



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

203137

(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
C 02 F 1/40

(22) Přihlášeno 01 12 76
(21) (PV 7797-76)
(32)(31)(33) Právo přednosti
od 03 12 75 (29959 A/75)
Itálie

(40) Zveřejněno 30 05 80

(45) Vydáno 15 12 83

(72) Autor vynálezu

MARCONI WALTER, MILÁN, OLIVIERI ROBERTO, DEGEN LUDWIG
a ROBERTIELLO ANDREA, ŘÍM (ITÁLIE)

(73) Majitel patentu

SNAMPROGETTI S. p. A., MILÁN (ITÁLIE)

(54) Směs k čištění mořské a říční vody od ropy a jiných uhlovodíků

Vynález se týká směsi k čištění mořské a říční vody od ropy a jiných uhlovodíků, která v parafinované formě je lipofilní a plave na vodě, na bázi mikroorganismů schopných metabolizovat uvedené uhlovodíky.

Konkrétně uvedeno se vynález týká směsi k čištění mořské a říční vody, která je vhodná k odstranění nečistot z pobřežních oblastí, přičemž tyto nečistoty jsou tvořeny surovými ropnými produkty, obecněji je možno uvést uhlovodíky, použitím mikrobiologického postupu. Podle uvedeného vynálezu je možno připravit prostředky, které podporují růst přírodně se vyskytujících a/nebo dodaných mikroorganismů, které jsou schopné oxidovat uhlovodíky a zvláště surové ropné produkty.

V čs. patentu č. 189 631 jehož autory jsou stejní vynálezci jako v případě tohoto patentu, je nepochybně příprava a použití směsí na bázi solí, které jsou špatně rozpustné ve vodě a které se po zpracování parafinací staly lipofilními a byly schopné plovat na vodě, přičemž tyto soli obsahují dusík a fosfor ve formě, která je snadno asimilovatelná mikroorganismy vodního druhu, které jsou schopné metabolizovat uhlovodíky.

Podstata směsi k čištění mořské a říční vody od ropy a jiných uhlovodíků, která v parafinované formě je lipofilní a plave na vodě, na bázi mikroorganismů schopných metabolizovat uvedené uhlovodíky a/nebo mikroorganismů vysušených vymrazováním, oxidujících uhlovodíky, spočívá v tom, že obsahuje sole špatně rozpustné ve vodě, obsahující dusík a fosfor a sloučeniny obsahující pomalu se uvolňující dusík ve formě asimilovatelné mikroorganismy, kterými jsou ureidické deriváty aldehydů, které mají počet atomů uhlíku menší nebo rovný čtyřem a které jsou případně v parafinované formě.

Ve výhodném provedení podle uvedeného vynálezu obsahují sloučeniny výše uvedené neio-nogenní dispergovadlo, kterým je například 2,2'-hydroxydiethylolamid.

Dále je rovněž výhodné, jestliže ureidické uhlovodíkové deriváty, obsahující méně než 4 atomy uhlíku, jsou absorbovány inertními nosiči, kterými jsou látky vybrané ze skupi-ny zahrnující korkový granulát, korkový prášek, piliny, prášek z kukuřičných klasů, pemza, expandovaný riolit a vermikulit, a v parafinované formě jsou lipofilní a plavou na vodě.

Ze shora uvedeného je patrné, že podle uvedeného vynálezu bylo vynalezeno, že je mož-né doplnit a zdokonalit směsi dosud známé na bázi solí, které jsou špatně rozpustné ve vo-dě, konkrétně uvedeno hořečnaté a amonné fosforečnany zpracované parafinací, sloučeninami, které jsou samy o sobě lipofilní a zároveň schopné plavat na vodě, nebo sloučeninami, kte-ré prostřednictvím parafinického zpracování získají tyto vlastnosti, a které obsahují po-malu se uvolňující dusík, který může být asimilován mikroorganismy. Tímto opatřením je mož-no získat příznivější poměr fosforu a dusíku k odstraňovaným ropným nečistotám, který je výhodnější pro biologickou degradaci, přičemž je možno současně dosáhnout úspor na hořeč-natých a amonných sloučeninách.

