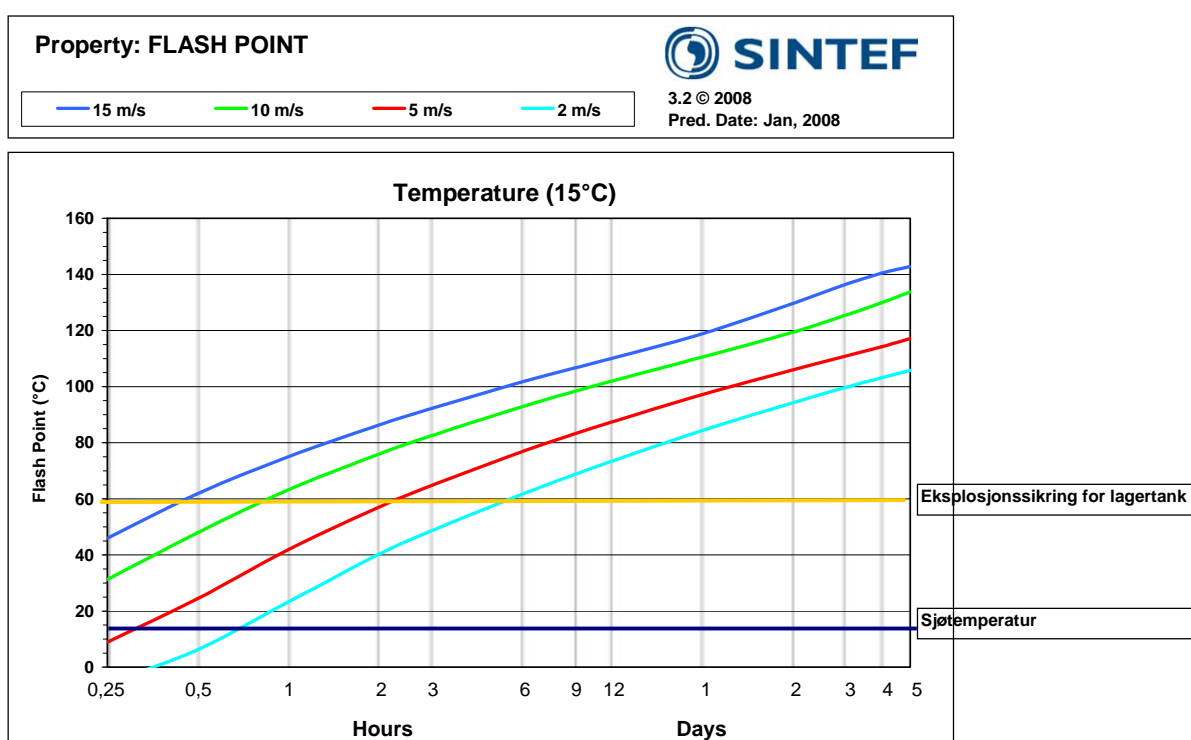


Figur 7.1 Stivnepunkt for Visund råolje ved forvitring på sjøen.

## 7.2 Flammepunkt - antennelsesfare

Ved et utslipp til sjø vil oljen raskt kjøles ned og nå tilnærmet samme temperatur som sjøen. Antennelsesfare vil være stor så lenge flammepunktet ligger under sjøtemperaturen. Visund vil ha flammepunkt under sjøtemperatur i bare kort tid etter utslipp.

For enkelte båter er det satt en grense for flammepunktet på 60°C for væsker som skal oppbevares på tankene om bord. Flammepunktet kan i verste fall ligge under denne grensen opp til 6 timer etter utslippstidspunktet (ved 2 m/s vindhastighet). Grensen nås adskillig raskere ved høyere vindhastigheter.



