

IN.-



ESPAÑA

10 ES	11	449269	10 A1
21	FECHA DE PRESENTACION		
22	25-6-1.976		

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
P 25 28 464.4	26-6-1.975	Alemania

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C22B//E21B	

54 TITULO DE LA INVENCION
UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE CARGA PARA LIQUIDOS DE LAVADO PARA PERFORACIONES.

71 SOLICITANTE (S)
METALLGESELLSCHAFT AKTIENGESELLSCHAFT

DOMICILIO DEL SOLICITANTE
Reuterweg 14, 6 FRANKFURT am MAIN, Alemania Federal

72 INVENTOR (ES)
Hans Joachim ROHRBORN, Rainer HOMANN, Heribert CONRADY, Dieter MENZEL, todos de nacionalidad alemana, los cuales han cedido sus derechos a la Compañía solicitante.

73 TITULAR (ES)
El mismo solicitante

74 REPRESENTANTE
DON BERNARDO UNGRIA GOIBURU

1 El invento se refiere a un procedimiento para la obtención de agentes de carga para líquidos de lavado para perforaciones, a base de sólidos con contenido preponderante de óxido de hierro.

5 En las perforaciones profundas, los líquidos de lavado tienen la misión de descargar la roca desprendida por el utillaje de perforación. En grandes profundidades aumenta también la presión de la formación y, a efectos de compensar esta presión, es preciso cargar el líquido de lavado con materias de alto peso específico. Agentes de carga conocidos son, por ejemplo, el espato pesado, el cuarzo, óxidos de hierro, óxidos de plomo, el polvo de cinc (patente estadounidense nº 2.099.325). De acuerdo con el procedimiento dado a conocer en la solicitud de patente alemana publicada nº 2.362.712 se obtienen materiales no magnéticos con contenido de óxido de hierro, de un peso específico de al menos 4,2, a partir de minerales de hierro, mediante calcinación oxidante a 927 hasta 1121° C, y siguiente enfriado brusco del material calcinado. El material se destina a ser empleado como agente de carga en fangos de perforación. Es conocido asimismo el emplear residuos calcinados de minerales sulfurados en calidad de agentes de carga en lavados de perforaciones. De acuerdo con el procedimiento de la patente alemana nº 2.139.952 se emplea pirita de flotación calcinada en capa fluidizada, con una finura de grano bien determinada, inferior a 75  $\mu$ m. Según el procedimiento conocido por la patente de la Unión Soviética nº 2.298.984 los residuos calcinados de piritas se someten a una postcalcinación a 700 hasta 800° C y, después de enfriar, se separa la magnetita formada, para así obtener

10

15

20

25

30

1 agentes de carga destinados a líquidos de lavado para per-  
foraciones. La magnetita molida es la que se emplea como  
agente de carga, También de acuerdo con la patente estado-  
unidense n° 2.276.075 se emplean como agentes de carga ma-  
5 teriales magnéticos de una dimensión inferior a 44  $\mu$ m, por  
ejemplo, magnetita sintética, obtenida mediante calcinación  
de óxidos de hierro no magnéticos, en condiciones reducto-  
ras. La ventaja del empleo de materiales de carga magnéti-  
cos estriban en que, mediante separadores magnéticos, pue-  
10 den ser separados fácilmente del líquido de lavado, impuri-  
ficado con polvo de perforación. Conforme al procedimiento  
de la patente estadounidense n° 2.293.984 se obtiene un agen-  
te de carga a base de residuos calcinados de piritas, calci-  
nando tales residuos en atmósfera preferentemente oxidante,  
15 en presencia de, por ejemplo, sales metálicas alcalinas, en  
calidad de aceleradores, y a temperaturas de por lo menos  
980° C. Este tratamiento sirve para eliminar el azufre has-  
ta contenidos residuales de aproximadamente 0,2 %. En esta  
publicación previa no se concede importancia a las propie-  
20 dades magnéticas del agente de carga, puesto que el trata-  
miento de calcinación puede practicarse en atmósfera neutra,  
reductora u oxidante. Por ello se han considerado hasta aho-  
ra materiales de carga apropiados los agentes de carga con  
contenido de óxido de hierro, ferromagnéticos, por motivos  
25 de su mejor aptitud para ser separados de líquidos de  
lavado para perforaciones ya consumidos.

