

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 201891004 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2018.10.31

(51) Int. Cl. *B01D 3/38* (2006.01)
E21B 21/01 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2016.10.26

(54) СПОСОБ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ ОТ МАТЕРИАЛА ПОСРЕДСТВОМ ПАРОВОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

(31) 20151452

(32) 2015.10.26

(33) NO

(86) PCT/NO2016/050211

(87) WO 2017/074197 2017.05.04

(71) Заявитель:
НОРВЕДЖИАН ТЕКНОЛОДЖИ АС
(NO)

(72) Изобретатель:
Келлер Стиг Овар (NO)

(74) Представитель:
Новоселова С.В., Липатова И.И.,
Дощечкина В.В., Хмара М.В.,
Пантелеев А.С., Ильмер Е.Г., Осипов
К.В. (RU)

(57) Способ термического отделения неполярного органического соединения от материала посредством паровой дистилляции, в котором энергию материалу обеспечивает микроволновое излучение и в котором перед паровой дистилляцией в материал добавляют и смешивают с ним сусцептор, включающий органическое вещество со свойствами электрического диполя, и сусцептор обеспечивает паровую дистилляцию паром. Также описано применение сусцептора в процессе паровой дистилляции.

A1

201891004

201891004

A1

СПОСОБ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ НЕПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ МАТЕРИАЛА ПОСРЕДСТВОМ ПАРОВОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

5 Предложен способ термического отделения органических соединений от материала посредством паровой дистиляции (перегонки с паром). Более конкретно, способ относится к отделению неполярных органических соединений от материала. Неполярное органическое соединение может быть углеводородом. Материал может быть материалом, загрязненным органическим загрязнителем, при
10 этом загрязнитель удаляют с помощью данного способа. Загрязнитель может быть углеводородом. Еще более конкретно, способ относится к термической обработке/тепловой обработке материала, где перед термической обработкой в материал добавляют органическую полярную добавку, предпочтительно, имеющую температуру кипения выше 100°C. Примером такого материала является буровой
15 шлам от нефтедобывающей промышленности. Органическая полярная добавка является сусцептором, и по меньшей мере часть энергии для паровой дистиляции обеспечивается за счет облучения материала с помощью микроволн.

При бурильных работах, связанных с добычей нефти, используются значительные количества бурового раствора на нефтяной основе. Буровой раствор
20 движется к поверхности, захватывая шлам от бурильных работ в скважине. Значительную часть нефтяного бурового раствора сразу же отделяют от бурового шлама, а буровой шлам с оставшейся частью бурового раствора на нефтяной основе обрабатывают отдельно.

Относительно жесткие предусмотренные законом требования не допускают
25 выгрузки бурового шлама в окружающую среду. Известно о возвращении бурового шлама в пульпообразном состоянии в скважину, однако значительная часть бурового шлама отправляется на очистные сооружения для такого шлама.

Согласно известному уровню техники, буровой шлам далее очищают с помощью центрифугирования, промывки химическими реагентами или посредством
30 термической обработки. Во время термической обработки из бурового шлама испаряются вода и органический материал. При очень высокой температуре органический материал может разлагаться. Разложившийся органический материал не подлежит повторному использованию. Обработка паром представляет собой более мягкую термическую обработку, позволяющую избежать разложения

органического материала, включая нефть и нефтепродукты. В соответствии с требованиями действующего законодательства, для того, чтобы буровой шлам можно было размещать в окружающей среде, остаточная доля нефти должна составлять менее 10 г/кг сухого вещества.

- 5 Очевидно, особенно при проведении буровых работ в открытом море, что транспортировка и последующая обработка бурового шлама требует больших затрат и является экологически сомнительной, поскольку транспортировка и по меньшей мере некоторые из известных операций очистки требуют значительных затрат энергии.
- 10 Известно о нагревании бурового шлама напрямую и механически с помощью молотковой дробилки. Механическая энергия, обеспечиваемая вращающимися молотками, нагревает материал. Также известно о нагревании бурового шлама косвенно во вращающейся печи, где материал подвергается воздействию горячей поверхности.
- 15 Известно о восстановлении загрязненных почв при помощи тепловой обработки. Обычно это осуществляют в термодесорберах, включающих нагретую проточную камеру с винтовым конвейером. Нагретыми могут быть стенки камеры или винтовой конвейер, либо то и другое. Посредством этого загрязненный материал подвергается воздействию по меньшей мере одной горячей поверхности.
- 20 С помощью этого способа также может очищаться буровой шлам.

- Многие из таких способов очистки основаны на паровой дистилляции. В случае, если материал, подлежащий очистке, слишком сухой, в него добавляют воду. Например, опыт показал, что применение молотковой дробилки несовместимо с сухим материалом. Добавление воды улучшает способ за счет того, что вода способствует паровой дистилляции. Однако добавление воды приводит к меньшей эффективности процесса из-за теплоемкости воды и относительно высокой энтальпии испарения воды.

- Помимо эффекта паровой дистилляции некоторые соединения также разделяются с помощью уноса. Унос представляет собой эффект кипения жидкости внутри пор материала, в результате чего в дополнение к пару образуются небольшие капли жидкости (ударное выбивание). Пар и небольшие капли отделяются от субстрата.