Figur 7.2 Flammepunkt på sjø ved ulike vindhastigheter

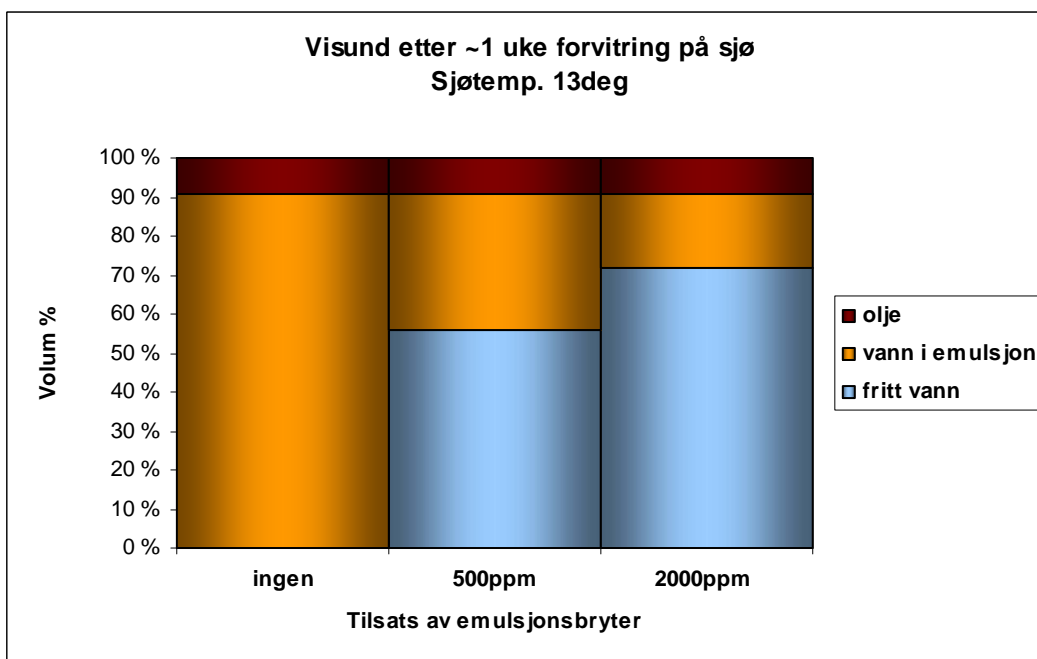
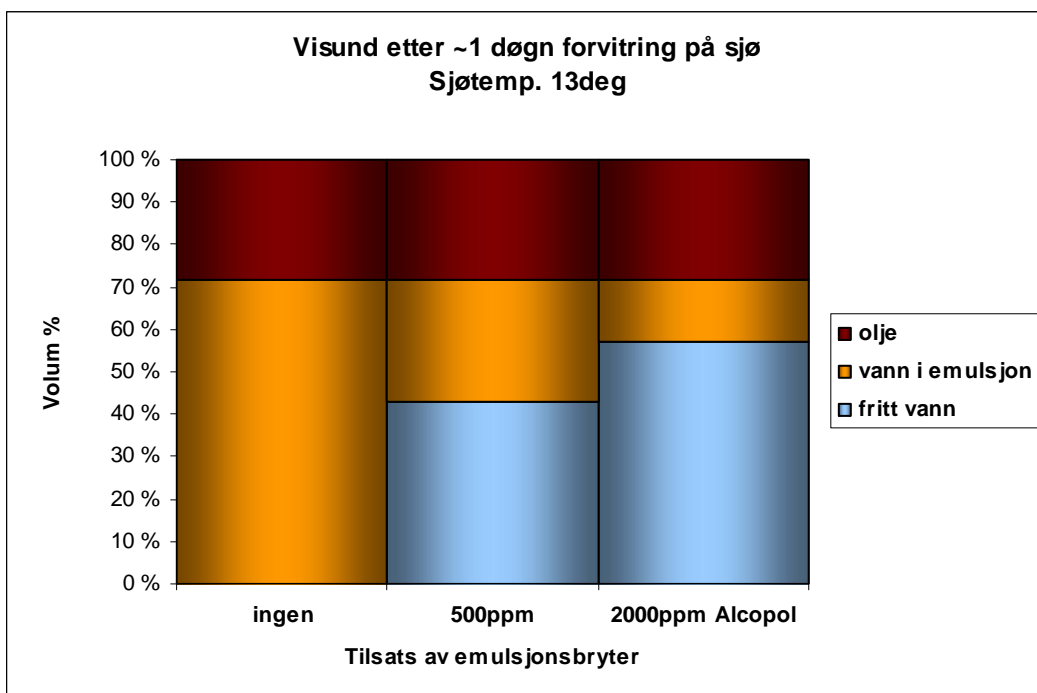
### 7.3 Emulsjonsdannelse og stabilitet

Visund danner stabile emulsjoner og når et maksimalt vanninnhold på ca. 80 %.

