



(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **325550**

(13) **B1**

NORGE

(51) Int Cl.
C11B 3/10 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20064993	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr
(22)	Inng.dag	2006.10.31	(85)	Videreføringsdag
(24)	Løpedag	2006.10.31	(30)	Prioritet
(41)	Alm.tilgj	2008.05.02		
(45)	Meddelt	2008.06.16		
(73)	Innehaver	Due Miljø AS, Postboks 138 Lilleaker, 0216 OSLO		
(72)	Oppfinner	Jean-Pascal Bergé, Ifremer, rue de l'île d'Yeu, 44311 NANTES CEDEX 03, FR Charles Delannoy, CTPP, BP 239, 62203 BOULOGNE SUR MER CEDEX, FR Didier Dhaler, c/o Novasep Orelis, 5, chemin du Pilon, 01708 MIRIBEL CEDEX, FR Henrik Ræder, c/o SINTEF Materials and Chemistry, Postboks 124 Blindern, 0314 OSLO Bente Gilbu Tilset, c/o SINTEF Materials and Chemistry, Postboks 124 Blindern, 0314 OSLO Eddy Torp, c/o Due Miljø AS, Postboks 138 Lilleaker, 0216 OSLO		
(74)	Fullmektig	Zacco Norway AS, Postboks 2003 Vika, 0125 OSLO		
(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for rensing av oljer og anvendelse av slike i mat og fôr		
(56)	Anførte publikasjoner	RU 2 055 866 C1, RU 2 081 896 C1, WO A 03/044141, WO A 96/02618		
(57)	Sammendrag			

Foreliggende oppfinnelse beskriver en ny fremgangsmåte for å rense olje. I særdeleshet angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte som kombinerer behandling med ad-eller absorberende midler (AA) og en membranbasert prosess for separering av oljen fra det kontaminerte AA. Videre angår foreliggende oppfinnelse anvendelse av aktivt kull og membranfiltrering for rensing av oljer og anvendelse av den rensede olje som ingrediens i mat eller fôr.

Oppfinnelsens område

Foreliggende oppfinnelse beskriver en ny fremgangsmåte for rensing av oljer. I særdeleshet angår oppfinnelsen en fremgangsmåte som kombinerer behandling med ad- eller absorberende midler (AA) og en membranbasert prosess for separering av olje fra kontaminert AA. Videre angår foreliggende oppfinnelse anvendelse av ad- eller absorberende middel og membranfiltrering for rensing av olje og anvendelse av rensed olje per se eller som en bestanddel i medisin, matvarer, fôr og surfaktant.

Oppfinnelsens bakgrunn

Tungt nedbrytbare bioakkumulerende toksiner (Persistent Bioaccumulating Toxins, PBT) som PCB og dioksiner må fjernes før oljer benyttes til medisinske formål, diettformål, som matvare, som fôr eller som surfaktant. I nær fremtid forventes det også regler i forhold til andre PBT'er. Eksempler på slike PBT er bromerte flammehemmere, ftalater og organokloridpesticider.

Olje for diett- eller matformål og dyrefôr må ha en viss kvalitet. Den må ikke inneholde oksideringskomponenter (peroksid, frie fettsyrer), den må være klar ved romtemperatur, ha en akseptabel smak og lukt og tilfredsstille regelverket med hensyn på PBT.

PBT i fiskeoljer

Inneholdet av PBT i fiskeoljer avhenger av konsentrasjonen av de relevante toksiner i omgivelsene der fisken lever, fisketypen og fiskens alder når disse fanges og/eller høstes.

Regelverk finnes eller kommer i nær fremtid for de to PBT-klassene dioksiner (inkludert furaner) og dioksinlignende PCB. Før rensing inneholder fiskeoljer typisk 2 - 20 pg/g dioksiner og furaner (dioksiner) og omtrent dobbelt så mye dioksinlignende PCB (dl-PCB).

Gjeldende EU-grenser for dioksin i olje til fôr- og matanvendelse er hhv. 6 og 2 pg/g, (Direktiv 2002/32/EC og 2003/100/EC).

EU kommisjonens direktiv (2006/13/EC) setter nye maksimalnivåer for summen av dioksiner og dl-PCB i fôr og mat og vil gjelde fra 4. november 2006.

Fiskeolje til fôrformål: Totalt: 24 ng/kg; Dioksiner og furaner: 6 ng/kg; Dioksinlignende PCB: 18 ng/kg.