Известно об использовании микроволновых печей для разогрева пищевых продуктов. Бытовые микроволновые печи обычно работают при частоте 2,45 ГГц

(длина волны 12,2 см). Торговые и промышленные микроволновые печи работают при частоте 915 МГц (длина волны 32,8 см). Молекулы, являющиеся электрическими диполями, такие как молекулы воды, поглощают электромагнитную энергию микроволн. Такие молекулы вращаются, пытаясь выровняться в соответствии с переменным электрическим полем микроволн. Суспензор представляет собой материал, поглощающий электромагнитную энергию и преобразующий энергию в тепло.

Различными учреждениями в течение ряда лет осуществлялось нагревание загрязненного нефтью бурового шлама с помощью микроволнового излучения. В Ноттингемском университете была с успехом создана установка для очистки бурового шлама, в которой используется магнетрон мощностью 100 кВт, подающий микроволны с частотой 896 МГц. В качестве продувочного газа для увеличения процесса уноса используют газообразный азот. Пилотная установка позволяет очистить приблизительно 800 кг бурового шлама в час, снижая при этом остаточное содержание нефти в шламе (англ. ROC, retained oil on cuttings) менее чем до 1% (Pereira IS. 2013. Microwave processing of oil contaminated drill cuttings (Микроволновая очистка загрязненного нефтью бурового шлама), PhD thesis, University of Nottingham, UK). Промышленная установка предоставлена компанией Rotawave Ltd. В работе Shang et al. раскрыто применение микроволн для обработки загрязненного нефтью бурового шлама. Воду/соленую воду нагревали, подвергая ее воздействию микроволн, при этом быстрый нагрев воды обеспечивал ощущаемую и скрытую теплоту для испарения материалов на нефтяной основе. Авторы заключают, что концентрация воды в образцах, по-видимому, ограничивает возможное максимальное удаление нефти. Повышенное содержание влаги в образцах приводило к улучшению удаления нефти. Авторы не предлагают других добавок кроме воды/соленой воды в качестве суспензоров (Shang, H. et al. 2006. Microwave treatment of oil-contaminated North Sea drill cuttings in a high power multimode cavity. Separation and Purification Technology (Микроволновая очистка загрязненного нефтью бурового шлама Северного моря в многодомовом резонаторе большой мощности. Технология разделения и очистки), 49:84–90).

Известно об использовании нагревания инфракрасным излучением вместе с нагреванием микроволнами. Целью ИК-излучения является дальнейшее нагревание и отделение нефти от бурового шлама, после того как испарена вся вода. После того как вся вода в буровом шламе удалена, микроволновое излучение по существу больше не оказывает теплового действия. Это справедливо в том случае, если

буровой шлам не имеет дипольного момента, т. е. материал прозрачен для микроволн. ИК-излучение, которое в принципе представляет собой тепловое излучение при определенной частоте, будет обеспечивать выделение тепла и, тем самым, дальнейшее испарение нефти из бурового шлама. Сочетание микроволнового излучения и ИК-излучения представляет собой технологию, применявшуюся прежде в других отраслях промышленности (Kowalski SJ, Mierzwa D. 2009. Convective drying in combination with microwave and IR drying for biological materials (Конвективная сушка в сочетании с микроволновой сушкой и ИК-сушкой биологических материалов). Drying Technology, **27**:1292-1301).

- 10 Принцип действия паровой дистилляции применяется для двух несмешивающихся жидкостей (например, воды и масла) в соответствии с законом Дальтона. В результате, каждая из жидкостей начнет кипеть при более низкой температуре, и давление паров двух жидкостей будет поделено.

- 15 Соотношение между давлением пара и температурой для чистых соединений описывается уравнением Антуана:

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{C+T},$$

- где P – давление пара, T – температура ($^{\circ}\text{C}$), а A , B и C – константы уравнения для компонентов. Значения констант для конкретного компонента можно найти в справочнике C. Yaws. 2007. "The Yaws Handbook of Vapor Pressure: Antoine Coefficients", 1st Edition, Gulf Publishing Company.

- 20 Закон Дальтона представляет собой закон парциального давления. Он гласит, что в смеси газов, не взаимодействующих друг с другом химически, общее давление всех газов равно сумме парциальных давлений каждого из газов:

$$P_{\text{total}} = \sum_{i=1}^n p_i \quad \text{или} \quad P_{\text{total}} = p_1 + \dots + p_n,$$

- 25 где $p_1, p_2, \dots, p_n$ соответствуют парциальному давлению каждого из компонентов.

Уравнение состояния идеального газа:

$$PV = nRT,$$

где P – давление газа, V – объем газа, n – количество вещества газа (число молей), R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

- 30 Для смеси двух газов:

$$\frac{\mu_{pol} V_{pol}}{p_{org} V_{org}} = \frac{n_{pol} RT_{pol}}{n_{org} RT_{org}} \quad (\text{Уравнение 1}),$$

где “pol” означает любое полярное соединение, а “org” означает любое неполярное соединение в паровой фазе.

Газы занимают одинаковый объем $V_{pol} = V_{org}$. Температура также одинаковая, поскольку два соединения кипят при одинаковой температуре. Уравнение 1 можно упростить:

$$\frac{\mu_{pol}}{p_{org}} = \frac{n_{pol}}{n_{org}} \quad (\text{Уравнение 2}).$$

Основным преимуществом наличия высокой температуры является увеличение вклада парциального давления нефти в шламе. В практическом смысле это будет означать, что для испарения нефти из шлама потребуется значительно менее полярная жидкость.

