

(19) **DANMARK**



PATENTDIREKTORATET
TAASTRUP

(12) **FREMLÆGGESESSKRIFT**

(11) **161601 B**

(21) Patentansøgning nr.: 4186/79

(51) Int.Cl.⁵ **C 10 G 1/00**
C 09 K 3/32

(22) Indleveringsdag: 05 okt 1979

(41) Alm. tilgængelig: 07 apr 1980

(44) Fremlagt: 22 jul 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 06 okt 1978 DE 2843685

(71) Ansøger: *Wintershall Aktiengesellschaft; (August-Rosterg-Haus); Friedrich-Ebert-Strasse 160; Celle; 3500 Kassel, DE, Gesellschaft fuer *Biotechnologische Forschung mbH.; Mascheroder Weg 1; 3300 Braunschweig-Stoeckheim, DE

(72) Opfinder: Fritz *Wagner; DE, Walter *Lindoefer; DE, Wilhelm *Jahn-Held; DE, Walther *Schulz; DE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) **Fremgangsmåde til adskillelse af olier eller jordoliecarbonhydrider fra faste eller fast-flydende blandinger deraf med jord, sand eller remanenser ved hjælp af en vaskevæske**

(56) Fremdragne publikationer

DE pat. nr. 2646505

(57) Sammendrag:

4186-79

Mineralolie fjernes fra jord, sand og lignende ved, at det olieholdige materiale blandes med en vandig opløsning eller dispersion af mikrobielt fremstillede glycolipider. Ved denne behandling frigøres olien og søger mod overfladen, hvorfra den fjernes. Eventuelt foretages behandlingen i forbindelse med flotation.

Et anlæg til udøvelse af fremgangsmåden omfatter en beholder, fra hvis øvre del oliephase kan fjernes, f.eks. ved overløb, medens det oliefri materiale udtages i beholderens nedre del. Denne beholder kan blot bestå af en udgravning eller en af volde omgivet dam.

DK 161601 B

Man bestræber sig jorden over på at øge det tilgængelige forråd af jordolie ved forbedringer af fremgangsmåderne til den tekniske udvinding. Herunder hører også fremgangsmåder til udvinding af jordolie fra olie-
5 sand.

En anden teknisk opgave af lige så stor betydning er bekæmpelse af olieforureninger, der ved kyster og strande kan fremkomme som følge af tankskibsuheld eller menneskelige fejl, ved fraskilning af jordoliecarbon-
10 hydrider fra med olie forurenede jord og/eller sand.

Endvidere er det en teknisk opgave at fraskille olieagtige bestanddele fra olieholdige remanenser, specielt ved jordolieopbevaring, for at undgå en deponering eller afbrænding af disse oliebestanddele. De-
15 ponering af større mængder jord og/eller sand, som er forurenede med olie, medfører væsentlige tekniske problemer. Afbrænding af olier til opnåelse af oliefri remanenser har ikke alene den ulempe, at den medfører transportudgifter til forbrændingsanlægget, men giver endvi-
20 dere en forurening af omgivelserne med SO_2 - og CO_2 -holdige forbrændingsgasser og kan ved ufuldstændig forbrænding føre til røgdannelse.

Særlige tekniske problemer er forbundet med rensning af de mængder forurenede jord eller sand, der frem-
25 kommer i forbindelse med lækage af tankskibe med stor kapacitet i kystnære områder. Bekæmpelse af sådanne olieskader på lange kyststrækninger kræver en meget stor indsats til opsamling og deponering eller til forbrænding af olieholdig jord eller sand. Dertil kom-
30 mer, at en deponering af sådanne olieholdige materialer ved utilstrækkelig afdækning af undergrunden og af begrænsningen til siderne kan føre til langvarige, oftest meget vanskeligt kontrollerbare følgeskader, f.eks. olieforurening af grundvandet.

