

VEI-WO -- 1158
NO9905319



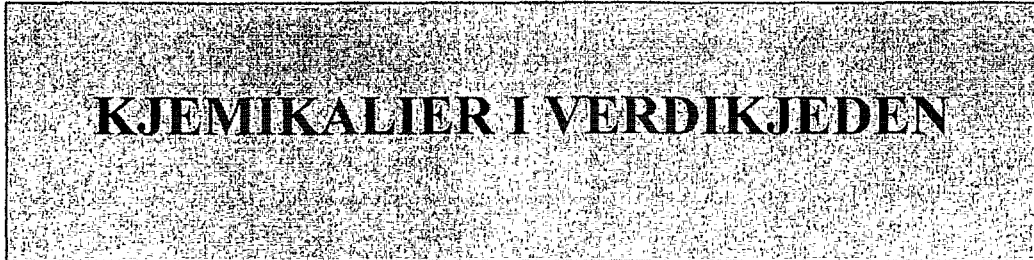
**DEN 7. FAGKONFERANSE OM PROSESSTEKNOLGI -
MED MILJØ PÅ DAGSORDEN**

Holmenkollen Park Hotel Rica, Oslo
2. - 3. november 1998

REPRODUCTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

MASTER

RECEIVED
JAN 11 2000
OSTI



KJEMIKALIER I VERDIKJEDEN

Ellen N. Nordstad
Statoil



NO9905319

32 / 01

1101-110 -- 1158
1109905319

**DEN 7. FAGKONFERANSE OM PROSESSTEKNOLOGI -
MED MILJØ PÅ DAGSORDEN**

Holmenkollen Park Hotel Rica, Oslo
2. - 3. november 1998

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS LIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED

M20007963



MASTER

RECEIVED
JAN 11 2000
OSTI

KJEMIKALIER I VERDIKJEDEN

Ellen N. Nordstad
Statoil

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.

Kjemikalier i verdikjeden

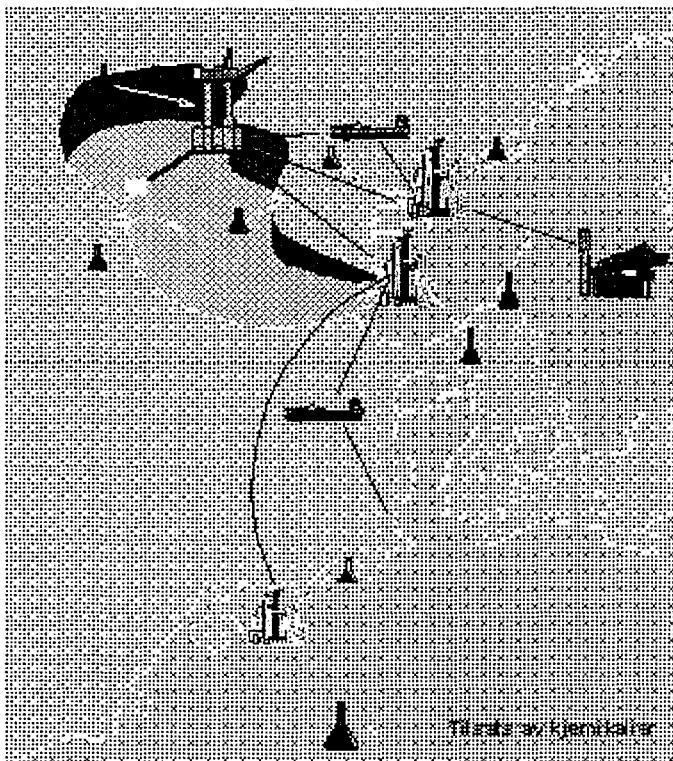
Ellen N. Nordstad, Børre Leif Knudsen, Jens Olav Sæten, Nina Aas, Håkon Bernt Eilertsen

1. Introduksjon

Kjemikalier tilføres olje-/gass-verdikjedene på ulike steder langs den fysiske flyt fra brønnstrøm til solgte produkter, som vist i figur 1. De oppfyller forskjellige funksjoner og blir tilsatt i varierende mengder. Kjemikaliene kan føre til økt miljøbelastning gjennom utslipp til sjø, som fremstilt i tabell 1, og kan i tillegg føre til redusert regularitet av prosessutstyr og reduserte produktpriser.

Figur 1 Kjemikalier i verdikjeden

Kjemikalier i Verdikjeden



Ved Statoils forskningssenter i Trondheim er det derfor igangsatt et forskningsprosjekt som har som målsetting å utvikle bedre metoder og verktøy for å forutsi kjemikalienes fordeling i verdikjeden og hvilke uønskede effekter de kan ha på miljø, i nedstrøms anlegg eller på produktegenskaper.

2. Kjemikaliebruk og utviklingstrender

Tabell 1 gir en oversikt over kjemikalieforbruket offshore i 1997 for felt operert av Statoil. I tillegg er det vist stipulerte tall for hvor mye av disse kjemikaliene som er sluppet ut i sjøen.

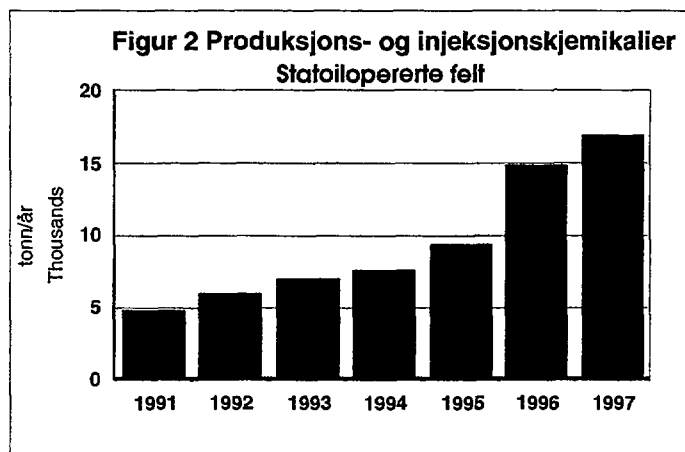
Tabell 1 Kjemikalieforbruk på Statoilopererte felt 1997

