



SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[8] (11) KUULUTUSJULKAISU UTLÄGGNINGSSKRIFT 62552

(45) Patentti myönnetty 10.01.1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ C 09 K 7/00,
C 22 B 1/02

(21) Patentihakemus — Patentansöknings	761832
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	23.06.76
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	23.06.76
(41) Tullut julkaisuksi — Blivit offentlig	27.12.76
(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.09.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	26.06.75

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2528464.4

- (71) Metallgesellschaft Aktiengesellschaft, Reuterweg 14, 6 Frankfurt am Main, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Hans-Joachim Röhrborn, Kapellen bei Moers, Rainer Homann, Duisburg, Heribert Conrady, Duisburg, Dieter Menzel, Duisburg, Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä painoaineen valmistamiseksi porahuuhtelunesteitä varten -
Förfarande för framställning av belastningsmedel för borrarspolningsmedel

Tämä keksintö koskee menetelmää painoaineen valmistamiseksi porahuuhtelunesteitä varten hehkuttamalla pääasiallisesti rautaoksidia sisältäviä kiinteitä aineita hapettavissa olosuhteissa lämpötiloissa yli 1200°C ja tämän jälkeen jäädyttämällä.

Huuhtelunesteiden tehtävänä syväporauksessa on siirtää pois poratyökalulla irrotettava kivi. Suurilla syvyyksillä kasvaa myös muodostumapaine ja sen vuoksi on tarpeen tämän paineen kompensoimiseksi tehdä huuhteluneste painavammaksi suuren ominaispainon omaavilla aineilla. Tunnettuja painoaineita ovat esimerkiksi raskas-sälpä, kvartsi, rautaoksidi, lyijyoksidi, sinkkipöly (US-PS 2,099,825). Julkaisusta DT-OS 2,362,712 tunnetun menetelmän mukaan saadaan epämagneettisia rautaoksidipitoisia aineita, joiden ominaispaino on vähintään 4,2, rautamalmeista hapettavalla hehkuttamisella lämpötilassa 927-1121°C ja sen jälkeen tapahtuvalla hehkutetun aineen äkkijäähdytyksellä. Ainetta on tarkoitus käyttää painoaineena kairausliejuissa. Edelleen on tunnettua käyttää suldifisten malmien

palamisjätteitä painoaineina porahuuhteluaineissa. Julkaisun DT-PS 2 139 952 mukaisessa menetelmässä käytetään pyörrekerroksessa pasutettua vaahdotuspyriittiä täysin määrättyssä, alle 75 μm olevassa jyvähienoudessa. Julkaisun SU-PS 70794 mukaisessa menetelmässä käytetään porahuuhtelunesteiden painoaineiden valmistamiseen pyriittipalamisjätteitä, jotka saatetaan jälkihehkutukseen lämpötilassa 700-800°C ja jäädytyksen jälkeen erotetaan muodostunut magnetiitti. Jauhettua magnetiittia käytetään painoaineena. Myös julkaisun US-PS 2 276 075 mukaan käytetään painoaineena hienouden alle 44 μm olevia magneettisia aineita, esim. keinotekoista magnetiittia, joka on valmistettu pasuttamalla epämagneettisia rautaoksiedeja pelkistävässä olosuhteissa. Magneettisten painoaineiden käytön etuna pidetään sitä, että ne magneettierottimen avulla helposti voidaan erottaa poramurskeen likaamasta huuhtelunesteestä. US patentin 2 298 984 menetelmän mukaan saadaan painoaine pyriitin palamisjätteestä hehkuttamalla pyriitin palamisjätettä edullisesti hapettavassa kaasukehässä alkalimetallisuolojen ollessa läsnä nopeuttajana lämpötiloissa vähintään 980°C. Tämän käsittelyn tehtävänä on poistaa rikki jäännöspitoisuuteen noin 0,2 %. Tässä julkaisussa ei anneta merkitystä kysymykselle painoaineen magneettisista ominaisuuksista, koska hehkutuskäsittely voidaan suorittaa neutraalissa, pelkistävässä tai hapettavassa kaasukehässä. Tämän vuoksi on tähän asti sopivina painoaineina pidetty rautaoksidisia, ferromagneettisia painoaineita, kuten magnetiittia johtuen näiden aineiden paremmasta erotettavuudesta käytetyistä porahuuhteluaineista. Sikäli kun pyriittipalamisjätteitä on ehdotettu painoaineiksi, on hyväksytty niissä yleensä valmistusmenetelmästä johtuva magnetiittiosuus. Rautaoksidisten kiinteiden aineiden magneettinen susceptibiliteetti $\mathcal{K}$ on seuraavissa aineissa:

