

Obecna sytuacja w dziedzinie wiązania i twardnienia płuczek ilowych z dodatkiem polimerów pod wpływem promieniowania

Current situation of radiation setting and hardening of polymer muds

1. Wprowadzenie

Pomysł przeprowadzania ilowych płuczek wiertniczych w stwardniałe cementy od dawna trafia do przekonania tym w przemyśle naftowym i gazownictwie naftowym, którzy mają do czynienia z poszukiwaniami i eksploatacją. Jest tak, ponieważ wyeliminowałoby to skutecznie – przynajmniej potencjalnie – oddzielny etap, jakim jest cementowanie otworów wiertniczych, z procesu poszukiwania i eksploatacji, przez włączenie go do etapu wprowadzania płuczki wiertniczej.

Samym płuczkom wiertniczym dla ułatwienia wiercenia przez różne rodzaje utworów skalnych nadawane są szczególne własności, ze względu na specyficzne warunki panujące w odwiercie w każdej operacji wiercenia. Płuczki te mogą być sporządzane z użyciem wody lub oleju (1–3), przy czym korzystniejsze są płuczki sporządzane z użyciem wody, ponieważ mogą one być stosowane zgodnie z zasadami ochrony środowiska. W płuczках wiertniczych sporządzanych z użyciem wody zwykle wykorzystuje się odpowiedni minerał ilasty (taki jak na przykład bentonit) i wodę z różnymi dodatkami chemicznymi, dobranymi do specyficznych potrzeb odwiertu. Te dodatki chemiczne mogą obejmować środki zwiększające ciężar właściwy, regulatory strat obiegu, regulatory filtracji, środki upłynniające itd., w zależności od tego, co narzucają warunki panujące w odwiercie.

Więcej informacji o nadawaniu własności płuczkom wiertniczym przed cementowaniem otworów wiertniczych można znaleźć w innych artykułach (4, 5). Płuczki są najczęściej oparte na bentonicie i wodzie z różnymi dodatkami chemicznymi dobranymi tak, by dostosować je do specyficznych warunków panujących na dole danego odwiertu. Jest to bardzo ważne, szczególnie w odwiertach „trudnych”, ponieważ przetłaczanie płuczek, a szczególnie powstałych warstw mułku, nie zawsze przebiega zadowalająco, nawet wtedy, kiedy przed etapem cementowania wprowadzana jest ciecz wyprzedzająca zawierająca płuczkę, tak by poprawić skuteczność przetłaczania płuczki. Dla zapewnienia żądanego dobrego przetłaczania płuczki przy cementowaniu otworów ważne jest dobre wycentrowanie rur osłonowych i kolumn rur „traconych” (4, 6).

1. Introduction

The idea of conversion of drilling muds into hardened well cements has regularly appealed to those in the oil and gas industry concerned with exploration and production. This is because it would (potentially at least) effectively remove the separate stage of well cementing from the exploration and production process by merging it into the drilling fluids stage.

Drilling fluids are themselves tailored to facilitate drilling through different types of rock formations and for the specific conditions encountered downhole in each drilling operation. These drilling fluids can be water-based or oil-based (1-3), with water-based drilling muds being preferred for environmental reasons where they can be suitably employed. Water-based drilling fluids are normally based upon a suitable clay (such as bentonite) and water with additions of other chemicals for particular downhole needs. These chemicals may include weighting agents, lost circulation controllers, fluid loss controllers, thinners etc. as downhole conditions dictate.

More information about drilling mud conditioning prior to well cementing is available elsewhere (4,5). Drilling fluids are most commonly based upon bentonite clay and water with further chemical additives for dealing with specific downhole conditions in given wells. This is very important, particularly in critical wells, because displacement of drilling fluids, and particularly the mud cakes formed, is not always satisfactory, even when spacer fluids (including washes) are introduced prior to the cementing stage, so as to improve the efficiency of mud displacement. Good centralisation of casings and liners is important for securing the desired good mud displacement during well cementing (4, 6).

In order to avoid some at least of the aforementioned problems during mud displacement, the idea of employing drilling mud-to-cement conversion became an attractive proposition. Drilling mud-to-cement conversion has to date achieved some success by the utilisation of ground granulated blastfurnace slag (ggbs). When ggbs is added to water-based drilling fluids (drilling muds) and subsequently activated with a suitable chemical activator like

By uniknąć przynajmniej niektórych wspomnianych wcześniej problemów występujących podczas przetłaczania płuczki, zaproponowane zostało atrakcyjne rozwiązanie polegające na przeprowadzaniu płuczki wiertniczej w cement. Przeprowadzanie płuczki wiertniczej w cement ma już za sobą pewien sukces, polegający na zastosowaniu mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego. Kiedy materiał ten zostaje dodany do płuczki wiertniczej, a następnie aktywowany odpowiednim aktywatorem chemicznym takim jak wodorotlenek sodu lub wodorotlenek wapnia, zachodzi jego wiązanie (gęstnienie) i twardnienie.

Ta procedura przeprowadzania płuczki wiertniczej w cement była już stosowana w wielu pracach w głębi odwiertów, ale jest mało prawdopodobne by zastąpiła ona w znacznie większym stopniu o wiele powszechniej stosowane konwencjonalne cementowanie odwiertów, z wielu powodów o charakterze logistycznym. Głównym produktem hydratacji jaki zostaje tu utworzony jest amorficzny względnie słabo wykryształizowany uwodniony krzemian wapniowy C–S–H, który zawiera trochę tlenku glinu w roztworze stałym z krzemionką, a także ma niższy stosunek CaO/SiO₂ niż C–S–H powstający w procesie hydratacji cementu portlandzkiego. Ten C–S–H jest także bardziej kruchy niż C–S–H tworzący się podczas hydratacji tradycyjnych portlandzkich cementów wiertniczych (9).

Ze względu na problemy występujące przy konwencjonalnym przetłaczaniu płuczki podczas cementowania odwiertów atrakcyjna – przynajmniej w teorii – wydaje się koncepcja przeprowadzania zawierających odpowiednie polimery płuczek wiertniczych w stwardniałe cementy za pomocą alternatywnych metod polegających na stosowaniu technik radiacyjnych. W związku z tym należy rozważyć metody napromieniowywania promieniami rentgenowskimi, promieniowaniem gamma, neutronami i elektronami, niezależnie od stosowania chemicznych środków inicjujących, które mogą, ale nie muszą wymagać dodatkowo napromieniowania. Należy wziąć skrupulatnie pod uwagę zasady chemii radiacyjnej (10, 11). Technika ta nie mogła być stosowana w pracach wiertniczych w terenie z powodu „efektywnie trwałego” charakteru promieniowania, które pozostawałoby w otworach, a także ze względu na aspekty postępowania ze źródłami radioaktywnymi.

W przedstawianym artykule oceniono obecny stan rozwoju tego rodzaju cementowania z użyciem napromieniowywania płuczki wiertniczej zawierającej odpowiednie polimery dla utworzenia stwardniałego cementu i rozważono przyszłe możliwości tej techniki. W tym celu przeanalizowano pięć odpowiednich przykładów wziętych z literatury technicznej z ostatnich lat.

2. Przegląd dostępnych prac

2.1. Uwagi ogólne

Dostępnych jest dużo prac odnoszących się do wywołanego promieniowaniem wiązania i twardnienia. Zostaną one omówione niżej.

2.2. Promieniowanie z użyciem źródła izotopowego

Trzy odnoszące się do tego tematu patenty (12–14) omawiają

sodium hydroxide or calcium hydroxide, setting (thickening) and hardening take place (7, 8).

This drilling mud-to-cement conversion procedure has to date been used in a number of downhole operations, but is unlikely to replace to a significant extent the much more commonly utilised conventional well cementing for mainly logistical reasons. The principal hydration product formed here is an amorphous/poorly crystalline calcium silicate hydrate C-S-H, which contains more alumina in solid solution with silica and also has a lower CaO/SiO₂ ratio than the C-S-H formed in Portland cement hydration. This C-S-H also tends to be more brittle than the C-S-H produced by the conventional Portland oilwell cements (9).

Because of the problems arising with conventional mud displacement during well cementing, the option of solidifying drilling muds containing suitable polymers into hardened cements by alternative procedures of applying radiation techniques to the drilling mud-to-cement conversion sounds an attractive proposition, at least in theory. X-ray, gamma-ray, neutron and electron irradiation procedures need to be considered in this context, along with the use of chemical initiators that may or may not require additional radiation. The principles of radiation chemistry need to be fully taken into account (10, 11). This type of technology has so far been unable to be applied directly in the field because of the 'effectively permanent' nature of the radiation, which would remain behind in the wells, together with the handling aspects of the radioactive source.

In the present article the current situation for this type of cementing is involving irradiation of the drilling fluid containing appropriate polymers to form a hardened cement is assessed and future possibilities are considered. Five suitable examples taken from the technical literature of recent years have been considered in this context.

2. Documentation

2.1. General points

A number of documents are available pertaining to radiation-induced setting and hardening. These are discussed below.

2.2. Irradiation with a nuclear source

Three related patents (12-14) discuss irradiation with a nuclear source, although one of them (13) also allows the option of a chemical initiator (see Section 2. 3.). The gamma radiation source cobalt-60 is the preferred source for the setting and hardening of drilling muds from amongst a series of different gamma-ray emitters.