Fiskeolje til matformål: Totalt: 10 ng/kg; Dioksiner og furaner: 2 ng/kg; Dioksinlignende PCB: 8 ng/kg.

5

Det vil ikke bli tillatt å løse dette problemet ved å fortynne med rene oljer.

Innen 31. desember 2008 vil det bli vurdert å redusere maksimumsnivåene for SUMMEN av dioksiner og dl-PCB betydelig og kvitte seg med grenseverdien for dioksin.

10

Undersøkelser har vist at det vil være et behov for å behandle de fleste fiskeoljer fra den nordlige halvkule inkludert Europa, for bruk til fôr og mat. De nye reglene vil derfor øke markedskravet for effektive renseteknologier for å fjerne dl-PCB og dioksiner fra oljer til mat- og fôr anvendelse. Det er forventet at andre PBT som bromerte flammehemmere, polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH), ftalater og organokloridpesticider vil være gjenstand for reguleringer på lengre sikt.

15

Dioksiner fjernes for tiden sammen med farge, smak og luktforbindelser ved bruk av aktivt kull (AC) i en pressfiltreringsprosess. Med en standardprosess for pressfiltrering reduseres strømmen svært raskt på grunn av tetting av filteret. Oftest krever pressfiltrering at det, i tillegg til AC, tilsettes filtreringshjelpemiddel (utfelt silika eller kieselgur) til tilførselsløsningen. På slutten av filtreringssyklusen er det dannet en stor presskake sammensatt av AC, filtreringshjelpemiddel, filter og en betydelig mengde olje og dette må kastes på et egnet avfallssted. Prosessen forbruker dermed store mengder AC og filtreringshjelpemidler, den innbefatter store produkttap, og er både kostbar og tidkrevende. Nye og forbedrede fremgangsmåter som unngår anvendelse av filtreringshjelpemidler, øker mengden olje som behandles pr. kg AC og reduserer produkt (olje) -tapet er derfor etterlengtet.

25

30

Fremgangsmåter for fjerning av dl-PCB er for tiden ikke fullstendig implementert i industriell skala. En kommende teknologi er molekylær destillasjon, som kan anvendes både for dl-PCB- og dioksinfjerning fra oljer. Under prosessen oppvarmes oljen til høye temperaturer. Dette kan være skadelig for oljens kvalitet. En annen ulempe er at prosessen krever store investeringer og store prosessvolum. Man må derfor regne med sentraliserte fabrikker som behandler oljer fra mange små produsenter. Det er derfor et behov for mindre, kostnadseffektive prosesser, som kan innstalleres på stedet for

35

oljeproduksjon. En lavtemperaturprosess er også ønsket, da dette vil bevare de sensitive bioaktive komponenter slik som vitaminer, antioksidanter og flerumettede fettsyrer og unngå dannelse av helseskadelige transfettsyrer.

5 Mikrofiltrering av oljer

Mikrofiltrering er en velkjent fremgangsmåte for rensing og separering av ulike komponenter i vandige løsninger som melk eller proteinekstrakter fra fisk, soya eller frukt. Litteraturfortegnelser viser at denne teknologi ikke har vært mye brukt for oljer, spesielt ikke for fiskeoljer. Kjent teknikk nevner noen patenter og vitenskapelige publikasjoner som angår rensing, foredling og klarning av vegetabiliske oljer (Process for the purification of crude glyceride oil compositions: Iwama et al 1983, Patent No US4414157, Prosess for refining crude glyceride oils by membrane filtration: Achintuya Kumar Sen Gupta 1977 Patent No US4062882 and Refining: Achintuya Kumar Sen Gupta 1985 Patent No US4533501, Soft purification of lampante olive oil by microfiltration : Abdellatif Hafidi, Daniel Pioch, Hamid Ajana. Food Chemistry 92 (2005) 17-22).

Et patent beskriver en fremgangsmåte for separering av en hydrofob væskefase med høytsmeltende forbindelser fra smør. Michel Parmentier, Salina Bornaz, Bernard Journet : 1993, patent nr. FR2713656.