Kjemikalie-gruppe*	Forbruk [tonn per år]	Utslipp til sjø [tonn per år]
Bore- kjemikalier	101 457	51 926
Produksjons- kjemikalier	13 639	5 360
Injeksjons- kjemikalier	2 218	34

* Inklusive vann som løsningsmiddel

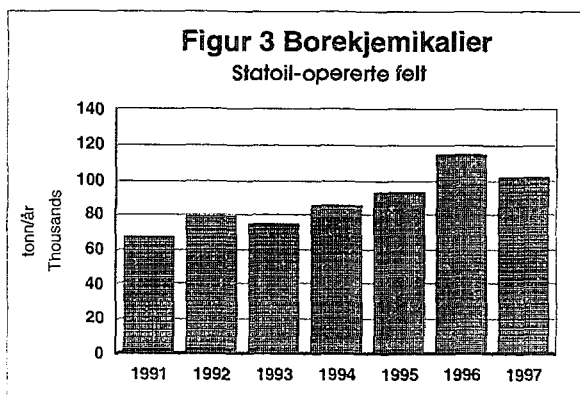
I de siste 3 årene har forbruket av produksjons- og injeksjonskjemikalier økt, slik det fremkommer i figur 2. Økningen skyldes ikke bare innfasing av nye felt (Sleipner 1993, Heidrun 1995, Troll og Yme 1996 og Norne 1997), men også at nye utbyggingsløsninger er tatt i bruk, (eksempelvis metanolbruk ved flerfase brønnstrøms transport fra havbunnsbrønner), eller at en del felt eldes, (eksempelvis økt behov for kjemikaliebasert gassbehandling på Gullfaks).

Figur 2 Produksjons- og injeksjonskjemikaliers forbruksutvikling



Utviklingen i bruk av borekjemikalier innbefattet kompletteringskjemikalier er vist i figur 3. Det som dominerer kjemikaliebruken knyttet til boring og brønn er først og fremst hvor mange nye brønner som har vært boret i det enkelte år.

Figur 3 Bore- og kompletteringskjemikaliers forbruksutvikling

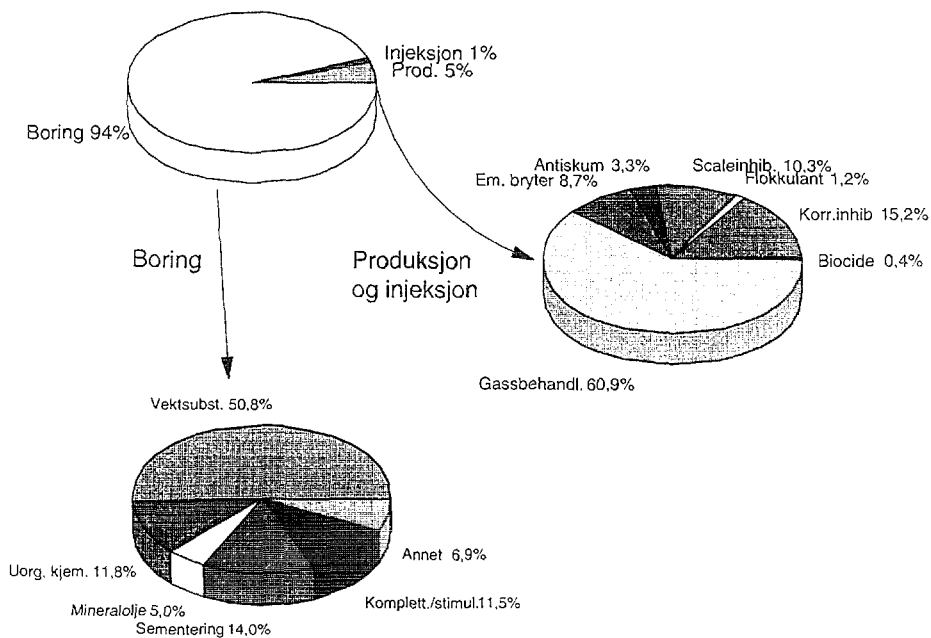


3. Hvorfor kjemikaliebruk

Det ville føre for langt å gå inn på en detaljert redegjørelse av hvorfor kjemikaliebruk er et så viktig virkemiddel i petroleumsindustrien. Ser vi imidlertid på hovedbruksområdene innen boring, er kjemikaliebruken i volum primært knyttet til selve boreoperasjonene (vektstoffer, sementeringskjemikalier) og dernest til brønnkomplettering og -stimulering (produksjonsfremmende tiltak). Produksjonskjemikaliene benyttes primært til å sikre effektiv drift, høy regularitet og at utgående strømmer holder spesifikasjonskravene. Hovedbruksområdene er vist i figur 4.

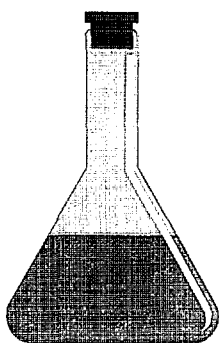
Figur 4 Kjemikaliekategorier - typisk fordeling

Kjemikaliekategorier - typisk fordeling



I prosjektet Kjemikalier i verdikjeden har vi valgt å fokusere på produksjonskjemikaliene samt brønnstimuleringskjemikaliene med tanke på påvisning av mulige uønskede effekter. For svært mange kjemikaliekategorier vil en finne at disse er sammensatt av en rekke kjemiske komponenter for å bevirke at de skal fungere optimalt i forhold til sin tiltenkte funksjon. Typiske bestanddeler er vist i figur 5.