В данной области техники хорошо известно, что жидкости имеют разную удельную теплоемкость и разную энтальпию парообразования. Примеры представлены в Таблице 1.

15

Таблица 1

Сравнение различных соединений, имеющих электрический диполь

Соединение	Удельная теплоемкость (Дж/кг·К)	Точка кипения (°C)*	Энтальпия парообразования (кДж/кг)
Вода	4181,3	100	2257
Этиленгликоль (MEG)	2408,6	197,3	924
Диэтиленгликоль (DEG)	2306	245,8	628
Триэтиленгликоль (TEG)	2198	285	481
Лимонная кислота	1179	310	
Глицерин	2409,6	290	996
Пропиленгликоль (MPG)	2510	188,2	880
Дипропиленгликоль (DPG)	2180	230,5	338
Трипропиленгликоль (TPG)	1970	265,1	184

*) При атмосферном давлении

Изобретение имеет своей целью устранить или уменьшить по меньшей мере один из недостатков предшествующего уровня техники или по меньшей мере обеспечить полезную альтернативу предшествующему уровню техники.

20

Цель достигается при посредстве признаков, определенных в приведенном ниже описании и последующей формуле изобретения.

Изобретение определяется с помощью независимых пунктов формулы изобретения. Зависимые пункты формулы изобретения определяют
5 предпочтительные варианты осуществления изобретения.

Изобретение повышает производительность очистки и энергетическую эффективность микроволнового излучения при применении в качестве источника тепла для загрязненного нефтью бурового шлама. Согласно изобретению, в процессе паровой дистилляции воду заменяют на экологически приемлемые
10 полярные органические соединения. Примерами таких соединений являются, не ограничиваясь перечнем, этиленгликоль (MEG), диэтиленгликоль (DEG), триэтиленгликоль (TEG), глицерин, пропиленгликоль (MPG), дипропиленгликоль (DPG), трипропиленгликоль (TPG) и лимонная кислота. Микроволновое излучение будет генерировать дипольный момент в полярных органических соединениях и
15 вызывать трение между молекулами. Это приведет к выделению тепла и протеканию процесса паровой дистилляции. Поскольку многие полярные органические соединения при атмосферном давлении имеют точку кипения выше 100°C, процесс перегонки (дистилляции) будет протекать при более высокой температуре по сравнению со смесью воды и нефти.

Полярное органическое соединение с электрическим диполем предпочтительно имеет точку кипения выше 120°C. Более предпочтительно, органическое соединение имеет точку кипения выше 150°C. Еще более предпочтительно, органическое соединение имеет точку кипения выше 175°C. И еще более предпочтительно, органическое соединение имеет точку кипения выше
25 190°C. Предпочтительно выбирать полярное органическое соединение, имеющее точку кипения в диапазоне точки кипения соединения или смеси соединений, подлежащих удалению из загрязненного материала. Полярное органическое соединение может иметь точку кипения, которая выше, чем точка кипения соединения или смеси соединений, подлежащих удалению из загрязненного
30 материала.

Общеизвестно, что вода имеет высокую удельную теплоемкость. Небольшие полярные органические соединения, например, MEG, имеют значительно более низкую теплоемкость. Хотя температура кипения MEG составляет 197,3°C, что значительно выше, чем температура кипения воды, энергия, необходимая для
35 доведения MEG до его температуры кипения от температуры окружающей среды

(20°C), сопоставима с водой. Для воды требуется 334,5 кДж/кг, тогда как для MEG – 408 кДж/кг.

Энтальпия парообразования представляет собой энергию, необходимую для преобразования жидкости в ее газовую фазу. Вода имеет сильную водородную
5 связь между молекулами и высокую энтальпию парообразования. MEG и TEG имеют значительно более низкую энтальпию парообразования по сравнению с водой.

За счет объединения эффекта повышения температуры процесса, достигаемого с помощью смеси нефти и полярных растворителей, по сравнению со
10 смесью воды и нефти, обладающей значительно более низкой удельной теплоемкостью и значительно более низкой энтальпией парообразования, энергетическая эффективность и производительность очистки на установке для обработки микроволнами могут быть значительно улучшены. В идеальных условиях, когда вся вода заменена на TEG, расход энергии уменьшается в 5 раз, исходя из
15 энтальпии парообразования, представленной в Таблице 1. Еще одно преимущество заключается в том, что благодаря повышению эффективности по сравнению с водой, требуется меньшее количество TEG в весовом отношении. Это связано с увеличением вклада давления паров нефти в результате повышения температуры процесса. Например, если предположить, что потребуется лишь половина TEG по
20 сравнению с водой в весовом отношении, расход энергии уменьшится приблизительно до 1/10 от расхода энергии. С практической точки зрения, в загрязненном нефтью буровом шламе в начале тепловой обработки будет присутствовать некоторое количество воды, однако цифры указывают на преимущество замены воды на полярное органическое соединение.