Figur 7.3 viser relativ andel olje, vann i emulsjon og fritt vann ett døgn etter tilsats av emulsjonsbryter ved forskjellige doseringer. Tilsats av 500 ppm Alcopol O 60 % har klar emulsjonsbrytende effekt. Men en ytterligere økning av doseringen til 2000 ppm emulsjonsbryter vil ha en høyere emulsjonsbrytende effekt.

Eksempel:

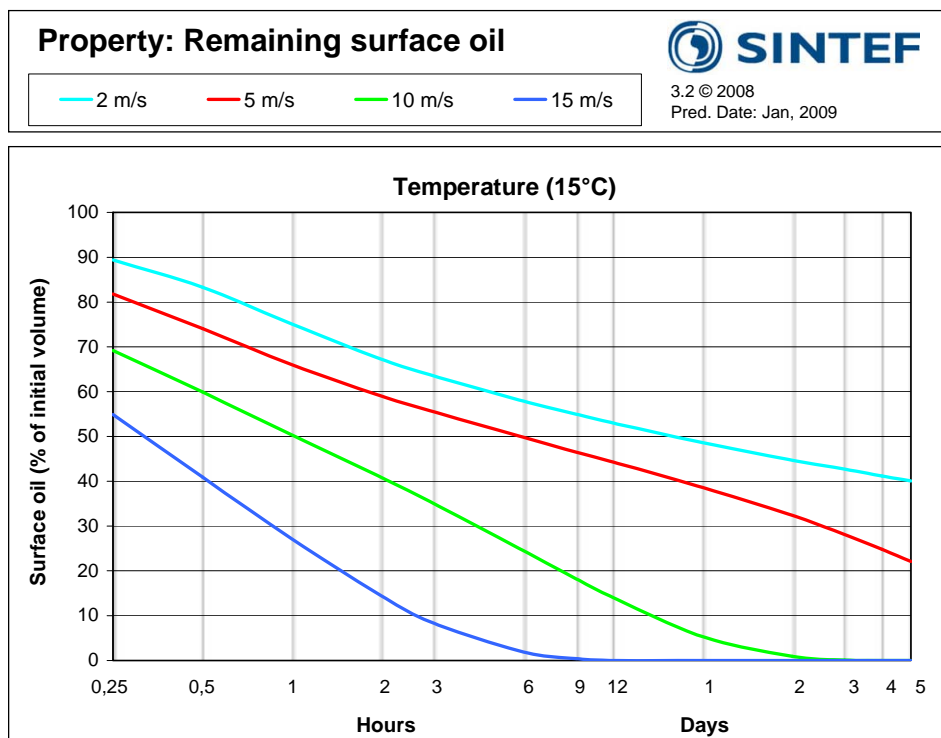
En emulsjon av Visund har drevet på sjøen i ett døgn før den samles opp fra havoverflaten. Ved et oppsamlet volum på  $100 \text{ m}^3$  emulsjon vil det ikke skilles ut noe signifikante mengder vann fra emulsjonen etter et døgns henstand på tank. Hvis emulsjonen hadde vært behandlet med 500 ppm (50 liter) emulsjonsbryter ville det avskilte vann volumet vært rett i overkant av  $40 \text{ m}^3$ . Ved behandling med 2000 ppm (200 liter) ville avskilt vann være  $60 \text{ m}^3$ . Den totale mengden vann inkludert vann i emulsjon vil være  $70 \text{ m}^3$  i alle overnevnte tilfeller.