Figur 5 Typiske bestanddeler i en emulsjonsbryter



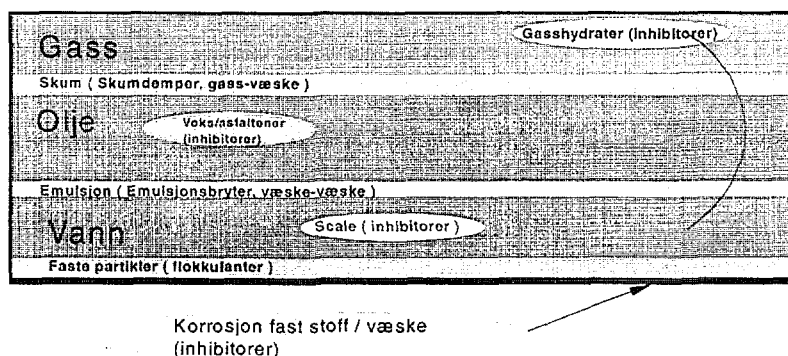
- Overflateaktive komponenter
 - alkylfenol etoksylater, sulfonater
- Solvent
 - organiske løsningsmidler, white spirit, oksygenerte hydrokarboner
- Ko-solvent
 - alkoholer

Denne flerkomponentbruken er viktig å merke seg når en skal bestemme kjemikalienes massebalanse, (ref. punkt 5). De enkelte komponentene vil ikke nødvendigvis fordeles likt i verdikjeden.

Ser vi nærmere på en del av de sentrale produksjonskjemikaliene, vil vi finne at de ofte har en viktig funksjon i interfaset mellom vann, olje, gass og fast stoff (omsluttende materiale eller dispergerte partikler). Dette er illustrert i figur 6 nedenfor.

Figur 6 Interfaseaktive produksjonskjemikalier

Produksjonskjem



Følgende eksempler på kjemikaliebruk skulle illustrere kjemikalienes store betydning for petroleumsvirksomheten:

- *Brønnbehandling*
Formasjonsskader i en brønn behandlet med scaleløsende middel (oppløsning av utfelte salter) til en kostnad på 2 mill kr ga en tilleggsproduksjon av olje til en verdi av 300 mill. kr.
- *Hydrathåndtering*
Satelittfeltutbygging i form av havbrønnsrammer og flerfasetransport til sentral produksjonsenhet muliggjør langt billigere utbyggingsløsninger. Transport av brønnstrøm forutsetter bruk av hydrathindrende tiltak og dersom avstandene er store, er det foreløpig kun kjemisk inhibering som er mulig.
- *Separasjon*
På enkelte felt danner brønnstrømmene meget stabile olje-/vann-emulsjoner som ikke lar seg separere med de separatorer som er tilgjengelige uten bruk av emulsjonsbrytere.

4. Rammebetingelser, myndighetskrav og kundefokus

Kjemikaliebruken har de senere årene blitt viet stor oppmerksomhet både fra oljeindustrien selv og fra myndighetenes side ikke minst pga den miljøbelastningen den representerer.

I St meld nr 58 (1996 - 97), "Miljøvernpolitikk for en bærekraftig utvikling" /1/ heter det bl.a.: "Regjeringen vil ytterligere begrense utslippene til sjø av olje og kjemikalier som er miljøfarlige. Målsetningen er at det for nye funn med selvstendige utbyggingsløsninger som hovedregel ikke skal tillates miljøfarlige utslipp (0-utslipp)." Samtidig påpekes det at: "De fleste bore- og produksjonskjemikalier som slippes ut offshore er testet mhp. akutt giftighet og evne til å hope seg opp i miljøet. Undersøkelser har vist at kjemikalier kan gi langtidseffekter ved at særlig sårbare stadier i organismenes livssyklus eksponeres for dem" og "Kunnskapsbehovet bl.a. for å kunne fastslå omfanget av eventuelle langtidseffekter i Nordsjøen, er betydelig på dette området."

Videre heter det: "Utforming av regelverk og praktisering vil skje i nært samråd med industrien. MILJØSOK, et samarbeid mellom industri og myndigheter, kan være et naturlig organ for en slik prosess."

I rapporten fra MILJØSOK, "Oljeindustrien tar ansvar" /2/ er det blitt satt ambisiøse mål med hensyn på utslipp på norsk sokkel; 50% reduksjon av utslipp av olje- og produksjonskjemikalier med produsert vann og 50% reduksjon av borekjemikalier innen et tidsperspektiv på 15 år. Det presiseres at MILJØSOK-målene er under revisjon.

I de seneste årene har myndighetene også begynt å vektlegge samhandling mellom vår offshorebaserte og landbaserte oljevirkosomhet. I et brev som SFT sendte operatører på norsk sokkel våren '97 /4/, heter det bl. a "SFT henstiller operatører på norsk sokkel om å gi informasjon til landbaserte petrokjemianlegg når det gjelder hvilke kjemikalier, produkter og mengder som tilføres med oljestrømmen, og om det finnes miljømessige betenkelige komponenter i oljestrømmen og i vannet som følger med oljestrømmen".

Når det gjelder kjemikalier som følger gass- og oljestrømmene til land, har vi erfart at også våre kunder fokuserer mer på kjemikalieinnhold ut i fra hensyn til produktkvalitet og nedstrøms foredlingsprosesser.

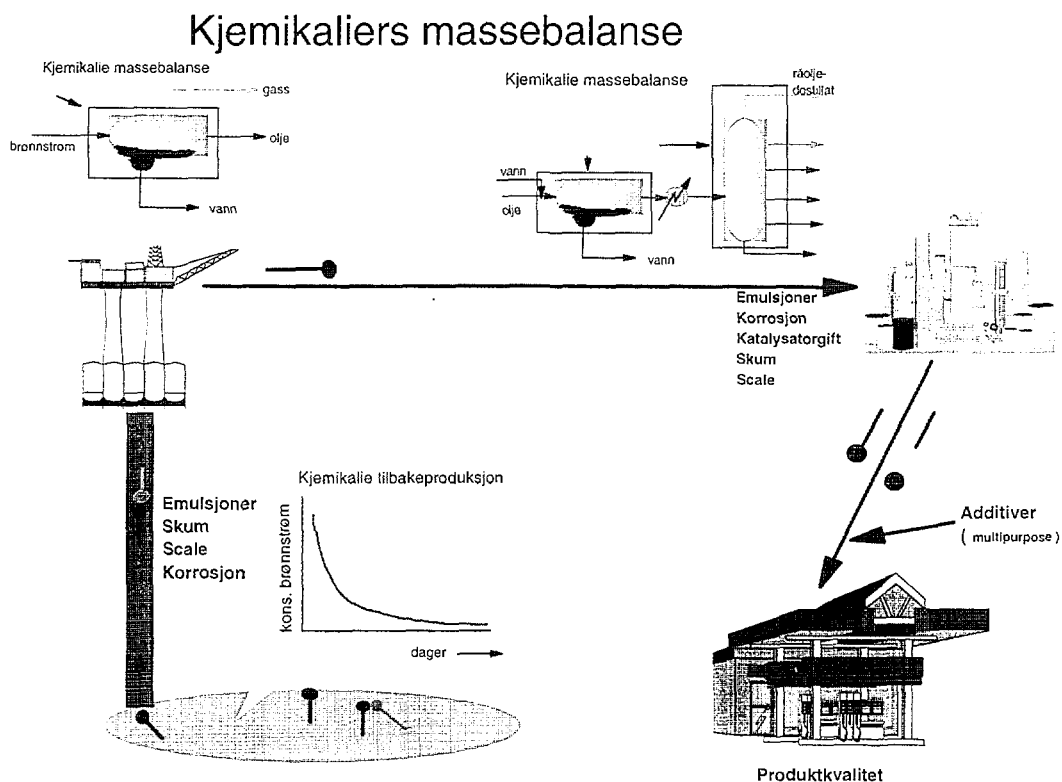
Det må altså fastslås at det er behov for mer kunnskap om kjemikalienes fordeling i verdikjeden samt eventuelt betenkelige effekter av disse.