Behandling av oljer med ad- eller absorberende midler (AA)

Anvendelse av AC for fjerning av dioksiner, smak, farge og luktforbindelser fra spiselige oljer er en velkjent teknologi. Anvendelse av AC for å fjerne dioksiner og PCB har også blitt rapportert (Removal of dioxins and PCB from fish oil by AC and its influence on the nutritional quality of the oil: J. Maes *et al.* Journal of the American Oil Chemists Society, 82 (2005) 593-7). Bruk av AC er tidligere blitt kombinert med pressfiltrering og dampdestillering for fjerning av frie fettsyrer, så vel som lukt- og fargeforbindelser (Process for purifying oils and fats; British Patent No GB707454 (1954) and Process for refining oils and fats; British Patent No GB707455 (1954)). Så vidt vi vet er fremgangsmåter som kombinerer bruk av AC eller andre AA med membranfiltrering for oljerening ikke tidligere blitt beskrevet. En årsak til dette kan være at polymermembraner normalt blir anvendt for filtrering av ikke-polare medier som oljer. Polymermembraner er ganske følsomme for slitasjeskade. Dette utelukker sirkulering av partikulært AA ved turbulent strøm, hvilket er nødvendig for å unngå rask tilstopping av membranene. Videre krever fjerning av olje og rester fra tilstoppede membraner høyere temperaturer og mer aggressive kjemikalier enn det

polymermembranene normalt tåler. Disse problemene kan unngås ved anvendelse av uorganiske (keramiske) membraner, som kan tåle slitasje ved turbulent strøm, så vel som de temperaturer og kjemikalier som er nødvendig for å rense membranene.

- 5 Følgelig er det et behov for en ny fremgangsmåte for å rense oljer, som kombinerer behandling med AA og membranfiltrering, hvilket resulterer i en totalprosess med et bedre oljeutbytte og lavere kostnader enn den klassiske teknologien som anvender pressfiltrering.

10 **Beskrivelse av oppfinnelsen**

Foreliggende oppfinnelse frembringer en ny fremgangsmåte for å rense oljer der

- a) tungt nedbrytbare bioakkumulerende toksiner (PBT) slik som PCB, dioksinlignende PCB og dioksiner minimaliseres,
- 15 b) viktige næringskomponenter slik som vitaminer, antioksidanter og omega-3-fettsyrer konserveres,
- c) innholdet av høyt-smeltende forbindelser reduseres,
- d) oljetap minimaliseres og gir en rasjonell, kostnadseffektiv prosess, og
- e) utstyret er modulært, følgelig sikres en enkel bruk på stedet for et stort spekter
- 20 av prosessvolumer, så vel som en enkel justering av prosesskapasiteten etter behov.

Foreliggende oppfinnelse frembringer følgelig en ny fremgangsmåte for rensing av oljer ved å kombinere trinnene adsorberende midler (AA) og membranfiltrering. AA

25 blandes med olje og sirkuleres. Avhengig av oljeegenskapene og absorpsjonsprosessen, kan oppvarming eller nedkjøling anvendes. Membranfiltrering anvendes for å separere den rensede oljen fra det kontaminerte AA.

En ytterligere fordel er at noen av de høyt-smeltede forbindelsene fjernes og klar olje

30 oppnås ved romtemperatur.

Sammenlignet med den nåværende pressfiltreringsprosessen har foreliggende oppfinnelse følgende fordeler: a) ingen bruk av filtreringshjelpemidler, b) mindre AA

35 anvendes for å rense samme volum av olje, c) mindre produkttap, d) fjerning av høyt-smeltende forbindelser, e) lengre varighet av filtreringssyklusen før tilstopping oppstår, og f) resterende AC kan gjenvinnes for regenerering eller destruksjon, avhengig av granulometri, ved en enkel dekantering i en tank, ved konsentrering i en horisontal

dekanteringsinnretning, ved sentrifugering eller ved filtrering på en filterpresse; volumet av fiskeolje som da skal filtreres vil være mindre enn 10% av det opprinnelig volumet.

- 5 Sammenlignet med molekylær destillasjon er fordelene med foreliggende oppfinnelse:
- a) lavere energikostnader, b) lavere investeringskostnader, c) modulbaserte fabrikker som kan justeres til det prosesseringsvolum som er aktuelt på hvert produksjonssted, og
 - d) lavere prosessstemperatur og følgelig bedre oljekvalitet.
- 10 Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for å rense oljer der fremgangsmåten omfatter trinnene:
- i) bringe oljen i kontakt med ad- eller absorberende midler (AA), og
 - 15 ii) membranfiltrering.