Magnetiitti	90 000 000 . 10^{-6}
Magneettikiisu	150 000 . 10^{-6}
Hematiitti	13 000 . 10^{-6}
Limoniitti	2800 . 10^{-6}

Nytemmin on osoittautunut, että porahuuhtelunesteistä, jotka on tehty painaviksi ferromagneettisilla rautaoksidoilla tai huomattavan ferromagneettisen osan sisältävillä rautaoksidoilla, aiheutuu haitallisia vaikutuksia ja häiriöitä kaivannaiskerrostuman induk-

tiivisessä mittauksessa porareiässä ja painoainetta erotettu myös poratankoon.

Tämän keksinnön lähtökohtana on tehtävä luoda rautaoksidi-perustainen painoaine, joka voidaan valmistaa yksinkertaisella ja taloudellisella tavalla ja käytännössä välttämättä magneettisia osuuksia ja vesiliukoisia suoloja ja joka ei häiritse porareiän huuhtelua saostumalla. Keksintö ratkaisee tämän tehtävän menetelmällä porahuuhtelunesteiden painoaineen valmistamiseksi hehkuttamalla pääasiallisesti rautaoksidia sisältäviä kiinteitä aineita hapettavassa kaasukehässä lämpötiloissa yli 1200°C ja sen jälkeen jäähdyttämällä. Keksinnön mukainen menetelmä perustuu siihen, että kiinteä aine käsitellään hapettavissa olosuhteissa lämpötilassa $1210-1400^{\circ}\text{C}$, jolloin kaasukehän happiosapaine pidetään suurempana kuin kulloissakin hehkutuslämpötilassa tasapainotilanteessa vallitseva rautaoksidin happiosapaine ja sen jälkeen jäähdytetään nopeudella $1-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$. hapettavissa olosuhteissa lämpötilaan 2780°C

Lähtöaineena käytetään keksinnön mukaisessa menetelmässä aineita, jotka voittopuolisesti sisältävät rautaoksidia ja joiden ominaispaine on vähintään 4. Näihin aineisiin kuuluvat esimerkiksi rautamalmit, kuten hematitiitti tai rautasälpä, edelleen sulfidisten rautamalmien palamisjätteet, esimerkiksi kiisumurskan tai vaahdotuskiisun palamisjätteet. Lisäksi ovat sopivia myös palamisjätteet, joita aikaisemmin on käsitelty tiettyjen arvokkaiden aineiden erottamiseksi, esimerkiksi klooraavalla pasutuksella ei-rautametallien erottamiseksi.

Happiylimäärä hehkutusprosessin aikana on tarpeen, jotta es-tettäisiin ferromagneettisten osien muodostuminen tai jotta näiden osuus pysyisi ei-häiritsevänä. Tämä osuus ei esim. magnetiitilla, jonka määrä helposti voidaan saada selville mittaamalla magneettinen susceptibiliteetti, saisi olla suurempi kuin 1 %. Hehkutusprosessi suoritetaan yleensä lämpötila-alueella $1210-1400^{\circ}\text{C}$.

Hapettava hehkutuskäsittely happiylimäärän sisältävässä kaasuvirtauksessa voidaan toteuttaa halutunlaisissa laitteistoissa. Aina laitteiston suoritustavan mukaan, esimerkiksi pyörivässä uunissa tai pyörrekerrosuunissa, on hehkutuskäsittelyn aika 10-180 min. Erityisen tarkoituksenmukaiseksi ja taloudelliseksi on osoittautunut käsittely kiertävässä pyörrekerroksessa.

