



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTEGNINGSSKRIFT Nr. 136355

(51) Int. Cl.² C 02 B 9/00

(21) Patentsøknad nr. 751172

(22) Inngitt 04.04.75

(23) Løpedag 07.10.71

(62) Avdelt fra søknad nr. 3689/71

(Patent nr. 132531)

(41) Alment tilgjengelig fra 14.04.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 16.05.77

(30) Prioritet begjært 13.10.70, USA, nr. 80424

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte og apparat til fjernelse av olje fra oljeholdig vann.

(71)(73) Søker/Patenthaver AMOCO PRODUCTION COMPANY,
4502 East 41st Street,
Tulsa, OK,
USA.

(72) Oppfinner LOYD WARDWELL JONES,
Tulsa, OK,
USA.

(74) Fullmektig Cand. mag. Johan H. Gørbitz,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte og et apparat til fjerning av dispergert olje fra oljeholdig vann ved at dette bringes i kontakt med gult svovel, hvorved oljen bringes til å koalescere eller agglomerere.

I de senere år er man blitt stadig mer oppmerksom på behovet for å unngå forurensning av atmosfæren og vannet i naturen. Også industrien må ta hensyn til disse problemer, både på grunn av lovbestemmelser og opinionen.

Mange forurensningsproblemer erkjennes når det gjelder vann, men løsningen er ikke alltid lett å se. Et særlig problemfylt område er forurensningen av vann med overflatisk og dispergert olje. Dette problem gjør seg nesten alltid gjeldende rundt oljeraffinerier og oljeproduserende anlegg. Det er selvsagt kjent måter og midler til å fjerne hovedsakelig all olje fra sådant oljeholdig vann. Slike kjente midler er imidlertid enten altfor kostbare eller ikke godt egnet til bruk i stor målestokk. Noen rensesystemer produserer dessuten store mengder oljeholdig slam som det ikke er så lett å bli kvitt.

Vannet nær oljefeltene inneholder ofte opp til ca. 100-500 ppm vann. Dette bør reduseres til praktisk talt null hvis vannet skal føres til elver eller innsjøer. Hvis vannet skal sprøytes inn i et underjordisk reservoar som et middel til å drive ut olje, hvilket er vanlig ved sekundær utvinning, bør oljeinnholdet være mindre enn ca. 10 ppm. En økonomisk tilfredsstillende måte til å fjerne denne dispergerte olje fra vannet ville være en stor hjelp når det gjelder å bekjempe denne form for forurensning. Oppfinnelsen tilveiebringer et slikt system.

Fremgangsmåten i følge oppfinnelsen til fjerning av olje fra oljeholdig vann er karakterisert ved at man blander partikler av gult svovel med det oljeholdige vann, hvorved oljen bringes

til å koagulere med svovelpartiklene, fører vannet og den koagulerte blanding av svovel og olje gjennom en separator hvor rent vann separeres fra den koagulerte svovel/olje-blanding, og deretter fører den koagulerte svovel/olje-blanding gjennom en oppvarmet separator, fjerner olje fra separatorens øvre del og smeltet svovel fra dens nedre del og eventuelt lager en vandig svoveloppslemning av det smeltede svovel og blander denne vandige svoveloppslemning med nye mengder oljeholdig vann.

Oppfinnelsen angår også et apparat til bruk ved fremgangsmåten i følge oppfinnelsen for kontinuerlig fjerning av dispergert olje fra oljeholdig vann, karakterisert ved en beholder (80) til å skille vann fra olje-svovel-slam og som er forsynt med et innløp (82) for en blanding av oljeholdig vann og en vandig svoveloppslemning, et utløp (86) for svovel-olje-slam og et utløp (84) for rent vann, en oppvarmet separator (94) med et øvre utløp (98) og et intermediært utløp (96) for henholdsvis lette hydrokarboner og olje, en rørledning (92) til å forbinde innløpet i den oppvarmede separator (94) med beholderens utløp (86) for svovel-olje-slam, midler (102, 104) til å føre det gjenvunne svovel fra den oppvarmede separator tilbake til beholderen (80) via ledningen (88) for oljeholdig vann. Foretrukne utførelsesformer av fremgangsmåten og apparatet i følge oppfinnelsen er presisert i kravene.

I det følgende skal oppfinnelsen og dens formål belyses nærmere under henvisning til tegningen:

Fig. 1 viser skjematisk apparatet i følge oppfinnelsen, hvor findelt svovel blandes med oljeholdig vann, hvorved oljen agglomereres. Den viser et system eller midler til først å blande det oljeholdige vann med gult svovel i fast fase, slik at den dispergerte olje koagulerer eller agglomererer, videre midler til å separere det oljefrie vann fra svovel/olje-slam, samt midler til gjenvinning av svovelet fra slammet, slik at det kan anvendes på ny.