5. Kjemikalienes massebalanse

For å bestemme hvilke konsekvenser tilsats av kjemikalier offshore har med hensyn på miljø, gassprosessering, raffineringprosesser og produktkvalitet er det av avgjørende betydning å vite hvor stor andel av kjemikalierne som slippes ut via det produserte vannet, hvor mye som eventuelt følger gassen og hvor stor andel som løses i oljen.

I prosjektet Kjemikalier i verdikjeden har vi i utgangspunktet fokusert på 4 sentrale fordelingspunkter i verdikjeden; tilbakeproduksjon av stimuleringskjemikalier fra brønn, vann-/olje-/gass-separasjon på produksjonsanlegg offshore og avsalter og råoljedestillasjon på raffineri, som vist i figur 7.

Figur 7 Sentrale fordelingspunkter for bestemmelse av kjemikaliers massebalanse



I første fase av prosjektet har vi valgt å fokusere på kjemikalienes massebalanse på produksjonsanlegget offshore og råolje avsalter- og destillasjonstrinn på et typisk raffineri. Fremgangsmåten er beskrevet nærmere i de følgende underavsnittene 5.1 og 5.2.

5.1 Massebalanse i produksjonsanlegg offshore

Bestemmelse av konsentrasjonen av kjemikalier i olje- og vann-fasene er vanskelig. Kjemikalierne tilsettes ofte i lave konsentrasjoner (ppm-området), og de har ofte høymolekylære og komplekse strukturer. Det finnes derfor få etablerte analysemetoder som er

egnet til å bestemme kjemikalienes fordeling i de ulike separasjonstrinnene i en olje-gass verdikjede. Utvikling av nye analysemetoder for dette formålet vil være meget tid- og kostnadskrevende. Når operatøren for offshore-anlegg skal rapportere hvor mye av anvendte produksjonskjemikalier som slippes ut med produsert vann til sjø, har det derfor vært vanlig å basere seg på data om kjemikalienes oktanol-/vannfordeling og anta at olje-/vannfordelingen tilsvarer oktanol-/vann-fordelingen. Alle kjemikalieleverandørene er pliktig til å opplyse om kjemikalienes oktanol-/vannfordeling og hensikten med denne analysen er i utgangspunktet ikke tenkt å skulle bestemme kjemikalienes olje-/vann-fordeling, men å etablere et måltall på kjemikalienes evne til å løses i fett. Oktanolen skal altså representere fettvevet i levende organismer i havet som måtte bli eksponert mot kjemikalienne.

Det har vist seg at kjemikalienes oktanol-/vannfordeling i mange tilfeller er lite egnet for å bestemme kjemikalienes olje-/vann-fordeling. I forskningsprosjektet Kjemikalier i verdikjeden har vi brukt lavt radioaktivt merkede (C-14) kjemikalier til massebalansestudier. Denne metoden vil kunne benyttes for de aller fleste kjemikalienne og vil medføre en relativ enkel analyse av kjemikalie-innholdet i olje/vann-fasene. Radioaktivt merkede forbindelse er tidligere benyttet i tracing-studier i reservoarundersøkelser.

I tabell 2 er det satt opp en relativ sammenlikning mellom oktanol-/vann-fordelingen og olje-/vann-fordelingen for noen typiske produksjonskjemikalier, både aktive komponenter og typiske løsningsmidler. For oktanol-/vann-fordelingen er benyttet litteraturdata /4/ når det gjelder løsningsmidlene og leverandørdata når det gjelder de aktive bestanddelene produksjonskjemikalienne. Fordelingskonstanten er definert som konsentrasjonen av kjemikallet i olje- eller oktanolfasen dividert på konsentrasjonen av kjemikallet i vannfasen. For olje-/vann-fordelingen ble det benyttet C-14-merkede kjemikalier, og det ble gjennomført forsøk med vannkuttene 20 %, 50 % og 80 %. I tabell 2 er forholdet mellom den gjennomsnittlige fordelingsfaktoren for olje-/vann og fordelingsfaktoren for oktanol-/vann gitt

Tabell 2 Forholdet mellom fordeling av noen utvalgte kjemikalier i hhv olje/vann og oktanol/vann

Kjemikalium	[Olje/vann-fordeling]/[Oktanol/vann-fordeling]
Glykol (MEG)	2
Metanol	2
Etanol	0,2
1-Propanol	0,3
1-Butanol	0,4
Korrosjonshemmer (aktiv bestanddel)	170 - 1700
H ₂ S-scavenger (aktiv bestanddel))	1 - 0,2

Resultatene gitt i tabell 2 viser at det er varierende avvik mellom olje-/vann- og oktanol-/vann-fordelingen for de enkelte kjemikalienne. Dette viser at oktanol/vann-fordelingen i mange tilfeller ikke er særlig egnet for å predikere olje-/vann-fordelingen.

Hvis vi ser nærmere på det kjemikallet med størst avvik mellom olje-/vann-fordeling og oktanol-/vann-fordeling, nemlig korrosjonshemmeren, fremkommer resultatet vist i tabell 3.