Esimerkiksi pyriittipalamisjätteen hapettavassa hehkutuskäsittelyssä lämpötilassa $1210-1400^{\circ}\text{C}$ tuotetaan ainetta, jolla on

ei ainoastaan paramagneettiset ominaisuudet vaan palamisjätteen aina aluksi sisältävät vesiliukoiset suolat, erityisesti sulfaatit tulevat myös termisesti hajoitetuiksi. Tuote on tämän vuoksi täysin rikittönmä. Suolojen kationiset komponentit, kuten esim. mangaani, sinkki tai kalsium tulevat liukenemattomasti sidotuiksi ferriitteinä. Pesuprosessi ei sen vuoksi enää ole tarpeen. Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetulla tuotteella on ominaispaino vähintään 4-5,2. Lisäksi aiheutetaan hehkutuskäsittelyllä hienojakoisen aineen huokoisen ulkopinnan sintraaminen, erityisesti niiden rautaoksidisten aineiden sintraantuminen, jotka ovat peräisin sulfidisten malmien pasutusprosesseista.

Lämpötiloissa aina 1400°C saakka happiylimäärän sisältävässä kaasukehässä hehkutettu ja pääasiallisesti rautaoksidia sisältävä aine jäähdytetään sen jälkeen hitaasti. Jäähdyttäminen tapahtuu jälleen hapettavassa kaasukehässä jotta mahdollisesti korkeissa lämpötiloissa tapahtunut vähäinen magnetiitin muodostuminen tehtäisiin palautuvaksi. Tällainen osittainen Fe_3O_4 muodostuminen voi tapahtua termisellä hapen lohkeamisella. Jäähdyttäminen lämpötilaan 780°C suoritetaan yleensä useamman tunnin ajassa. Lämpötilan 780°C alapuolella on rautaoksidi paramagneettista ja sen vuoksi voidaan lämpötilasta 780°C alaspäin jäähdytys ympäristölämpötilaan suorittaa nopeasti.

Hehkutettu ja jäähdytetty rautaoksidinen aine jauhetaan ja aineen käyttämiseksi painoaineena porahuuhtelunesteessä lajitellaan se alle $75\text{ }\mu\text{m}$, jolloin jyväsukseen alle $10\text{ }\mu\text{m}$ osuus ei enää tulisi olla enempää kuin 50 %. Tällaiset jyväskokoostumat painoaineena käytettävässä pyriittipalamisjätteessä ovat sinänsä tunnettuja. Edullisesti on mainitun laatuissa painoaineissa jyväskokojakautuma:

50 - 55 %	30 - 75 μm
10 - 15 %	20 - 30 μm
10 - 15 %	10 - 20 μm
20 - 30 %	- 10 μm .

Keksinnön mukaisella menetelmällä on useita etuja. Ei-toivotut ferromagneettiset ominaisuudet rautaoksidisissa kiinteissä aineissa, erityisesti pyriittipalamisjätteessä, vältetään. Keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetun painoaineen magneettinen susceptibiliteetti χ on pienempi kuin $1000 \cdot 10^{-6}$. Hehkutusprosessilla

tulevat lisäksi poistetuiksi vesiliukoiset suolat ja hehkutetun tuotteen ulkopinta tulee pienennetyksi, esimerkiksi pyriittipalamisjätteellä noin $1,5 - 2,5 \text{ m}^2/\text{g}$:sta noin $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$:aan (mitattuna BET mukaan). Tämä ulkopinnan pieneminen ja fysikaalinen muuttuminen vaikuttaa edistävästi valmiin tuotteen reologisiin ominaisuuksiin porahuuhtelunesteissä. Näennäinen viskositeetti on merkittävästi alhaisempi kuin lisättäessä kaupallisesti tavallisia raskassälpä ja tunnettua pyriittipalamisjätettä, samoin ovat geelivoimakkuus ja vesihäviö, kaksi muuta tärkeää huuhteluteknistä suuretta, alhaisemmat kuin raskassälvällä tai tavallisella pyriittipalamisjätteellä painavaksi tehdyissä porahuuhtelunesteissä. Ominaisuudet toisin kuin raskassälvällä painavaksi tehdyissä huuhtelunesteissä muuttuvat vain merkityksettömästi huuhtelunesteen lämpötilakuormituksen jälkeen, mikä on osa huuhteluteknistä koestusta.

Keksinnön mukaista menetelmää selitetään seuraavassa lähemmin annettuihin esimerkkeihin liittyen.