The basic cementing technology here (12-14) involves the treatment of a water-based drilling fluid (1) with a polymer containing carbon-carbon double bonds (- C = C -), a monomeric cross-linking agent, a clay mineral (bentonite or attapulgite), chrome lignosulphonate (dispersant), and other suitable additives for likely downhole conditions. These suitable additives may include barite (weighting agent), carboxymethylcellulose – CMC – (fluid loss

napromieniowywanie z użyciem źródła izotopowego, choć jeden z nich (13) dopuszcza także możliwość użycia chemicznego środka inicjującego (patrz rozdział 2.3). Spośród szeregu różnych źródeł emitujących promieniowanie gamma najchętniej do spowodowania wiązania i twardnienia płuczek wiertniczych stosowane jest źródło promieniowania gamma kobalt-60.

Podstawową stosowaną tu technologią cementowania (12–14) jest wprowadzenie do wodnej płuczki wiertniczej (1) polimeru zawierającego podwójne wiązania węgiel–węgiel ($-C=C-$), monomerycznego czynnika sieciującego, minerału ilastego (bentonitu lub atapulgitu), lignosulfonianu chromowego (środka dyspergującego) i innych dodatków odpowiednio dobranych do warunków mogących występować w odwiercie. Tymi odpowiednimi dodatkami mogą być baryt (ciężki wypełniacz), karboksymetyloceluloza (regulator filtracji), gilsonit (regulator strat obiegu), wodorotlenek sodowy (regulator pH płuczki) itd. Do napromieniowywania płuczki łożowej w pierścieniowej przestrzeni odwiertu, w wyniku czego powstają wolne rodniki, stosowane jest źródło promieniowania gamma kobalt-60. Wolne rodniki reagują z obecnymi podwójnymi wiązaniami i umożliwiają reagowanie polimerowi i czynnikowi sieciującemu, w wyniku czego łoż płuczki twardnieje i uzyskuje wystarczającą wytrzymałość na ściskanie.

To działanie przeprowadzające szlam w stwardniały produkt stanowi podstawę wiązania i twardnienia pod wpływem napromieniowania. Metoda ta skutkuje, ale ma szereg istotnych stron ujemnych, zwłaszcza używanie źródła kobaltowego, które emituje promieniowanie gamma.

Podano przykład takiej kompozycji (12). Zawiesina została sporządzona przez połączenie, przy ciągłym mieszaniu, 30 części wagowych bentonitu z 339 częściami wagowymi wody wodociągowej i była nadal mieszana przez 30 minut. Dodano 2 części wagowe lignosulfonianu chromowego i znów zawiesinę mieszano przez 5 minut. Następnie dodano 0,6–0,7 części wodorotlenku sodowego. Ten bentonit z lignosulfonianem chromowym został następnie zmieszany z polimerami i czynnikami sieciującymi by wytworzyć zawiesinę polimerową. Polimer powinien mieć co najmniej jedno wiązanie $C=C$ by mogły w nim powstawać wiązania poprzeczne (5–50% wagowych) w wiążącej mieszance z łożem płuczki, podczas gdy monomeryczny czynnik sieciujący (15–75% wagowych) musi być obecny w wystarczającej ilości by zapewnić należyte związanie po zastosowaniu wystarczającego napromieniowania. By wytworzyć stwardniałe ciało stałe próbki były napromieniowywane kobaltem-60 przy natężeniach dawek 1,0 i 2,0 Mrad/godz i całkowitej dawce 0,5, 1,0 lub 2,0 Mrad.

Podane górne granice natężenia dawki 10,0 Mrad/godz i dawka całkowita 50 Mrad (12–14) wydają się nierealne przy użyciu powszechnie stosowanych źródeł i dla czasu potrzebnego na przeprowadzenie płuczki w stwardniały produkt przy danej geometrii otworu. Pożądane byłoby stosowanie mniejszych dawek i natężeń dawek, ponieważ dla konkretnego wybranego polimeru przy dużych dawkach i natężeniach dawki łatwiej mogą zachodzić niekorzystne reakcje przerywania łańcuchów (15).

controller), gilsonite (lost circulation controller), sodium hydroxide (mud pH controller) etc. The cobalt-60 gamma ray source is utilised to irradiate the drilling mud composition downhole in the annulus, which produces propagating free radicals. The latter react with the double bonds present and allow the polymer and the cross-linking agent also to react, thereby solidifying the drilling mud to give an acceptable compressive strength.

This action of converting a mud slurry to a hardened product forms the basis of irradiation setting and hardening. The method works, but there are serious drawbacks, particularly the use of the cobalt-60 source that emits gamma radiation.

An example of the composition has been given (12). The slurry was made by mixing whilst stirring 30 parts wt bentonite into 339 parts wt tap water and the mixture stirred for 30 minutes. 2 parts wt chrome lignosulphonate was added and the mixture stirred for 5 minutes. Sodium hydroxide 0.6-0.7 part wt was then added. This bentonite-chrome lignosulphonate was then mixed with the polymers and cross-linking agents to produce a polymer slurry. The polymer should have at least one $C=C$ bond in order to become cross-linkable (5-50% wt) in the settable drilling mud composition, whilst the monomeric cross-linker (15-70% wt) must be present in sufficient quantities to give acceptable cementation upon application of sufficient radiation. Samples were irradiated with cobalt-60 at the dose rates 1.0 and 2.0 Mrad/hour and a total dose of 0.5, 1.0 or 2.0 Mrad to produce cured solids.

The upper limits of dose rate 10.0 Mrad/hour and total dosage of 50 Mrad that have been claimed (12-14) appear to be unrealistic with current sources and for rig time for the settable drilling mud in individual well geometries. Lower dosages and dose rates are to be preferred since, depending upon the particular polymer system chosen, undesirable chain-breaking or scission reactions are likely to occur more readily at the higher dosages and dosage rates (15).

Compressive strengths of cross sections ca. 0.8 inch (ca. 2.0 cm) and height of ca. 0.5 inch (ca. 2.0 cm) were then measured (1). Compositions giving compressive strengths 670-7440 psi (4.6-10.0 MPa) were obtained using vinyl-terminated butadiene acrylonitrile VTBN base-to-polymer (40 parts wt), E-1194 methylacrylic acid-methacrylate co-polymer (8 parts wt), and additional polymer with various cross-linking agents such as trimethylpropyltriacylate TMPTA (148-644 parts wt). The three patents (12-14) list various possible polymers and monomeric cross-linking agents.

Rheological parameters like the 600 ppm and 300 rpm values from rotational (Fann type) viscometers have been determined on the mud slurries prior to irradiation. It is possible to convert approximately the Fann type 600 rpm (A) and 300 rpm (B) values into rheological parameters. These parameters include plastic viscosity (A-B) in centipoise units (cP) and yield point (2B-A) in imperial units (lb f/100 ft²). These are based upon the relationship $1 \text{ cP} = 0.002089 \text{ lb f sec/100 ft}^2$ (16) and can be converted into the standard metric units of pascal-seconds Pa.s for plastic viscosity and pascals Pa for yield point, which have been used in the Brazilian oilwell cement

Następnie oznaczane były wytrzymałości na ściskanie próbek o przekroju około 2,0 cm i wysokości około 1,3 cm (1). Kompozycje dające wytrzymałości na ściskanie 4,6–10,0 MPa uzyskano stosując jako polimer wyjściowy akrylonitryl butadienowy z winylowymi grupami końcowymi (40 części wagowych), kopolimer kwas metylakrylowy-metakrylan E-1194 (8 części wagowych) i inny polimer z różnymi czynnikami sieciującymi takimi jak trójmetylopropylotrójakrylan TMPTA (148–644 części wagowych). W trzech patentach (12–14) podano różne możliwe polimery i monomeryczne czynniki sieciujące.

Parametry reologiczne, takie jak wartości 600 ppm i 300 obr/min z wiskozymetru obrotowego (typu Fann) oznaczone zostały dla płynów płuczkowych przed napromieniowaniem. Możliwe jest przeliczenie (w przybliżeniu) wartości 600 ppm (A) i 300 obr/min (B) z wiskozymetru typu Fann na parametry reologiczne. Parametry te to lepkość plastyczna (A-B) w centypuazach (cP) i granica plastyczności (2B–A) w jednostkach angielskich (lb f/100 ft²). Są one oparte na zależności 1 cP = 0,002089 lb f sec/100 ft² (16) i mogą być przeliczone na normowe jednostki metryczne paskalosekundy (Pa.s) dla lepkości plastycznej i na paskale dla granicy plastyczności, które zostały przyjęte w brazylijskiej normie dla cementu wiertniczego (17). Zestaw wyników z wiskozymetru Fann (12) może być wyrażony jako lepkości plastyczne w zakresie 3–51 cP (0,003–0,051 Pa.s), a granice plastyczności 4–113 lb f/100 ft² (2–55 Pa). Mieszczące się w tych przedziałach optymalne parametry reologiczne wiążącej płuczki są zadowalające.

Drugi patent Novaka (13) jest rozważony bliżej w rozdziale 2.3, ponieważ cementowanie jest tu aktywowane przez kontakt z chemicznym środkiem inicjującym i dodatkowo przez napromieniowanie z użyciem odpowiedniego źródła promieniotwórczego. Zasady metody napromieniowywania są podobne do opisanych wyżej (12), a dane dotyczące wytrzymałości na ściskanie zostały zarejestrowane przy stosowaniu napromieniowania z użyciem źródła kobaltu-60.