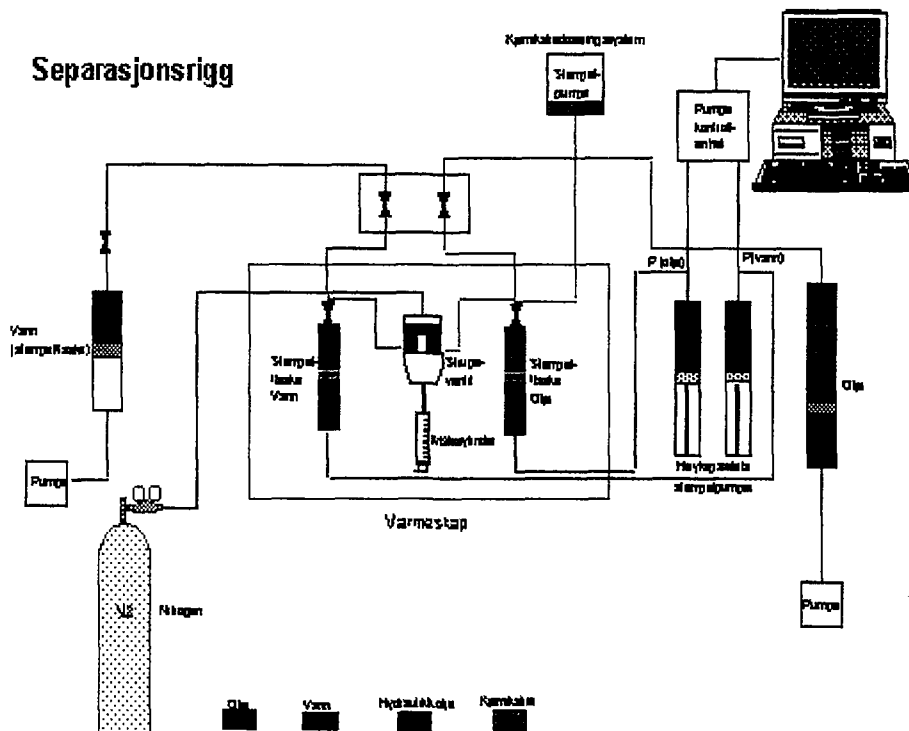
Tabell 3 Utslipp av korrosjonsinhibitor til sjø, olje med 30% vannkutt:

Olje-/vann-fordeling (lab.-forsøk C-14-merking)	1%
Oktanol-/vann-fordeling (litteraturdata / leverandørdata)	55%

Hvis man altså for korrosjonshemmeren baserer seg på oktanol-vannfordelingskoeffisienten vil man rapportere at 55 % av kjemikallet havner på sjøen og ikke 1% som olje-/vann-fordelingen tilsier.

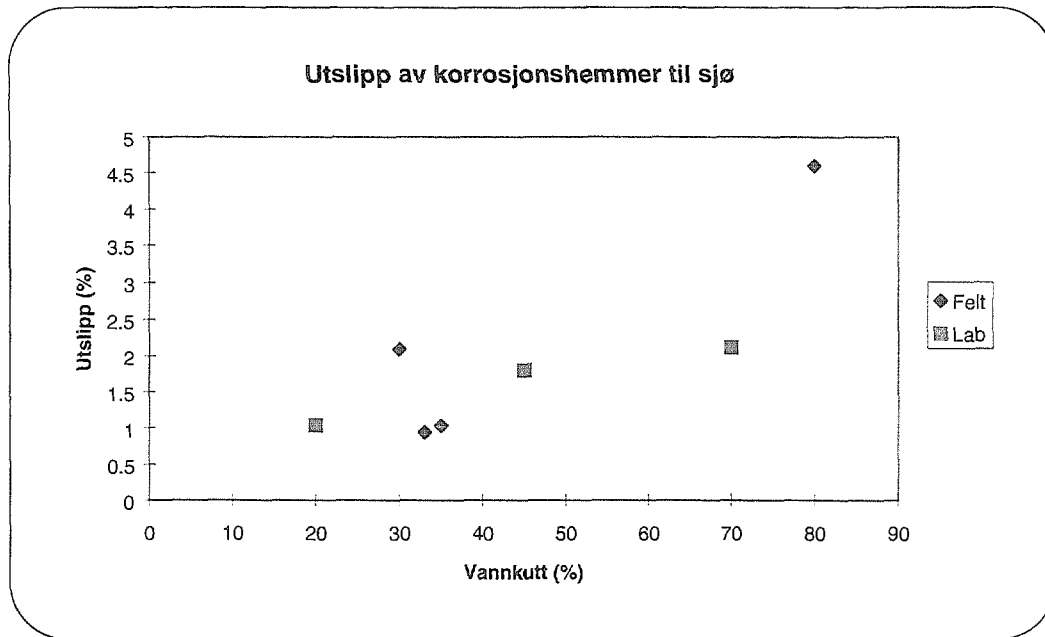
I de beskrevne analysene er det benyttet radioaktive C-14 merkede kjemikalier og kjemikalienes fordeling i olje/vann er bestemt ved hjelp av scintillasjonstelling av de radioaktive komponentene. For å fremskaffe olje-/vann-prøver til scintillasjonstelling og således bestemme kjemikalienes olje-/vann-fordeling, er det benyttet en laboratorieskala separasjonsrigg (skissert i figur 8), med mulighet til å variere prosessparametre som trykkfall, temperatur og vannkutt.

Figur 8 Benkeskala separasjonsrigg



Metoden med bestemmelse av kjemikaliers olje-/vannfordeling i benkeskala separasjonsrigg er verifisert for en korrosjonsinhibitor (ref. tabell 2 og 3), i en fullskala felttest, se figur 9.

Figur 9 Utslipp av korrosjonshemmer til sjø ved ulike vannkutt



Som en ser av figur 9, er ikke avvikene mellom feltmåling og labmåling signifikant sammenliknet med avviket ved å benytte oktanol-/vannfordelings- faktoren til bestemmelse av kjemikalieutslippet, (ca. 1% utslipp til sjø ved 30% vannkutt basert på felt- og lab.måling sammenliknet med 55% basert på oktanol-/vannfordelingsfaktoren).