35 Som følge af vanskelighederne ved og den lange varighed af bekæmpelsen af olie fra olieholdig jord eller sand samt som følge af den nævnte risiko ved deponering af sådan jord og sand og olieholdige remanenser

kan der fremkomme betydelige forstyrrelser af den økologiske ligevægt i naturen og i miljøet.

Der er derfor behov for en let realiserbar mulighed for fraskilning af den bundne oliefase fra jord,
5 sand og remanenser, som forbedrer de kendte og i teknisk henseende krævende fremgangsmåder og undgår disses ulemper.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fraskilning af olier eller jordoliecarbonhydrider fra faste eller
10 fast-flydende blandinger af disse med jord, sand eller remanenser ved hjælp af en vaskevæske. Ifølge fremgangsmåden blandes en olieholdig blanding med en vandig opløsning eller dispersion af den råekstrakt, som fås ved mikrobiel fremstilling af glycolipider ved ekstraktion af dyrkningsopløsningen efter afdampning af opløsningsmidlet, indeholdende glycolipiderne i en koncentration på 0,01 til 5,0 g/l, til en slam, idet den olieholdige fase tilsættes en tilstrækkelig mængde vand, saltopløsning eller havvand til at bevirke en hurtig opstig-
15 ning af den olieholdige fase, hvilken fase adskilles fra den vandige fase og den faste fase.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er det muligt at gennemføre fraskilningen af den bundne oliefase fra jord og/eller sand eller remanenser, således at
25 der med den kortest mulige transportvej fås en hurtig og praktisk taget fuldstændig adskillelse af oliefasen fra den faste eller fast-flydende fase. Det er derpå muligt at deponere eller fordele de praktisk taget oliefri materialer uden fare for natur og omgivelser.

30 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen giver endvidere mulighed for hurtigt og i vidtgående grad atter at tilvejebringe den økologiske ligevægt i naturen og så vidtgående som muligt at begrænse eller forhindre skader på vand og luft.

35 Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendes der til løsning af denne opgave (fraskillelse af oliefasen) vandige opløsninger eller dispersioner af glycolipider fremstillet mikrobielt.

Det er fra DE-PS 2410267 kendt til udvinding af jordolie ved sekundærproduktionen ved vandfyldning at tilsætte det til opfyldningen anvendte vand aktive stoffer fra mikrobielt frembragte kulturopløsninger.

5 Endvidere er det fra DE-OS 2646506 kendt til forøgelse af olieudbytte ved vandfyldning af jordolielejer at anvende ikke-ionogene, grænsefladeaktive stoffer. Der har været foreslået også vandige dispersioner af glycolipider med bestemte strukturer som tilsætning til
10 opfyldningsvand. Herudfra kan man imidlertid ikke udlede, at glycolipider kan anvendes til adskillelse af oliefaser fra jord og/eller sand eller olieholdige remanenser. Dette beror på, at man hidtil kun har betragtet tilsætning af glycolipider til opfyldningsvand til ind-
15 føring i de jordolieholdige lejer for muligt. Jord, sand og remanenser kan ikke sidestilles med oliefelter hvad angår sekundærudvindingen. Endvidere har sådan jord, sand og remanenser andre strukturer. Disse materialer er ikke en stenmasse, men består af ved siden af
20 hinanden liggende smådele, som mellem disse smådele danner hulrum og kapillarer. Sådanne materialer kan ved indføring af en vandig fase eller ved forøgelse af denne gøres bevægelig uden mekanisk findeling. I modsætning hertil består olieholdige stenmasser af en, eventuelt
25 af kapillarer gennemtrukket struktur, der imidlertid først må findeles mekanisk, før de kan anvendes i forbindelse med udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

Sukkerester, der eventuelt kan syntetiseres efter fremgangsmåden ifølge US-PS 4.032.702, har ved forsøg
30 vist sig ikke at fremkalde en adskillelse af oliefasen og faste og/eller fast-flydende materialer.