Siempre que fueron propuestos residuos calcinados de  
piritas en calidad de materiales de carga, había que pasar  
por las partes de magnetita generalmente existentes como  
30 consecuencia de los procedimientos de obtención.

1 La susceptibilidad magnética  $\mathcal{H}$  de sólidos con contenido de óxido de hierro asciende en

	la magnetita	hasta	$90.000.000 \cdot 10^{-6}$
	la pirita magnética	hasta	$150.000 \cdot 10^{-6}$
5	la hematita	hasta	$13.000 \cdot 10^{-6}$
	la limonita	hasta	$2.800 \cdot 10^{-6}$

10 Se ha comprobado ahora que los líquidos de lavado para perforaciones que están cargados con óxidos de hierro ferromagnéticos u óxidos de hierro con contenido de considerables partes ferromagnéticas, tienen efectos perjudiciales y originan perturbaciones en la medición inductiva del yacimiento en el pozo de exploración, y que también precipita agente de carga sobre el varillaje de sondeo.

15 El invento se ha propuesto crear un agente de carga a base de óxido de hierro, que pueda obtenerse de manera sencilla y económica, y prácticamente evitando partes magnéticas y exento de sales hidrosolubles, y que no destruya la estabilidad de los líquidos de lavado para perforaciones, como consecuencia de floculación. El invento resuelve este  
20 problema a base de un procedimiento para la obtención de agente de carga para líquidos de lavado para perforaciones, mediante calcinación de sólidos con contenido preponderante de óxido de hierro, en atmósfera oxidante y a temperaturas de por encima de  $1200^{\circ}$  C, y siguiente enfriado. El procedimiento del invento consiste en que el sólido es tratado en  
25 una atmósfera dotada de un exceso de oxígeno, y a una temperatura de  $1210$  a  $1400^{\circ}$  C, manteniéndose la proporción de oxígeno de la atmósfera mayor que la presión parcial del oxígeno del óxido de hierro reinante en equilibrio a la  
30 temperatura de calcinación de cada caso, enfriándose segui-

1 damente en atmósfera oxidante, lentamente hasta 730° C.

5 Como materiales de partida se utilizan en el procedimiento conforme al invento materiales que contienen óxido de hierro en parte preponderante, y que tienen un peso específico de al menos 4. Entre tales materiales figuran, por ejemplo, minerales de hierro como la hematita o la siderita, y asimismo residuos calcinados de minerales de hierro sulfurados, por ejemplo, residuos calcinados de pirita menuda o de flotación. Son a su vez apropiados residuos calcinados que previamente han sido sometidos a un tratamiento para separar determinados materiales, por ejemplo, a una calcinación clorurante destinada a la separación de metales no féreos.

15 El exceso de oxígeno durante el proceso de calcinación es necesario para impedir la formación de partes ferromagnéticas, o respectivamente para mantenerlas dentro de límites no molestos. Esta proporción, por ejemplo, de magnetita, que puede determinarse fácilmente midiendo la susceptibilidad magnética, no debe ser mayor que 1 %. El proceso de calcinación se lleva a cabo por lo general entre 1210 y 20 1400° C.

25 El tratamiento de calcinación oxidante en una corriente de gas dotada de un exceso de oxígeno, puede practicarse en toda clase de grupos. Según la forma de realización del dispositivo, por ejemplo, horno de tubo rotatorio o horno de capa fluidizada, dura el tratamiento de calcinación 10 hasta 180 minutos. Especialmente conveniente y económico ha demostrado ser el tratamiento en una capa fluidizada circulante.