Помимо органических соединений, представленных в Таблице 1, приемлемыми полярными органическими соединениями могут быть спирты, такие как 2-метил-2,4-пентандиол и о-крезол; альдегиды, такие как коричный альдегид; амиды, такие как ацетамид, ацетанилид и N-метилформамид; амины, такие как гистамин и этаноламин; карбоновые кислоты, такие как 2-этилгексановая кислота и
30 бензойная кислота; простые эфиры, такие как анетон, политетраметилэтиленгликоль, уксусный ангидрид и бутиролактон; сложные эфиры, такие как дибутилмалеат, диэтилмалеат, диэтилмалонат, этилдихлорацетат, метилцианоацетат и триацетин; кетоны; и нитрилы, такие как сукцинонитрил и октанитрил. Это неполный перечень возможных полярных органических добавок, которые могут быть использованы
35 согласно изобретению.

Выбор полярной добавки основан, наряду с прочим, на таких физических свойствах, как удельная теплоемкость и точка кипения. Выбор также зависит от цены и доступности добавки. Кроме того, выбор осуществляют с учетом опасностей, связанных с работой, и воздействия на окружающую среду, а также с учетом природы вещества, которое необходимо удалить из подлежащего очистке материала.

Непрямой или общепринятый обогрев представляет собой способ, при котором тепло генерируется снаружи и поступает в материал через его поверхность. Теплопередача может осуществляться посредством проводимости, конвекции или инфракрасного излучения. Прямой обогрев представляет собой способ, при котором тепло образуется внутри самого продукта. Тепло может генерироваться радиочастотным способом, микроволновым способом и с помощью трения о порошкообразный материал, как, например, в молотковой дробилке.

Согласно первому аспекту, настоящее изобретение относится, в частности, к способу термического отделения неполярного органического соединения от материала посредством паровой дистилляции, где энергию материалу обеспечивает микроволновое излучение, где перед паровой дистилляцией в материал добавляют и смешивают с ним сусцептор, включающий органическое вещество со свойствами электрического диполя, и сусцептор обеспечивает паром паровую дистилляцию.

Материал может быть тем или иным материалом. Неполярное органическое соединение может быть углеводородом. Неполярное органическое соединение может быть органическим загрязнителем. Материал может быть загрязнен органическим загрязнителем.

Термическое отделение может означать, что материал очищается от неполярного органического соединения.

Пар сусцептора участвует в паровой дистилляции в соответствии с уравнением 2. Сусцептор добавляют в материал, содержащий неполярное органическое соединение, и смешивают с ним перед паровой дистилляцией.

Сусцептор представляет собой материал, поглощающий электромагнитную энергию и превращающий энергию в тепло. Сусцептор может иметь точку кипения выше 100°C при атмосферном давлении. Сусцептор может иметь точку кипения выше 120°C при атмосферном давлении. Сусцептор может иметь точку кипения

выше 175°C при атмосферном давлении. Суспензор может иметь точку кипения выше 190°C при атмосферном давлении.

Паровая дистилляция может осуществляться при температуре выше 100°C внутри материала и при атмосферном давлении. Паровая дистилляция может
5 осуществляться при температуре выше 115°C внутри материала и при атмосферном давлении. Паровая дистилляция может осуществляться при температуре выше 120°C внутри материала и при атмосферном давлении. Паровая дистилляция может осуществляться при температуре выше 150°C внутри
10 материала и при атмосферном давлении. Паровая дистилляция может осуществляться при температуре выше 175°C внутри материала и при атмосферном давлении. Паровая дистилляция может осуществляться при температуре выше 190°C внутри материала и при атмосферном давлении.

В варианте осуществления, когда паровую дистилляцию проводят при давлении ниже атмосферного, паровая дистилляция может осуществляться при
15 температуре ниже, чем температура при атмосферном давлении для выбранного суспензора. Фактическая температура может зависеть от фактического отрицательного давления.

Суспензор может быть спиртом. Спирт может быть выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и
20 алициклические спирты. Спирты могут представлять собой этиленгликоль, диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, пропиленгликоль, дипропиленгликоль, трипропиленгликоль или глицерин.

Суспензор может быть альдегидом, амидом, амином, простым эфиром, сложным эфиром, кетоном, нитрилом или органической кислотой.

25 Газообразную фазу, выделяющуюся из термически обработанного материала, можно сконденсировать и разделить на первую фракцию, содержащую суспензор, и вторую фракцию, содержащую остаток.

Загрязненный материал может включать предварительно обработанный буровой шлам. Вторая фракция может включать углеводород. Вторая фракция
30 может включать нефть. Предварительно обработанный буровой шлам может быть обработан механическим и химическим способами для отделения части воды и нефти от материала. Механическая обработка может быть осуществлена с помощью центрифуги, а химическая обработка может представлять собой добавление поверхностно-активных веществ.

Загрязненный материал перед добавлением в него сусцептора может содержать воду. Вода может быть внутренней водой материала. Вода может быть водой, добавленной в материал. Третья фракция после конденсации и отделения газообразной фазы может содержать воду.

- 5 Регенерированный сусцептор может быть возвращен в процесс путем смешивания его с загрязненным материалом. Регенерированный сусцептор также может использоваться в качестве продувочного газа в микроволновой печи.

10 Также описан способ термической очистки посредством паровой дистилляции материала, загрязненного органическим загрязнителем, где энергию материалу может обеспечивать микроволновое излучение, где перед паровой дистилляцией в материал добавляют и смешивают с ним сусцептор, включающий органическое вещество со свойствами электрического диполя. Сусцептор может обеспечивать паром паровую дистилляцию.

