

Grzegorz Zima

*Instytut Nafty i Gazu, Oddział Krosno*

## Rozkład koloidów ochronnych płuczek wiertniczych środkami enzymatycznymi

### Wstęp

W celu poprawy jakości cementowania kolumn rur okładzinowych przeprowadza się obróbkę płuczki wiertniczej, w kierunku obniżenia jej parametrów reologicznych za pomocą środków zwanych upłynniaczami. Uzyskanie takich parametrów ułatwia wyparcie z otworu płuczki zakrzepłej przy jego ścianie oraz umożliwia częściowe wypłukanie osadu ilowego.

Zastosowanie enzymów rozkładających koloidy ochronne, będące składnikami płuczki, umożliwia jej upłynnienie oraz usunięcie osadów ilowych sklejonych przez te koloidy. Produktami enzymatycznego rozkładu stosowanych w płuczkach wiertniczych koloidów skrobiowych i celulozowych mogą być cukry proste, a ich obecność może wpływać na wiązanie zaczynów cementowych.

### Właściwości środków enzymatycznych

Zastosowanie środków enzymatycznych w wiertnictwie dotyczy głównie przeprowadzania zabiegów w celu uzyskania lepszej przepuszczalności skał zbiornikowych. Zatłaczane w czasie tych zabiegów ciecze z dodatkiem enzymów mają za zadanie ułatwić usunięcie osadu filtracyjnego, a także – poprzez wnikiwanie w pory skalne i rozkład polimerów – ułatwić wywołanie produkcji.

Zastosowanie enzymów do poprawy jakości cementowania jest problemem nowym i mało poznany. Enzymy są katalizatorami biologicznymi, ze względu na swą budowę chemiczną zaliczanymi do białek. Cechuje je wyjątkowa specyficzność, tzn. dany typ enzymu wykazuje działanie w stosunku do ściśle określonego substratu – przy określonych warunkach temperatury, pH i koncentracji innych substancji.

Wśród enzymów potencjalnie możliwych do zastosowania w wiertnictwie możemy wyróżnić:

- celulazy – enzymy rozkładające celulozę i jej pochodne,
- amylazy – enzymy rozkładające amylozę i amylopektynę (składniki skrobi),
- mananazy – rozkładające polimery zbudowane z mannozy, np. guar.

Amylaza zastosowana w badaniach laboratoryjnych jest preparatem enzymatycznym, otrzymywanym w procesie biosyntezy z wykorzystaniem szczepu bakterii *Bacillus subtilis*. Enzym ten szybko i w przypadkowy sposób hydrolizuje wiązania alfa-(1,4)glikozydowe w cząsteczkach skrobi, z utworzeniem dekstryn, oligocukrów i maltozy. Optymalny zakres pH działania amylazy wynosi 5,5÷7,5; natomiast optymalny zakres temperatury: 50÷60°C. W temperaturze 100°C następuje całkowita dezaktywacja enzymu, ale już powyżej 70°C należy liczyć się z częściową utratą jego aktywności. W przypadku stosowania enzymu poniżej optymalnego zakresu temperatur należy zwiększyć jego koncentrację lub wydłużyć czas reakcji, natomiast w przypadku jego użycia poza optymalnym zakresem pH należy zwiększyć dawkę enzymu lub przed jego dozowaniem skorygować pH środowiska.

Celulaza użyta do badań produkowana jest biosyntetycznie, przy udziale genetycznie modyfikowanego szczepu *Trichoderma reesei* (wykazuje on działanie na wiązanie endo-1,4-beta-D-glikozydowe w cząsteczkach celulozy). Zalecane warunki wykorzystania enzymu to: pH 4,5÷5,5; temperatura 50÷65°C i czas działania 30÷50 min., przy

dozowaniu 5÷20 l/kg. Polecanym środkiem do regulowania pH jest (stosowany również w płuczkach wiertniczych)

kwasy cytrynowy. Podniesienie pH powyżej 10 na 10 minut powoduje dezaktywację enzymu.