30 En el tratamiento de calcinación oxidante a 1210 a

1 1400° C de, por ejemplo, residuos calcinados de pirita, no  
solamente se produce un material con propiedades paramagné-  
ticas, sino que también se descomponen termicamente las sa-  
les hidrosolubles, en especial sulfatos, que por lo pronto  
5 están contenidas siempre en los residuos calcinados. El pro-  
ducto está por lo tanto absolutamente exento de azufre. Los  
componentes catiónicos de las sales, tales como, por ejem-  
plo, manganeso, cinc o calcio, son fijados de manera inso-  
luble en forma de ferritos. Por lo tanto no es ya preciso  
10 un proceso de lavado. El producto obtenido por el procedi-  
miento de acuerdo con el invento tiene un peso específico  
de al menos 4 hasta 5,2. Por el tratamiento de calcinación  
se provoca asimismo una sinterización de la superficie po-  
rosa del material de partícula fina, especialmente en mate-  
15 riales con contenido de óxido de hierro, procedentes de pro-  
cesos de calcinación de minerales sulfurados.

El material con contenido preponderante de óxido de  
hierro, calcinado a temperaturas de hasta 1400° C en una  
atmósfera que contiene un exceso de oxígeno, se deja en-  
20 friar a continuación lentamente. El enfriamiento se efectúa  
de nuevo en atmósfera oxidante, con objeto de anular una  
insignificante formación de magnetita que posiblemente se  
hubiera podido producir a altas temperaturas. Tal formación  
parcial de  $Fe_3O_4$  puede haber tenido lugar por disociación  
25 térmica de oxígeno. El enfriamiento hasta una temperatura  
de 780° C se practica por lo general durante un lapso de  
tiempo de varias horas. Por debajo de una temperatura de  
780° C, el óxido de hierro es paramagnético, y a partir de  
30 780° C, el material puede por lo tanto ser enfriado rapida-  
mente ya hasta temperatura ambiente.

1 El material con contenido de óxido de hierro, calcina-  
do y enfriado, se somete a una molturación y, para su em-  
pleo en calidad de agente de carga en líquidos de lavado pa-  
ra perforaciones, se clasifica a una finura de grano infe-  
5 rior a  $75 \mu\text{m}$ , no debiendo la proporción de grano inferior a  
 $10 \mu\text{m}$  ascender a más de 50 %. Tales composiciones de grano  
para residuos de pirita a emplear como agente de carga, son  
en sí conocidas. Los agentes de carga de la clase menciona-  
da presentan convenientemente una composición de grano de

10	50 a 55 %:	30 a $75 \mu\text{m}$
	10 a 15 %:	20 a 30 "
	10 a 15 %:	10 a 20 "
	20 a 30 %:	hasta $10 \mu\text{m}$ .

15 El procedimiento conforme al invento tiene ventajas.  
Las indeseables propiedades ferromagnéticas de los sólidos  
con contenido de óxido de hierro, en especial de los res-  
duos calcinados de piritas, quedan eliminadas. El agente de  
carga obtenido por el procedimiento de acuerdo con el in-  
20 vento tiene una susceptibilidad magnética  $\mathcal{K}$  de menos de  
 $1000 \cdot 10^{-6}$ . Mediante el proceso de calcinación se eliminan  
asimismo las sales hidrosolubles, y se reduce la superfi-  
cie del producto calcinado, por ejemplo, tratándose de re-  
suidos calcinados de piritas, desde aproximadamente 1,5 a  
25  $2,5 \text{ m}^2/\text{g}$ , hasta aproximadamente  $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$  (medida según EMI).  
Esta reducción y modificación física de la superficie reper-  
cute excelentemente en cuanto a las propiedades reológicas  
del producto terminado; en líquidos para el lavado de perfo-  
raciones. La viscosidad aparente es bastante menor que cuan-  
do se emplean espatos pesados corrientes en el comercio y  
30 residuos calcinados de piritas conocidos, al igual que tam-

1 bién el espesor de gel y la pérdida de agua, otras dos mag-  
nitudes importantes en la técnica de los lavados, son meno-  
res que en los líquidos de lavado para perforaciones carga-  
dos con espato pesado o residuos calcinados usuales de pi-  
5 ritas. En contraposición a los líquidos de lavado cargados  
con espato pesado, varían las propiedades tan solo de mane-  
ra insignificante, incluso después de cargado termicamente  
el líquido de lavado, que es componente del ensayo técnico  
de lavado.