Kun udvælgelse af de stoffer, der anvendes ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, muliggør løsning af den stillede opgave. De mikrobielt fremstillede glyco-
35 lipider, der kommer til anvendelse er fortrinsvis mono- eller diestere af α, α' -trehalose med langkædede α -alkyl- β -hydroxy-fedtsyrer. Det er ikke klarlagt, af hvilke grunde kun disse mikrobielt vundne metabolitter er egne-

de ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Det kan ligge deri, at der i den rå ekstrakt foruden disse glycolipider også findes andre metabolitter, der virker som opløsningsformidlere eller som forøger den specifikke virkning. Den tekniske effekt ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kunne derfor ikke forudsiges.

En yderligere grund til at fremgangsmåden ifølge opfindelsen ikke har været nærliggende er, at der anvendes en speciel teknologi til adskillelse af oliefasen fra den olieholdige blanding. Først efter at disse foranstaltninger til gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen var bekendte kunne den tekniske virkning af anvendelsen af sådanne glycolipider undersøges.

Disse foranstaltninger består i indstilling af et sådant forhold mellem fast og flydende fase, at oliefasen kan træde ud fra hulrummene og kapillarerne i den olieholdige jord og/eller sand eller remanens og stige op gennem den vandige fase.

Disse foranstaltninger lader sig udøve ved en gennemfugtning af den olieholdige blanding med den vandige opløsning eller dispersion af de mikrobielt fremstillede glycolipider. Det er imidlertid også muligt at foretage fraskillelsen af den frigjorte oliefase ved tyngdeadskillelse eller ved flotationsadskillelse.

Først med disse foranstaltninger ifølge opfindelsen kunne den tekniske virkning af anvendelse af mikrobielt fremstillede glycolipider udnyttes. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen udgør således en kombination af anvendelse af bestemte stoffer med bestemte fremgangsmådetekniske foranstaltninger. Dette er årsagen til, at man hidtil kun har løst den opgave at adskille olie fra vandig fase ved olieuheld ved anvendelse af adsorptionsmidler, som er specifikke for olie. Til dette formål er i DE-PS 1.167.278 foreslået anvendelse af et kemisk middel, der består af hydrofoberet termisk ekspanderet vermiculit eller perlit som selektivt adsorberer den på vandet flydende olie, således at den med olie mættede faste fase kan fraskilles.

I modsætning hertil sker der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen en frigørelse af oliefasen fra faste og/eller flydende materialer med påfølgende adskillelse. Derfor kræves der intet fast kemisk adsorptionsmiddel.
5 Oliefasen kan afskrabes eller frasuges. Ved kontinuerlig arbejdsgang kan oliefasen også isoleres ved overløb sammen med en vis mængde restvand.

Anvendelsen af olieselektive adsorptionsmidler efter den kendte teknik har således ikke gjort frem-
10 gangsmåden ifølge opfindelsen nærliggende. Endvidere er den kendte teknik til bekæmpelse af olieuheld forblevet begrænset til denne anvendelse og er ikke kommet i betragtning i forbindelse med den opgave, der løses ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

15 Fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan også anvendes på olieholdige materialer, som først må findeles for at overføres i en lignende form som olieholdig jord og/eller sand. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har således mange anvendelsesmuligheder.

20 Apparatet til gennemførelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen muliggør anvendelse af forskellig teknologi såvel under jorden som på jordoverfladen. Disse muligheder afhænger af situationen ved olieuheld, af strandbredden, af grundvandet og af afstanden til
25 havvandet ved ebbe og flod. Når først denne teknologi imidlertid er kendt, ligger det inden for fagmandens område at anvende den bedste løsning.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har den tekniske fordel, at oliefasen af det olieholdige materialer, så-
30 som olieholdigt sand, kan fraskilles hurtigt, kontinuerligt eller diskontinuerligt.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen byder den fordel, at den dispersion af mikrobielt fremstillet glycolipid, der skal anvendes, kan fremstilles uafhængigt af anven-
35 delsen og holdes i beredskab.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen har den fordel, at den kan gennemføres i enkle beholdere eller i kendte "Schwimm-Maschinen". Der kræves kun enkle indretninger

til tilførsel af det olieholdige materiale og den glycolipidholdige dispersion, overløb eller afsugning af den fraskilte olie og en pumpe til transport af det oliefri materiale, såsom sand, med den vandige fase.