På tegningen er 80 en syklonseparator med et innløp 82, et øvre utløp 84 og et nedre utløp 86. Separatoren 80 kan være av annen type, for eksempel et roterende vakuumfilter. Oljeholdig vann føres gjennom en ledning 88 til innløpet 82. En svoveloppslemning føres gjennom en ledning 90 og inn i ledningen 88, slik at det oljeholdige vann og svoveloppslemningen blandes og ledes tangensialt inn i separatoren 80. Svovel-

mengden bør i alminnelighet være ca. tre ganger vekten av den olje som skal fjernes, eller mer. Separatoren 80 som vist på tegningen er en syklon av en type som særlig er egnet for lave vækehastigheter, og som sentrifugalseparerer olje-svovel-agglomeratet fra vannet. Den er slik utformet at det ved de strømningshastigheter som anvendes for det oljeholdige vann og svoveloppslemningen, vil dannes en virvelstrøm, men strømningshastigheten er ikke så stor at blandingen av olje, svovel og vann emulgeres. Den optimale strømningshastighet varierer sterkt med oljetypen og oljemengden i vannet. Når oppslemningen av findelt gult svovel i vannet føres inn i strømmen av oljeholdig vann, okkluderer og agglomererer svovelpartiklene den dispergerte olje slik at det dannes en blanding som er tyngre enn vann.

På fig. 1 uttas rent vann ved toppen av separatoren 80 gjennom utløpet 84. Det tyngre svovel/olje-slam uttas ved utløpet 86. Det skal nå redegjøres for midler til å separere svovelet og oljen fra hverandre. Materialet som uttas ved 86, føres gjennom en ledning 92 til en oppvarmet separator 94. Svovel/olje-slammet føres inn i den midtre del av denne separator, som kan være bare en vertikal tank med hetekveiler på utsiden. Blandingen oppvarmes til like over svovelets smeltepunkt, som er ca. $115,6^{\circ}\text{C}$. Da oljen er lettere enn slammet, flyter den opp og fjernes gjennom et sideutløp 96. Denne olje kan anvendes for mange formål, for eksempel kan den brennes og gi varme til separatoren 94. På toppen av separatoren 94 er det et utløp 98 hvor damper av vann og lette hydrokarboner kan slippes ut, idet det sannsynligvis vil være små mengder vann i svovel/olje-slammet som kommer fra bunnen av separatoren 80. Smeltet svovel tas ut ved bunnen av separatoren 94 gjennom et utløp 100 og føres gjennom en isolert ledning 102 for på ny å anvendes ved fremstilling av svoveloppslemning som skal brukes til å skille den dispergerte olje fra det oljeholdige vann i en kontinuerlig prosess. En bunnventil 101 er anordnet for fjerning av slam etc. Ledningen 102 er forbundet med en tank 104 som er forsynt med en kraftig blandeinnretning 106 som drives av en motor 108. Rent vann fra en kilde som ikke er vist, tilføres gjennom et toppinnløp 110. Det smeltede svovel tilføres samtidig gjennom et sideinnløp 112. Mengden av vann som tilføres, er tilstrekkelig til hurtig å kjøle svovelet og danne en oppslemning av faste partikler av gult svovel. Denne svoveloppslemning føres fra tanken 104 gjennom et bunnutløp 114, som er forbundet med ledningen 90. Den svoveloppslemning som dannes av det

gjenvunne svovel, føres inn i ledningen 88. Det vil ses at dette er en kontinuerlig prosess som gir oljefritt vann og en relativt ren væskeformig olje. I motsetning til andre olje-adsorberende media (så som leire) blir det adsorberende eller okkluderende medium (svovel) som anvendes i henhold til oppfinnelsen, gjenvunnet og anvendt på ny. Herved løses et alvorlig problem, nemlig det å bli kvitt oljeholdig slam.

En mulig variant som kan brukes i forbindelse med apparatet på fig. 1, er tilsetning av olje-fuktende overflateaktive stoffer gjennom en ledning 116 til blandingen av olje og vann i innløpsledningen 88. Hensikten er da å forbedre fjerningen av faste suspenderte materialer. Grunnlaget for denne variant er at koalesceringen av svovelet og oljen resulterer i et sammenhengende væskeformig bunnfall som kan ta med seg olje-fuktede faste partikler. Tilsetningen av olje-fuktende overflateaktive stoffer hjelper således til å fjerne de faste suspenderte materialer.