10 El procedimiento de acuerdo con el invento será expli-  
cado a continuación con más detalle a base de los ejemplos  
siguientes. En los ejemplos se utilizaron como material de  
partida residuos calcinados de pirita de flotación calcina-  
da en una capa fluidizada, con 0,7 % de azufre total y 9 %  
15 de ganga.

#### Ejemplo 1

En un horno de tubo giratorio, caldeado de manera di-  
recta, se oxidaron 120 kg/hora de residuos calcinados a  
20 1250° C, en atmósfera oxidante ( $\lambda = 1,08$  a 1,1). El tiempo  
de permanencia en el horno ascendió a 30 min, y a 15 minu-  
tos en la zona de calcinación. El producto descargado del  
horno se enfrió al aire, en el transcurso de unos 20 minu-  
tos, hasta por debajo de 800° C, se trituró en una machaca-  
dora de quijadas, y se molió hasta tamaños de grano infe-  
25 riores a 75  $\mu$ m, en un molino de bolas con ciclo tamizador  
(rendimiento: 230 kg/hora).

#### Ejemplo 2

En una instalación con capa fluidizada circulante se  
calcinaron 50 kg de residuos calcinados a la hora, a tempe-  
30 raturas de 1220° C y en atmósfera oxidante. En el gas de

1 - salida se midieron 5 a 6 % en volumen de oxígeno.

El producto descargado del horno se enfrió al aire lentamente hasta 780° C, y después se siguió enfriando rápidamente hasta temperatura ambiente. El producto enfriado fué clasificado a la composición granulométrica siguiente:

5

30 a 75 $\mu$ m:	50 a 55 %
20 a 30 " :	10 a 15 %
10 a 20 " :	10 a 15 %
hasta 10 " :	20 a 30 %.

10

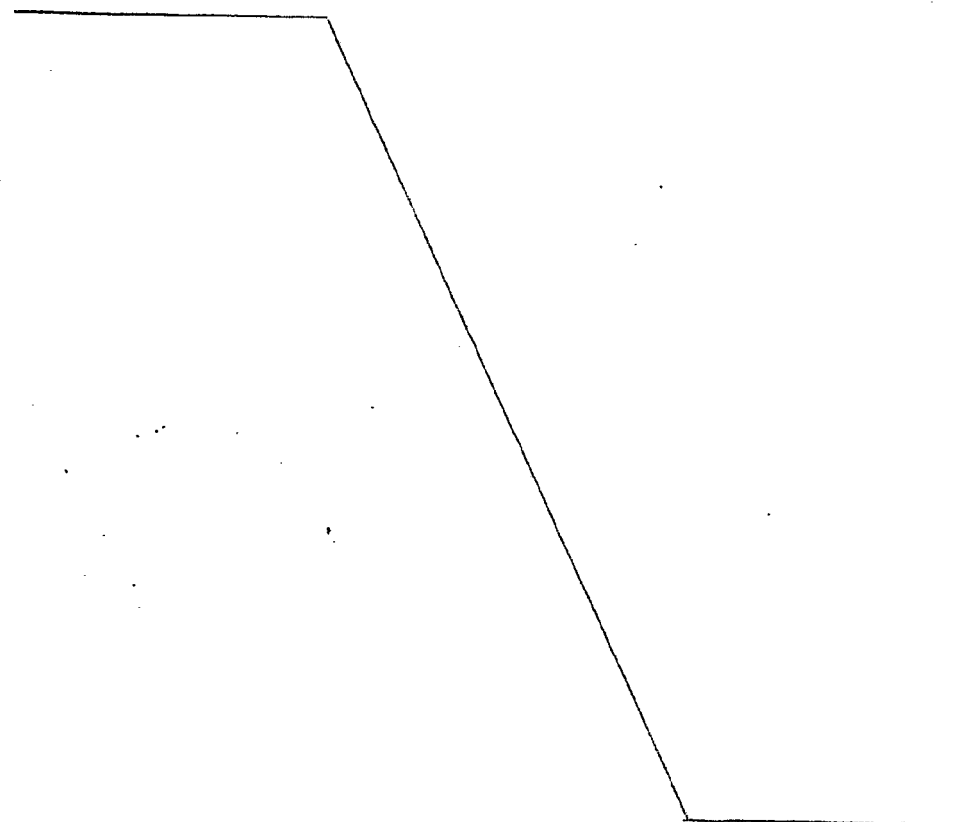
En el cuadro siguiente se han reseñado las propiedades técnicas de aplicación del producto de los ejemplos 1 y 2 y, a efectos de comparación, del de un agente usual de carga a base de espato pesado. Todos los productos tenían una composición granulométrica correspondiente a la indicada en el ejemplo 2.