W tym ostatnim przykładzie zastosowano akrylonitryl butadienowy z winylowymi grupami końcowymi (40 części wagowych), kopolimer jak wyżej (8 części wagowych) i czynnik sieciujący trójmetylopropylotrójmetakrylan TMPTMA (148 części wagowych) w bentonicie–lignosulfonianie chromowym (200 części wagowych) przy dawkach promieniowania 0,5, 1,0 i 2,0 Mrad i natężeniach dawki 1,0 i 2,0 Mrad/godz. Zawiesina (przed napromieniowaniem) wykazywała w przeprowadzonych wiskozymetrem rotacyjnym pomiarach duże wartości: 600 ppm i 300 obr/min. Po napromieniowaniu produkt miał wytrzymałość na ściskanie 4,6 MPa i 8,9 MPa.

W innym podobnym przykładzie (13) dawki 5,0 i 10,0 Mrad przy natężeniach dawek 1,0 i 2,0 Mrad/godz zwiększały wytrzymałość na ściskanie, jednak przy dawce 10 Mrad niekiedy wytrzymałość się zmniejszała.

Trzeci patent Novaka (14) jest zasadniczo podobny do pierwszego (12), gdyż do napromieniowywania także zastosowano źródło kobalt-60, ale wzięte zostały w nim pod uwagę także inne polimery i czynniki

standard (17). The Fann type results set out (12) can be expressed as plastic viscosities ranging 3-51 cP (0.003-0.051 Pa.s) and yield points 4-113 lb f/100 ft² (2-55 Pa). Within these ranges, optimum rheological parameters for the settable mud should suffice.

The second patent by Novak (13), is primarily considered in Section 2.3 because the cementing is activated by contact with a chemical initiator and optionally also by irradiation with a suitable radioactive source. The principles of the irradiation method are similar to those already described above (12) and compressive strength data were recorded for the irradiation method using cobalt-60.

An example of the latter used VTBN (40 parts wt), co-polymer as above (8 parts mass) and the cross-linking agent trimethylolpropane trimethacrylate TMPTMA (148 parts wt) in a bentonite-chrome lignosulphonate (200 parts wt) with doses of 0.5, 1.0 and 2.0 Mrad at dosage rates of 1.0 and 2.0 Mrad/hour. The slurry (prior to irradiation) had high 600 and 300 rpm values in the rotational viscometry tests undertaken. The cured product gave compressive strengths of 670 psi (4.6 MPa) and 1280 psi (8.9 MPa) respectively.

In another similar example (13) dosages of 5.0 and 10.0 Mrad at rates 1.0 and 2.0 Mrad/hour up to 5.0 Mrad increased compressive strength, whilst at 10 Mrad usually compressive strength increased but sometimes decreased.

The third patent by Novak (14) is basically similar to the first one (12) involving cobalt-60 irradiation, but includes some additional polymers and cross-linkers with more compressive strength results being given.

2.3. Chemical initiation of polymerisation cementing

For chemical initiation of polymerisation cementing (13) the compositions may be solidified upon reaction with a suitable chemical initiator and optionally upon exposure to a radioactive source. The polymer chosen should have at least one C = C bond which is cross-linkable using a chemical initiator (or optionally a radioactive source). Monomeric cross-linking agents are needed as before. The chemical initiators employed may be free-radical generating catalysts or catalyst systems in amounts ca. 0.01-50% wt of polymerisable monomer. Such catalysts can be organic peroxy compounds, inorganic peroxides like hydrogen peroxide H₂O₂, salts of per-acids, azo compounds etc. The preferred catalytic system is benzoyl peroxide promoted by dimethyl-*p*-toluidine. Chemical radical-generating catalysts should not be necessary if ionising radiation were to be utilised.

The original drilling fluid and the drilling fluid containing the initiator should be sufficiently mixed that polymerisation will begin and result in a cementitious material holding the casing string in place. The addition and pumping of displacement fluid is terminated and the pressure lowered. Irradiation will increase the rate of setting.

Chemical activation of the type described above is relatively slow and was incomplete in the experiments undertaken. Some irradiation was undertaken on a number of the samples in order to speed up and complete the hardening process (13). This work has

sieciujące i podanych jest więcej wyników oznaczeń wytrzymałości.

2.3. Chemiczne inicjowanie wiązania przez polimeryzację

Przy chemicznym inicjowaniu wiązania przez polimeryzację (13) mieszanki mogą być przeprowadzane w stałą masę drogą reakcji z odpowiednim chemicznym środkiem inicjującym i – ewentualnie – poprzez wystawienie na działanie źródła promieniotwórczego. Wybrany polimer powinien mieć przynajmniej jedno wiązanie C = C które pozwala na utwardzenie przy użyciu chemicznego środka sieciującego (albo ewentualnie źródła radioaktywnego). Potrzebne są jak poprzednio monomeryczne czynniki sieciujące. Jako chemiczne substancje inicjujące mogą być stosowane katalizatory lub układy katalityczne generujące wolne rodniki, w ilości 0,01–50% wagowych zdolnego do polimeryzacji monomeru. Takimi katalizatorami mogą być organiczne związki nadtlenowe, nieorganiczne nadtlarki takie jak nadtlenek wodoru H_2O_2 , sole kwasów nadtlenowych, związki azowe itd. Zalecanym układem katalitycznym jest nadtlenek benzoilu aktywowany dwumetylo-*p*-toluidyną. Katalizatory chemiczne generujące rodniki nie są konieczne, jeżeli stosowane jest promieniowanie jonizujące.

Wyjściowa płuczka wiertnicza i płuczka zawierająca środek inicjujący powinny być wystarczająco intensywnie mieszane, aż zacznie się polimeryzacja i da wiązany materiał utrzymujący we właściwym położeniu kolumnę rur okładzinowych. Wówczas zakończone zostaje wprowadzanie i pompowanie płuczki i zmniejszone zostaje ciśnienie. Napromieniowanie zwiększa szybkość wiązania.

Opisana wyżej chemiczna aktywacja przebiega stosunkowo wolno i w przeprowadzonych doświadczeniach nie została zakończona. W przypadku kilku próbek dla przyspieszenia i dokończenia procesu twardnienia zastosowano napromieniowywanie (13). Praca ta wykazała, że chemiczne środki inicjujące zawierające nadtlarki mogą również prowadzić do utworzenia „związanej” płuczki wiertniczej, ale ze znacznie mniejszą szybkością niż w przypadku stosowania napromieniowania.

2.4. Kompozycje twardniejące pod działaniem wiązki elektronów

Czwarty patent opisany w literaturze technicznej to proces szybkiego utwardzania słabo reaktywnych żywic epoksydowych dla uzyskania produktów o dużej wytrzymałości, odpornych na działanie wysokiego ciśnienia i dużej składowej rzeczywistej modułu zespolonego. W pracy tej wzięto pod uwagę także kompozycję o małej zawartości żywicy epoksydowej. W opisanym procesie zastosowano kompozycję zawierającą sole oniove i poddawano ją działaniu promieniowania jonizującego, konkretnie promieniowania gamma (18).

Utwardzanie wiązką elektronową o dużej mocy zapewnia dużą wydajność przy stosunkowo małym zapotrzebowaniu energii w porównaniu z utwardzaniem termicznym. Zasadniczo nie wprowadza ono zanieczyszczeń i obecnie dostępny jest tani sprzęt. Głębsza penetracja wiązki elektronowej pozwala jej wejść w przypadku wielu materiałów na znaczną głębokość, odwrotnie proporcjonalną

shown that chemical initiators based upon peroxide compounds, can also produce a ‘cemented’ drilling mud composition, but at a much slower rate than for the irradiated materials.

2.4. Electron-beam curable compositions

The fourth patent described in the technical literature is a process for high-speed curing of low-reactivity epoxy resins to produce products having high-strength, high-pressure resistance and high-storage modulus. Also considered in this work is a composition comprising a low epoxy-containing resin. The process and the composition both employ onium salts and are cured with ionising radiation, specifically gamma-irradiation (18).

High power electron-curing has a high rate of throughput and a relatively low energy requirement in comparison with thermal curing. It is essentially pollution-free and lower cost equipment has now become available. The greater penetration of electron-beam radiation allows it to pass through a considerable thickness of many different materials in direct proportion to the density of the particular material. Electron-beam curing can be utilised for the curing of high reactivity organic resins in the presence of optically opaque reinforcing agents such as fibres and fillers.

Electron-beam curing for composites is very rapid, only requiring second to minutes, whereas conventional thermal curing needs hours to become effective. Here ultra-violet and electron-beam cationic curing of high reactivity cycloaliphatic epoxy resins and the free radical ultra-violet electron-beam curing of acrylated and other unsaturated resins are discussed (18). Whilst electron-beam curing proceeds homogeneously throughout the cross-section of the composite, thermal curing proceeds inwards from the outside, thus producing a considerable temperature gradient. The resulting thermally-cured composites are typically highly stressed and in consequence produce reduced mechanical properties. In contrast to this, electron-beam-cured composites possess considerably less residual stress. Polymer mud-to-cement conversion can thus arise from this latter method.