I det enkleste oppsettet fylles olje og ad- eller absorberende midler (AA) på en tank, en pumpe anvendes for å sirkulere og presse oljen med AA gjennom rørene til en membran der det rensede oljepermeat separeres fra retentatet, som resirkuleres til matetanken.

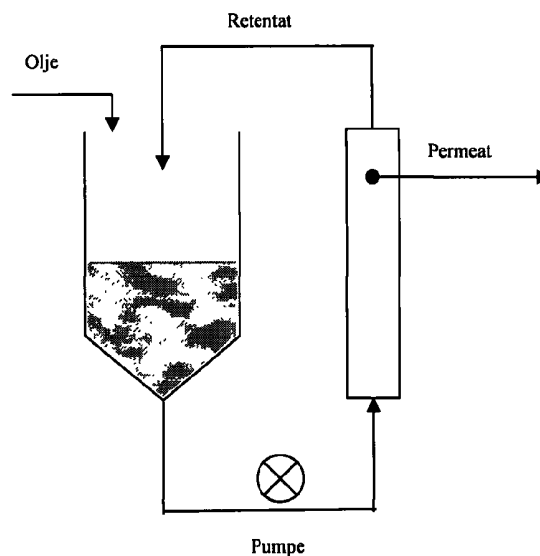
20

Driftsprinsippet vises i fig. 1 nedenfor.

Fig. 1 Driftsprinsipp

25

30



Nedkjøling og/eller oppvarming kan anvendes. Systemet og enhver variasjon av dette kan ha en eller flere membraner i serie eller parallelt. Systemet kan være åpent eller lukket. Oljen kan være dekket med beskyttende gass. AA kan tilsettes enten sammen med oljen eller separat. Prosessen kan utføres enten som en satsvis, halvkontinuerlig eller kontinuerlig prosess.

Temperaturen på oljen, med eller uten AA justeres til et nivå i området fra -20 til +150°C før og under prosessen. Den anvendte temperaturen og forvarmingstiden etter tilsetning av AA og før start av separeringsprosessen avhenger av oljens viskositet og absorpsjonsraten til PBT. Forvarmingstiden kan være fra 0 til 120 minutter, fortrinnsvis mellom 20 og 60 minutter, der temperaturer mellom 20° og 50°C er foretrukket.

Pumpehastigheten kan justeres slik at hastigheten på oljen langs membranen er innenfor området 1-20 m/s, fortrinnsvis mellom 3 og 6 m/s. Permeatstrømmer i området 10 til 3500 l/t/m² er oppnådd, mest typisk i området 10 til 160 l/t/m² avhengig av typen olje, oljetemperaturen, type og partikkelstørrelse av AA, membranens tilstand, viskositet, resirkuleringshastighet og trykk. I et aspekt av fremgangsmåten anvendes periodisk tilbakestrøm.

Betegnelsen ad- eller absorberende middel (AA) slik det anvendes her i dokumentet er ment å inkludere enhver fast substans som ab- eller adsorberer uønskede forbindelser, der ikke-begrensede eksempler på slike er aktivt kull, silika og zeolitter. AA som anvendes ifølge foreliggende oppfinnelse kan være finpulverisert eller granulert. Mengden AA avhenger av typen og partikkelstørrelsen. Dersom aktivt kull (AC) anvendes, er mengden fortrinnsvis mellom 0,05 og 10 vekt-%, og helst i området fra 0.25 til 2 vekt-% av den opprinnelige oljemengden.

Membranene anvendt ifølge oppfinnelsen kan konfigureres i henhold til en hvilken som helst utforming kjent for fagpersonen innen teknikken, slik som spiral, plate og ramme, skall og rør, og utforminger avledet av disse. Membranene kan være sylindriske eller plane.

Membranenesom kan anvendes til den foreliggende oppfinnelse kan lages av ethvert polymer- eller keramisk materiale som tillater oljen å passerer gjennom, mens AA holdes tilbake. Membranen kan lages av et materiale utvalgt fra polymere materialer egnet for fremstilling av mikrofiltrerings-, ultrafiltrerings-, nanofiltrerings- eller revers

osmosemembraner, inkludert, men ikke begrenset til, polyetylen, polypropylen, polytetrafluoretylen (PTFE), polyvinyliden-difluorid (PVDF), polyetersulfon, polyakrylnitril, polyamid, polyimider inkludert polyimider kryssbundet ved anvendelse av mono-, di-, tri- eller polyaminforbindelser, celluloseacetat og blandinger av disse.

