

## **Badania procesów mikrobiologicznej degradacji polimerów stosowanych w technologii płynów wiertniczych**

*Piotr Kapusta, Anna Turkiewicz  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków*

### **1. Wstęp**

Od wielu lat stosowane są w przemyśle naftowym liczne polimery, które służą przede wszystkim do obniżenia filtracji płuczki wiertniczej, a także spełniają inne funkcje jak np., zwiększenie lub zmniejszenie lepkości, flokulacja zwiercin, ograniczenie hydratacji przewiercanych skał ilastych i inne. Polimery, które znalazły zastosowanie w technologii płuczek wiertniczych są produktami rozpuszczalnymi w wodzie, które w środowisku wodnym silnie pęcznieją i tworzą roztwory o dużej lepkości. W porównaniu z konwencjonalnymi materiałami stosowanymi do sporządzania płuczek wiertniczych polimery są lepszymi materiałami, ponieważ podlegają degradacji i tym samym nie stwarzają poważnego zagrożenia dla środowiska naturalnego [11]. Niemniej jednak znajdują się one w odpadach wiertniczych, umieszczanych po wierceniu w dołach urobkowych lub wywożonych z wiertni na zbiorcze obszary składowania odpadów przemysłowych. Oprócz zastosowania do wodnodispersyjnych płuczek wiertniczych, związki polimerowe są wykorzystywane również jako składniki płynów zabiegowych (szczelinujących), a także zaczynów cementowych.

Polimery organiczne stosowane w technologii wiertniczej mogą być klasyfikowane na podstawie pochodzenia, składu, budowy i spełnianej funkcji. W obrębie tej grupy związków wyróżnia się polimery naturalne (polisacharydy, biopolimery), polimery modyfikowane oraz polimery syntetyczne.

Polimery naturalne są produktem działania żywych organizmów. Ich cząsteczki zbudowane są z monomerów połączonych między sobą wiązaniami glikozydowymi (skrobia, żywica guarowa i ksantanowa). Polimery modyfikowane, czyli półsyntetyczne są produktem chemicznej obróbki polimerów natu-

ralnych i charakteryzują się lepszą rozpuszczalnością, mniejszym zanieczyszczeniem innymi związkami oraz większą odpornością na działanie bakterii [6]. Do najczęściej stosowanych w przemyśle naftowym polimerów półsyntetycznych należą:

- karboksymetyloceluloza – KMC,
- hydroksyetyloceluloza – HEC,
- karboksymetyloskrobia – KMS.

Polimery syntetyczne powstają na drodze chemicznej syntezy i charakteryzują się posiadaniem trwałych wiązań C-C pomiędzy poszczególnymi monomerami, a w związku z tym wysoką trwałością. W wiertnictwie najczęściej stosowany jest poliakryloamid [12,14]. Stosowanie polimerów oprócz ogromnych korzyści wiąże się również z pewnymi problemami. Użycie polimerów może prowadzić do zjawiska kolmatacji polegającego na wnikanii związków polimerowych do porów skały zbiornikowej powodując w rezultacie uszkodzenie strefy przyodwiertowej. Niniejsza praca miała na celu uzyskanie odpowiedzi na pytanie w jakim stopniu związki polimerowe powszechnie stosowane w górnictwie nafty i gazu ulegają biodegradacji w warunkach laboratoryjnych i w warunkach otworopodobnych (symulowanych warunkach złożowych).

## 2. Materiały i metody

Bakterie aerobowe i anaerobowe wykorzystujące związki polimerowe w procesach metabolicznych wyizolowano z płuczek wiertniczych, wód bazyowych przeznaczonych do sporządzania płuczek i wód złożowych stosując standardowe metody [1]. W badaniach tych użyto bezwęglowych podłoży mikrobiologicznych z dodatkiem określonego polimeru (w ilości odpowiadającej jego koncentracji w płynie wiertniczym). Zastosowano podłoża bezwęglowe wg Bushnella-Haas'a i wg Kijevskiej, przy czym jedynym źródłem węgla organicznego w procesach metabolicznych bakterii były poszczególne związki polimerowe, stosowane obecnie w wiertnictwie. Podłoża mikrobiologiczne zawierały niezbędne dla bakterii związki azotu i fosforu [2], odczyty wyników wykonywano po upływie 10-dobowej inkubacji. Hodowle były prowadzone w inkubatorze Memmert, w temperaturze 40°C. Bakterie anaerobowe hodowano na szalkach Petriego w anaerostatach oraz w butelkach 50 ml z doszlifowanymi korkami. Bakterie aerobowe hodowano na szalkach Petriego. Przykładowe wyniki badań nad izolacją bakterii przedstawiono w formie graficznej, na rysunkach nr 1 i 2.