However, a potential drawback is that few materials are available for curing composites by electron-beam irradiation. Either the monomers (like acrylate and methacrylate) are toxic and have poor mechanical properties that render them unsuitable for composite applications, or else they are not responsive to curing by electron-beam irradiation (such as epoxy resins without onium salts). Resins like bisphenol-A, diglycidic ether, novolac epoxy resins and any other glycidyl (epichlorohydrin- or ethylene oxide-based) multi-functional epoxy resins can undergo rapid electron-beam induced curing in the presence of certain onium salts, which can render the technique viable from the viewpoint of cementing mud compositions.

Particular onium salt photoinitiators can be utilised along with the low reactivity epoxy resins to “sensitise” them to electron-beam radiation. Without these onium salts, chemical hardeners of very high electron-beam doses are needed to cure the epoxides. Such onium salts include diaryliodonium and triarylsulphonium salts

do gęstości danego materiału. Utwardzanie wiązką elektronową może być stosowane w przypadku żywic organicznych o dużej reaktywności w obecności optycznie nieprzezroczystych dodatków wzmacniających, takich jak włókna lub wypełniacze.

Utwardzanie kompozytów wiązką elektronową jest bardzo szybkie, trwa zaledwie sekundy względnie minuty, podczas gdy konwencjonalne utwardzanie termiczne, by było skuteczne, wymaga godzin. Tutaj omówiono kationowe utwardzanie promieniowaniem nadfioletowym i wiązką elektronową cykloalifatycznych żywic epoksydowych o dużej reaktywności i wolnorodnikowe utwardzanie promieniowaniem nadfioletowym oraz wiązką elektronową nienasyconych żywic akrylowych i innych (18). Podczas gdy utwardzanie wiązką elektronową przebiega jednolicie na wskroś przekroju kompozytu, utwardzanie termiczne zachodzi od zewnątrz do wewnątrz, występuje więc gradient temperatury. Uzyskiwane przez termiczne utwardzanie kompozyty wykazują z reguły wysoki poziom naprężeń i w konsekwencji gorsze własności mechaniczne. W przeciwieństwie do tego w kompozytach utwardzanych wiązką elektronową występuje znacznie mniej naprężeń szczątkowych. Przeprowadzenie płuczki z dodatkiem polimeru w stwardniały cement może więc być dokonywane tą ostatnią metodą.

Jednak jej ujemną stroną jest to, że niewiele jest do dyspozycji materiałów nadających się do kompozytów utwardzanych przez napromieniowanie wiązką elektronową. Albo monomery (takie jak akrylan i metakrylan) są toksyczne i mają kiepskie własności mechaniczne, nie są więc odpowiednie do stosowania w kompozytach, albo też nie ulegają utwardzeniu przez napromieniowanie wiązką elektronową (jak na przykład żywice epoksydowe bez dodatku soli oniowych). Żywice takie jak dwufenol-A, eter dwuglicydowy, nowolakowe żywice epoksydowe i wszelkie inne glicydylowe (oparte na epichlorohydrynie lub tlenku etylenu) wielofunkcyjne żywice epoksydowe mogą ulegać szybkiemu utwardzeniu wywołanemu wiązką elektronową w obecności niektórych soli oniowych, dzięki którym ta technika nadaje się do stosowania pod względem składu twardniejących płuczek.

Określone oniove sole inicjujące twardnienie pod wpływem światła mogą być stosowane w przypadku żywic epoksydowych o małej reaktywności do „sensybilizowania” ich na napromieniowanie wiązką elektronową. Bez tych soli oniowych do utwardzenia żywic epoksydowych potrzebne są chemiczne utwardzacze wymagające bardzo dużych dawek napromieniowania wiązką elektronową. Omawiane sole oniove to sole dwuarylojodoniowe i trójarylosulfoniowe zawierające jony o znaku przeciwnym SbF_6^- i $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}^-$ (18) (patrz niżej).

A zatem kompozycje dające się utwardzać wiązką elektronową, szczególnie żywice epoksydowe oparte na epichlorohydrynie w obecności soli oniowych, stanowią odpowiedni materiał do badań z użyciem wiązki elektronowej. W patencie (18) wykazano, że:

- Konwencjonalne żywice epoksydowe jak eter glicydowy i inne żywice epoksydowe mogą być utwardzane same, albo w mieszaninie z żywicami epoksydowymi zawierającymi polimer krzemooorganiczny, przez napromieniowanie wiązką elektronową w obecności soli dwuarylojodoniowej lub trójary-

containing SbF_6^- and $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}^-$ counterions (18) – see below.

Therefore electron-beam curable epoxy compositions, especially epichlorohydrin-based epoxide resins in the presence of onium salts, are suitable materials to study by electron-beam radiation. It has been demonstrated in the patent (18) that:

- Conventional glycidic ether epoxides and other epoxides can be cured either by themselves or in admixtures with silicone-containing epoxides by simple electron-beam irradiation in the presence of a diaryliodonium salt or triarylsulphonium salt initiator.
- The onium salts are selected from all diaryliodonium and triarylsulphonium salts containing an antimony hexafluoride counterion SbF_6^- or perfluorotetraphenyl borate counterions $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}^-$. Diaryliodonium salts are preferred for rapid cure (in quantities 0.5-10% wt) in electron-beam curable compositions.
- The epoxy resins are selected from bisphenol-A epoxy resins, bisphenol-S epoxy resins, epoxy phenol novolac resins, epoxy cresol novolac resins, epoxy bisphenol-A novolac resins and any other multifunctional epoxy resins containing a functional group selected from the group consisting of oxiran glycidyl ether structures.
- The irradiation sources were an electron-beam and gamma-ionising radiation. Electron irradiators can be high-energy electron-beam accelerators, like a Van de Graaf accelerator or a linear accelerator (LINAC), gamma-radiation from a cobalt-60 source, an ‘*electrocurtain apparatus*’, or focussing a high-energy electron-beam onto a heavy metal conversion target to produce X-rays. The ‘*electrocurtain apparatus*’ is a high-intensity instrument in which electrons produced by a hot cathode are accelerated by an electric field, which can be utilised to cure thin films or composites.
- Filler materials can be added before ionising. Such fillers can be organic or inorganic, with organic and inorganic reinforcing fibres.
- There must be an inert atmosphere like nitrogen gas around the mixture for exposure to radiation, except for cationic polymerisation where moisture should be avoided.
- Low reactivity epoxy resin and onium salts (0.5-10% wt) gave a composition that could be cured by exposure to ionising radiation.

The process consists of the following steps:

- Mixing low reactivity epoxy resin with an onium salt (0.5-10% wt part).
- Exposing the mixture to a source of ionising radiation.
- Curing the epoxy resin and onium salt mixture by cationic polymerisation.

As an example, a formulation consisting of *Shell Epon 862 (3F)* (50 parts), *novolac Dow Chemical Co. DEN 431* (50 parts) and containing *diaryliodonium initiator IV* (1% wt) was subjected to electron-beam irradiation by an electron linear accelerator opera-

lojodoniowej jako substancji inicjującej.

- Ze wszystkich soli dwuarylojodoniowych i trójarylojodoniowych zawierających przeciwjon sześćofluorku antymonu SbF_6^- lub przeciwjony perfluoroczworofenyloboranowe $(\text{C}_6\text{F}_5)\text{B}^-$ do szybkiego utwardzania w kompozycjach dających się utwardzać wiązką elektronową zalecane są sole dwuarylojodoniowe (w ilościach 0,5–10% wagowych).
- Żywice epoksydowe zostały wybrane spośród żywic epoksydowych z dwufenolem-A, żywic epoksydowych z dwufenolem-S, żywic epoksydowych fenolowych nowolakowych, krezolowych żywic epoksydowych nowolakowych, nowolakowych żywic epoksydowych z dwufenolem-A i wszelkich innych wielofunkcyjnych żywic epoksydowych zawierających grupę funkcyjną wybraną z grupy zawierającej struktury eteru oksiranoglicydylowego.
- Stosowane było napromieniowywanie wiązką elektronową i jonizującym promieniowaniem gamma. Jako źródła wiązki elektronów o wysokiej energii mogą służyć akceleratory takie jak akcelerator Van de Graafa lub akcelerator liniowy (LINAC), zaś do uzyskania promieniowania gamma źródło kobalt-60, "kurtyna elektryczna", albo skupianie wiązki elektronowej o wysokiej energii na tarczy konwersyjnej z ciężkiego metalu dla wytworzenia promieniowania rentgenowskiego. „Kurtyna elektryczna” jest przyrządem dającym duże natężenie wiązki, w którym elektrony emitowane przez gorącą katodę są przyspieszane w polu elektrycznym i mogą być wykorzystane do utwardzania cienkich warstw lub kompozytów.
- Materiały wypełniające mogą być dodane przed jonizowaniem. Mogą to być wypełniacze zarówno organiczne jak i nieorganiczne, z organicznymi lub nieorganicznymi włóknami wzmacniającymi.
- Przy wystawieniu na działanie promieniowania wokół mieszanki musi być obojętna atmosfera, taka jak gazowy azot, wyjąwszy polimeryzację kationową, przy której należy unikać wilgoci.
- Żywice epoksydowe o małej reaktywności i sole oniowe (0,5–10% wagowych) dają kompozycję, która może być utwardzana przez wystawienie na działanie promieniowania jonizującego.

Proces składa się z następujących etapów:

- Zmieszanie żywicy epoksydowej o małej reaktywności z solą oniową (0,5–10% wagowych).
- Wystawienie mieszanki na działanie promieniowania jonizującego.
- Utwardzenie mieszaniny żywicy epoksydowej z solą oniową za pomocą polimeryzacji kationowej.