- 5 Membranene kan lages ved enhver teknikk kjent innen fagområdet, inkludert sintring, strekking, sporetsing, templatutvasking, grenseflatepolymerisering eller faseinversjon. Fortrinnsvis fremstilles membranen av en eller flere uorganiske materialer der ikke-begrensede eksempler på slike er aluminiumoksid, silisiumkarbid, silisiumoksid, zirkoniumoksid, titanoksid eller zeolitter, ved anvendelse av hvilken som helst teknikk
- 10 kjent for fagpersoner innen feltet, slik som sintring, utvasking og solgelprosesser.

Membranfiltreringsprosessen kan være en mikrofiltrerings-, ultrafiltrerings- eller nanofiltreringsprosess, eller en kombinasjon av hvilke som helst av de nevnte membranfiltreringsprosesser, utført i en hvilken som helst rekkefølge. Membranene er

15 fortrinnsvis rørformede keramiske membraner, med cut-off mindre enn partikkelstørrelsen til AA partiklene, og fortrinnsvis mellom 0,01 og 50 μm . I et aspekt av oppfinnelsen har de rørformede membraner en porestørrelse mellom 0,10 og 0,50 μm .

- 20 Foreliggende oppfinnelse frembringer en fremgangsmåte for å rense oljer. Ehvert uønsket forurensningsmetarialet ville som sådann kunne fjernes. Eksempler på forurensninger er tungt nedbrytbare bioakkumulerende toksiner slik som PCB og dioksin.

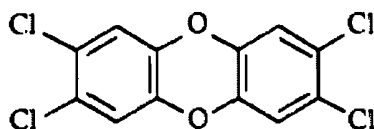
- 25 Tungt nedbrytbare bioakkumulerende toksiner (PBT) er kjemiske substanser som er resistente mot nedbryting i miljøet ved kjemiske, biologiske og fotolytiske prosesser. De forblir i miljøet, bioakkumulerer i humant vev og dyrevev, og har potensiale til å påvirke menneskehelsen og miljøet i betydelig grad. Noen eksempler på PBT er: aldrin, klordane, DDT, dieldrin, endrin, heptaklor, heksaklorbenzen, mireks, polyklorerte
- 30 bifenyler (PCB), dioksinlignende PCB, dioksiner, toksafen, karsinogene PAH, tungmetallioner og visse bromerte flammehemmere, så vel som noen organometalliske forbindelser slik som tributyltinn (TBT).

- Betegnelsen dioksin anvendes for en familie av halogenerte organiske forbindelser, som
- 35 består av to benzenringer koplet sammen enten med en enkel (furan) eller en dobbel oksygenbro (dioksin). De mest vanlige dioksiner er polyklorerte dibenzofuraner (PCDF) og polyklorerte dibenzodioksiner (PCDD). Toksisiteten til PCDD/F avhenger av antallet

og posisjonen til kloratomene. 2,3,7,8-tetraklordibenzo-*p*-dioksin er den mest toksiske av disse. Ifølge konvensjon tilordnes denne et toksisitetstall eller en toksisk ekvivalentfaktor (TEF) på 1.0 der de gjenværende PCDD/F tilordnes lavere relative verdier.

5

*Fig. 2 Strukturen til 2,3,7,8-tetraklordibenzo-*p*-dioksin*

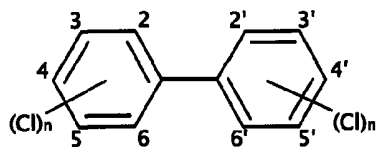


10

Polyklorerte bifenyler (PCB) er en klasse organiske forbindelser med 1 til 10 kloratomer koplet til bifenyl og generell formel $C_{12}H_{10-x}Cl_x$.

Fig. 3 Generell struktur av PCB

15



Dioksinlignende PCB (dl-PCB) betegner PCB med tilsvarende egenskaper som dioksiner. Noen av dem har TEF så høy som 0.1.

20

Polycykliske aromatiske hydrokarboner (PAH) er kjemiske forbindelser som består av kondenserte aromatiske ringer og inneholder ikke heteroatomer eller substituentter. Noen av dem er kjente eller mistenkte karsinogener.

25

Bromerte flammehemmere omfatter 70 syntetisk produserte varianter med svært varierende kjemiske egenskaper. Det finnes flere grupper: polybromerte difenyletere (PBDE), polybromerte bifenyler (PBB) og bromerte cyklohydrokarboner. Noen betraktes som PBT, men deres virkninger er i stor grad ukjente og maksimumsnivåer er ennå ikke bestemt.