5 Fremgangsmåden kræver derfor ikke store investeringer. Denne fordel er af særlig betydning, da stedet, tidspunktet og mængden af den olie, der skal fraskilles, ikke er forud kendt og ikke kan planlægges. Derimod kan der skønnes over de maksimale kvantiteter ved et olie-
10 uheld og dermed over behovet for glycolipidholdig dispersion.

Ligeledes er det en fordel, at denne dispersion kan oplagres i nærheden af mulige anvendelsessteder. En yderligere teknisk fordel ved fremgangsmåden ifølge
15 opfindelsen ligger deri, at denne i en nødsituation kan gennemføres diskontinuerligt i beholdere, der tilvejebringes under eller over jordoverfladen under anvendelse af olieholdigt eller oliefrit vægmateriale.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen samt anlægget
20 til dens udførelse byder for første gang den mulighed, at man kan gøre olieholdige faste og fast-flydende materialer som f.eks. olieholdigt sand fra olieuheld praktisk taget helt oliefri i områder nær kysten, uden at det er nødvendigt at deponere olieholdigt materiale
25 eller at transportere dette til et miljøforurenende forbrændingsanlæg.

Anlæg, som kan anvendes til gennemførelse af fremgangsmåden, kan f.eks. bestå af underjordiske rum eller bassiner på jordoverfladen afgrænset af jord- eller sand-
30 diger til diskontinuerlig adskillelse af den opadstigende oliefase, eller af rum omgivet af oliefri jord og/eller sand til adskillelse af den opadstigende oliefase fra den olieagtige blanding.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen illustreres nær-
35 mere ved hjælp af følgende eksempler:

Eksempel 1

En 700 liter bioreaktor forsynet med en kaplanturbine og cylindrisk ledelegeme fyldes med 50 liter næringsopløsning med sammensætningen: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 1000 g,
 5 KH_2PO_4 500 g, K_2HPO_4 , $3\text{H}_2\text{O}$ 1000 g, Na_2HPO_4 , $2\text{H}_2\text{O}$ 500 g,
 KCl 250 g, MgSO_4 , $7\text{H}_2\text{O}$ 100 g, gærekstrakt 100 g opløst
 i 50 liter frisk vand og 10 kg n-alkanblanding med en
 kædelængde fra C_8 til C_{24} og podes med 50 liter inoculum
 af en *Nocardia rhodochrous*-kultur, og der dyrkes ved
 10 32°C med en luftningshastighed på 1,0 vol./vol./min.
 med et omdrejningstal på 1800 pr. minut og ved en tryk
 i reaktoren på 2 bar.

Under dyrkningen holdes den submerse kultur automatisk på pH 6,8 ved hjælp af en pH-reguleringsenhed
 15 under tilsætning af en 25 volumenprocents ammoniakopløsning. Efter 32 timer overføres submerskulturen i et
 modstrømsekstraktionsanlæg og ekstraheres fuldstændigt
 med 20 liter ekstraktionsmiddel bestående af 180 liter
 methylenchlorid og 20 liter methanol. Efter afdampning
 20 af ekstraktionsmidlet fås 1,22 g glycolipid-holdig
 rækstrakt, der anvendes til fremstilling af den vandige
 dispersion.