W podanym przykładzie preparat składający się z 50 części *Shell Epon 862 (3F)* i 50 części *nowolaku Dow Chemical Co. DEN 431* i zawierający 1% wagowy *dwuarylojodonianu IV* jako inicjatora poddany został napromieniowaniu wiązką elektronową z użyciem liniowego akceleratora elektronów, pracującego przy 10 MeV i 1 kW. Skanująca wiązka elektronowa o impulsach 10 MeV została ustawiona nad przenośnikiem, na którym umieszczane były

ting at 10 MeV and 1 kW. The scanning 10 MeV pulsed electron beam was mounted over a conveyor upon which the samples were placed. The sample received a total irradiation dose of 75 kGy. Mechanical measurements on the samples gave a storage modulus of 1.0×10^9 Pa at room temperature and a glass transition temperature of 200°C.

This work has demonstrated that drilling mud slurries can be solidified to give hardened binders by applying electron-beam and gamma-ray ionising radiation.

2.5. Radiation induced cross-linking compositions

The fifth patent described in the technical literature discusses the development of cement-free cementing compositions, which are of reasonable cost and capable of presenting properties that are better than those of the usual compositions. Particulate material packed into cement pores, monomers and cross-linking agents can be considered. 'Cement free' means a formulation that contains a binder which is, at least for the most part, not of the Portland cement type, nor of any other analogous type of hydraulic binder (19).

Depending upon the circumstances, it is possible to inject directly a reactive solution containing the monomer(s) and the cross-linking agent(s). Alternatively, cross-linking can be initiated once the composition is in place in the annulus. The latter procedure should give far greater flexibility, such as by forming radicals *in situ*, which are said to be generated by bombardment using slow neutrons, gamma rays, electrons or protons. (See Section 2.6 (c) for comments).

The monomers utilised should be capable of polymerisation in the presence of water, so as to ensure good compatibility with the thin drilling mud layer that covers the borehole walls after displacement of the drilling mud. The materials should be selected from those which are soluble in water or those that are capable of forming an emulsion in water. The liquid phase would contain a binder, which would serve to maintain cohesion between the solid particles after polymerisation.

2.6. Comments on the aforementioned documents

(a) The Novak patents

All three patents by Novak (12-14) demonstrate the viability of drilling mud-to-cement conversion using radioisotopes like cobalt-60 to initiate the cross-linking reaction with the polymers. It is essential for C = C double bonds to be present, in order to allow chemical reaction that causes hardening of the drilling mud to take place. The chemical technology is sound and a wide variety of base polymers and cross-linking agents can be utilised.

Although a number of radioactive isotopes can be employed to induce chemical reaction, cobalt-60 is really the only viable option, because the other isotopes are in general terms less readily available for this purpose and offer no obvious inherent advantages over cobalt-60. There are, of course, major disadvantages from the health and safety perspective in employing radioactive

próbki. Próbką otrzymano łączną dawkę napromieniowania 75 kGy (kilogrejów). Pomiar mechanicznych właściwości próbek dały składową rzeczywistą modułu zespolonego $1,0 \times 10^9$ Pa w temperaturze pokojowej i temperaturę zeszklenia 200°C.

Praca ta wykazała, że zawiesziny płuczki wiertniczej mogą zostać przeprowadzone w stwardniały materiał wiążący przy użyciu promieniowania jonizującego: wiązki elektronowej lub promieniowania gamma.

2.5. Mieszanki utwardzane za pomocą promieniowania

W piątym patencie opisanym w literaturze omówione zostały beczementowe mieszanki wiążące, których cena jest możliwa do przyjęcia i których właściwości są lepsze niż właściwości stosowanych zwykle mieszanek. Mogą tu wchodzić w grę wprowadzane do porów cementu cząstki stałe zawieszane w gazie, monomery i środki utwardzające. „Beczementowy” oznacza preparat zawierający materiał wiążący nie będący – przynajmniej po większej części – cementem portlandzkim ani żadnym innym podobnego rodzaju hydraulicznym materiałem wiążącym (19).

Zależnie od warunków możliwe jest albo bezpośrednie wtłaczanie reaktywnego roztworu zawierającego monomer i środek utwardzający, albo też utwardzanie może zostać zainicjowane gdy mieszanka znajdzie się w pierścieniowej przestrzeni otworu wiertniczego. To ostatnie postępowanie powinno dawać znacznie większą elastyczność, taką jak przy powstawaniu rodników *in situ*, które mogą być wytwarzane przez bombardowanie powolnymi neutronami, promieniowaniem rentgenowskim, elektronami lub protonami (zwróć uwagę na komentarze w ustępie 2.6 c).

Stosowane monomery powinny być zdolne do polimeryzacji w obecności wody, tak by zapewniona była dobra zgodność z cienką warstwą mułu płuczkowego, pokrywającą ściany otworu po przetłoczeniu płuczki. Materiały należy dobierać spośród rozpuszczalnych w wodzie lub zdolnych do tworzenia emulsji w wodzie. Faza ciekła powinna zawierać materiał wiążący, zdolny do utrzymania po polimeryzacji kohezji pomiędzy cząstkami stałymi.

2.6. Uwagi do omawianych patentów

(a) Patenty Novaka

Wszystkie trzy patenty Novaka (12–14) stwierdzają możliwość przeprowadzania płuczki wiertniczej w stwardniały cement przy użyciu izotopów promieniotwórczych, takich jak kobalt-60, w celu zainicjowania reakcji sieciowania polimerów. Zasadniczym warunkiem jest obecność podwójnych wiązań C=C, pozwalających na zajście reakcji chemicznej wywołującej twardnienie mułu płuczkowego. Chemiczna technologia jest oparta na mocnych podstawach i można w niej wykorzystać rozmaite polimery wyjściowe i środki utwardzające.

Choć do wywołania reakcji chemicznej użyty być może cały szereg izotopów promieniotwórczych, w praktyce możliwy jest tylko jeden wybór: kobalt-60, ponieważ inne izotopy, mówiąc ogólnie, mniej się nadają do tego celu i nie posiadają wyraźnych naturalnych zalet w stosunku do kobaltu-60. Oczywiście stosowanie izotopów promie-

isotopes. These include handling difficulties, and the possibility of the source becoming lost in the borehole, which would leave the well radioactive for a long period of time. Such disadvantages unfortunately limit the use of this technique in the field for the cementing of real wells.

Doses should be optimised. If the dose be too low, insufficient reaction would take place and either low compressive strength or no compressive strength would be achieved. Conversely, were the dose to be too great, bonds other than C = C could be primarily broken. This might frustrate or (in worst-case scenarios) destroy the desired hardening reactions.

An apparent disadvantage of the way the work has been reported is that the quantities of the chemicals chosen appear to have been arbitrarily assigned. Where no compressive strength has been attained, there seem to have been insufficient or no additional experiments undertaken with different quantities of muds and additives, so as to establish optimum amounts under given experimental conditions. Such experiments might have ascertained whether or why some polymers utilised were apparently unsuitable, or whether the amounts of the reacting components were inappropriate for the prevailing experimental conditions.

The compressive strength results do not appear to have been quoted at any specified times after the radiation treatment. Thus, it cannot be ascertained whether these were final strengths, or whether any strength was still being gained after the radiation treatment had been stopped. The range in the reported compressive strengths is considerable and, as such, even if there were no residual radioactivity, the method without fine-tuning would be inappropriate for seeking to cement critical wells. On the positive side, the method is shown to work with a wide range of the polymers utilised.

Attapulgit clay (often known as 'salt gel') should not really have been a preferred clay for employing in a potential drilling mud composition, because in the fibrous form this material has been found to be carcinogenic. Numerous operators ban the use of attapulgit in drilling fluid and cement compositions for this reason. Although attapulgit clay is given in the international drilling fluid materials specification ISO 13500:1998 (3), the British version BS EN 13500:1999 does not recommend its usage with drilling fluids in the National Foreword (20) for health and safety reasons.

A large number of peroxy- compounds have been listed in the second Novak patent (13) for chemical activation. Such activation was relatively slow and was incomplete *per se* in the experiments conducted with the treated drilling muds. Some irradiation was undertaken on a number of the drilling fluid compositions, so as to speed up and complete the hardening process. Nevertheless, sufficient work had been undertaken that illustrated the potential viability of chemical activation for use with more suitable radiation dosages in the future. No information is given in these patents (12-14) on the doses absorbed or on the fluxes of the systems employed.

niotwórczych posiada – poważne z punktu widzenia zdrowia i bezpieczeństwa – strony ujemne. Są to trudności z manipulowaniem i możliwość zgubienia źródła w otworze wiertniczym, co uczyniłoby otwór na długi czas radioaktywnym. Te ujemne strony niestety ograniczają w praktyce stosowanie tej techniki do cementowania otworów wiertniczych.

Należy dobierać dawki optymalne. Jeżeli dawka będzie za mała, reakcja przebiegnie w niewystarczającym stopniu i osiągnięte wytrzymałości na ściskanie będą niewielkie lub nie zostaną osiągnięte wcale. Natomiast jeżeli dawka będzie za duża, rozerwane mogą zostać przede wszystkim wiązania inne niż C=C. Może to zakłócić, a przy najgorszym scenariuszu uniemożliwić pożądane reakcje utwardzania.