Esimerkki 1

Suoraan kuumennetussa kiertävässä uunissa hehkutettiin 120 kg/h palamisjätettä lämpötilassa 1250°C hapettavissa olosuhteissa (ilmakertoimen λ ollessa $1,08 - 1,1$, jolloin $\lambda > 1$ merkitsee hapettavaa ympäristöä). Viipymisaika uunissa oli 30 min , hehkutusvyöhykkeessä 15 min . Uunista ulos tullut aine jäähdytettiin ilmassa 20 minuutissa lämpötilaan alle 800°C , murskattiin leukamurskaimessa ja jauhettiin kuulamylllyssä seulakierrolla (läpäisy 230 kg/h) jyväsokoon alle $75 \mu\text{m}$.

Esimerkki 2

Laitoksessa, jossa oli kiertävä pyörrekerros, kalsinoitiin 50 kg/h palamisjätettä lämpötilassa 1220°C hapettavassa kaasukehässä. Poistokaasussa mitattiin $5-6 \text{ tilavuusprosenttia}$ happea. Uunista ulos tuleva aine jäähdytettiin ilmassa hitaasti lämpötilaan 780°C ja sitten nopeasti edelleen ympäristölämpötilaan. Jäähdytetty tuote luokiteltiin seuraavaan jyväsokokoostumukseen:

$30 - 75 \mu\text{m}$	$50 - 55 \%$
$20 - 30 \mu\text{m}$	$10 - 15 \%$
$10 - 20 \mu\text{m}$	$10 - 15 \%$
$- 10 \mu\text{m}$	$20 - 30 \%$

Seuraavassa taulukossa on esitetty esimerkkien 1 ja 2 mukaisen tuotteiden käyttötekniset ominaisuudet verrattuna tavalliseen, raskassälpää olevaan painoaineeseen.

	Tuote esimerkistä 1	Tuote esimerkistä 2	Vertailutuote raskassälpä
Vesiliukoisia suoloja	0,05 %	0,05 %	$\leq$ 0,1 %
Vesiliukoista Ca	85 ppm	93 ppm	110 ppm
Grammasuskeptibi- teetti	$5000 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	$750 \cdot 10^{-6} \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$	≈ 0
Viskositeetti saviliemihuuhtelu (vesipit. bentoniittisuspensioita)	35 cP	55 cP	
Vesihäviö	4 - 5 ml/30 min	7ml/30 min	
Lämpötilakuormituksen jälkeen 130° C/ 24 h			
Viskositeetti	39 cP	60 cP	
Vesihäviö	9 ml/30 min	12 ml/30 min	

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä painoaineen valmistamiseksi porahuhtelunesteitä varten hehkuttamalla pääasiallisesti rautaoksidia sisältäviä kiinteitä aineita hapettavissa olosuhteissa lämpötiloissa yli 1200°C ja tämän jälkeen jäähdyttämällä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä aine käsitellään hapettavissa olosuhteissa lämpötilassa $1210 - 1400^{\circ}\text{C}$, jolloin happiosapaine pidetään suurempana kuin kulloisessakin hehkutuslämpötilassa tasapainotilassa vallitseva rautaoksidin happiosapaine ja sen jälkeen jäähdytetään nopeudella $1-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hapettavissa olosuhteissa lämpötilaan 780°C .

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hehkutuskäsittely suoritetaan 10 - 180 minuutissa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hehkutuskäsittely suoritetaan kiertävässä pyörrekerroksessa.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hehkutuskäsittely suoritetaan pyörivässä uunissa.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteä aine on pasutettua pyriittiä.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäähdytetty hehkutustuote jauhetaan.

Patentkrav:

1. Förfarande för framställning av belastningsmedel för borrs-
spolningsmedel genom glödgdande av övervägande järnoxid innehållande
fasta material under oxiderande förhållanden vid temperaturer över
 1200°C och anslutande avkylning, k ä n n e t e c k n a t därav, att
det fasta materialet behandlas under oxiderande förhållanden vid en
temperatur av $1210 - 1400^{\circ}\text{C}$, varvid atmosfärens partiella syretryck
hålls högre än det vid var och en glödgningsstemperatur i jämvikt
rådande partiella syretrycket i järnoxiden, och anslutningsvis av-
kyles med hastigheten av $1-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$ under oxiderande förhållanden
till 780°C .

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t
därav, att glödgningen utföres under 10 - 180 minuter.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att glödgningen sker i ett cirkulerande vir-
velskikt.

4. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att glödgningen utföres i en roterande
ugn.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att det fasta materialet är avrostad pyrit.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att den avkylda glödgningsprodukten kros-
sas.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

-