### Badania laboratoryjne

Polimery stosowane w składach płuczek wiertniczych to przede wszystkim rozpuszczalne w wodzie pochodne celulozy, środki skrobiowe, biopolimery i żywice roślinne. Środki te nadają płuczce lepkość i wytrzymałość strukturalną oraz ograniczają filtrację. Polimery te zawarte są w składzie osadów ilowych utworzonych na ścianie otworu w trakcie wiercenia, zatem ich rozkład może w znacznym stopniu ułatwić usunięcie powstałego osadu i przyczynić się do poprawy skuteczności uszczelnienia rur okładzinowych.

Wstępne badania polegały na określeniu minimalnej dawki enzymu, zakresu pH i koncentracji soli, dla stosowania poszczególnych enzymów. W tym celu sporządzono roztwory karboksymetylocelulozy i skrobi kleikowanej, do których następnie wprowadzono poszczególne enzymy, w zakresie koncentracji 0,4÷20 dm<sup>3</sup> na 1 m<sup>3</sup> roztworu. W roztworach polimerów przed wprowadzeniem enzymów regulowano pH, za pomocą NaOH i kwasu cytrynowego. Wpływ zasolenia na efektywność działania enzymów sprawdzano w roztworach badanych polimerów zawierających 20 i 33% NaCl. Stopień rozkładu polimerów określano na podstawie pomiarów parametrów reologicznych ich wodnych roztworów, po oddziaływaniu enzymów w temperaturze otoczenia – ok. 20°C. Optymalna temperatura stosowania tych enzymów określana jest w zakresie 50÷65°C, w związku z czym przeprowadzono również badania efektywności działania tych enzymów w temperaturze 50°C.

Następnie przeprowadzono pomiar czasu wymywania osadów ilowych z wybranych płuczek wiertniczych przez roztwory poszczególnych enzymów, w porównaniu do czystej wody. W tym celu do płuczek wprowadzono przygotowane w laboratorium zwierciny, w postaci zmielonego i wysuszonego łupku mioceńskiego. Dodatek zwiercin wynosił 100 kg/m<sup>3</sup> płuczki. Tak przygotowane płuczki użyto do wytworzenia osadu filtracyjnego na materiale ceramicznym (cegła), przez zanurzenie powierzchni wysuszonej cegły w płuczce. Tworzenie osadu następowało poprzez kapilarne zasysanie płuczki przez suchy materiał ceramiczny. Następnie na specjalnie przygotowanym stanowisku przeprowadzono wymywanie wytworzonych osadów na pomocą mieszadła mechanicznego, przy 1000 obr./min. Jakość wymywania oceniano na podstawie pomiaru czasu, po którym następowało całkowite usunięcie osadu. Budowę stanowiska do wymywania przedstawiono na fotografii 1.

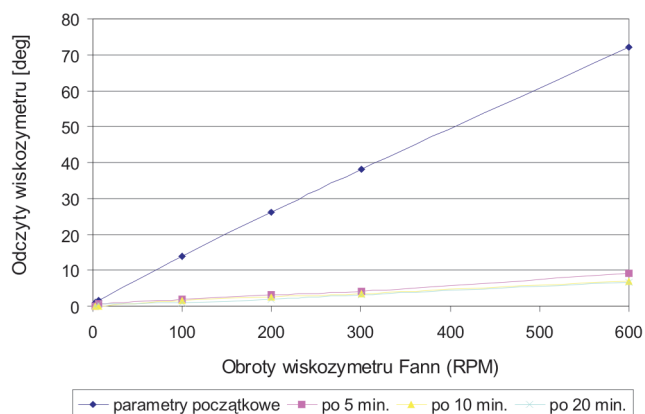


Fot. 1. Stanowisko do wymywania osadów ilowych

Wpływ produktów enzymatycznego rozkładu koloidów na wiązanie zaczynów cementowych sprawdzano przez pomiary wytrzymałości mechanicznej stwardniałych zaczynów cementowych po 24 godzinach oraz po 7 dobach. W tym celu przeprowadzono skażanie sporządzonego zaczynu cementowego wcześniej badanymi płuczkami wiertniczymi oraz płuczkami potraktowanymi enzymami. Wytrzymałość mechaniczną próbek stwardniałych zaczynów badano za pomocą maszyny wytrzymałościowej Model 4207.