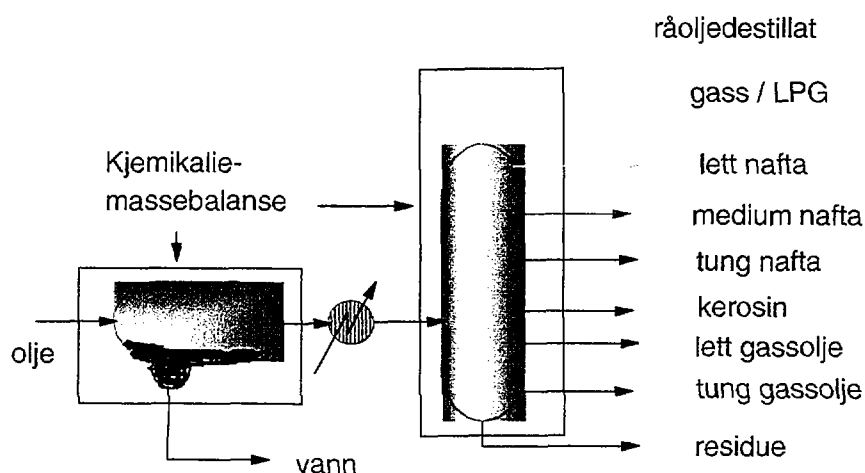
Det foreligger planer om å verifisere metoden med C-14 merkede kjemikalier og scintillasjonstelling med ytterligere fullskalatester med andre kjemikalier.

Det pågår også arbeid med å utvikle en forenklet benkeskala separasjonsrigg som eventuelt kan tas i bruk av kjemikalieleverandørene med tanke på å prøve å få etablert C-14-merkingen som en standardmetode for bestemmelse av kjemikalienes olje-/vannfordeling.

5.2 Massebalanse raffineri

I raffineriet finnes en rekke separasjonsprosesser foruten alle de katalytiske konverterings- og renseprosessene. I prosjektet Kjemikalier i verdikjeden har vi valgt å starte med å studere avsaltertrinnet og råoljedestillasjonen (illustrert i figur 10) for derved å kunne "grovsortere" hvilke kjemikalier som sendes til vannrenseanlegget og eventuelt hvilke deler av raffineriprosessene nedstrøms råoljedestillasjonen som forventes å kunne bli eksponert mot de ulike kjemikalietyperne.

Figur 10 forenklet skisse av avsalter og råoljedestillasjonstrinn på raffineriet



Råolje som ankommer raffineriene, vil typisk inneholde opptil 0,5 vekt-% vann. Etter mellomlagring hvor noe vann kan skilles ut, vil oljen gjennomgå et såkalt avsaltertrinn hvor det tilsettes vann (typisk 5 %) og om nødvendig en emulsjonsbryter/skumdemper, avhengig av oljekvaliteten. Rester av vannløselige kjemikalier vil derfor i større eller mindre grad vaskes ut i dette trinnet, hvis avsalteren fungerer effektivt.

Vannet fra avsalteren går til vannrenseanlegget. Kjemikalieeffekter i vannrenseanlegget vil bli omtalt under punkt 6.2.

Avsalteren representerer altså et olje-/vann- separasjonstrinn på samme måte som på produksjonsanlegget offshore med den forskjell at det tilsettes vann, at operasjonstemperaturen er langt høyere og at oppholdstiden er mye lenger. På Mongstad er oppholdstiden typisk ½ time i hver av de to seriekoblede avsalterne sammenliknet med noen minutters oppholdstid i olje-/vann-separatorene offshore.

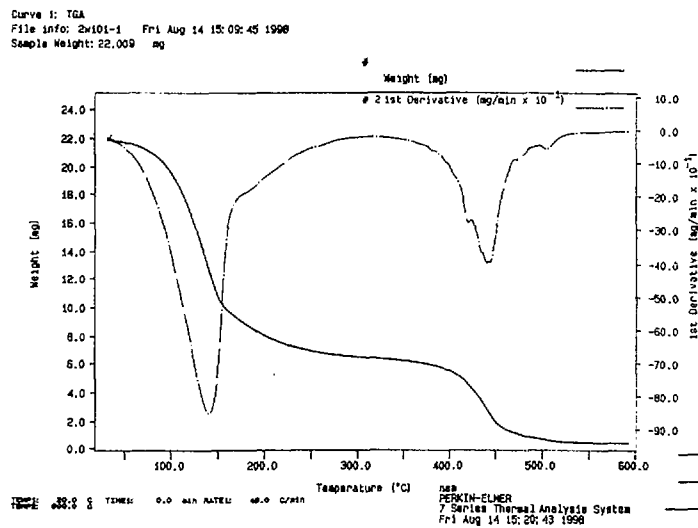
Benkeskala separasjonsriggen beskrevet under punkt 5.1, og anvendelse av radioaktivt C14-merkede kjemikalier kan benyttes til å bestemme kjemikalienes fasefordeling i avsaltertrinnet i et raffineri gjennom tilførsel av vann og tilpassing av temperaturen og oppholdstiden. Metodikken som er under uttesting på laboratoriet, vil bli forsøkt verifisert med en fullskala test i avsalterne på Mongstad senere i høst.

Etter avsaltertrinnet vil de kjemikalienes som er helt eller delvis oljeløselig være igjen i oljen. Forut for selve råoljedestillasjonen blir oljen varmet opp til over 300 °C . For å kunne bestemme kjemikalienes videre "skjebne" gjennom oppvarming og fraksjonering, må vi finne fram til metodikk som både kan si oss noe om kjemikalienes termiske stabilitet og deres "oppførsel" i en fraksjoneringsprosess. I prosjektet Kjemikalier i verdikjeden arbeider vi med utarbeidelsen av flere komplementære analysemetodikker som vil bli beskrevet kortfattet i det følgende:

- Termogravimetrisk analyse, (TGA)
Ved TGA måles vekttapet til en innveiet prøve (mellom 3 og 20 mg) som funksjon av oppvarming. Dersom et rent produksjonskjemikalium som ofte

inneholder flere kjemiske komponenter (ref. punkt 3) gjennomgår en TGA vil en få fram et spekter som kan sammenliknes med en grafisk illustrasjon av en destillasjon som vist i figur 11. I figuren viser den røde kurven vekttingsforløpet, men den blå kurven viser den 1. deriverte av vekttingskurven. Den deriverte kurven gir en indikasjon på enkeltkomponentenes kokepunkt og innbyrdes mengdefordeling mellom enkeltkomponentene. Dersom enkelte komponenter er termisk ustabile og dekomponerer, vil en ofte kunne se dette på de omvendte toppenes form. TGA kan altså gi en indikasjon på kjemikalienes termiske stabilitet og flyktighet.