Sloučeninami, které jsou zvláště vhodné pro účely uvedeného vynálezu, jsou sloučeniny náležící k ureidickým derivátům aldehydů, které je možno snadno připravit a kromě toho jsou samy o sobě lipofilní a rovněž plavou na vodě, přičemž tyto uvedené aldehydy obsahují čty-ři uhlíkové atomy nebo více.

Jiná významná výhoda směsi podle uvedeného vynálezu spočívá ve faktu, že v případě použití těchto sloučenin s nízkou specifickou hmotností, které obsahují pomalu se uvolňu-jící živinu, je možno značně snížit množství použitých parafinů.

Parafiny v tomto případě působí jako spojovací materiál a lipofilní činidlo, přičemž schopnost plavání na vodě je způsobena materiály s nízkou specifickou hmotností. Jako těchto uvedených materiálů s nízkou specifickou hmotností, je možno použít: korkový granulovaný materiál nebo korkový prášek, piliny, prášek z kukuřičných klasů (všeobecně označovaný jako odpad), nebo silikáty s expandovaným povrchem, jako je například pemza, riolit, vermikulit a jiné podobné sloučeniny.

Kromě toho je třeba uvést, že v případě použití ureidických derivátů vyšších aldehyd-ů, přičemž tyto deriváty nahradí parafiny, a rovněž materiály s nízkou specifickou hmot-ností, takže vzhledem k jejich fyzikálním vlastnostem umožňují obalení těchto těžce roz-pustných fosforečnanů, jako je například fosforečnan hořečnatý a amonný, fosforečnan vápe-natý a podobné jiné fosforečnany, a je možno získat lipofilní a na vodě plavoucí granuláty.

Použitý parafin současně s tím, že umožní vytvořit částičky, které plavou na vodě, způsobí že se povrch stane lipofilní, což zaručuje rychlou adhezi ropy na částičky, a tím, se ještě více urychlí a zdokonalí plovatelnost částiček na vodě. Kromě toho tato parafina-ce zabráni okamžitému rozpouštění a dispergaci živných látek, urychlí tvorbu mikroprostře-dí okolo živných solí a surového aglomerátu a umožní rozsáhlou kolonizaci mikroorganismů na povrchu ropy.

Za účelem lepšího ilustrování bude v příkladové části uveden postup parafinace anorga-nické soli.

Látky, které se používají při provádění čištění pomocí směsi podle uvedeného mohou být skladovány po neohraničenou dlouhou dobu, dále tyto látky nenáležejí do kategorie toxic-kých látek, a kromě toho mohou být snadno dopraveny na místo jejich použití a mohou být snadno rozstříkovány na celý znečištěný povrch, čímž je možno odstranit tyto nečistoty, které náležejí k uhlovodíkům a ropným surovým frakcím, během krátkého období.

Další významná výhoda uvedeného vynálezu spočívá v tom, že použité výše uvedené živné látky, které zrychlují proces přírodního biologického odbourávání nečistot, nijak neporušuje ekologickou rovnováhu. Výsledkem použití těchto látek podle uvedeného vynálezu je to, že nezůstávají žádné zbytky a v případě použití porézních látek nezůstávají rovněž žádné zbytky kromě minerálních látek, které vždy existují v přírodě.

Další zlepšení způsobu biologického odbourávání pomocí směsi podle vynálezu spočívá v použití neionogenních dispergovadel. Tyto uvedené látky, použité ve výše uvedených směsích, se projevují ve svém působení tak, že ještě zvyšují účinek živných látek z toho hlediska, že značně zlepšují rozdělení živných látek v olejové fázi. Kromě toho bylo pozorováno v několika případech, že je možno dosáhnout lepších výsledků biologického odbourávání v případě, kdy se použije přísadku mikroorganismů, které byly sušeny vymrazováním a které jsou schopné oxidovat uhlovodíky, k těmto směsím.

To co bylo již uvedeno, a rovněž tak další provedení podle uvedeného vynálezu, bude ilustrováno v následujících příkladech provedení, které zde jsou uvedeny za účelem bližšího ilustrování podstaty uvedeného vynálezu aniž by jej jakýmkoliv způsobem omezovaly.

Příklad parafinace

Podle tohoto provedení se 8 gramů fosforečnanu hořečnatu-amonného $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ suspenduje v 50 mililitrech ethyletheru, který obsahuje 2 gramy směsi parafinů o teplotě tání v rozmezí od 58 do 60 °C. Potom se ether odstraní ve vakuu v rotační odparce.