W badaniach mikrobiologicznych zastosowano następujące preparaty stosowane aktualnie w technologii płuczek wiertniczych:

- Rotomag (skrobia modyfikowana metodą termiczno-alkaliczną),

- Polvitex Z (karboksymetyloskrobia – sól sodowa),
- Polofix LV (karboksymetyloceluloza o niskiej lepkości),
- Tylose HV (karbosymetyloceluloza o wysokiej lepkości),
- Guar gum (żywica guarowa modyfikowana chemicznie),
- PHPA (poliakryloamid częściowo zhydrolizowany).

W celu zbadania zdolności rozkładu poszczególnych związków polimerowych przeprowadzono izolację mikroorganizmów na podłożach zawierających polimer w określonym stężeniu. Całkowitą liczbę mikroorganizmów określano metodą płytkową, a kinetykę wzrostu oceniano badając zmętnienie hodowli. Aktywność metaboliczną anaerobowych bakterii z grupy SRB (sulfate-reducing bacteria) oceniano na podstawie produkcji siarkowodoru przez aktywne kultury (metodą jodometryczną). Stopień degradacji polimerów polisacharydowych oceniano metodą kolorymetryczną [10], po uprzedniej hydrolizie danego polimeru.

Po upływie 14-dobowej inkubacji, dokonano ilościowego porównania próbki zdegradowanego polimeru, w stosunku do próbki wyjściowej (niezdegradowanej). W ten sposób oceniano podatność rozmaitych polimerów na rozkład pod wpływem działania szczepów bakteryjnych. Stopień degradacji polimeru PHPA oceniano metodą turbidymetryczną, po wcześniejszym oczyszczeniu badanej próbki metodą chromatografii jonowymiennej.

Przeprowadzono także badania laboratoryjne dotyczące wpływu polimerów na ośrodek skalny. W tym celu zostały wykonane pomiary stopnia uszkodzenia strefy przyodwiertowej przez badane związki polimerowe. Pomiary prowadzono z zastosowaniem przepuszczalnościomierza uniwersalnego firmy TEMCO w Zakładzie Inżynierii Złożowej INiG.

### **3. Wyniki**

Przeprowadzone badania wykazały, że preparaty skrobiowe (Rotomag oraz Polvitex Z) ulegają biodegradacji w warunkach tlenowych i beztlenowych. Degradację modyfikowanych związków skrobiowych zaobserwowano również w hodowlach anaerobowych bakterii z grupy SRB. Aktywne kultury mikroorganizmów tlenowych (w liczbie ok.  $10^6$ – $10^8$  jtk/ml) degradują całkowicie oba polimery w stężeniach stosowanych w warunkach przemysłowych (1÷3%) w ciągu 24÷48 godz. Kinetyka biodegradacji obu badanych polimerów nie różniła się od kinetyki rozkładu skrobi nie poddanej modyfikacji. Każda badana próba wody złożowej, wody zarobowej oraz płuczki zawierała mikroorganizmy wydzielające enzymy amylolityczne. Tak więc, chemiczna modyfikacja polimerów skrobiowych nie chroni tych związków przed działaniem szerokiego spek-

trum mikroorganizmów, co jest bardzo korzystne ze względu na obecne wymogi ochrony środowiska.

Żywica guarowa zbudowana z powtarzających się podjednostek galaktozy i mannozy połączonych wiązaniami glikozydowymi ulega biodegradacji w warunkach tlenowych. W warunkach beztlenowych degradacja tego polimeru jest znikoma. Mikroorganizmy degradujące modyfikowaną chemicznie żywicę guarową izolowano wyłącznie z gleby oraz płuczek wiertniczych.