*Figur 7.3 Relativ andel av olje, vann bundet opp i emulsjon og fritt vann i testing av effekten til emulsjonsbryteren Alcopol O 60 % for Visund emulsjoner (200°C+ og 250°C+ residuene med maksimalt vannopptak)*

## 7.4 Levetid på sjøen

Visund oljen har relativt lav viskositet som gir en høy naturlig dispergeringen, spesielt med vindhastighet over 10 m/s. Visund oljen danner også stabile emulsjoner og kan ha relativt lang levetid. Figur 7.4 viser gjenværende overflateolje ved forskjellig vindhastighet. Ved lave vindhastigheter (2 og 5 m/s) vil den naturlige dispergeringen være liten og levetiden på overflaten vil være lang. Ved høyere vindhastigheter vil naturlig dispergeringen være høy og bidra til raskt å fjerne oljen fra overflaten.

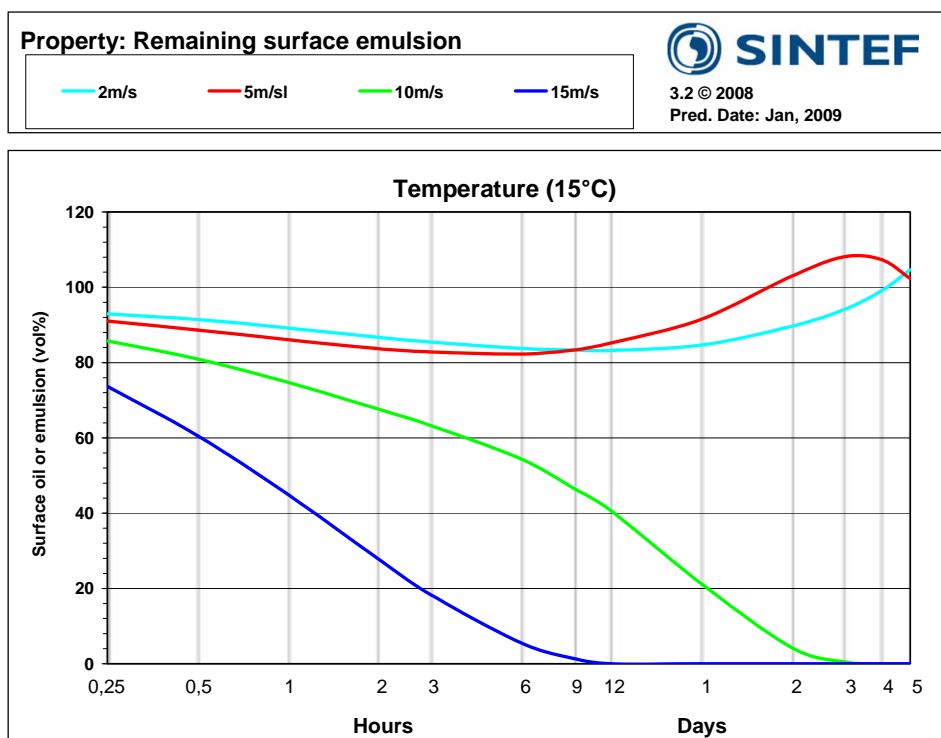


Figur 7.4 Gjenværende overflateolje ved forskjellige vindhastigheter ved 15°C sjøtemperatur.

### 7.5 Mengde emulsjon på sjøen

Vann som blandes inn i oljen medfører at volumet til forurensning er høyere en mengde olje på overflaten. Ved 10m/s vindhastighet og 15 °C vil mengde emulsjon på overflate etter 1 døgn være ca. 20 vol. % av opprinnelig mengde forurensning (Figur 7.5).

For 10m/s og 15 m/s vil emulsjonen forsvinne fra sjøoverflaten etter henholdsvis 3 døgn og 12 timer. For 2 m/s og 5 m/s derimot, vil mengde forurensning være i samme størrelsesorden som ved utslippstidspunktet..



Figur 7.5 Viser totalt volum av olje på overflaten som minker pga fordampning og naturlig dispergering, (predikert ved 10m/s vind hastighet og sjøtemperatur på 15°C).

