

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **046669**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2024.04.08

(51) Int. Cl. **B01D 3/38** (2006.01)
E21B 43/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
202092653

(22) Дата подачи заявки
2016.10.26

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

(31) **20151452**

(56) CN-B-103099309
WO-A1-02092187
EP-A1-2578285

(32) **2015.10.26**

(33) **NO**

(43) **2021.04.30**

(62) **201891004; 2016.10.26**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**НОРВЕДЖИАН ТЕКНОЛОДЖИ АС
(NO)**

(72) Изобретатель:
Келлер Стиг Овар (NO)

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

(57) Способ очистки материала, загрязненного органическим загрязнителем, посредством тепловой обработки, в котором энергия материалу для нагрева обеспечивается за счет прямой тепловой обработки материала в молотковой дробилке. Добавляют органическую полярную добавку с температурой кипения выше 100°C и смешивают с материалом перед проведением прямой тепловой обработки. Также описано применение органической полярной добавки.

B1

046669

046669

B1

Настоящая заявка выделена из заявки № 201891004 на выдачу евразийского патента на изобретение, поданной 26.10.2016 г., с испрашиванием приоритета по дате подачи заявки № 20151452, поданной 26.10.2015 г.

Область техники

Предложен способ термического отделения органических соединений от материала в виде частиц посредством паровой дистилляции (перегонки с паром). Более конкретно, способ относится к отделению неполярных органических соединений от материала в виде частиц. Неполярное органическое соединение может быть углеводородом. Материал в виде частиц может быть материалом в виде частиц, загрязненным органическим загрязнителем, при 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 в виде частиц добавляют органическую полярную добавку, предпочтительно, имеющую температуру кипения выше 100°C. Примером такого материала в виде частиц является буровой шлам от нефтедобывающей промышленности. Энергия для паровой дистилляции обеспечивается за счет прямого обогрева материала в виде частиц.

При бурильных работах, связанных с добычей нефти, используются значительные количества бурового раствора на нефтяной основе. Буровой раствор 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 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 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.

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.

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.

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. 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, пытаются выровняться в соответствии с переменным электрическим полем микроволн. Сусцептор 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 сусцепторов (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).

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.

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

$$\lg p_i = A - \frac{B}{C+T}$$

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.

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:

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

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.

Для смеси двух газов:

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

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

Газы занимают одинаковый объем $V_{\text{pol}} = V_{\text{org}}$. Температура также одинаковая, поскольку два соединения кипят при одинаковой температуре.

Уравнение 1 можно упростить:

$$\frac{P_{\text{пол}}}{P_{\text{ст.г}}} = \frac{P_{\text{пол}}}{P_{\text{ст.г}}} \quad (\text{Уравнение 2}).$$

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 табл. 1.

Таблица 1
Сравнение различных соединений, имеющих электрический диполь

Соединение	Удельная теплоемкость (Дж/кг·К)	Точка кипения (°С)*	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.

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 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 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 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 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 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 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 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 смесью воды и нефти, обладающей значительно более низкой удельной теплоемкостью и значительно более низкой энтальпией парообразования, энергетиче-

ческая эффективность и производительность очистки на установке для обработки микроволнами могут быть значительно улучшены. В идеальных условиях, когда вся вода заменена на ТЕГ, расход энергии уменьшается в 5 раз, исходя из энтальпии парообразования, представленной в табл. 1. Еще одно преимущество заключается в том, что благодаря повышению эффективности по сравнению с водой, требуется меньшее количество ТЕГ в весовом отношении. Это связано с увеличением вклада давления паров нефти в результате повышения температуры процесса. Например, если предположить, что потребуется лишь половина ТЕГ по 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 табл. 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 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 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, к способу 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 пар для паровой дистилляции.

Материал может представлять собой материал в виде частиц. 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 эпициклические 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.

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.

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

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.

Согласно второму аспекту, настоящее изобретение относится к применению органического вещества в качестве добавки для смешивания с материалом, загрязненным органическим загрязнителем, перед паровой дистилляцией материала, где источником энергии является прямая тепловая обработка.

Добавка может быть спиртом. Спирт может быть выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и эпициклические 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.

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

Загрязненный материал может включать предварительно обработанный буровой шлам.

Кроме того, описан способ 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. Сусцептор 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 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 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 температуре ниже, чем температура при атмосферном давлении для выбранного сусцептора. Фактическая температура может зависеть от фактического отрицательного давления.

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

Сусцептор 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 сусцептор, и вторую фракцию, содержащую остаток.

Загрязненный материал может включать предварительно обработанный буровой шлам. Вторая фракция может включать углеводород. Вторая фракция 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.

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.

Также описан способ термической очистки посредством паровой дистилляции материала, загряз-

ненного 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.

Кроме того, описано применение 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.

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.

Сусцептор может быть спиртом. Спирт может быть выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и эпициклические 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.

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.

Описание примеров осуществления изобретения

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

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 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 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 ТЕГ, наблюдалось, что при открывании дверцы микроволновой печи для измерения температуры появлялся дым. Этот дым присутствовал только тогда, когда температура бурового шлама составляла 180-190°C. После каждого опыта печь очищали от сконденсировавшихся нефти и ТЕГ. 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 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 анализа. Высушенную глину наносили на стеклянную пластину и нагревали в микроволновой печи.