15

20

25

30



1

	Producto del ejemplo 1	Producto del ejemplo 2	Producto comparativo Espato pesado
Sales hidrosolubles	0,05 %	0,05 %	0,1 %
Ca hidrosoluble	85 ppm	93 ppm	110 ppm

5

10

Susceptibilidad total  $5000 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$   $750 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$   $\approx 0$

Viscosidad en lavados con arcilla (suspensiones acuosas de bentonita)

35 cP

55 cP

15

Pérdida de agua 4 - 5 ml/30 min 7 ml/30 min

Después de carga térmica de

130° C / 24 horas

Viscosidad

39 cP

60 cP

Pérdida de agua

9 ml/30 min

12 ml/30 min

25

30

**POOR QUALITY**

1

5

	Producto del ejemplo 1	Producto del ejemplo 2	
Sales hidrosolubles	0,05 %	0,05 %	≤
Ca hidrosoluble	85 ppm	93 ppm	

10

Susceptibilidad total	$5000 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$750 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$
-----------------------	---	--

Viscosidad en lavados con arcilla (suspensiones acuosas de bentonita) 35 cP

15

Pérdida de agua 4 - 5 ml/30 min

Después de carga térmica de

130° C/ 24 horas

Viscosidad 39 cP

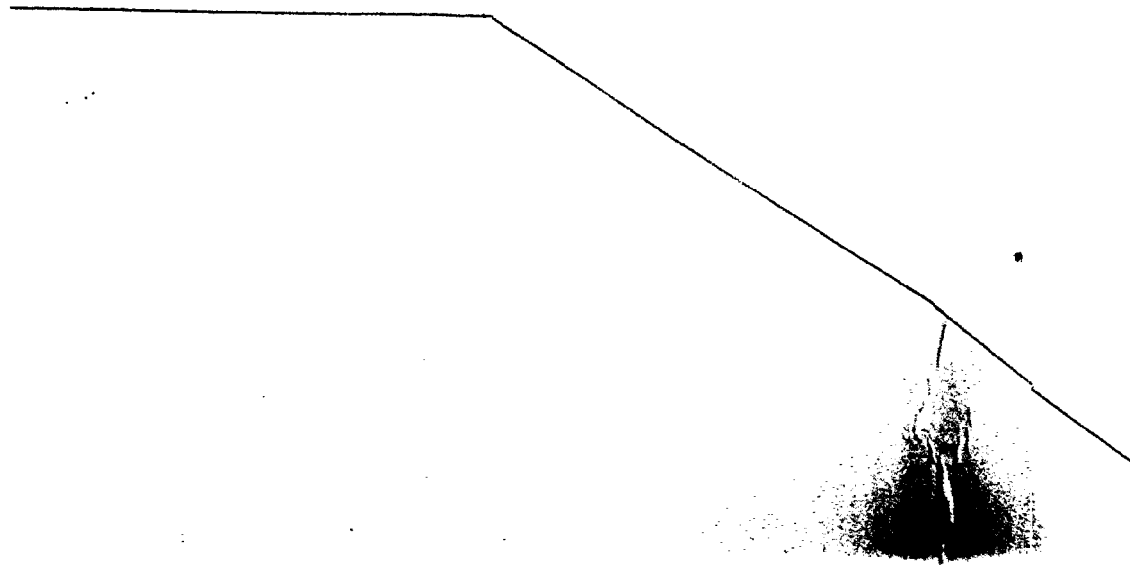
20

Pérdida de agua 9 ml/30 min

12

25

30



Producto del ejemplo 2	Producto comparativo Espato pesado
------------------------	------------------------------------