#### **Wpływ enzymów na parametry reologiczne roztworów polisacharydów**

Efektywność działania enzymów oceniano na podstawie pomiarów parametrów reologicznych przed dodaniem enzymu oraz po 5, 10 i 20 minutach od jego dodania. Do badań wybrano roztwór karboksymetylocelulozy (KMC) o stężeniu 4%. Enzym (celulazę) wprowadzano do roztworu KMC w ilości 20; 10; 5; 2; 1 i 0,4 dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> roztworu, przy różnym pH (w zakresie 10÷6). W roztworach o pH w zakresie 6÷7 obserwowano najwyższą aktywność enzymu – jedynie po jego dodaniu w ilości 0,4% parametry reologiczne roztworu były nieznacznie wyższe, co świadczy o niepełnym rozkładzie koloidu. Przy wyższych wartościach pH obserwowano większy spadek aktywności enzymu; generalnie im wyższe pH, tym wyższe stężenie enzymu jest potrzebne do całkowitego rozkładu koloidu: przy pH 8 potrzebna dawka enzymu wynosi ok. 5 dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>; przy pH 9 jest to już 10÷20 dm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>; natomiast przy pH 10 – nawet przy dodatku enzymu w ilości



Rys. 1. Krzywe płynięcia roztworu KMC (4%) po oddziaływaniu celulozy w ilości  $0,4 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  – pH 8,9

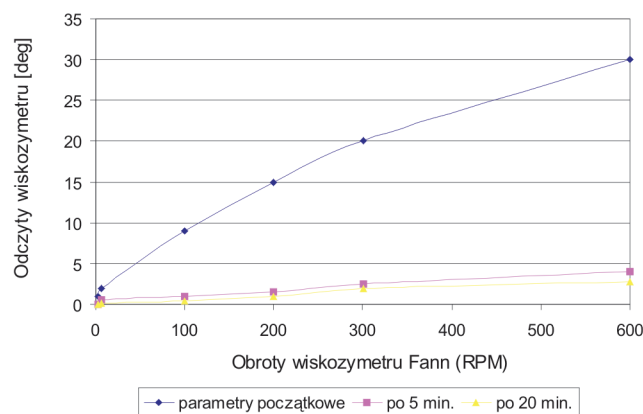
$20 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  – nie uzyskano całkowitego rozkładu koloidu. Przykładowy wykres zmian parametrów reologicznych roztworu KMC pod wpływem celulozy przedstawiono na rysunku 1.

W warunkach zasolenia NaCl w ilości 20 i 33% przy pH 7 nie obserwowano znaczącego wpływu soli na efektywność enzymu. Po podniesieniu pH do wartości ok. 9, przy zawartości soli 20% obserwuje się spadek aktywności enzymu – jego wymagany dodatek w tych warunkach wynosi ok.  $10 \text{ dm}^3/\text{m}^3$ . Przy koncentracji NaCl 33% i pH ok. 10 obserwuje się jeszcze wyższy spadek aktywności enzymu, przy czym jego dodatek w ilości  $10\div 20 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  pozwala uzyskać zadowalający stopień rozkładu koloidu.

W praktyce przemysłowej, w składach płuczek wiertniczych używane są również środki skrobiowe, w związku z czym przeprowadzono także badania rozkładu tego typu środka (skrobi kleikowanej), za pomocą amylazy. Aktywność badanej amylazy pozostaje niezmienna w zakresie pH  $7,0\div 9,5$ ; rozkład koloidu następuje natychmiast – nawet przy dodatku enzymu w ilości 0,4%. Przykładowy wykres zmian parametrów reologicznych roztworu skrobi kleikowanej pod wpływem amylazy przedstawiono na rysunku 2.

#### **Wymywanie osadów ilowych za pomocą roztworów enzymów**

W następnym etapie przeprowadzono badania czasu wymywania osadów ilowych z płuczek zawierających koloidy ochronne typu skrobiowego i celulozowego, przez roztwory poszczególnych enzymów (tablica 1). Dla porównania, wymywanie osadów przeprowadzono również na wodzie wodociągowej.