15 Согласно второму аспекту, настоящее изобретение относится, в частности, к применению органического вещества со свойствами электрического диполя в качестве сусцептора для смешивания с материалом, содержащим неполярное органическое соединение, перед паровой дистилляцией материала с использованием микроволнового излучения в качестве источника энергии.

20 Сусцептор обеспечивает паром паровую дистилляцию. Материал может быть тем или иным материалом. Неполярное органическое соединение может быть углеводородом. Неполярное органическое соединение может быть органическим загрязнителем. Материал может быть загрязнен органическим загрязнителем.

25 Сусцептор может быть спиртом. Спирт может быть выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и алициклические спирты. Спирты могут быть этиленгликолем, диэтиленгликолем, триэтиленгликолем пропиленгликолем, дипропиленгликолем, трипропиленгликолем или глицерином.

Сусцептор может быть альдегидом, амидом, амином, простым эфиром, сложным эфиром, кетоном, нитрилом или органической кислотой.

30 Газообразную фазу, выделяющуюся из термически обработанного материала, можно сконденсировать и разделить на первую фракцию, содержащую сусцептор, и вторую фракцию, содержащую остаток.

Загрязненный материал может включать предварительно обработанный буровой шлам.

Также описано применение органического вещества со свойствами электрического диполя в качестве сусцептора для смешивания с материалом, загрязненным органическим загрязнителем, перед паровой дистилляцией материала с использованием микроволнового излучения в качестве источника энергии. Сусцептор может обеспечивать паром паровую дистилляцию.

Также описан способ термического отделения неполярного органического соединения от материала посредством паровой дистилляции, где энергию обеспечивают при помощи прямой тепловой обработки материала, где перед паровой дистилляцией в материал может быть добавлена и смешана с ним добавка, включающая полярное органическое вещество, при этом добавка обеспечивает паром паровую дистилляцию.

Материал может быть тем или иным материалом. Неполярное органическое соединение может быть углеводородом. Неполярное органическое соединение может быть органическим загрязнителем. Материал может быть загрязнен органическим загрязнителем.

Пар сусцептора участвует в паровой дистилляции в соответствии с уравнением 2. Сусцептор добавляют в материал, содержащий неполярное органическое соединение, и смешивают с ним перед паровой дистилляцией.

Процесс паровой дистилляции может быть осуществлен в молотковой дробилке.

Добавка может быть спиртом. Спирт может быть выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и алициклические спирты. Спирты могут быть этиленгликолем, диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, пропиленгликолем, дипропиленгликолем, трипропиленгликолем или глицерином.

Добавка может быть альдегидом, амидом, амином, простым эфиром, сложным эфиром, кетоном, нитрилом или органической кислотой. Добавка может иметь точку кипения выше 100°C при атмосферном давлении. Добавка может иметь точку кипения выше 120°C при атмосферном давлении. Добавка может иметь точку кипения выше 175°C при атмосферном давлении. Добавка может иметь точку кипения выше 190°C при атмосферном давлении.

Газообразную фазу, выделяющуюся из термически обработанного материала, можно сконденсировать и разделить на первую фракцию, содержащую добавку, и вторую фракцию, содержащую остаток.

5 Загрязненный материал может включать предварительно обработанный буровой шлам. Вторая фракция может включать нефть.

Загрязненный материал перед введением в него добавки может содержать внутреннюю воду. Вместе с добавкой в материал может быть добавлена дополнительная вода. Третья фракция после конденсации и отделения газообразной фазы может содержать воду.

10 Регенерированная добавка может быть возвращена в процесс путем смешивания ее с загрязненным материалом.

15 Термическая обработка может быть механической термической обработкой. Термическая обработка может осуществляться приведением материала в контакт с горячей поверхностью. Тепло может генерироваться с помощью электрической индукции, электронагревательного змеевика, теплоносителя и открытого пламени.

Также описано применение органического вещества в качестве добавки для смешивания с материалом, загрязненным органическим загрязнителем, перед паровой дистилляцией материала, где источником энергии является прямая тепловая обработка.

20 Добавка может быть спиртом. Спирт может быть выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и алициклические спирты. Спирты могут быть этиленгликолем, диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, пропиленгликолем, дипропиленгликолем, трипропиленгликолем или глицерином.

25 Добавка может быть альдегидом, амидом, амином, простым эфиром, сложным эфиром, кетоном, нитрилом или органической кислотой.

Газообразную фазу, выделяющуюся из термически обработанного материала, можно сконденсировать и разделить на первую фракцию, содержащую добавку, и вторую фракцию, содержащую остаток.

30 Загрязненный материал может включать предварительно обработанный буровой шлам.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Во всех примерах использовали обычную бытовую микроволновую печь. Печь имела номинальный эффект 700 Вт.

5 Загрязненный нефтью буровой шлам представлял собой буровой шлам на основе глины, собранный в ходе промышленных буровых работ в Северном море. Партию бурового шлама предварительно обрабатывали в лабораторной колебательной центрифуге, чтобы по мере возможности отделить от него нефть и воду. Центрифуга была установлена на 3000 об./мин (1740g) в течение 6 мин. После предварительной обработки буровой шлам гомогенизировали с помощью
10 перемешивания. При испытаниях использовали аликвоты гомогенизированного бурового шлама.