Widoczną wadą sposobu, w jaki przedstawiona została omawiana praca jest to, że zastosowane ilości chemikaliów wydają się dobrane arbitralnie. W przypadkach, kiedy nie zostały osiągnięte żadne wytrzymałości, nie podjęto jak się wydaje żadnych dodatkowych badań (albo podjęte badania były niewystarczające) z różnymi ilościami mułów płuczkowych i dodatków, dla ustalenia ich optymalnych ilości w danych warunkach eksperymentalnych. Takie badania pozwoliłyby wyjaśnić, dlaczego niektóre stosowane polimery najwyraźniej nie nadają się, albo stwierdzić że ilości reagujących związków są w panujących warunkach eksperymentalnych niewłaściwe.

Podając wyniki oznaczeń wytrzymałości na ściskanie nie zaznaczono po jakim czasie od napromieniowania oznaczenia te były przeprowadzane. Tak więc nie można stwierdzić czy były to wytrzymałości „końcowe”, względnie czy jakieś wytrzymałości jeszcze się nie zwiększały po zakończeniu napromieniowywania. Rozpiętość podanych wytrzymałości na ściskanie jest znaczna i, jako nie dopracowana, metoda ta byłaby nieodpowiednia do badania cementowania otworów „trudnych”, nawet gdyby nie występowała w niej resztkowa radioaktywność. Dodatknią jej stroną okazało się to, że sprawdza się ona dla szerokiego wachlarza stosowanych polimerów. Gлина atapulgитowa (często nazywana „żelem solnym”) nie powinna być zalecana do stosowania w składzie płuczki wiertniczej, ponieważ stwierdzono, że w postaci włóknistej materiał ten jest rakotwórczy. Wielu operatorów zakazuje z tego powodu stosowania atapulgitu w płynach płuczkowych i kompozycjach cementowych. Choć glina atapulgитowa jest wymieniona w międzynarodowej normie ISO 13500:1998 (3), dotyczącej materiałów na płuczki wiertnicze, brytyjska wersja tej normy, BS EN 13500:1999, w krajowej przedmowie nie zaleca jej stosowania w płynach płuczkowych (20) ze względu na zdrowie i bezpieczeństwo.

W drugim patencie Novaka (13) podana została duża liczba związków nadtlenowych do aktywacji chemicznej. Taka aktywacja okazała się w eksperymentach prowadzonych z preparowanymi płuczkami wiertniczymi stosunkowo powolna i *per se* niekompletna. Dla przyspieszenia i doprowadzenia do końca procesu twardnienia na pewnej liczbie zestawów płynów płuczkowych zastosowano napromieniowywanie. W każdym razie wykonana praca jest wystarczająca by wykazać możliwość przeprowadzania

Reviewing these patents (12-14) and the information obtained therefrom suggests that an alternative investigation to elucidate the options of using electrical devices to create the radiation, and thus pose no inherent health and safety problems, would be worthwhile. Such an investigation could be based upon lowering such a device into a well and then electrically switching it on to cause solidification of the drilling mud 'on demand' and, of course, switching it off at the end of the prescribed treatment period. Developing a suitable electrical device would not be an easy task, but might be able to move this type of technology forward in the future.

(b) The Walton and Crivello patent

This fourth patent described in the technical literature (18) demonstrates the hardening of low-reactivity epoxy resins to form products of high strength, high temperature resistance and high storage modulus in very short time periods, which could be of interest for drilling-mud-to-cement conversion. The high power electron-beam curing has a high throughput rate and a relatively low energy requirement as compared with thermal curing.

The downside to this technique is that the electron irradiators cannot be used on a drilling site for possible downhole applications. Also, the technique has been primarily utilised with epoxides that are themselves carcinogenic and therefore not suitable for general practical employment downhole in oil- and gas-wells. Furthermore, the cationic polymerisation induced by the use of onium salts is highly sensitive to water and other impurities and is actually stopped by the presence of water. Radical polymerisation, as given by cobalt-60 irradiation, is (unfortunately from the viewpoint of these experiments) stopped by oxygen because of the formation of peroxides.

Examining this approach, like that the work of Novak (12-14), also suggests that the options of employing electrical devices to create the radiation and militate against health and safety difficulties might be a more suitable way forward with this type of work in the future.

(c) The Baret and Maroy patent

This fifth patent described in the technical literature (19) is basically a narrative on cement slurries that have more solids and less liquid (water) than conventional cement slurries, so as to increase compressive strength and reduce porosity and permeability. Such an approach would allow optimisation of zonal isolation and reduction of waiting-on-cement (WOC) time for completing the well cementing job, so that further drilling could resume sooner rather than later.

The main technology described in this particular document tends to concentrate upon engineered particle size distribution. Such technology has been basically adapted from that employed in concrete technology by attending to the particle size distributions of the solids in their slurries (7). Particles of a number of specially selected size ranges are chosen, so as to permit them to pack together more closely. These cements have engineered particle

w przyszłości aktywacji chemicznej przy stosowaniu odpowiednich dawek promieniowania. W patentach tych (12–14) nie podano żadnych informacji na temat dawek zaabsorbowanych albo na temat dodatków upłynniających w stosowanych mieszankach.

Z analizy tych patentów (12–14) i uzyskanych z nich informacji wynika, że warto byłoby podjąć alternatywne badania dla określenia możliwości stosowania elektrycznych urządzeń do wytwarzania promieniowania, przez co uniknęłyby się problemów związanych z zagrożeniem zdrowia i bezpieczeństwa. Badania te mogłyby polegać na opuszczeniu takiego urządzenia do otworu, a następnie elektrycznym włączeniu go, tak by spowodować stwardnienie płuczki wiertniczej „na żądanie” i – oczywiście – wyłączeniu go po upływie ustalonego okresu obróbki. Opracowanie odpowiedniego urządzenia elektrycznego nie byłoby zadaniem łatwym, ale mogłoby pchnąć naprzód tę technologię.

(b) Patent Waltona i Crivello

Ten czwarty patent opisany w literaturze technicznej (18) wykazuje, że utwardzanie żywic epoksydowych o małej reaktywności z utworzeniem produktów o dużej wytrzymałości, odporności na wysoką temperaturę i dużej składowej rzeczywistej modułu zespolonego w bardzo krótkim czasie mogłoby być interesujące dla przeprowadzania płuczki wiertniczej w stwardniały materiał. Utwardzanie przez napromieniowanie wiązką elektronową o wysokiej energii ma dużą efektywność i stosunkowo małe zapotrzebowanie energii w porównaniu z utwardzaniem termicznym.

Szkopuł w tym, że urządzenia napromieniowujące wiązką elektronową nie mogą być stosowane na stanowisku wiertniczym do ewentualnych zastosowań w odwiercie. Również w tym, że technika ta stosowana była głównie z użyciem żywic epoksydowych, które same są rakotwórcze, tak więc nie nadają się do powszechnego stosowania w praktyce na dnie odwiertu naftowego lub gazowego. Ponadto polimeryzacja kationowa wywołana stosowaniem soli oniwych jest bardzo wrażliwa na działanie wody i innych zanieczyszczeń i może nawet zostać zahamowana wskutek obecności wody. Polimeryzacja rodnikowa, jaka zachodzi pod wpływem napromieniowania kobaltem-60, jest (niefortunnie z punktu widzenia tych eksperymentów) hamowana przez tlen, w wyniku tworzenia się nadtlenu.

Przeanalizowanie tego sposobu, jak to zostało przeprowadzone w pracach Novaka (12–14), także nasuwa przekonanie, że w przyszłości bardziej odpowiednią techniką w tego rodzaju pracach będzie stosowanie do wytwarzania promieniowania urządzeń elektrycznych, pozwalających na uniknięcie trudności, związanych z zagrożeniem zdrowia i bezpieczeństwa.

(c) Patent Bareta i Maroya

Ten piąty patent opisany w literaturze technicznej (19) jest zasadniczo opowiadaniem o zawieszinach cementowych, które zawierają więcej części stałych a mniej cieczy (wody) niż konwencjonalne zawiesziny cementowe, co ma na celu zwiększenie wytrzymałości na ściskanie i zmniejszenie porowatości i przepuszczalności

size distributions to increase the solids content per unit volume above that of the standard Portland type oilwell cement slurries like those of Class G and Class H cements. Such an approach gives a higher particle volume fraction (PVF) between the cement particles independent of slurry density, which reduces porosity and gives better set-cement properties. Since the remaining fluid content is utilised more efficiently, lower concentrations of most chemical additives can normally be employed. Some data are given in the patent (19), but not very much. There is a paucity of information on how irradiation techniques fit in here for cementing with engineered PVF cement particles.

Irradiation of monomers (in connection with drilling mud-to-cement conversion) to initiate cross-linking by forming radicals *in situ*, which results in polymerisation and hardening in the annulus, is also briefly mentioned (19). Generation of free radicals by bombardment with slow neutrons, gamma rays, electrons and protons is advocated. However, there has been no indication as to whether the authors (19) have actually undertaken any successful test work in this specific area of irradiation. Preferably the chosen one of these techniques, such as bombardment using slow neutrons, should enable polymerisation to be initiated from the inside volume of the casing with the bombardment then passing through the casing.

Nevertheless, slow neutrons have not so far been demonstrated to be a viable option for use in wellbores for drilling mud-to-cement conversion.