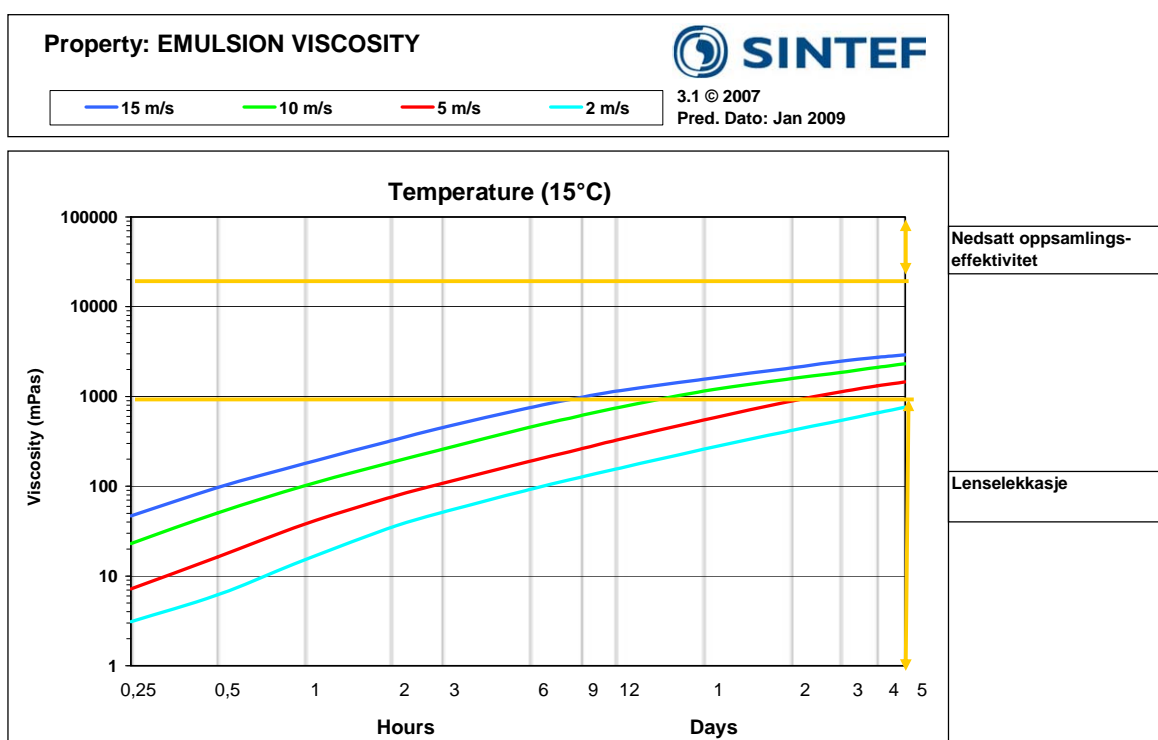


## 7.6 Mekanisk oppsamling

Erfaring fra norske feltforsøk (Nordvik *et.al.*, 1992) viser at risikoen for betydelig lekkasje av olje under lensa er størst for oljer/emulsjoner med viskositet under 1000 mPas. Visund emulsjonen vil kunne ha viskositeter under denne grensen opptil 5 døgn ved 2 m/s vinde. Ved 15 m/s forventes betydelig lenselekkasje i 9 timer etter utslippspunktet, se Figur 7.6.

Erfaring fra bassengtesting ved SINTEF har vist at dårlig oppsamlingseffektivitet for overløpsskimmere kan oppstå ved en viskositet på 20.000 mPas (Leirvik *et. al.*, 2001). Emulsjoner til Visund oljen vil ha viskositeter lang under denne grensen, og nedsatt oppsamlingseffektivitet ved mekanisk oppsamling kan derfor utelukkes som vist i Figur 7.4.

Det forventes god tilflyt til overløpsskimmer og oppsamlingseffektiviteten forventes å være høy etter at viskositeten til emulsjonen har passert 1000 cP. Stor lenselekkasje og dårlig oppsamlingseffektivitet kan forventes i flere døgn ved rolige værforhold på grunn av lav viskositet på emulsjon.



Figur 7.6 Predikert emulsjonsviskositet ved 15°C plottet sammen med antatte grenser for stor lenselekkasje og nedsatt mekanisk oppsamlingseffektivitet.

## 7.7 Kjemisk dispergerbarhet

Det er ikke utført dispergerbarhetstesting for Visund oljen i dette studiet. Men oljen vil ut fra sine egenskaper ha et potensiale for effektiv bekjempelse med disperseingsmiddel.