Таблица 2
Результаты 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 ука-

зывает на то, что стеклянная пластина поглощала большую часть тепла и передавала тепло глине.

Опыт 2.

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

Таблица 3

Результаты нагревания смеси нефтяного бурового шлама (52 г) и ТЕГ (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

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

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

Опыт 3.

Триэтиленгликоль (ТЕГ) добавляли к аликвоте гомогенизированного бурового шлама, содержащего 12,5% нефти и 8,3% воды, при соотношении 21 г ТЕГ на 150 г бурового шлама. Смесь распределяли поверх стеклянной пластины и нагревали в микроволновой печи в течение 8 мин. 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 ТЕГ (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 ТЕГ. 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 мин.

Вывод: добавление ТЕГ в буровой шлам оказывало существенное влияние на нагревание бурового шлама. Повышение температуры стеклянной пластины было сопоставимым с опытом 1.

Опыт 4.

Триэтиленгликоль (ТЕГ) добавляли к аликвоте гомогенизированного бурового шлама, содержащего 12,5% нефти и 8,3% воды, при соотношении 42 г ТЕГ к 150 г бурового шлама. Смесь помещали в стеклянный стакан и нагревали в микроволновой печи в течение приблизительно 12 мин. Из-за недостаточного проникновения микроволн на глубину буровой шлам перемешивали вручную при помощи шпателя в течение приблизительно 4 мин. 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 мин. 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

*: Предполагалось, что через 5 мин 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 Антуана, 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 мин и регистрировали температуру. Образец обработанного бурового шлама собирали для ретортного анализа.

Таблица 7

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

Время (мин)	Температура(°C)	
	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.

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 суспензора 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 Паровая дистилляция с полярными органическими веществами Sipdrill представляет собой коммерчески доступное масло, используемое в буровых растворах. Clairisol представляет собой другое масло. Sipdrill имеет точку кипения в диапазоне от 210 до 260°C и содержит алифатические углеводороды (C₁₀-C₁₃).

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

Литературные данные давления пара при различных температурах для этих двух масел отсутствовали. Для оценки ожидаемого давления пара Sipdrill и Clairisol в зависимости от температуры в качестве заменителей Sipdrill и Clairisol 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.

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

Таблица 9

Давление пара и коэффициент дистилляции при перегонке с водой

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

Таблица 10

Давление пара и коэффициент дистилляции при перегонке с глицерином

Перегнанное масло	Теоретическая точка кипения с глицерином (°C)	Давление пара (мм рт.ст.)		Коэффициент дистилляции (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

Результаты опыта с паровой дистилляцией

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 табл. 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 табл. 10, наблюдаемое соотношение Clairsol:глицерин, 10:1,5, хорошо согласуется с 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 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 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 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. Употребление единственного числа элемента не исключает наличия множества 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 углеводорода от материала в виде частиц, где молотковая дробилка обеспечивает энергию для нагревания указанного материала в виде частиц посредством прямой тепловой обработки, отличающийся тем, что включает стадии, на которых:

берут материал в виде частиц;
добавляют органическую полярную добавку в указанный материал в виде частиц;
нагревают материал в виде частиц, углеводород и органическую полярную добавку в молотковой дробилке;

отделяют углеводород и органическую полярную добавку в газообразной фазе от указанного материала в виде частиц посредством паровой дистилляции, при этом органическая полярная добавка обеспечивает пар для паровой дистилляции.

2. Способ по п.1, в котором паровую дистилляцию проводят при температуре в материале выше 100°C и при атмосферном давлении.

3. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой спирт.

4. Способ по п.3, в котором спирт выбирают из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и алициклические спирты.

5. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой альдегид.
6. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой амид.
7. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой амин.
8. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой простой эфир.
9. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой сложный эфир.
10. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой кетон.
11. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой нитрил.
12. Способ по п.1, в котором добавка представляет собой органическую кислоту.
13. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором газообразную фазу, выделяющуюся из материала, подвергнутого тепловой обработке, конденсируют и разделяют на первую фракцию, содержащую добавку, и вторую фракцию, содержащую остаток.
14. Способ по любому из предшествующих пунктов, в котором материал включает предварительно обработанный буровой шлам.
15. Способ по п.12 или 13, в котором вторая фракция включает нефть.
16. Применение органического полярного вещества с температурой кипения выше 100°C в качестве добавки для смешивания с материалом в виде частиц, загрязненным углеводородом, перед паровой дистилляцией материала с использованием прямой тепловой обработки в качестве источника энергии, причем указанная прямая тепловая обработка обеспечивается за счет молотковой дробилки.
17. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой спирт.
18. Применение органического вещества по п.17, в котором спирт выбран из группы, включающей одноатомные спирты, многоатомные спирты, алифатический спирт и алициклические спирты.
19. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой альдегид.
20. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой амид.
21. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой амин.
22. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой простой эфир.
23. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой сложный эфир.
24. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой кетон.
25. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой нитрил.
26. Применение органического вещества по п.16, в котором добавка представляет собой органическую кислоту.
27. Применение органического вещества по любому из пп.16-26, в котором материал содержит предварительно обработанный буровой шлам.