0,05 %

< 0,1 %

93 ppm

110 ppm

$$\frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad 750 \cdot 10^{-6} \quad \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \quad \approx \quad 0$$

35 cP

55 cP

- 5 ml/30 min

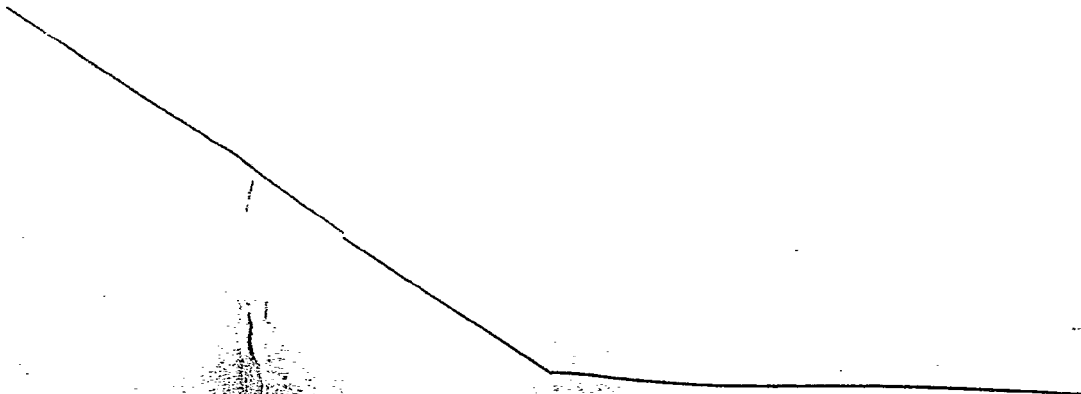
7ml/30 min

39 cP

50 cP

11/30 min

12 ml/30 min



**POOR  
QUALITY**

1 En resumen, la Patente de Invención que se solicita de-  
berá recaer sobre las siguientes:

- REIVINDICACIONES -

5 1. Un procedimiento para la obtención de agentes de  
carga para líquidos de lavado para perforaciones mediante  
calcinación de sólidos con contenido preponderante de óxido  
de hierro, en atmósfera oxidante a temperaturas de más de  
1200° C, y enfriado siguiente, caracterizado porque el sólido  
10 se trata en una atmósfera dotada de exceso de oxígeno a  
una temperatura de 1210 a 1400° C, manteniéndose la propor-  
ción de oxígeno mayor que la presión parcial del oxígeno  
del óxido de hierro restante en equilibrio a la temperatura  
de calcinación de cada caso, después de lo cual se enfría en  
atmósfera oxidante lentamente hasta 780° C.

15 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación  
1, caracterizado porque el tratamiento de calcinación se  
practica durante 10 hasta 180 minutos.

20 3. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-  
nes 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento de calcina-  
ción se practica en una capa fluidizada circulante.

4. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-  
nes 1 y 2, caracterizado porque el tratamiento de calcina-  
ción se practica en un horno de tubo giratorio.

25 5. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-  
nes 1 a 4, caracterizado porque el sólido es pirita calci-  
nada.

30 6. Un procedimiento de acuerdo con las reivindicacio-  
nes 1 a 5, caracterizado porque el producto de la calcina-  
ción se muele después de frío.

1

7. Se reivindica por último como objeto sobre el que ha de recaer la patente de invención que se solicita:  
UN PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE AGENTES DE CARGA PARA LIQUIDOS DE LAVADO PARA PERFORACIONES.

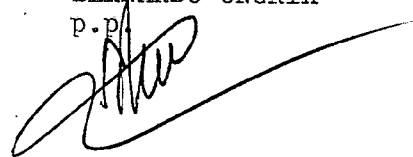
5

Todo conforme queda descrito y reivindicado en la presente memoria descriptiva que consta de doce páginas mecanografiadas.

Madrid, 25 de Junio de 1.976

BERNARDO UNGRIA

P.P.



10

15

20

25

30