Figur 11 TGA spekter av en emulsjonsbryter



- Radioaktiv C-14 merking og scintillasjonstelling

Metodikken med C-14 merking beskrevet under punkt 5.1, kan anvendes gjennom å tilsette et C-14 merket kjemikalium til en råolje, destillere den i en laboratorieskala destillasjonsapparat der en separerer ut destillatfraksjoner og analyserer på fordelingen av det C-14 merkede kjemikaliet v. hj. av scintillasjonstelling.

Kombinert med informasjon om kjemikaliet termiske stabilitet fra TGA-analysen, vil man da ikke bare få informasjon om kjemikaliet fordeling i de ulike oljefraksjonene, men også hvorvidt det foreligger i opprinnelig form eller som spaltingsprodukt. Svakheten med metoden er at om kjemikaliet spaltes, er det bare mulig å følge det av spaltingsproduktene som inneholder C-14-atomet.

- Andre analysemetoder

En del kjemikalier inneholder uorganiske elementer som fosfor, silisium og nitrogen. Dersom man kjenner kjemikaliet struktur kan det være mulig å bestemme deres fordeling ved å analysere de enkelte destillatfraksjonene spesifikt mhp totalinnholdet av disse elementene. Ofte vil det være nødvendig å foreta en råoljestedillasjon både med og uten tilsatt av kjemikaliet i laboratorieskala for å kunne ta hensyn til bakgrunnsnivået, som enten kan skrive seg fra naturlig innhold av det aktuelle elementet i råoljefraksjonene som sådan eller fra

allerede tilsatte kjemikalier under produksjon av den benyttede råoljen. Aktuelle analysemetoder når det gjelder å påvise kjemikalier i destillatfraksjonene, er ICP, GC/MS evt. i kombinasjon med C-14 merking/scintillasjonstilling.

Som en oppsummering på punkt 5.2, kan en si at prosjektet har funnet fram til flere lovende metoder for å kunne bestemme kjemikalienes massebalanse over råoljedestillasjonsanlegget og vi er nå inne i en verifikasjonsfase.

6. Uønskede effekter av kjemikaliebruk

Når vi har valgt å legge så stor vekt på kjemikalienes massebalanse, er det fordi vi føler det er nødvendig å kunne sannsynliggjøre at et kjemikalium vil ende opp i en gitt del av verdikjeden før en starter å analysere hvorvidt det vil ha uønskede effekter nettopp der. Det har f. eks. ingen hensikt å studere deaktivierende effekter av silisiumkomponenten til en emulsjonsbryter på en reformerkatalysator hvis vi med overveiende sannsynlighet kan påvise at denne komponenten ender opp i residuefraksjonen i råoljedestillasjonen. Derimot kan det være verdt å undersøke om den samme silisiumkomponenten kan ha deaktivierende effekt på katalysatoren i dehydrogeneringsanlegget for koksdestillat, hvis vi f. eks. tar utgangspunkt i raffineriet på Mongstad.

Vi skal se litt nærmere på hva vi vet om uønskede effekter av kjemikalier.

6.1 Miljøeffekter

For alle kjemikalier som tas i bruk offshore, må leverandørene gjennomføre en del standardtester mhp giftighet, biodegraderbarhet og bioakkumulerbarhet. Det er til enhver tid sterk fokus på å velge så miljøvennlige kjemikalier som mulig, men som allikevel har den nødvendige funksjonalitet i forhold til den oppgaven de skal løse. Kjemikalienes massebalanse blir igjen en sentral parameter. Hvis vi skal studere både kortsiktige og langsiktige miljøeffekter av kjemikalieutslipp til sjø offshore, er det viktig at vi tar utgangspunkt i reelle utslippsdata, jfr. eksemplet med korrosjonsinhibitoren under punkt 5.1.

Det er også viktig å høyne kunnskapen om eventuelle miljøeffekter av kjemikalier som følger oljen til land og igjen blir det viktig å kunne prediktere hvorvidt kjemikalierne følger avsaltervannet, om de avsettes eller spaltes i de ulike prosessavsnittene eller om de ender opp i sluttproduktene før en starter å vurdere eventuelle miljø- eller helseeffekter.

6.2 Prosess- og produkteffekter

Nedenfor følger noen eksempler på uønskede effekter av kjemikaliebruk.

- **Brønnstimulering**
Som beskrevet under punkt 3, kan det på enkelte felt være nødvendig å f. eks. syrebehandle brønner for å holde produktiviteten. Brønnbehandlingen består av flere kjemikaliegrupper og en typisk behandling kan bestå av:
 - syreinhibitor
 - korrosjonsinhibitor
 - surfaktanter
 - jernstabilisator
 - emulsjonsbryter

- løsningsmiddel

Flere av enkeltkjemikaliene i listen ovenfor inneholder overflateaktive forbindelser (surfaktanter) som f. eks. skal befordre god kontakt mellom de aktive kjemikaliene og overflatematerialet i brønnen. Når disse kjemikaliene tilbakeproduseres plattformen etter behandlingen, er det imidlertid ikke uvanlig at det oppstår problemer med olje-/vannseparasjonen hvilket igjen gir høyt olje-i vann- innhold (miljøeffekt) og høyt vann- i olje-innhold (oljekvalitet effekt).

Høyt vann- i olje-innhold i oljen kombinert med høyt surfaktantinnhold kan også være en mulig forklaring på at enkelte raffinerier sporadisk opplever problemer med avsalterdriften sin.