P ř í k l a d 1

Podle tohoto příkladu se do nádoby o objemu 500 ml se zabroušeným hrdlem napustí 200 ml mořské vody (tato voda byla odebrána v okolí pobřeží Ostie u Říma), která nebyla sterilizována a dále 100 mg "Basra" suroviny, která bude specifikována dále, přičemž bylo přidáno dále 5 mg granulovaného fosforečnanu hořečnatu-amonného $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, který byl zpracován parafinováním (podle metody, která je popsána výše, podobně jako v citovaném patentu), společně s 12 mg 1-ureido-1-hydroxy-3-methyl-butanem.

Výše uvedená Basra surovina což je ropa těžená v blízkosti města stejného jména, může být charakterizována následujícími hodnotami:

specifická hmotnost	0,855 g/cm ³ při 15,5 °C
teplota tekutosti	-5 °C
obsah síry	1,95 % hmot.
obsah vosků	7,2 % hmot.
obsah asfaltů	1,1 % hmot.

Stejně jako tato nádoba byly připraveny i další nádoby, které byly inkubovány při teplotě 25 °C při současném míchání rotačním způsobem (100 otáček za minutu, excentricita 5 centimetrů). Od počátečního okamžiku, který byl označen jako 0, byl každý šestý den zjišťován zbytkový surový ropný produkt, pomocí extrakce chloridem uhličitým následujícími způsoby:

do nádob bylo vsazeno 2,5 ml 0,5 N kyseliny chlorovodíkové, 50 ml chloridu uhličitého (CCl_4) a 4 až 5 g skleněných kulovitých částic o průměru asi 0,5 ml. Nádoby byly potom hermeticky uzavřeny a protřepávány na třepačce (asi 500 otáček za minutu) po dobu 15 minut. Potom byl podíl organické fáze, který byl zfiltrován přes bezvodý síran sodný, analyzován podle metody, která je popsána v "Revue de l'Institut Français du Pétrole", 9, 419 (1966).

Jako kontrolních standardů bylo použito několik nádob, které obsahovaly pouze mořskou vodu a surovou ropu, bez přísadky živných solí.

Získané výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku 1, ve kterém na ose y jsou uvedena množství zbytku surové ropy, vyjádřeno v procentech, a na ose x je uveden čas ve dnech. Křivka 1 je kontrolní a křivka 2 ukazuje výsledky zpracovávání postupem podle uvedeného vynálezu.

P ř í k l a d 2

Podle tohoto příkladu bylo 12,2 g fosforečnanu hořečnatu-amonného ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 11,6 g krotonyliden-dimochoviny a 50 g riolitu s rozšířeným povrchem rozmícháno ve formě kaše s 500 ml roztoku skládajícího se z 20 g parafinického vosku, jehož teplota tavení se pohybovala v rozmezí od 58 do 60 °C, v normálním pentanu.

Rozpouštědlo bylo potom odstraněno za vakua v přístroji Rotavaport.

Dále byly připraveny dvě sady nádob o objemu 500 ml, které obsahovaly, stejně jako v příkladu 1, 200 ml mořské vody a 100 mg "Basra" suroviny. Do první sady nádob bylo přidáno: 18 mg granulátu, který byl získán způsobem, který je popsán ve shora uvedeném textu. Druhá sada nádob byly kontrolní standardy (zde byly přítomny pouze mořská voda a surovina). Nádoby byly inkubovány a olejová fáze byla extrahována stejným způsobem jako to bylo uvedeno ve shora uvedeném příkladě 1.

Výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku 2, přičemž na ose y je uvedeno množství zbytkové surové ropy v procentech a na ose x je uveden čas ve dnech.

Křivka 1 se týká kontrolních standardů a křivka 2 uvádí způsob zpracování se stejnými sloučeninami postupem podle uvedeného vynálezu.

P ř í k l a d 3

Podle tohoto příkladu bylo rozmícháno 40 g fosforečnanu hořečnatu-amonného ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a 20 g korkového prášku na kašovitou formu s 2 litry roztoku, obsahujícího 2 g parafinických vosků (teplota tavení se pohybovala v rozmezí od 58 do 60 °C) v normálním pentanu. Rozpouštědlo bylo potom odstraněno odpařováním, jak je to uvedeno ve výše uvedeném příkladu 2.