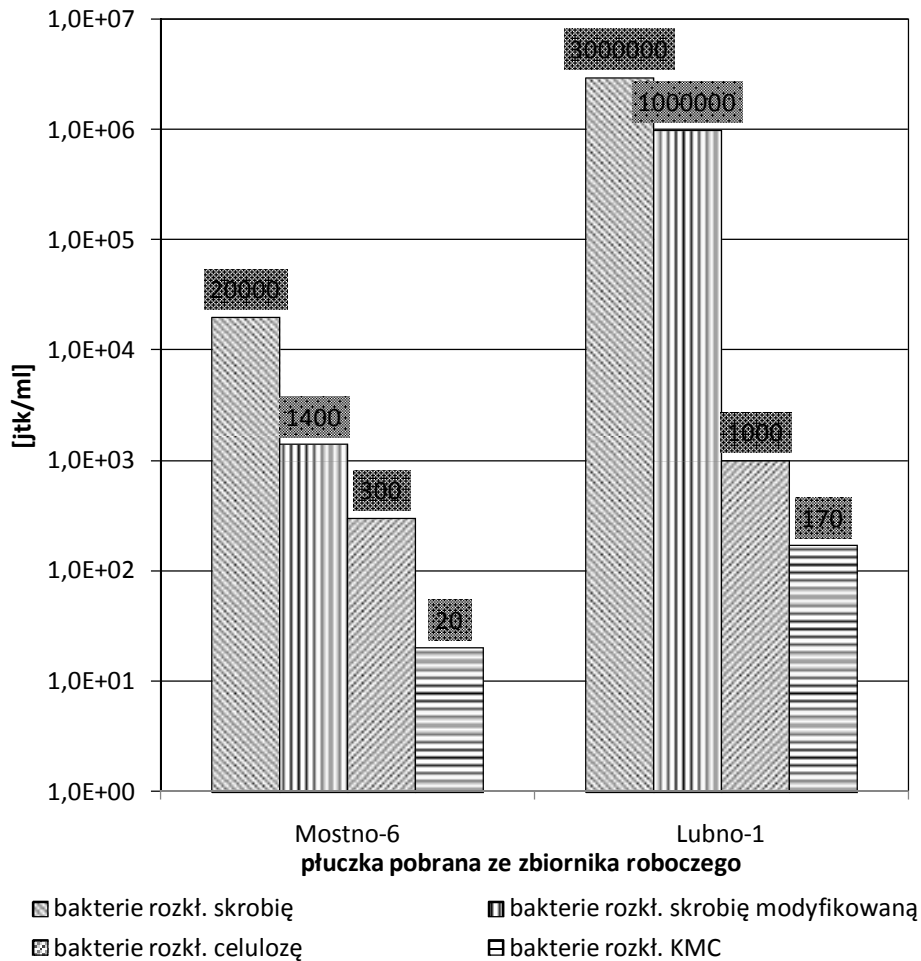
Polofix LV i Tylose HV (preparaty KMC o niskiej i wysokiej lepkości) ulegają biodegradacji w warunkach tlenowych i beztlenowych, aczkolwiek biodegradacja beztlenowa przebiega bardzo wolno. Biodegradacja nie występuje w hodowlach bakterii SRB. Stwierdzono również szybszą degradację polimeru o mniejszej lepkości. W porównaniu z krystaliczną postacią celulozy biodegradacja amorficznej postaci celulozy przebiega szybciej, co związane jest z dobrą rozpuszczalnością tej ostatniej.

Wg danych literaturowych celulazy (białka enzymatyczne) produkowane przez bakterie i grzyby skutecznie hydrolizują wszystkie postacie celulozy. Ponadto niektóre mikroorganizmy produkują enzymy o większej swoistości do karboksymetylocelulozy, niż do celulozy nie poddanej modyfikacjom [4, 7].

Biodegradacja związków syntetycznych jest przedmiotem ogromnego zainteresowania zarówno ośrodków badawczych, jak i przemysłowych. Generalnie związki syntetyczne wykazują ogromną odporność na biodegradację, jednakże szereg badań wskazuje na potencjalne zdolności bakterii do korzystania z tych związków [9, 15]. W przypadku badań dotyczących biodegradacji polimeru PHPA pojawił się problem doboru odpowiedniej metody ilościowego oznaczania poliakryloamidu. Wybrano metodę turbidymetryczną poprzedzoną oczyszczeniem PHPA na kolumnie jonowymiennej Diaion SK-104. Polimer PHPA okazał się związkiem relatywnie odpornym na biodegradację, jednakże z prób wody wyizolowano mikroorganizmy zdolne do rozkładu tego związku. W warunkach tlenowych stopień biodegradacji po 14 dobach wynosił ok. 1,1÷20,4%, natomiast w warunkach beztlenowych uległo biodegradacji ok. 18,7÷54,6% polimeru PHPA.