30

Ifølge et aspekt av oppfinnelsen reduseres følgelig innholdet av tungt nedbrytbare bioakkumulerende toksiner (PBT) betydelig sammenlignet med nivåene i ubehandlede

oljer. Innholdet kan reduseres betydelig, med 20 - 100%, sammenlignet med nivåene i de ubehandlede oljer. I et aspekt av foreliggende oppfinnelse er PBT som skal reduseres PCB, dl-PCB og/eller dioksiner. I et annet aspekt er PBT som skal reduseres arsenikk, PAH og/eller bromerte flammehemmere. I et annet aspekt er innholdet av høyt-smeltende forbindelser (HMC) tilstede i oljen betydelig redusert for å gi en klar olje ved romtemperatur.

Oljen som skal renses ifølge foreliggende oppfinnelse kan være enhver mineralolje eller naturlig olje som inneholder uønskede mengder av PBT. Eksempler på naturlige oljer inkluderer, men er ikke begrenset til, de som er ekstrahert fra et bredt utvalg av grønnsaker, dyr, fisk, marine organismer og mikroorganismer eller enhver kombinasjon av disse.

Egnede vegetabiliske oljer inkluderer, men er ikke begrenset til, palmeolje, soyaolje, solsikkeolje, olivenolje, peanøttolje, sesamolje, riskliolje, cashewolje, kastorbønneolje, linolje, druekjerneolje, hampolje, sennepsolje, valmueolje, rapsolje, canola, saflorolje, sesamolje, mandelolje, algeolje, aprikosolje, arganolje, avocado-olje, hasselnøttolje, neemolje, peanøttolje, gresskarolje og valnøttolje, eller enhver kombinasjon av disse.

Egnede animalske oljer inkluderer, men er ikke begrenset til, selolje og hvalolje eller enhver kombinasjon av disse.

Egnede marine fiskeoljer inkluderer, men er ikke begrenset til oljer fra ansjos, "baikal oilfish", bloater, "cacha", karpe, torsk, ål, "eulachon", sild, hilsa, "jack fish", "katla", sild, makrell, "orange roughy", "panga", småsild, sei, laks, sardiner, hai, brisling, sverdfisk, ørret, tunfisk, hval, krill og skalldyroljer eller enhver kombinasjon av disse.

Egnede ferskvannsfiskeoljer inkluderer, men er ikke begrenset til oljer fra tilapia, maller, "lake herring", "black bass", karpe, canadarøye, laks og andre laksefisker eller enhver kombinasjon av disse.

Den marine fisken eller ferskvannsfisken kan være vill eller oppdrettet.

Egnede oljer inkluderer også naturlige oljer avledet fra mikroorganismer, inkludert men ikke begrenset til prokaryote og eukaryote encellede organismer.

Videre angår foreliggende oppfinnelse anvendelse av ad- eller absorberende middel (AA) og membranfiltrering for rensing av olje og anvendelse av oljen per se eller som ingrediens i medisin, matvarer, fôr og som surfaktant.

- 5 Foreliggende oppfinnelse vil nå bli beskrevet med henvisning til de følgende ikke-begrensede eksempler.

Utførelsesformer

- 10 ***Eksempel 1: Fjerning av PCBs og dioksiner fra fet fiskeolje ved bruk av AC og keramisk membran med porestørrelse 0.45µm***

Eksperimentelt oppsett:

- 14,7 kg fettfiskolje med 1000 ppm tokoferol fra CTPP (Coopérative de Traitement des
15 Produits de la Pêche) ble blandet med 147 g Norit AC (partikkelstørrelse D50 = 36µm) og sirkulert gjennom systemet bestående av tank, pumpe, membran og kjøler. Membranen var en Kerasep-membran med porestørrelse 0,45 µm, ytre diameter 10 mm og lengde 400 mm. Strømmen ble justert til 200 l/t. Trykket ved membraninnløpet og -utløpet var hhv. 3,8 og 3,55 bar. Temperaturen i tanken var 28,5°C og temperaturen ved
20 pumpen og i membranen var ≥ 40°C. Etter sirkulering i 1 time ble permeatventilen åpnet og permeatet oppsamlet i løpet av 14 timer, fordelt over en tre dagers periode. (Utstyret ble stanset om natten.) Tilbakestrømming ble påført hvert 70. sekund, med varighet på 5 sekunder, ved å benytte 4 bar trykkluft for å drive et stempel som overførte trykket til permeatoljen.