En rekke forsøk er blitt utført i laboratoriet som viser at den på fig. 1 viste utførelsesform virker godt i praksis. For eksempel ble det i et forsøk innrørt og dispergert 4 ml råolje i 200 ml vann. Ca. 12 g pulverisert gult svovel ble drysset inn i olje/vann-dispersjonen mens omrøringen av blandingen ble fortsatt. Rørehastigheten ble redusert, og en sammenhengende flytende masse av koagulert olje og svovel skilte seg hurtig ut og sank til bunns i begerglasset, med et lag av rent vann ovenpå. Bunnfallet av olje og svovel ble skilt fra vannet og oppvarmet til ca. 121°C. Olje fløt opp, og smeltet svovel gikk til bunns, og hver fase kunne uttas som væske.

Det ble funnet at fordampning og kondensering av svovel inn i vann gjerne resulterer i hvitt svovel, som ble funnet å ha en meget lavere affinitet til olje enn gult svovel. Separatoren 94 bør derfor ikke oppvarmes så sterkt at svovelet fordampes; svovelet bør bare smeltes til en tynn væske. Svovelet bør ikke oppvarmes mer enn til 160°C, da viskositeten øker over denne temperatur. I et av mange andre forsøk ble 6,8 g smeltet (125°C) gult svovel tilsatt til 200 ml vann i en Waring-blander, hvorved man fikk en dispersjon eller oppslemming av gult svovel i vann. Dispersjonen ble overført til et begerglass og omrørt (magnetisk) med tilstrekkelig hastighet til å danne en virvel, men ikke så hurtig at råoljen ble emulgert i vannet. Råolje ble tilsatt til oppslemningen av svovel i vann under omrøring. Ca. 4,5 ml olje ble tatt opp av svovelet, og

olje/svovel-massen sank til bunns, mens det overliggende vann var klart og rent. (NB: svovel/olje-forholdet var 1,5 g/ml eller ca. 2:1 på vektbasis; men for noen oljetyper vedkommende kan det anvendes et forhold så lavt som 1:1). Ved ganske svak omrøring holdt bunnmassen seg sammenhengende uten at olje ble frigjort. Dette viste at massen kunne tappes ut fra bunnen av et klaringskar eller et apparat av sykontypen hvis rørehastigheten er liten, jevnfør ovenfor. Hvis materialet fikk stå uforstyrret, skilte en del av den lette råolje seg ut fra massen og fløt opp. I et lignende forsøk hvor det ble anvendt en relativt større mengde svovel (3 g/ml olje) skilte det seg ikke ut noen olje.

PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til fjerning av olje fra oljeholdig vann, k a r a k t e r i s e r t ved at man blander partikler av gult svovel med det oljeholdige vann, hvorved oljen koaguleres sammen med svovelpartiklene, fører vannet og den koagulerte svovel-olje gjennom en separator, hvor rent vann skilles fra den koagulerte svovel-olje og deretter fører den koagulerte svovel-olje gjennom en oppvarmet separator; fjerner olje fra den øvre del av separatorens og smeltet svovel fra den nedre del, og eventuelt lager en vandig svoveloppslemning av det smeltede svovel og blander denne vandige svoveloppslemning med nye mengder oljeholdig vann.
2. Fremgangsmåte i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at forholdet mellom svovel- og oljemengden er minst 1 vektdel svovel pr. vektdel olje, fortrinnsvis ca. 3:1.
3. Apparat til kontinuerlig fjerning av dispergert olje fra oljeholdig vann, for utførelse av fremgangsmåten i følge krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved en beholder (80) til å skille vann fra olje-svovel-slam og som er forsynt med et innløp (82) for en blanding av oljeholdig vann og en vandig svoveloppslemning, et utløp (86) for svovel-olje-slam og et utløp (84) for rent vann, en oppvarmet separator (94) med et øvre utløp (98) og et intermediært utløp (96) for henholdsvis lette hydrokarboner og olje, en rørledning (92) til å forbinde innløpet i den oppvarmede separator (94) med beholderens utløp (86) for svovel-olje-slam, midler (102, 104) til å føre det gjenvunne svovel fra den oppvarmede separator tilbake til beholderen (80) via ledningen (88) for oljeholdig vann.

136355

6

4. Apparat i følge krav 3, k a r a k t e r i s e r t ved at midlene til å tilbakeføre det gjenvunne svovel innbefatter en blander (104), rørledning (110) for tilførsel av vann til blanderen for dannelsen av svoveloppslemningen av smeltet svovel og vann, samt rørledning (90) til å forbinde utløpet (114) fra blanderen (104) med rørledningen (88) for oljeholdig vann.
5. Apparat i følge krav 3 eller 4, k a r a k t e r i s e r t ved at beholderen (80) er en separator av syklontypen i hvilken svovel-olje-slammet fjernes fra bunnen og oljefritt vann fjernes fra toppen av syklon-separatoren.
6. Apparat i følge krav 3 eller 4, k a r a k t e r i s e r t ved at beholderen er et roterende vakuumfilter.

136355

FIG. 1