Dále byly připraveny tři sady nádob o objemu 500 ml, které obsahovaly, stejně jako v příkladu 1, 200 ml mořské vody a 100 mg suroviny "Basra", přičemž bylo dále přidáno:

1. 62 mg granulátu, připraveného způsobem shora uvedeným a 5 mg emulgátoru (2,2'-hydroxydiethylolamid),
2. stejně jako v bodě 1, ale bez přídavku emulgátoru,
3. kontrolní standard (mořská voda a surová ropa).

Dále byly nádobí inkubovány a olejová fáze extrahována stejným způsobem jako tomu bylo v příkladu 1.

Získané výsledky jsou znázorněny v grafu na obrázku 3, kde na ose y jsou uvedena zbytková množství surové ropy v procentech a na ose x je uveden čas ve dnech.

Křivky 1, 2 a 3 byly získány podle jednotlivých druhů zpracování podle výše uvedených bodů 1., 2., 3.

P ř í k l a d 4

Podle tohoto příkladu bylo 40 g fosforečnanu hořečnatu-amonného a 120 g 1-ureido-1-hydroxy-3-fenylpropanu rozmícháno na kašovitou formu v 500 ml roztoku, obsahujícího 20 g parafinického vosku v normálním pentanu. Potom bylo odstraněno rozpouštědlo stejným způsobem jako v příkladu 2.

Dále byly připraveny tři sady nádob, stejně jako v příkladu 3, které obsahovaly mořskou vodu a surovinu. Do první sady bylo přidáno 18 mg granulátu, získaného stejným způsobem jako tomu bylo v předcházejícím textu, společně se směsí alkyloxypoly(ethylenoxy)-ethanolů. Do druhé sady bylo přidáno 18 mg granulátu. Třetí sada byla použita jako kontrolní standard (bez jakéhokoli přídavku).

Nádoby byly potom inkubovány a extrakce byly provedeny stejným způsobem jako je to popsáno výše, přičemž výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku 4.

Křivky 1, 2 a 3 se týkají zpracovávání podle první, druhé a třetí sady pokusů, jak je uvedeno výše.

P ř í k l a d 5

Vzhledem k postupu podle příkladu 1, byly připraveny čtyři sady nádob, které obsahovaly mořskou vodu a surovinu. Do první a druhé sady nádob bylo přidáno 5 mg parafinického granulátu fosforečnanu hořečnatu-amonného a 12 mg 1-ureido-1-hydroxy-3-methyl-butanu. Nádobami náležícími do první sady byly kromě toho inokulovány 1 mg bakterií, které byly sušeny vymrazováním a které jsou schopné oxidovat uhlovodíky. Třetí sada nádob bez přídavku živých látek byla inokulována za pomoci 1 mg bakterií sušených vymrazováním, a čtvrtá sada byla ponechána bez zpracování a sloužila jako kontrolní pokus. Získané výsledky jsou znázorněny v grafu na obrázku č. 5. Křivky 1, 2, 3 a 4 se vztahují k jednotlivým druhům zpracování v sadách 1, 2, 3 a 4, jak je to uvedeno shora.