Rys. 2. Krzywe płynięcia roztworu skrobi kleikowanej (3%) po oddziaływaniu amylazy w ilości  $0,4 \text{ dm}^3/\text{m}^3$  – pH 9,5

Przeprowadzone badania wymywania osadów ilowych z płuczek wiertniczych potwierdziły skuteczność środków enzymatycznych – we wszystkich badanych płuczkach usunięcie osadu następowało szybciej podczas wymywania cieczą z dodatkiem enzymu.

#### **Wpływ produktów enzymatycznego rozkładu koloidów na wiązanie zaczynów cementowych**

W pierwszej kolejności przykładowy zaczyn cementowy skażono badanymi płuczkami wiertniczymi, a następnie tymi samymi płuczkami obrobionymi za pomocą enzymów.

Tablica 1. Wymywanie osadów ilowych za pomocą cieczy z dodatkiem enzymów

Skład płuczki [%]		Rodzaj cieczy myjącej	Czas usunięcia osadu
KMC	2	Roztwór celulozy: 1%	6
XCD	0,2		
KCl	3		
Blokator M25	5		
Łupek mioceński	10		
KMC	2	Woda wodociągowa	10
XCD	0,2		
KCl	3		
Blokator M25	5		
Łupek mioceński	10		
Skrobia kleikowana	3	Roztwór amylazy: 1%	10
XCD	0,2		
KCl	3		
Blokator M25	5		
Łupek mioceński	10		
Skrobia kleikowana	3	Woda wodociągowa	18
XCD	0,2		
KCl	3		
Blokator M25	5		
Łupek mioceński	10		

Tablica 2. Wpływ produktów enzymatycznego rozkładu płuczek wiertniczych na wiązanie zaczynu cementowego

Skład płuczki [%]		Rodzaj i stopień skażenia zaczynu	Wytrzymałość stwardniałych zaczynów na zgniatanie po 24 godz. [MPa]	Wytrzymałość stwardniałych zaczynów na zgniatanie po 7 dobach [MPa]
–		Zaczyn cementowy nieskażony	6,6	17,0
KMC XCD KCl Blokator M25	2 0,2 3 5	Zaczyn cementowy skażony 5-proc. dodatkiem płuczki	6,0	14,0
KMC XCD KCl Blokator M25	2 0,2 3 5	Zaczyn cementowy skażony 5-proc. dodatkiem płuczki obrobionej celulazą (10 dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> płuczki)	6,1	15,4
Skrobia kleikowana XCD KCl Blokator M25	3 0,2 3 5	Zaczyn cementowy skażony 5-proc. dodatkiem płuczki	5,8	13,8
Skrobia kleikowana XCD KCl Blokator M25	3 0,2 3 5	Zaczyn cementowy skażony 5-proc. dodatkiem płuczki obrobionej amylazą (10 dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> płuczki)	2,0	6,6

Po 24 godzinach stwierdzano wiązanie zaczynu i badano wytrzymałość mechaniczną próbek. Przeprowadzono również badania wytrzymałości mechanicznej próbek po 7 dobach, a uzyskane wyniki zebrano w tablicy 2.

We wszystkich przypadkach skażenie zaczynu powodowało obniżenie wytrzymałości mechanicznej stwardniałych zaczynów cementowych. Skażenie zaczynu płuczką na osnowie skrobi kleikowanej obrobioną amylazą powo-

dowało znaczne obniżenie wytrzymałości mechanicznej kamienia cementowego, w stosunku do zaczynu skażonego płuczką nieobrobioną. W pozostałych przypadkach obróbka enzymami nie powodowała tak znaczących zmian czasu wiązania i wytrzymałości mechanicznej zaczynu cementowego. Jak zatem widać, w przypadku stosowania amylazy może wystąpić konieczność dodatkowego płukania otworu po obróbce enzymatycznej.

### Podsumowanie

Użyte do badań środki enzymatyczne, tj. amylaza i celulaza, mogą znaleźć zastosowanie do rozkładu koloidów ochronnych stosowanych w składach płuczek wiertniczych. W przypadku stosowania enzymów w środowisku płuczek wiertniczych (tj.: pH poza optymalnym zakresem stosowania; znaczne zasolenie) może wystąpić konieczność zwiększenia koncentracji enzymu lub regulowania pH za pomocą kwasu cytrynowego. W przypadku obecności w płuczce soli NaCl (stężenie roztworu nasyconego), czy chlorków wapnia i magnezu (w stężeniach zwykle występujących w płuczce), nie obserwuje się znacznego obniżenia aktywności enzymów przy pH poniżej 9.