25

Resultater:

- En gjennomsnittlig strøm på ca. 130 l/t/m² ble oppnådd. 14 l olje ble samlet opp. Ingen AC passerte gjennom membranen. Permeatoljen var klarere enn den ubehandlede oljen, dvs. en del høytsmeltende forbindelser var blitt fjernet. Dioksin- og PCB-
30 innholdet var hhv. 0,36 og 12 pg/g. Følgelig har nivåene blitt betydelig redusert sammenlignet med de i den ubehandlede oljen (9,5 og 23 pg/g for henholdsvis dioksin og PCB). For dioksin er nivået godt under dagens EU-krav for matvarer (2 pg/g). For PCB er nivået etter behandling lavere enn det som er gjeldende ifølge de nye reguleringene for fôr (18 pg/g).

35

- Eksempel 2: Fjerning av PCB og dioksiner fra råolje ved bruk av AC og keramisk membran med porestørrelse 0.20 µm***

Eksperimentelt oppsett:

65kg fetfiskolje (fra en blanding av ulike fete fisker) med 1000 ppm tokoferol fra CTPP (Coopérative de Traitement des Produits de la Pêche) ble blandet med 300 g CECA AC (partikkelstørrelse $D_{50} = 29 \mu\text{m}$) og sirkulert gjennom systemet som består av tank, pumpe, membran. Dette pilotanlegget er utstyrt med en Kerasep keramisk membran med porestørrelse $0,20 \mu\text{m}$ og overflateareal $0,150 \text{ m}^2$. Trykket ved membraninnløpet og -utløpet var henholdsvis 4,2 og 2,7 bar. Temperaturen i tanken var 30°C og temperaturen ved pumpen og i membranen var $\geq 40^\circ\text{C}$. Etter sirkulering i 15 minutter ble permeatventilen åpnet og permeatet samlet opp i løpet av 6 timer.

Resultater:

En gjennomsnittlig strøm på ca. 17 l/t/m^2 ble oppnådd. 16 l olje ble oppsamlet. Ikke noe AC passerte gjennom membranen. Permeatoljen var klarere enn den ubehandlede oljen, dvs. høyt-smeltende forbindelser var blitt fjernet. Dioksin- og PCB-innhold var hhv. $0,4 \text{ pg/g}$ og $7,5 \text{ pg/g}$. Følgelig er nivåene redusert betydelig sammenlignet med de for ubehandlet olje (10 og 22 pg/g for hhv. dioksin og PCB). For dioksin er nivået godt under dagens EU-regler for matvarer (2 pg/g). For PCB er nivået etter behandling lavere enn de nye reglene både for anvedelse i fôr (18 pg/g) og matvarer (8 pg/g).

Ytterligere eksempler 3, 4, 5 ble utført som beskrevet i ovennevnte eksempler. De spesifikke betingelsene og resultater er gitt i tabell 1.

25

30

35

Tabell 1: Oppsummering av rensresultater fra ulike forsøk ved anvendelse av ulike AC og membrankombinasjoner

Eks. nr.	Type membran	Type olje	Mengde og type AC	Midlere permeatstrøm l/t/m ²	Varighet av filtrering	PCB pg/g ved start	PCB pg/g ved slutt	di-oxin pg/g ved start	di-oxin pg/g ved slutt
1	Kerasesep 0,45 µm	Fet fiskeolje	0,5 vekt-% Norit	130	14 t	23	12	9,5	0,36
2	Kerasesep 0,20 µm	Fet fiskeolje	0,5 vekt-% Ceca	17	6 t	22	7,5	10	0,4
3	Kerasesep 0,45 µm	Fet fiskeolje	0,5 vekt-% Ceca	22	4 t	26	7,5	9,5	0,39
4	Kerasesep 0,20µm	Fet fiskeolje	0,5 vekt-% Ceca	17	Prøve samlet i løpet av 5 timer	26	8,6	N.A.	N.A.
5	Kerasesep 0,20 µm	Fet fiskeolje	0,5 vekt-% Norit	32	2 t 4 t	26 26	8,3 7,5	9,5	0,25
6	Kerasesep 0,20 µm	Fet fiskeolje	1,0 vekt-% Ceca	10	4 t	30	14,9	12,5	2,3