Rækstrakten indeholder som hovedkomponenter følgende glycolipider:
 25 192 g 6,6'-di-O- α -tricanyl- β -hydroxy-docosanoyl- α,α' -
 trehalose
 178 g 6,6'-di-O- α -dodecanyl- β -hydroxy-docosanoyl- α,α' -
 trehalose
 144 g 6,6'-di-O- α -decanyl- β -hydroxy-pentacosanoyl- α,α' -
 30 trehalose.

Eksempel 2

På vådt olieholdigt sand (fra et olieuheld ved en
 kyst), der befinder sig i en rund beholder, påføres en
 35 vandig dispersion af den rå ekstrakt af glycolipider
 fremstillet efter eksempel 1, i en koncentration på
 100 mg/liter, indtil sandet er gennemtrukket og olie-
 fasen træder ud fra hulrummene og kapillarerne og hur-

tigt kan stige op. Den på overfladen svømmende oliefase befries for den vandige fase af havvand. Den vandige fase, der også indeholder det nu for olie befriede sand, pumpes derpå ud af beholderen. Det således fremkomne sand er praktisk taget oliefrit og indeholder ikke påviselig olie og har ej heller olielugt.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til adskillelse af olie eller
10 jordoliecarbonhydrider fra faste eller fast-flydende blandinger heraf med jord, sand eller remanenser, ved hjælp af en vaskevæske, k e n d e t e g n e t ved, at en sådan olieholdig blanding blandes med en vandig opløsning eller dispersion af en rækstrakt, som opnås ved
15 mikrobiel fremstilling af glycolipider ved ekstraktion af kulturopløsningen efter afdampning af opløsningsmidlet, indeholdende glycolipiderne i en koncentration på 0,01 til 5,0 g/l, til et slam, idet den olieholdige fase tilsættes en tilstrækkelig mængde vand, saltopløsning
20 eller havvand til fremkaldelse af en hurtig opadstigning af den olieholdige fase, som adskilles fra den vandige fase og den faste fase.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man anvender glycolipider, som er vundet
25 mikrobielt ud fra mono-, di- eller oligosaccharider.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som glycolipider anvender mono- og diestere af α, α' -trehalose og langkædede α -alkyl- β -hydroxyfedtsyrer.

30 4. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man som glycolipider anvender sådanne som under anvendelse af mikroorganismen *Nocardia rhodochrous* eller *Mycobacterium phlei* er frembragt fra en blanding af alkaner med 12-19 C-atomer i molekylet
35 eller fra råolie.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 1-4, k e n d e -
t e g n e t ved, at opløsningen eller dispersionen af
glycolipider påsprøjtes den olieholdige blanding.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 1-4, k e n d e t e g -
n e t ved, at opløsningen eller dispersionen af glyco-
lipider tilføres den olieholdige blanding fra neden
eller fra siden.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 1-6, k e n d e -
t e g n e t ved, at adskillelsen af den olieholdige fase
10 sker ved flotation.

8. Fremgangsmåde ifølge krav 1-6, k e n d e -
t e g n e t ved, at gennemvædningen af olieholdig jord
og/eller sand eller remanenser med blandingen af vand og
dispersion af glycolipider finder sted, eller disse kom-
15 ponenter tilsættes hver for sig samtidig eller adskilt i
sådanne mængder, som er tilstrækkelige til, at oliefasen,
som trænger ud fra hulrummene og kapillarerne i jord,
sand eller remanenser stiger op gennem den vandige fase,
idet forholdet glycolipider til olie udgør 0,01-5,0 g/l.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 1-8, k e n d e -
t e g n e t ved, at tilførslen af det olieholdige mate-
riale og opløsningen eller dispersionen, som indeholder
glycolipiderne, sker ovenfra og midt i en beholder eller
et flotationstrug, og at den opadstigende oliefase fjern-
25 nes fra overløbsrender eller på siden af nævnte beholder
eller trug, og at det oliefri materiale fjernes i den
nedre ende eller over en tragtformet spids eller udtag-
ning på nævnte beholder eller trug.

30

35