Исследуемый материал помещали либо на стеклянную пластину, либо в стеклянный стакан и после этого размещали в микроволновой печи. Дверцу в печь открывали через определенные промежутки времени для измерения температуры
15 поверхности бурового шлама и стеклянной пластины, если таковая имеется. Температуру поверхности измеряли с помощью ручного устройства для измерения теплового излучения ИК области спектра.

В тех опытах, где в буровой шлам добавляли TEG, наблюдалось, что при открывании дверцы микроволновой печи для измерения температуры появлялся
20 дым. Этот дым присутствовал только тогда, когда температура бурового шлама составляла 180–190°C. После каждого опыта печь очищали от сконденсировавшихся нефти и TEG. Конденсат был на стенках печи, крыше и стеклянной пластине благодаря более холодным поверхностям. При необходимости конденсат дополнительно удаляли со стенок и крыши печи и со стеклянной
25 пластинки во время опытов.

Опыт 1

Буровой шлам нагревали в реторте при температуре 480°C для испарения воды и органических соединений. В нефтедобывающей промышленности ретортный анализ или ретортный тест представляет собой хорошо налаженный способ
30 анализа. Высушенную глину наносили на стеклянную пластину и нагревали в микроволновой печи.

Таблица 2Результаты нагревания высушенной глины

Время (мин)	Температура(°C)	
	Буровой шлам	Стеклянная пластина
Начало	24	24
1	61	59
2	81	76
3	97	119
4	115	136

Вывод: Нагревание высушенной глины с использованием микроволнового излучения имело умеренный тепловой эффект. Как видно, стеклянная пластина становится более горячей, чем глина. Это указывает на то, что стеклянная пластина поглощала большую часть тепла и передавала тепло глине.

Опыт 2

Триэтиленгликоль (TEG) добавляли в аликвоту гомогенизированного высушенного бурового шлама из Опыта 1 при соотношении 12 г TEG на 52 г высушенного бурового шлама. Смесь помещали в стеклянный стакан и нагревали в микроволновой печи. Стакан помещали на стеклянную пластину.

Таблица 3Результаты нагревания смеси нефтяного бурового шлама (52 г) и TEG (12 г)

Время (мин)	Температура(°C)	
	Буровой шлам	Стеклянная пластина
Начало	25	245
0,5	125	34
1,0	191	45
1,5	193	51
2,0	240	67
3,0	267	114

15

Было отмечено, что через 1 минуту TEG начинал испаряться с образованием белого дыма. По окончании опыта некоторые участки бурового шлама все еще содержали в себе TEG. Это проявлялось как более темные участки в светло-сером сухом нефтяном буровом шламе. Это было обусловлено неоптимальным распределением микроволн внутри печи.

20

Вывод: Добавление TEG в буровой шлам оказывало существенное влияние на нагревание бурового шлама благодаря поглощению микроволновой энергии TEG. Повышение температуры стеклянной пластины было сопоставимым с Опыт 1. Во время процесса сушки необходимо перемешивать буровой шлам.

5

Опыт 3

Триэтиленгликоль (TEG) добавляли к аликвоте гомогенизированного бурового шлама, содержащего 12,5% нефти и 8,3% воды, при соотношении 21 г TEG на 150 г бурового шлама. Смесь распределяли поверх стеклянной пластины и нагревали в микроволновой печи в течение 8 минут. Буровой шлам нагревали приблизительно до температуры 200°C. Образец обработанного бурового шлама собирали для ретортного анализа.

Таблица 4

Результаты нагревания смеси нефтяного бурового шлама (150 г) и TEG (21 г)

Время (мин)	Температура(°C)	
	Буровой шлам	Стеклянная пластина
Начало	25	25
1	66	28
2	84	34
3	117	42
4	136	54
5	129	79
(перемешивание*)	133	67
7	132	91
8	199	77

*: Температуру измеряли после перемешивания бурового шлама на стеклянной пластине с помощью металлического шпателя

Наблюдалось, что некоторые участки бурового шлама все еще содержали в себе TEG. Это проявлялось как более темные участки в светло-сером сухом нефтяном буровом шламе. Это было обусловлено неоптимальным перемешиванием во время процесса сушки. Также было отмечено, что температура процесса возрастала после испарения воды примерно через 7 минут.

Вывод: Добавление TEG в буровой шлам оказывало существенное влияние на нагревание бурового шлама. Повышение температуры стеклянной пластины было сопоставимым с Опыт 1.

Опыт 4

Триэтиленгликоль (TEG) добавляли к аликвоте гомогенизированного бурового шлама, содержащего 12,5% нефти и 8,3% воды, при соотношении 42 г TEG к 150 г бурового шлама. Смесь помещали в стеклянный стакан и нагревали в микроволновой печи в течение приблизительно 12 минут. Из-за недостаточного проникновения микроволн на глубину буровой шлам перемешивали вручную при помощи шпателя в течение приблизительно 4 минут. Температуру нефтяного бурового шлама регистрировали до и после перемешивания. Образец обработанного бурового шлама собирали для ретортного анализа.

Таблица 5

Результаты нагревания смеси нефтяного бурового шлама (150 г) и TEG (42 г)

Время (мин)	Температура(°C)	
	До перемешивания	После перемешивания
Начало	25	н/д
1	114	н/д
2	140	100
3	143	н/д
4	164	129
5	170	н/д
6,5	226	204
8,5	245	220
9	237	н/д
10	242	н/д
11	236	н/д

н/д: нет данных

Наблюдалось, что температура процесса возрастала после испарения воды примерно через 5 минут. Была достигнута более высокая степень разделения при использовании TEG в качестве сусцептора для проведения паровой дистилляции при более высоких температурах процесса.