Overall this patent is disappointing in its paucity of data. The concept of high PVF cements is not new, since it has been applied within the construction industry for a number of years to improve the strength and impermeability of concrete. This concept has already been applied to well cementing by modifying Portland cements as used in construction and oilwell cementing (21). There are some comments on irradiation setting, but these tend to concentrate primarily on the general principle of cross-linking of monomers by irradiating to form free radicals that can form a hardened polymer and thus convert drilling fluids to hardened 'cement' products.

Unfortunately no results have been given for any work that might have been undertaken on radiation curing here (19). Indeed no data is exemplified for any results that might have been obtained by the authors on irradiation by bombardment with slow neutrons, gamma rays, electrons or protons.

In practice, in order to achieve hardening by irradiation, fast neutrons of 2.45 MeV and 1.41 MeV should be used and not slow neutrons – also protons and neutrons have too low penetrations for employment in boreholes (15).

Overall this particular narrative type of patent is somewhat disappointing from the viewpoint of practical irradiation setting systems.

3. The Ideal way forward

Neutron tools are utilised in well logging. Steel is transparent for neutrons, which is useful to bear in mind from the viewpoint

stwardniałego materiału. Takie podejście pozwala na optymalizację izolacji strefowej i skrócenie czasu oczekiwania na powstanie stwardniałego cementu i zakończenie prac cementowania odwiertu, dzięki czemu szybciej może być podjęte dalsze wiercenie.

Zasadnicza technologia opisana w tym dokumencie koncentruje się na zaprojektowaniu rozkładu wielkości ziarn. Została ona zapożyczona z technologii betonu, w której przyjmuje się odpowiedni rozkład wielkości ziarn substancji stałej w zaczynach (7). Dobierane są ilości cząstek w pewnej liczbie specjalnie ustalonych przedziałów wielkości cząstek w taki sposób, by pozwolić im na bardziej ścisłe wzajemne upakowanie. Cementy te mają zaprojektowane rozkłady wielkości ziarn tak, by zawartość substancji stałej w jednostce objętości była większa od tej, jaką mają zawiesiny normowych cementów wiertniczych typu portlandzkiego, takich jak cementy klasy G i klasy H. Takie podejście daje większe stężenie objętościowe cząstek cementu niezależnie od gęstości zawiesiny, co zmniejsza porowatość i zapewnia lepsze własności cementu po związaniu. Ponieważ pozostała zawartość cieczy jest wykorzystana bardziej efektywnie, zwykle stosowane być mogą mniejsze stężenia większości dodatków chemicznych. Trochę danych podano w patencie (19), ale nie jest ich wiele. Brak jest informacji o tym, jak techniki napromieniowywania nadają się tutaj do cementowania w przypadku cząstek cementu o zaprojektowanych stężeniach objętościowych. Także krótko wspomniane jest napromieniowywanie monomerów (w związku z przeprowadzaniem płuczki wiertniczej w cement), by zainicjować sieciowanie przez utworzenie rodników *in situ*, co pociąga za sobą polimeryzację i twardnienie w przestrzeni pierścieniowej otworu wiertniczego (19). Zalecane jest wytwarzanie wolnych rodników przez bombardowanie powolnymi neutronami, promieniowaniem gamma, elektronami lub protonami. Jednak nie podano tam informacji czy autorzy (19) podjęli jakieś prace badawcze w tej specyficznej dziedzinie napromieniowywania. Wybrana jedna z tych technik, najlepiej bombardowanie powolnymi neutronami, powinna spowodować rozpoczęcie się polimeryzacji od wewnątrz kolumny rur, przy czym bombardowanie przechodziłoby następnie przez orurowanie.

Niemniej jednak dotychczas nie zostało wykazane, że powolne neutrony mogą być stosowane w otworach wiertniczych do przeprowadzania płuczki wiertniczej w cement.

Ogólnie biorąc patent ten rozczarowuje ze względu na ubóstwo danych. Koncepcja cementów o dużym stężeniu objętościowym cząstek nie jest nowa, gdyż była ona przez szereg lat stosowana w budownictwie dla poprawienia wytrzymałości i nieprzepuszczalności betonu. Koncepcja ta została już zastosowana przy cementowaniu odwiertów, przez zmodyfikowanie cementów portlandzkich stosowanych w budownictwie i przy cementowaniu otworów wiertniczych (21). Jest tam trochę uwag o wiązaniu pod wpływem napromieniowania, ale uwagi te koncentrują się głównie na ogólnych zasadach sieciowania monomerów przez napromieniowanie dla wytworzenia wolnych rodników, które mogą utworzyć stwardniały polimer i w ten sposób przeprowadzić płynne płuczki w stwardniały materiał.

Niestety nie podano żadnych wyników prac, jakie mogłyby tu być

of possible 'command setting' of drilling fluids in the annulus between the borehole walls and the steel casing. Neutron tools already employed in well logging have very low energy, otherwise the detectors would be damaged. For neutron irradiation to be effective, a suitable polymerising agent would, of course, need to be incorporated into the drilling mud. This technique cannot be applied practically, because the well would be rendered unacceptably radioactive.

A compact magnetic induction accelerator called a *Betatron*® for use as a gamma ray source in boreholes had previously been developed (22). The device included modulator circuitry for accurately controlling the electron beam radius during acceleration and for extracting the electron beam at or near maximum magnetic field strength. Its development appears to have been terminated in recent years.

With radical polymerisation to achieve solidification, the radicals can either react with the monomers and thereby permit the hardening to take place, or else they can annihilate them. Nevertheless, for neutrons to destroy a protective coating (which would trigger a chemical reaction), a high dose would be necessary and this should be avoided in practice. Cobalt-60 has a half-life of 5.27 years and, with a maximum gamma photon energy of 1.33 MeV, does not cause any activation. Thus, neutron and gamma ray sources are effectively precluded from involvement in the downhole cementing of polymer-containing drilling muds.

The ideal way forward would be to produce a more powerful X-ray source in combination with a chemical system that polymerises at much lower doses than have been utilised hitherto.

4. Conclusions

The review of documents concerning irradiation setting of polymer muds has demonstrated that either neutron or gamma radiation is a method that could theoretically be feasible for polymerising a drilling mud into a hardened 'cementitious' product. High power electron-beam curing is quick and effective, but, because of low penetration of the radiation (even in water) and its sensitivity to contamination, it is not feasible to employ this technique downhole in oil- and gas-wells.

Although the neutron or gamma irradiation technology is a technically sound technology for solidifying drilling muds into hard cements that have good compressive strengths, there would be important health, safety and environmental issues. These would include the necessity of handling radioactive sources and, in the case of neutron sources, the consequences of residual radioactivity in the well which currently preclude any likely practical application in the field.

Moreover, some of the proposed formulations contain unsafe components like attapulgite clay and chrome-lignosulphonate. Attapulgite clay (salt gel) is not recommended for use in such formulations, because its fibrous form can be carcinogenic and

przeprowadzone nad utwardzaniem przez napromieniowanie. W istocie nie podano żadnych danych dotyczących wyników, które mogli otrzymać ci autorzy badając napromieniowywanie przez bombardowanie powolnymi neutronami, promieniowaniem gamma, elektronami lub protonami.

W praktyce, by osiągnąć twardnienie przez napromieniowanie, powinny być użyte nie powolne neutrony, ale szybkie neutrony o energiach 2,45 MeV i 1,41 MeV; także protony i elektrony mają za małą penetrację dla zastosowania ich w otworach wiertniczych (15).

Patent ten, o szczególnym, gawędziarskim charakterze, sprawia pewien zawód z punktu widzenia praktyki układów wiążących pod wpływem napromieniowania.

3. Idealny sposób na przyszłość

Sprzęt neutronowy jest używany w profilowaniu otworów. Stal jest przezroczysta dla neutronów, co należy zapamiętać z punktu widzenia możliwego „wiązania sterowanego” płynów płuczkowych w przestrzeni pierścieniowej pomiędzy ścianami otworu wiertniczego i stalowym orurowaniem. Neutrony już stosowane w profilowaniu otworów mają bardzo małą energię, w przeciwnym razie uszkodzeniu uległyby detektory. By napromieniowanie neutronami było skuteczne, do płuczki wiertniczej powinien, oczywiście, zostać wprowadzony odpowiedni czynnik polimeryzujący. Technika ta nie może być zastosowana w praktyce, ponieważ otwór stałby się w stopniu nie do przyjęcia radioaktywny.

Już wcześniej do stosowania jako źródło w otworach wiertniczych opracowany został zajmujący mało miejsca akcelerator indukcyjny o nazwie *Betatron* (22). Urządzenie to obejmuje zespół modulatora do dokładnego regulowania przekroju wiązki elektronowej podczas przyspieszania i do uzyskiwania wiązki elektronowej przy albo blisko maksimum natężenia pola magnetycznego. Prace nad udoskonaleniem tego urządzenia powinny zostać zakończone w najbliższych latach.