Stimulering av brønner er ofte nødvendig og har som vist tidligere høy økonomisk nytteverdi. Poenget er imidlertid at en bør søke å ikke bruke mer kjemikalier enn absolutt nødvendig og deretter sørge for god kommunikasjon mellom brønnoperasjon og produksjon slik at produksjon er så godt forberedt som mulig på å håndtere problemer under tilbakeproduksjonsperioden.

- Hydrathåndtering

Som tidligere nevnt krever økende bruk av havbunnsbrønner og flerfasetransport av brønnstrøm hydratinhiberende tiltak. På kortere avstander kan en benytte ulike former for oppvarming av rørledningene, men på lengre avstander og innenfor eksisterende infrastruktur må man benytte kjemisk inhibering. Til nå er metanol og monoetylenglykol (MEG) mest brukt.

Ved separering av en flerfasestrøm som inneholder rundt typisk 30% metanol i vannfasen, vil en liten andel av metanolen følge gassfasen. Metanol i rikgass som går fra felt til gassprosesseringsanlegg på land, oppkonsentreres i propanproduktet. Med et propaninnhold i gassen på f. eks. 7 vekt-%, innebærer dette at bare 2,5 ppm metanol i rikgassen er nok til at metanol- spesifikasjonen for propanproduktet på 30 ppm overskrides. Dette har priskonsekvenser.

MEG som f. eks. brukes til å hindre hydratdannelse i rørledningen som fører ustabilisert kondensat fra felt til prosessanlegg på land, ville ha endt opp i det stabiliserte kondensatet dersom det ikke hadde blitt vasket ut. Erfaringer har vist at raffineriene som mottar kondensatet får problemer med sine vannrenseanlegg hvis vannet fra avsalterne deres inneholder MEG. Dette skyldes at bakteriene i de biologiske renseanleggene "foretrekker" MEG og slipper forbi andre komponenter som de normalt skulle ha rensset ut.

- Raffineriprosesser

Som beskrevet under punkt 5.2, er det mange trinn mellom kjemikaliebruk offshore og de enkelte prosesseringsenhetene i et raffineri. Informasjon om uønskede effekter av kjemikaliebruk bygger således i stor grad på mistanker. Vår målsetting i prosjektet Kjemikalier i verdikjeden er å utvikle metodikk for å kunne påvise effekter for deretter å kunne bekrefte eller avkrefte at kjemikalier kan være årsak til problemene.

Slik metodikk kan være testing av et kjemikaliums deaktivierende effekt på en

katalysator, gitt at det på grunnlag av massebalansestudiene kan sannsynliggjøres at føden til den katalytiske prosessen vil kunne inneholde dette kjemikaliet. En annen metodikk kan være å tilsette et kjemikalium til en bestemt destillatfraksjon og teste denne fraksjonens egenskaper f. eks. mhp på fargestabilitet, da igjen under forutsetning av at vi kan sannsynliggjøre at dette kjemikaliet vil fordeles til denne fraksjonen og i hvilken konsentrasjon den vil kunne foreligge.

Når det gjelder effektstudier som skissert ovenfor, må det presiseres er vi fortsatt er på idéstadiet.

Selv om kjemikaliebruken ofte ikke kan opphøre, kan det være mulig å revurdere valg av kjemikalium samtidig som det vil være lettere å løse en del problemer dersom man kjenner årsaken til dem.

Eksempler på “mistanker” til effekter av kjemikalier på raffineri:

- katalysator deaktivering forårsaket av Si-, F- eller Cl-forbindelser
- blakking/misfarging av jetdrivstoff pga N- eller Fe- forbindelser
- dårlig asfaltkvalitet (for sprø eller for seig) - polymerforbindelser og Na-silikater
- problemer med avsalterdriften med resulterende saltholdig vann i råoljen som kan gi beleggdannelse i råoljeoppvarmingstoget og korrosjon i råoljetårnet
- problemer med det biologiske renseanlegget ved varierende kjemikalieinnhold i vannet (f. eks. glykoler, aminer)

7. Oppsummering

Kjemikaliebruken ved Statoilopererte felt i Nordsjøen har vist en økende tendens de senere årene. Dette skyldes en kombinasjon av økt produksjon, nye produksjonskonsepter og eldre felt.

Det stilles stadig mer skjerpede krav til å begrense utslipp av potensielt miljøskadelige kjemikalier og det fordres mer kunnskap om langtidseffekten av kjemikalieutslippene.

For å kunne sette inn rette tiltak på rett sted er det nødvendig å kunne etablere en massebalanse av enkeltkjemikaliene i verdikjeden. Dagens standardmetodikk har vist seg å være svært mangelfull. Bruk av radioaktiv C-14 merking kombinert med enkle fasefordelingstester især for bestemmelse av kjemikalienes olje-/vann-fordeling synes å være en lovende og pålitelig metodikk.

Uønskede effekter av kjemikalier i raffineriprosesser er meget vanskelig å dokumentere. Forutsetningen for å kunne bekrefte eller avkrefte slike effekter er etablering av massebalanse i raffineriene. Flere metoder som termogravimetrisk analyse og bruk av radioaktivt C14-merkede kjemikalier kombinert med laboratorieskala råoljedestillasjon, er under utvikling.

Selv om det ofte ikke vil være mulig eller økonomisk hensiktsmessig å hindre kjemikaliebruk, vil det være av stor betydning for nedstrøms operative enheter å vite hvilke

kjemikalier de må forvente å få i fødestrømmene sine enten kontinuerlig eller sporadisk og hvilke effekter disse kan medføre. Denne informasjonen kan være av vesentlig betydning for at man skal kunne foreta hensiktsmessige prosessmessige og operative tiltak for å minimalisere disse uønskede effektene.

Referanser

- /1/ St meld nr 58 (1996 - 97), "Miljøvernpolitikk for en bærekraftig utvikling"
- /2/ " Oljeindustrien tar ansvar", rapport fra MILJØSOK Styringsgruppen
- /3/ Brev til operatører på norsk sokkel fra SFT, 22.5.97, "Bruk av kjemikalier i rørledninger"
- /4/ "Octanol - water partition coefficients", W. Sangster, Wiley Series in Solution Chemistry, Wiley & Sons, 1997