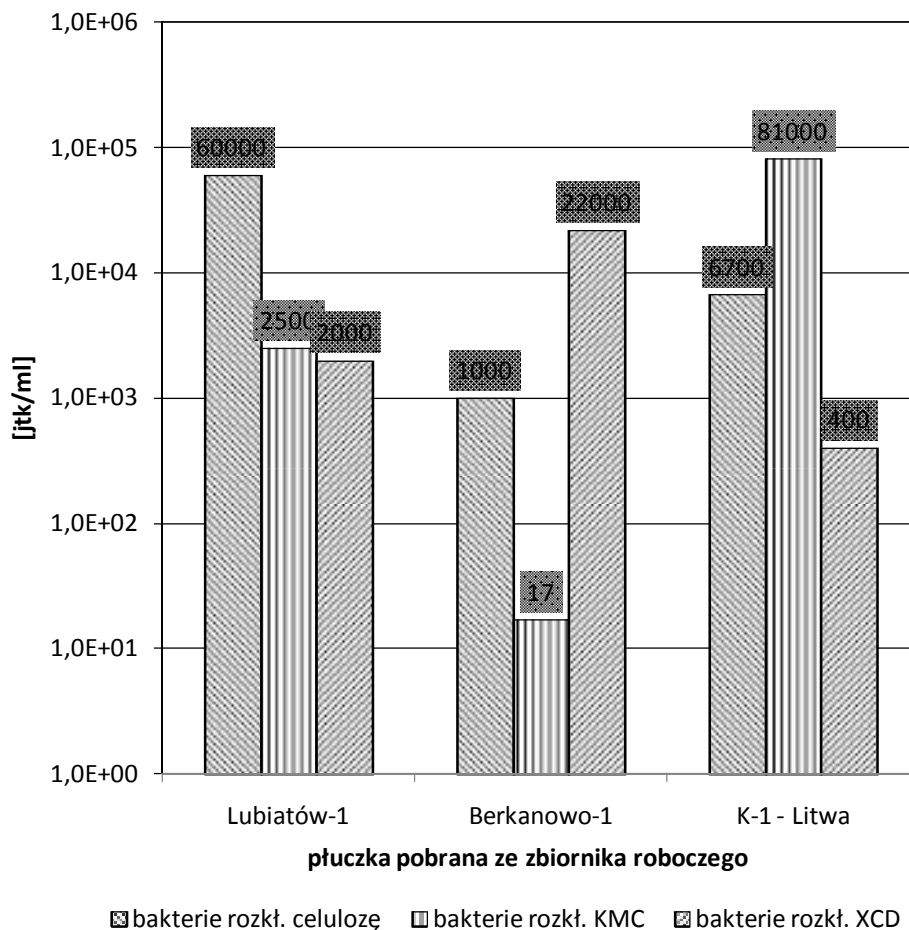
Płyny wiertnicze stanowią korzystne środowisko dla rozwoju mikroorganizmów [3, 8, 13, 15], jednak nie zawsze związki polimerowe są wykorzystywane w procesach metabolicznych. Dlatego też wytypowano do badań tylko te mikroorganizmy, które charakteryzowały się zdolnością szybkiego rozkładu polimerów wchodzących w skład płynów wiertniczych. Następnie testowano zdolność wyselekcjonowanych kultur bakteryjnych do rozkładu związków polimerowych w przestrzeni porowej skał zbiornikowych. Przeprowadzone badania wykazały przydatność wybranych szczepów bakteryjnych w procesie rozkładu polimerów, a także osadu filtracyjnego [5]. Na wykresach przedstawio-

nych poniżej zamieszczono wyniki badań nad izolacją mikroorganizmów rozkładających polimery z płuczki wiertniczej (rys. 1÷2) oraz wyniki badań procesów mikrobiologicznej degradacji związków polimerowych, stosowanych obecnie w wiertnictwie (rys. 3÷5).