## 8 Referanser

- AAMO O.M., REED M., DALING P.S., JOHANSEN O. 1993. A laboratory-based weathering model: PC version for coupling to transport models. In Proceedings of the 16th AMOP seminar, Environment Canada.
- BRANDVIK, P.J., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T., HOKSTAD, J.N., DALING, P.S. 1996. NOFO 1996. Oil on water exercise - Operational testing of Response 3000 Helibucket. STF66 A97051. 56 p.
- BRIDIÉ A.L., T.H. WANDERS AND W.V. ZEGWELD, H.B. DEN HEIJDE. 1980. Formation, Prevention and Breaking of Seawater in Crude Oil Emulsions, Chocolate Mousse. Marine Poll. Bull., vol 11, pp. 343-348.
- BUIST, I.A, and POTTER, S.G. 1987: Oil submergence. Spill Techn. newsletter, Vol. 12(3).
- DALING, P.S., BRANDVIK, P.J., MACKAY, D. and JOHANSEN, Ø. 1990. Characterisation of crude oils for environmental purposes. Paper at the 13<sup>th</sup> AMOP seminar, Edmonton, Canada 1990. DIWO-report no. 8. IKU report 02.0786.00/08/90. 22 p. Open.
- DALING, P. S., AAMO, O.M., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T. 1997: IKU Oil Weathering Model - predicting oil's properties at sea. 1997 International Oil Spill Conference, Fort Lauderdale, Florida. 2 - 10 April, pp 297-307.
- FOH, 1984, Oljers skjebne og effekter i havet, Avslutningsrapport, Miljøverndepartementet, Norge.
- HOKSTAD, J. N., DALING, P. S., LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T. 1993: Methodology for testing water-in-oil emulsions and demulsifiers Description of laboratory procedures. In: Proceedings Workshop on Formation and Breaking of W/O Emulsions. MSRC, Alberta June 14-15 24p.
- JOHANSEN, Ø. 1991. Numerical modelling of physical properties of weathered North Sea crude oils. DIWO-report no. 15. IKU-report 02.0786.00/15/91. Open.
- LEIRVIK, F., MOLDESTAD, M., JOHANSEN, Ø., 2001. Kartlegging av voksrike råoljers tilflytsevne til skimmere.
- LEWIS, A., STRØM-KRISTIANSEN, T., BRANDVIK, P.J., DALING, P.S., JENSEN, H., DURELL, G., 1995-a. Dispersant Trials - NOFO Exercise June 6th-9th, 1994 - Main Report. IKU report no. 22.2050.00/14/95.
- LICHTENTHALER, R.G and DALING, P.S. 1985. Aerial Application Of Dispersants - Comparison of slick behaviour of chemically treated versus non-treated slicks. Oil Spill Conference, February 25-28, Los Angeles, California, U.S., pp. 471-478.
- MACKAY, D., BUIST, I., MASCARENHAS, R. and PATERSON, S. 1980. "Oil Spill Processes and Models". Report EE-8, Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- MACKAY, D. and ZAGORSKI, W. 1982. "Studies of W/o Emulsions". Report EE-34: Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- McDONAGH, M, J.N. HOKSTAD and A.B. Nordvik. 1995. "Standard procedure for viscosity measurement of water-in-oil emulsions". Marine Spill Response Corporation, Washington, D.C. MRSC Technical Report Series 95-030, 36 p
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL (NRC), 1985. Oil in the sea: Inputs, Fates and Effects. Washington, D.C.: National Academy Press (601pp.)
- NORDVIK, A.B., DALING, P. and ENGELHARDT, F.R. 1992. Problems in the interpretation of spill response technology studies. *In*: Proceedings of the 15<sup>th</sup> AMOP Technical Seminar, June 10-12, Edmonton, Alberta, Canada, pp. 211-217.
- SPEIGHT J.G. 1980. The chemistry and technology of petroleum. Corporate Research Laboratories, Exxon Research and Engineering Company Linden, New Jersey, 81-88.
- STIVER, W. and D. MACKAY. 1984. Evaporation rate of spills of hydrocarbons and petroleum mixtures. Environ, Sci. Technol., vol. 18 (11), pp. 834-840.