5 N.A. Data ikke tilgjengelig

I eksempel nr.6 ble innholdet av andre forurensninger også målt og reduserte nivåer ble funnet som følger:

Forbindelse	Start	Slutt
Arsenikk	5,5 mg/kg	4 ppm
<i>PAH</i> : Chrysen/Tryfenylen	1,8 µg/kg	0,5 µg/kg
<i>PAH</i> : Benzo-(a)-antracen	0,7 µg/kg	<0,5 µg/kg
<i>PAH</i> : Benzo-(b)-fluoranten	0,7 µg/kg	<0,5 µg/kg
<i>PAH</i> : Benzo(ghi)-perylen	0,6 µg/kg	<0,5 µg/kg
<i>Flammehemmere</i> : Tetrabromerte difenyletere (total)	22,4 µg/kg	20,9 µg/kg
<i>Flammehemmere</i> : Pentabromerte difenyletere (total)	6,19 µg/kg	5,38 µg/kg
<i>Flammehemmere</i> : Heksabromerte difenyletere (total)	2,73 µg/kg	2,44 µg/kg

5

For kvikksølv, kadmium, bly, cyklopenta(cd)pyren og benzo(k/j)fluoranten var verdiene lavere enn deteksjonsgrensene for analysemetoden og ingen konklusjoner kunne trekkes. For bromerte bifenyler (BB) var verdien enten uendret (total hekso BB) eller lavere enn deteksjonsgrensen (6 andre BB grupper). For 9 andre bromerte difenyletere (BDE) var verdiene enten uendret (3) eller lavere enn deteksjonsgrensen (6). For 8 andre PAH var verdiene lavere enn deteksjonsgrensene.

Slik det går frem av eksemplene over ble det ved hjelp av foreliggende oppfinnelse oppnådd en betydelig reduksjon i miljøforurensninger som var tilstede i oljen av interesse, ved å kombinere trinnene AC og membranfiltrering.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for å rense oljer, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
fremgangsmåten omfatter trinnene:

- i) bringe oljen i kontakt med ad- eller absorberende midler (AA), og
- ii) membranfiltrering.

10 2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
innholdet av tungt nedbrytbare bioakkumulerende toksiner (PBT) er betydelig redusert
sammenlignet med nivåene i ubehandlede oljer.

15 3.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
innholdet av PBT er redusert med 20 - 100%, sammenlignet med nivåene i ubehandlede
oljer.

20 4.

Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
PBT er PCB, dioksinlignende PCB og /eller dioksin.

5.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
PBT er arsenikk, polycykliske aromatiske hydrokarboner og/eller bromerte
flammehemmere.

6.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
innholdet av høytsmeltende forbindelser (HMC) er betydelig redusert for å gi en klar
olje ved romtemperatur.

7.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t
oljen er avledet fra en marin kilde, fortrinnsvis fisk.

8.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t oljen er avledet fra en dyrekilde.

5 9.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t oljen er avledet fra en vegetabilsk kilde.

10.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t oljen er avledet fra en mineralkilde.

11.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t nevnte membranfiltrering er utvalgt fra mikrofiltrering, ultrafiltrering eller nanofiltrering, eller en kombinasjon av en hvilken som helst av nevnte membranfiltreringer utført i en hvilken som helst rekkefølge.

12.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t

i) olje og ad- eller absorberende middel (AA) fylles på en matetank,

ii) en pumpe anvendes for å sirkulere og trykksette oljen med AA gjennom rørene til en membran der det rensede oljepermeat separeres fra retentatet

25 iii) retentatet resirkuleres til matetanken.

13.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t en eller flere membraner er koplet sammen i serie eller parallelt.

30

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t membranene er tubulære keramiske membraner med en porestørrelse på 0.01 – 0.50 μm , fortrinnsvis 0,10 – 0,50.

35

15.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t oljen oppvarmes til en temperatur mellom -20° og 150°C, fortrinnsvis 0 - 40°C.

5 16.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t fremgangsmåten utføres som en satsvis, halvkontinuerlig eller kontinuerlig prosess.

17.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d a t fremgangsmåten utføres med periodiske tilbakestrømning.

18.

Anvendelse av ad- eller absorberende middel og membranfiltrering for rensing av oil.

15

19.

Anvendelse av oljen renset ifølge krav 1, som sådan, eller som en ingrediens i medisin, matvarer, fôr og/eller surfaktant.