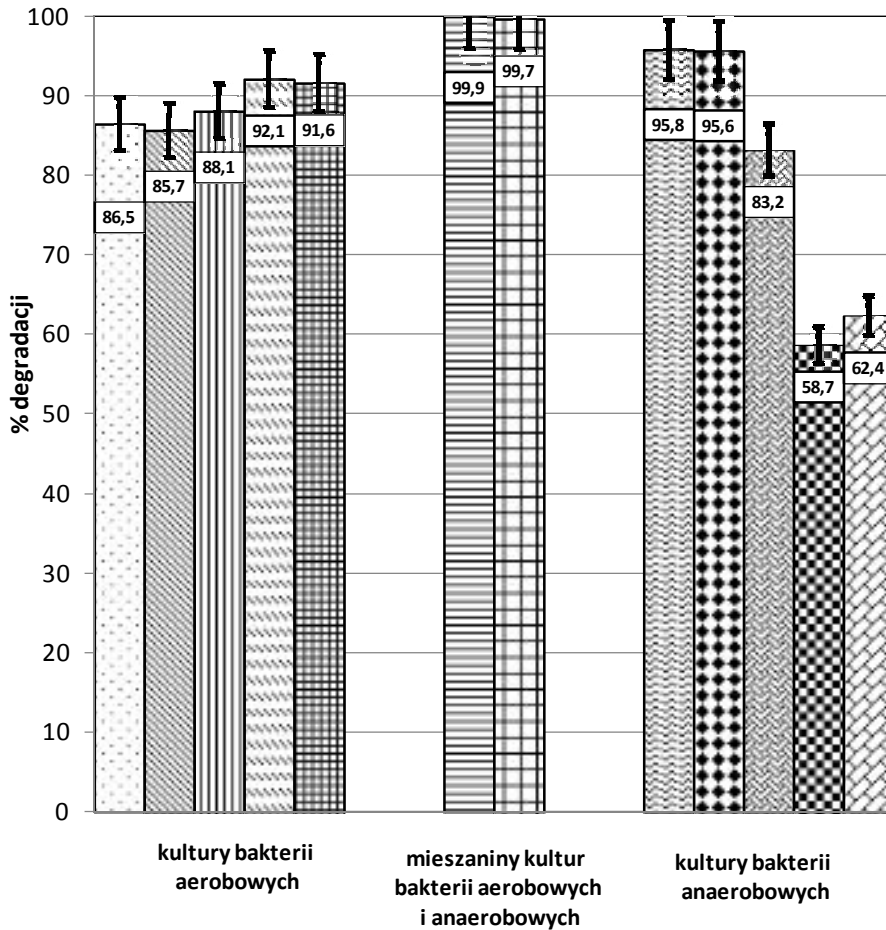
**Rys. 1.** Liczebność bakterii rozkładających skrobię naturalną, skrobię modyfikowaną (preparat Rotomag), celulozę oraz KMC w polimerowej płuczce wiertniczej – pobór podczas wiercenia otw.: Mostno-6, Lubno-1

**Fig. 1.** The number of bacteria which degrade starch polymers, cellulose, and CMC. Isolation from drilling mud – samples taken from oil wells: Mostno-6, Lubno-1



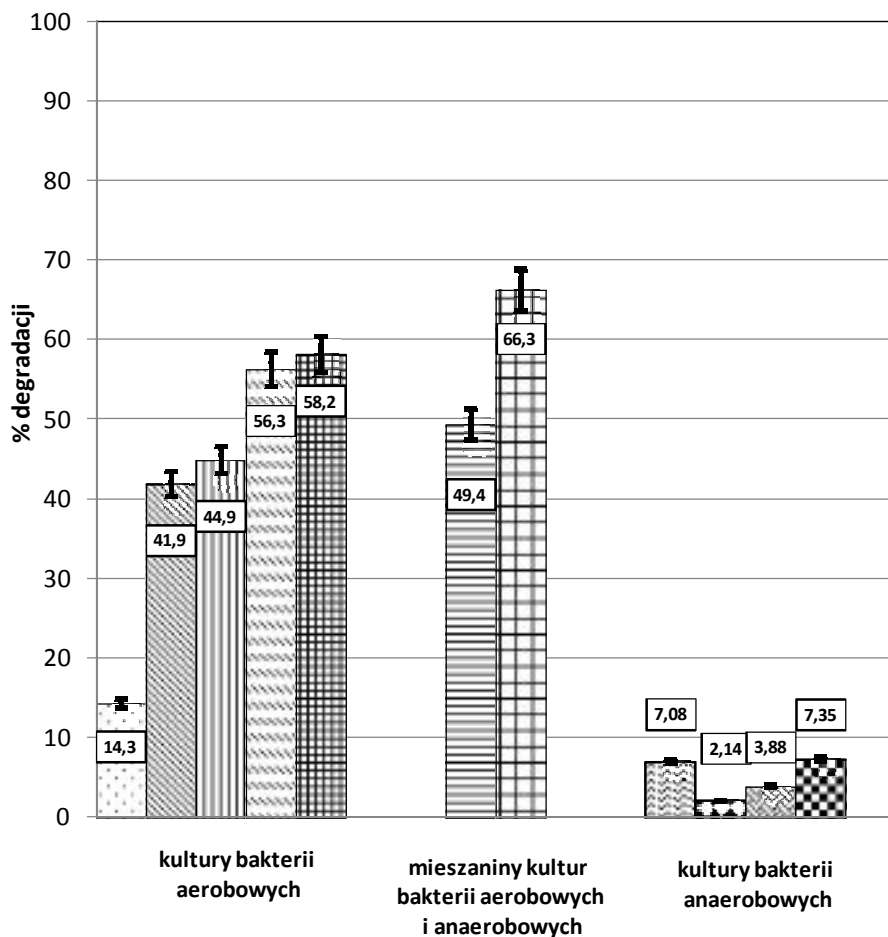
**Rys. 2.** Liczebność bakterii rozkładających celulozę, KMC oraz polimer ksantanowy XCD w polimerowej płuczce wiertniczej – pobór podczas wiercenia otw.: Lubiatów-1, Berkanowo-1, K-1-Litwa