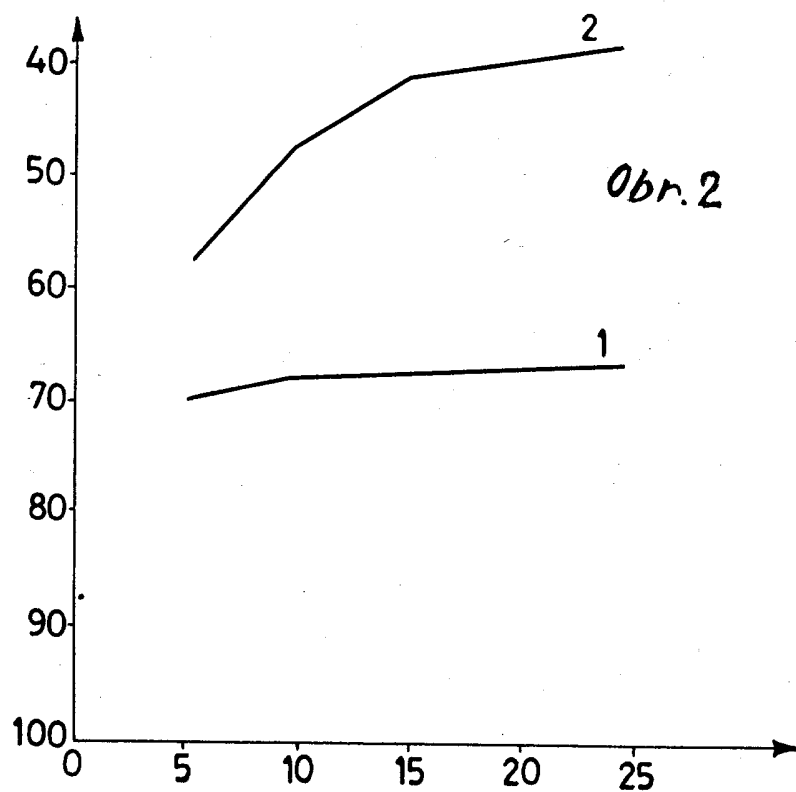
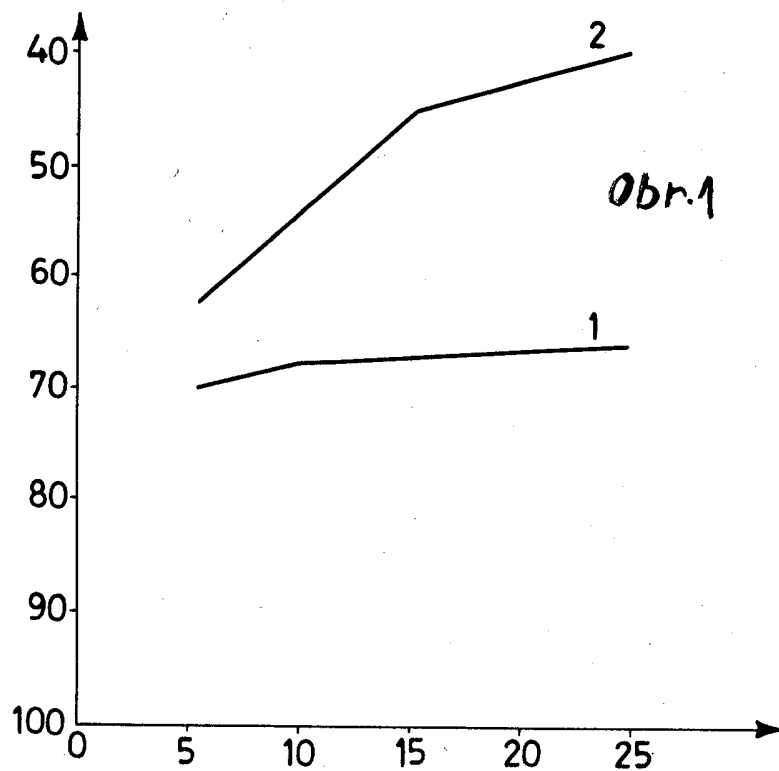
P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