Jak pokazują badania wymywania osadów iłowych przeprowadzone w warunkach laboratoryjnych, zastosowanie roztworów enzymów ułatwia usuwanie osadów filtracyjnych z płuczek wiertniczych. Produkty rozkładu skrobi kleikowanej za pomocą amylazy powodują znaczne opóźnienie wiązania zaczynu cementowego; przy zastosowaniu tego enzymu w praktyce przemysłowej, przed zabiegiem cementowania konieczne będzie użycie dodatkowej cieczy przemysłowej, w celu usunięcia pozostałości poreakcyjnych. W przypadku stosowania celulazy nie obserwowano znaczącego wpływu produktów rozkładu koloidów na wiązanie zaczynu cementowego.

Artykuł nadesłano do Redakcji 5.11.2010 r. Przyjęto do druku 1.02.2011 r.

*Recenzent: prof. dr hab. inż. Józef Raczkowski*

## Literatura

- [1] *Amylaza – instrukcja stosowania*. ZPOW „Pektowin”, Jasło 2007.
- [2] Bielewicz D., Bortel E.: *Polimery w technologii płuczek wiertniczych*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków 2000.
- [3] *Celulaza – Description and Specification*, AB Enzymes, 2009.
- [4] *Katalog materiałów płuczkowych i cementowych*. PSPW, Krosno 2000.
- [5] *Podręcznik inżynierii płuczek wiertniczych*. M-I Drilling Fluids L.L.C., 1996.
- [6] Raczkowski J., Pólcłłopek T.: *Materiały i środki chemiczne do sporządzania płuczek wiertniczych*. Praca IGNiG nr 95, Kraków 1998.
- [7] Sanders M.W. i in.: *A Quantitative Method for Estimating  $\alpha$ -Amylase-Based Enzyme Concentrations in Wellsite Field Samples*. AADE-04-DF-HO-35, 2004.
- [8] *World Oil's 2000 Drilling, Completion and Workover Fluids*. World Oil 6, 2000.



Dr inż. Grzegorz ZIMA – adiunkt w Zakładzie Technologii Wiercenia Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie, Oddział Krosno. Zajmuje się głównie tematyką związaną z opracowaniem receptur płuczek wiertniczych. Autor wielu publikacji z tego zakresu. Członek SITPNiG.

## Oferta



### ZAKŁAD NAWANIANIA PALIW GAZOWYCH (WN)

Kierownik: dr Anna Huszał

01-224 Warszawa, ul. Kasprzaka 25  
tel.: +48 22 632 99 50, +48 22 632 28 27  
fax: +48 22 632 63 13  
e-mail: anna.huszal@inig.pl

#### Zakres działania:

- kontrola analityczna nawonienia gazu (pomiaru weryfikujące stężenie środka nawaniającego w gazie ziemnym i mieszaninach gazowych, wyznaczanie minimalnego stężenia nawaniacza w gazie oraz wyznaczanie krzywych zapachowych gazów ziemnych),
- kontrola stopnia nawonienia gazu, w tym m.in. pomiaru intensywności zapachu paliw gazowych, kontrola pracy urządzeń nawaniających,
- badania jakości środków nawaniających,
- prace dotyczące wprowadzania nowych środków nawaniających do krajowego systemu gazowniczego,
- wykonywanie pomiarów zapachu paliw gazowych,
- produkcja i serwisowanie automatycznych analizatorów chromatograficznych, przeznaczonych do pomiaru stężenia THT w gazie, typu ANAT-M,
- sporządzanie mieszanek kalibracyjnych THT,
- prace badawcze dotyczące konstrukcji nowoczesnych urządzeń do pomiaru stężenia środków nawaniających w gazie.

#### INSTYTUT NAFTY I GAZU

ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków  
tel.: +48 12 421 00 33 fax: +48 12 430 38 85  
www.inig.pl office@inig.pl

KRS 0000075478, REGON 000023136, NIP 675-000-12-77