Опыт 5

Триэтиленгликоль (TEG) добавляли к аликвоте гомогенизированного бурового шлама, содержащего 12,5% нефти и 8,3% воды, при соотношении 21 г TEG к 150 г бурового шлама. Смесь помещали в стеклянный стакан и нагревали в микроволновой печи. После того, как большая часть исходного количества TEG

испарилась, добавляли дополнительно 33 г TEG. Образец обработанного бурового шлама собирали для ретортного анализа.

Таблица 6

Результаты нагревания смеси нефтяного бурового шлама (150 г) и TEG (21 г + 33 г)

Время (мин)	Температура(°C)	
	До перемешивания	После перемешивания
Начало	24	н/д
2	108	100
3	110	н/д
4	139	116
5	147*	86
6	204	105
7	220	178
8	220	н/д
9	238	153
10	226	н/д
11	231	н/д
12	228	н/д

5 *: Предполагалось, что через 5 минут вода и некоторое количество нефти испарялись, масса шлама составляла 130,6 г до и 163,2 г после добавления большего количества TEG

Наблюдалось, что после отделения воды температура повышалась. Нефть и TEG испарялись с образованием густого слоя дыма в печи. Помимо того, что TEG и нефть конденсировались внутри микроволновой печи, дым проветривали во время перемешивания.

Вывод: Добавление TEG в буровой шлам позволило получить более высокую температуру процесса, что привело к лучшей степени разделения. Повышенная температура процесса соотносится с теорией Дальтона и уравнением Антутана, что приведет к тому, что большая мольная доля нефти испарится при использовании меньшего количества TEG по сравнению с водой. Это является результатом увеличенного вклада давления паров нефти, остающейся в шламе.

Опыт 6

Воду добавляли к аликвоте гомогенизированного бурового шлама, содержащего 12,5% нефти и 8,3% воды, при соотношении 40 мл воды к 150 г бурового шлама. Смесь помещали в стеклянный стакан и нагревали в

микроволновой печи. Содержимое стакана перемешивали вручную при помощи шпателя через каждые 2 минуты и регистрировали температуру. Образец обработанного бурового шлама собирали для ретортного анализа.

Таблица 7

5 Результаты нагревания смеси нефтяного бурового шлама (150 г) и воды (40 мл)

	Температура(°C)	
Время (мин)	До перемешивания	После перемешивания
Начало	24	н/д
1	68	н/д
2	100	98
4	100	97
6	108	98
8	143	н/д

Наблюдалось, что буровой шлам не содержит воды.

10 Вывод: Добавление воды приводило к температуре процесса в области температуры кипения воды. По мере испарения воды температура процесса повышалась. Однако энергетическая эффективность передачи энергии считается низкой, поскольку температура повышалась значительно медленнее, чем в случае, когда в качестве сусцептора использовали TEG.

Таблица 8

Результаты ретортного анализа

	Буровой шлам ^{а)}	Опыт 3	Опыт 4	Опыт 5	Опыт 6
Влажный буровой шлам (г)	90	40,8	59	57,3	52,4
Содержание сухого вещества (г)	62,8	38,2	56,7	55,8	49,7
Нефть (мл)	10	1,6	0,5	0,2	2,8
Вода/триэтиленгликоль (мл)	18,5	0	0,4	0,2	1,2
Объем твердой фазы (%)	61,5	96,8	98,2	99,2	92
Объем нефтяной фазы(%)	20	3,2	1	0,4	5,6
Вода/ объем TEG (%)	18,5	0	0,8	0,4	2,4
Нефть во влажном буровом шламе (г/кг)	8,3	3,4	0,93	0,28	4,0
Нефть в сухом буровом шламе (г/кг)	12,2	3,8	0,97	0,29	4,2

^{а)}Буровой шлам перед тепловой обработкой

Опыт 7

5 Паровая дистилляция с полярными органическими веществами

Sipdrill представляет собой коммерчески доступное масло, используемое в буровых растворах. Clairsol представляет собой другое масло. Sipdrill имеет точку кипения в диапазоне от 210 до 260°C и содержит алифатические углеводороды (C10–C13).

- 10 Clairsol имеет точку кипения в диапазоне от 230 до 335°C и содержит, в соответствии с предоставленным листом данных о безопасности материала, приблизительно 98% н-алканов, изоалканов и циклических алканов (C14–C18).

- 15 Литературные данные давления пара при различных температурах для этих двух масел отсутствовали. Для оценки ожидаемого давления пара Sipdrill и Clairsol в зависимости от температуры в качестве заменителей Sipdrill и Clairsol были выбраны тридекан (C₁₃H₂₈) и гексадекан (C₁₆H₃₄), соответственно. Тридекан имеет точку кипения в диапазоне от 232 до 236°C, что соответствует примерно середине диапазона Sipdrill. Тот же аргумент относился и к гексадекану, который имеет точку кипения 287°C.

- 20 На основании уравнения Антуана можно определить температуру в зависимости от конкретного давления пара соединения.