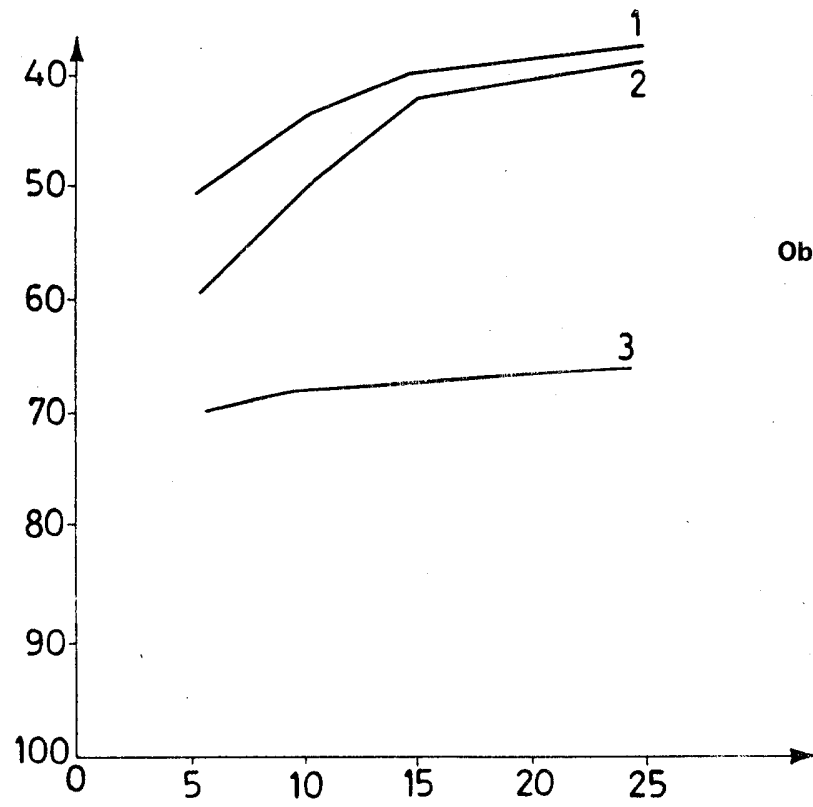
1. Směs k čištění mořské a říční vody od ropy a jiných uhlovodíků, které v parafinované formě je lipofilní a plave na vodě, na bázi mikroorganismů schopných metabolizovat uvečené uhlovodíky a/nebo mikroorganismů vysušených vymrazováním oxidujících uhlovodíky, vyznačující se tím, že obsahuje sole špatně rozpustné ve vodě, obsahující dusík a fosfor a sloučeniny obsahující pomalu se uvolňující dusík ve formě asimilovatelné mikroorganismy, kterými jsou ureidické deriváty aldehydů, které mají počet atomů uhlíku menší nebo rovný čtyřem a které jsou případně v parafinované formě.

2. Směs podle bodu 1, vyznačující se tím, že sloučeniny dále obsahují neionogenní dispergovadlo, kterým je 2,2'-hydroxydiethylolamid.

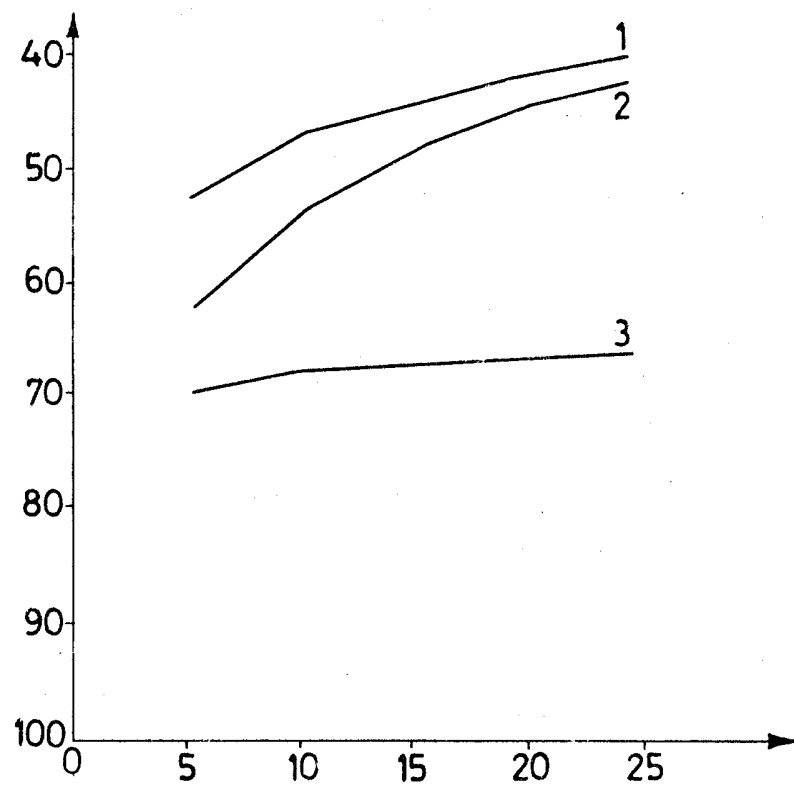
3. Směs podle bodů 1 a 2, vyznačující se tím, že ureidické uhlovodíkové deriváty, obsahující méně než 4 atomy uhlíku, jsou absorbovány inertními nosiči, kterými jsou látky vybrané ze skupiny zahrnující korkový granulát, korkový prášek, piliny, prášek z kukuřičných klasů, penza, expandovaný riolit a vermikulit, a v parafinované formě jsou lipofilní a plavou na vodě.

3 listy výkresů





Obr. 3



Obr. 4