Przy doprowadzaniu do gęstnienia płuczki przez polimeryzację rodnikową rodniki mogą albo wchodzić w reakcję z monomerami i przez to doprowadzać do twardnienia, albo mogą do stwardnienia niedopuszcząć. Niemniej jednak, żeby neutrony zniszczyły warstwę ochronną (co wyzwoliłoby reakcję chemiczną), konieczna byłaby duża dawka, a tego należałoby w praktyce uniknąć. Kobalt-60 ma okres połowicznego rozpadu 5,27 lat i, przy maksymalnej energii fotonów promieniowania gamma 1,33 MeV, nie spowoduje w ogóle aktywacji. Tak więc źródła neutronów i promieniowania gamma zdecydowanie nie wchodzi w grę przy cementowaniu odwiertów z wykorzystaniem zawierających polimery płuczek wiertniczych. Idealnym sposobem na przyszłość byłoby wyprodukowanie silniejszego źródła promieniowania rentgenowskiego w połączeniu z układem chemicznym który polimeryzuje przy znacznie mniejszych dawkach niż stosowane dotychczas.

4. Wnioski

Przegląd patentów dotyczących wiązania płuczek z dodatkiem

in consequence most operators now ban the use of this material. Attapulgit should be replaced by bentonite or other appropriate clay minerals. Chrome-lignosulphonate should be replaced by another appropriate lignosulphonate, since the chrome content may be carcinogenic.

The peroxide-based chemical initiators show some promise, although they tend to be significantly slower to produce a hard 'mud cement' than when gamma ray radiation by a cobalt-60 source is employed. Such application of radiation can accelerate the chemical initiation to give quicker hardening of the mud composition than would otherwise be the case.

If high-energy X-ray devices could be developed for creating the radiation for investigating mud solidification in the well annuli, the technique might one day become viable for cementing wells on a global basis. However, this would necessitate the total X-ray energy being around 10⁴ times higher than for existing devices, and the photon energy should be at least 3 MeV. It is thought unlikely that such a device could fit into an oil- and gas-well. Furthermore, such devices are not available at present.

Much more academic and theoretical research would be needed before the safety and practicality of the proposed technique could become assured. Unfortunately, radiation-induced setting for well cementing is therefore thought to be impractical for the foreseeable future. Nevertheless, it is clear from the five patents reviewed that drilling muds can be converted into hardened cementitious products by applying radiation and that peroxide-based chemical initiators can react very slowly to form a hardened product. So there is a base line for further work to be undertaken at some later date.

Acknowledgements

The author wishes to thank Dr. Lee Luthgens, formerly of the Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, Delft, Netherlands and Martin G.R. Bosma of Shell International Exploration and Production, Rijswijk, Netherlands for helpful advice.

Literatura / References

1. International Organisation for Standardisation: Petroleum and natural gas industries – Field testing of drilling fluids – Part 1: Water-based fluids, ISO 10414-1:2001.
2. International Organisation for Standardisation: Petroleum and natural gas industries – Field testing of drilling fluids – Part 2: Oil-based fluids, ISO 10414-2:2002.
3. International Organisation for Standardisation: Petroleum and natural gas industries – Drilling fluid materials – Specifications and tests, ISO 13500:1998.
4. E. B. Nelson: "Well Cementing". Schlumberger Educational Services, Houston, Texas (1990).
5. K.-H. Arens and M. Akstinat: "Bundesministerium für Forschung und Technologie, Forschungsbericht T 82-111, Technologische Forschung

polimerów pod wpływem napromieniowania wykazał, że neutrony lub promieniowanie gamma jest metodą, która może teoretycznie być wykorzystywana do polimeryzowania płuczki wiertniczej w stwardniały „cementowy” produkt. Stosowanie wiązki elektromagnetycznej o wysokiej energii jest szybkie i skuteczne, ale – z powodu płytkiej penetracji promieniowania (nawet w wodzie) i jej wrażliwości na skażenie, nie jest możliwe stosowanie tej techniki w głębi szybów naftowych lub gazowych.

Choć napromieniowywanie neutronami lub promieniowaniem gamma jest technicznie poprawnym sposobem przeprowadzania płuczek wiertniczych w stwardniałe cementy, które mają dobrą wytrzymałość na ściskanie, występują tu ważne kwestie zagrożenia zdrowia, bezpieczeństwa i ochrony środowiska. Stwarzają one konieczność odpowiedniego postępowania ze źródłami radioaktywnymi i – w przypadku źródeł neutronowych – wzięcia pod uwagę konsekwencji resztkowej radioaktywności w otworze, co obecnie wyklucza wszelkie podobne zastosowania na polach naftowych.

Ponadto niektóre z proponowanych preparatów zawierają niebezpieczne składniki, takie jak glina atapulgitowa i lignosulfonian chromowy. Gлина atapulgitowa nie jest zalecana do stosowania w takich preparatach, ponieważ jej włóknista postać może być rakotwórcza i w konsekwencji większość operatorów obecnie zakazuje stosowanie tego materiału. Atapulgit powinien być zastąpiony bentonitem lub innym odpowiednim minerałem ilastym. Także lignosulfonian chromowy powinien zostać zastąpiony innym, odpowiednim lignosulfonianem, ponieważ zawarty w nim chrom również może być rakotwórczy. Chemiczne inicjatory oparte na nadtlenkach budzą pewne nadzieje, choć znacznie wolniej dają twarde „cement ilowy” niż kiedy stosowane jest promieniowanie gamma ze źródła kobalt-60. Takie stosowanie promieniowania może przyspieszyć chemiczną inicjację i spowodować szybsze twardnienie mieszanki z płuczką niż przy zastosowaniu innego sposobu.

Gdyby można było zbudować wysokoenergetyczne urządzenia rentgenowskie dla wytwarzania promieniowania do badań twardnienia płuczki w pierścieniowej przestrzeni otworu, technika ta pewnego dnia mogłaby znaleźć zastosowanie do cementowania otworów wiertniczych w skali światowej. Jednak wymagałoby to całkowitej energii promieniowania rentgenowskiego około 10^4 razy większej niż w przypadku istniejących urządzeń, a energia fotonów powinna wynosić co najmniej 3 MeV. Wydaje się nieprawdopodobne, by takie urządzenie nadawało się do szybu naftowego lub gazowego. Poza tym nie ma obecnie takich urządzeń.

Potrzeba znacznie więcej badań akademickich i teoretycznych zanim zapewnione zostaną bezpieczeństwo i realne możliwości stosowania proponowanej metody. Niestety stosowanie wywołanego promieniowaniem wiązania płuczki do cementowania otworów jest obecnie uważane za nierealne. Niemniej jednak z tych pięciu omówionych patentów jest widoczne, że płuczki wiertnicze mogą być przeprowadzane w stwardniały produkt cementowy przez stosowanie napromieniowania i że chemiczne substancje inicjujące zawierające nadtlenki mogą reagować bardzo powoli z utworzeniem stwardniałego produktu. Jest to więc właściwy kierunek przyszłych prac, które należy podjąć w najbliższym czasie.

und Entwicklung – Nichtnukleare Energietechnik – Verbesserung der Ringraumzementation in tiefen und übertiefen Bohrungen, Teil 1: Bohrspülungen und Waschflüssigkeiten”. Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, Karlsruhe (1982).

6. J. Bensted: Cementazioni per pozzi petroliferi/ Oilwell cementing. *Il Cemento* **87** (1), 9-20 (1990).

7. J. Bensted: Developments with oilwell cements, in “Structure and Performance of Cements”, 2nd Edition, (Editors: J. Bensted and P. Barnes), pp. 237-252. Spon Press, London and New York (2002).

8. J. Bensted: Slag cements for oil well construction. *World Cement* **27**, No. 1, 57-64 (1996).

9. K. M. Cowan, A.H. Hale and J.J. Nahm: Conversion of drilling fluids to cement with blastfurnace slag: Performance properties and applications for well cementing. SPE 24575. 67th Annual Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers, Washington DC, 4-7 October (1992).

10. Farhataziz and M.A.J. Rodgers: “Radiation Chemistry – Principles and Applications”. VCH Publishers, New York and Weinheim (1987).

11. A. Hummel: “Radiation Chemistry – The Chemical Effects of Ionising Radiation and Their Applications. Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, Delft (1995).

12. L. H. Novak: US Patent 4547298, October 15 (1985).

13. L. H. Novak: US Patent 4760882, August 2 (1988).

14. L. H. Novak: US Patent 4768593, September 6 (1988).

15. L. Luthjens: Personal communication (2002).

16. J. Bensted: Class G and H basic oilwell cements. *World Cement* **23**, No. 4, 44-50 (1992).

17. Associação Brasileira de Normas Técnicas: NBR 9831 - Cimento Portland Destinado à Cimentação de Poços Petrolíferos - Especificação. ABNT, Rio de Janeiro (1993).

18. T. C. Walton and J. Crivello: Electron-beam curable epoxy compositions. World Patent WO 98/14485 9 April (1998).

19. J.-F. Baret and P. Maroy: Cementing compositions and applications thereof to cementing oilwell cements and the like. GB Patent 2 294 693 May 8 (1996).

20. British Standards Institution: Petroleum and natural gas industries – Drilling fluid materials – Specifications and tests, BS EN ISO 13500:1999.

21. J.M. Boisnault, D. Guillot, A. Bourahal, T. Tirlia, T. Dahl, C. Holmes, A.M. Raiturkas, P. Maroy, C. Moffet, G.P. Perez Mejia, J.A. Martínez Ramírez, P. Revil and R. Roemer: Concrete developments in cementing technology. *Oilfield Review* **11**, No. 1, 16-29 (1999).

22. F. K. Chen, W. Bertozzi, G.W. Corris, W. Diamond, J.A. Doucet and J.S. Schweitzer: Circular induction accelerator for borehole logging. US Patent 5319314, June 7 (1994).