Таблица 9

Давление пара и коэффициент дистиляции при перегонке с водой

Перегнанное масло	Теоретическая точка кипения с водой (°C)	Давление пара (мм рт.ст.)		Коэффициент дистиляции (масло : вода)
		Oil	Вода	
Тридекан	100	7,3	758	1 : 9
Гексадекан	100	0,57	758	1 : 90

Таблица 10

5 Давление пара и коэффициент дистиляции при перегонке с глицерином

Перегнанное масло	Теоретическая точка кипения с глицерином (°C)	Давление пара (мм рт.ст.)		Коэффициент дистиляции (масло : глицерин)
		Oil	Глицерин	
Тридекан	228	636	125	17 : 1
Гексадекан	265	457	300	6 : 1

Для опыта использовали стандартную лабораторную перегонную установку. В качестве перегонной колбы использовали стеклянную колбу емкостью 500 мл, в качестве приемной колбы использовали круглодонную стеклянную колбу емкостью 100 мл. Во избежание фракционной перегонки колбонагреватель и перегонную колбу накрывали алюминиевым листом. После окончания перегонки собранный дистиллят переносили в градуированную стеклянную трубку для измерения объемов.

Таблица 11

15 Результаты опыта с паровой дистиляцией

Полярное органическое соединение	Масло	Измеренная температура кипения (°C)	Коэффициент испарения масло : полярное органическое соединение
Глицерин (20 мл)	Sipdrill (10 мл)	225–230	10 : 1
Глицерин (20 мл)	Clairsol (10 мл)	258–267	10 : 1,5

Результаты, представленные в Таблице 11, являются ориентировочными. Максимальное количество 1 и 1,5 мл глицерина требуется для испарения 10 мл Sipdrill и Clairsol, соответственно. Глицерин был в избытке, и некоторое количество

глицерина испарилось и было собрано после того, как все масло было выпарено из перегонной колбы.

По сравнению с теоретическими расчетами, представленными в Таблице 10, наблюдаемое соотношение Clairsol : глицерин, 10 : 1,5, хорошо согласуется с
5 расчетным соотношением 6 : 1. Наблюдаемое соотношение Sipdrill : глицерин, 10 : 1, несколько отличается от расчетной величины 17 : 1. Это по меньшей мере отчасти обусловлено положительной капиллярной силой между глицерином и стеклянной стенкой и отрицательной капиллярной силой между Sipdrill и стеклянной стенкой, что затрудняет точный отсчет. Кроме того, избыток глицерина отгонялся
10 после отделения масла, как указано выше.

В заключение, использование расчетных значений для тридекана и гексадекана было репрезентативным в отношении экспериментально полученных величин для Sipdrill и Clairsol, соответственно.

Следует отметить, что в этом опыте глицерин имеет точку кипения 290°C, что
15 выше точки кипения Sipdrill и выше некоторых фракций Clairsol.

Следует отметить также, что вышеупомянутые варианты осуществления иллюстрируют, а не ограничивают изобретение, и что специалисты в данной области техники смогут создать множество альтернативных вариантов осуществления без отклонения от объема прилагаемой формулы изобретения. В
20 формуле изобретения любые ссылочные позиции, размещенные между круглыми скобками, не следует истолковывать как ограничивающие формулу изобретения. Использование глагола "включать" и его спряжений не исключает наличия элементов или стадий, отличных от указанных в пункте формулы изобретения. Артикль "а" или "an", предшествующие элементу, не исключают наличия множества
25 таких элементов.

Сам по себе тот факт, что определенные измерения перечислены во взаимно различных зависимых пунктах формулы изобретения, не указывает на то, что комбинация таких измерений не может быть использована с выгодой.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ термического отделения неполярного органического соединения от материала посредством паровой дистилляции, где энергию материалу обеспечивает микроволновое излучение, отличающийся тем, что перед паровой
5 дистилляцией в материал добавляют и смешивают с ним сусцептор, включающий органическое вещество со свойствами электрического диполя, и сусцептор обеспечивает паровую дистилляцию паром.
2. Способ по п. 1, в котором паровую дистилляцию проводят при температуре в материале выше 100°C и при атмосферном давлении.
- 10 3. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором сусцептор является спиртом.
4. Способ по п. 3, в котором спирт выбирают из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатические спирты и алициклические спирты.
- 15 5. Способ по п. 1 или 2, в котором сусцептор является амином.
6. Способ по п. 1 или 2, в котором сусцептор является простым эфиром.
7. Способ по п. 1 или 2, в котором сусцептор является сложным эфиром.
8. Способ по п. 1 или 2, в котором сусцептор является нитрилом.
9. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором загрязненный
20 материал включает воду.
10. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором газообразную фазу, выделяющуюся из термически обработанного материала, конденсируют и разделяют на первую фракцию, содержащую сусцептор, и вторую фракцию, содержащую остаток.
- 25 11. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором материал включает предварительно обработанный буровой шлам.
12. Способ по п. 10 или 11, в котором вторая фракция включает нефть.
13. Применение органического вещества со свойствами электрического диполя в качестве сусцептора для смешивания с материалом, содержащим
30 неполярное органическое соединение, перед паровой дистилляцией материала с использованием микроволнового излучения в качестве источника энергии.

14. Применение органического вещества по п. 13, в котором суццептор является спиртом.

15. Применение органического вещества по п. 16, в котором спирт выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и алициклические спирты.

16. Применение органического вещества по любому из пунктов с 13 по 15, в котором материал включает предварительно обработанный буровой шлам.