**Fig. 2.** The number of bacteria which degrade cellulose, CMC, and xanthan polymer XCD. Isolation from drilling mud – samples taken from oil wells: Lubiatów-1, Berkanowo-1, K-1-Litwa



**Rys. 3.** Biodegradacja Rotomagu - modyfikowanego polimeru skrobiowego przez bakterie aerobowe i anaerobowe (wartości %-owe)

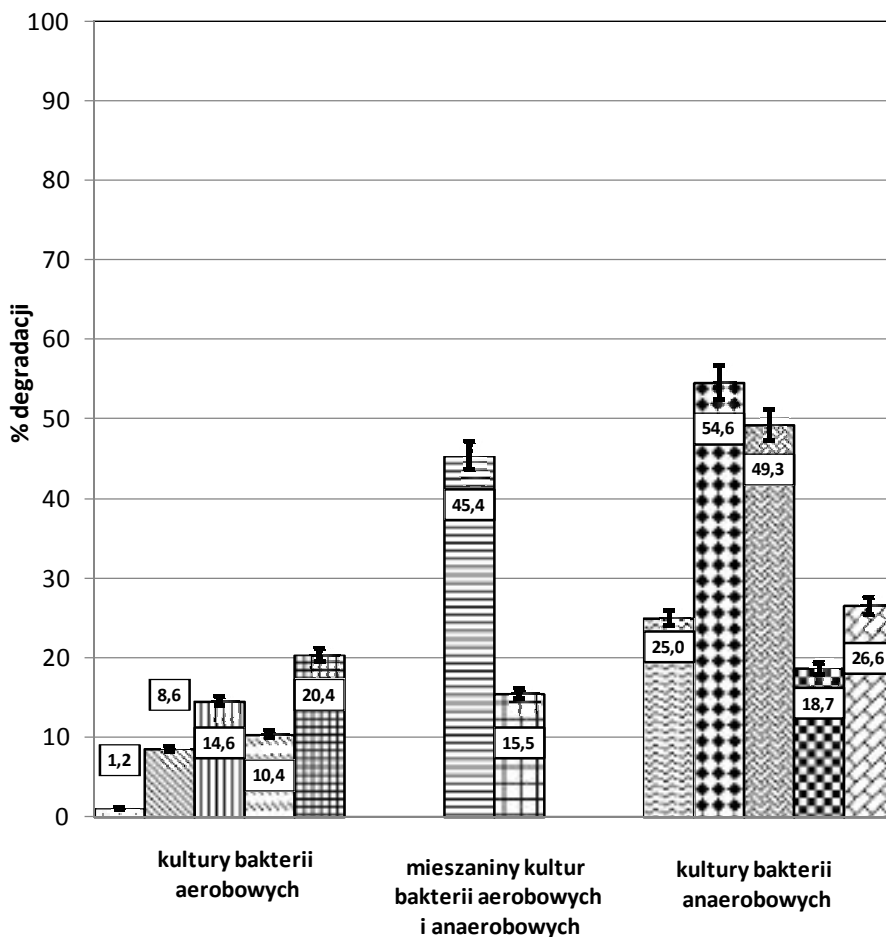
**Fig. 3.** Biodegradation of Rotomag – modified starch polymer by aerobic and anaerobic bacteria (in percentages)



**Rys. 4.** Biodegradacja polimeru Tylose LV - KMC o niskiej lepkości przez bakterie aerobowe i anaerobowe (wartości %-owe)

**Fig. 4.** Biodegradation of polymer Tylose LV – low viscosity CMC by aerobic and anaerobic bacteria (in percentages)





Rys. 5. Biodegradacja polimeru Poly Plus - PHPA przez bakterie aerobowe i anaerobowe (wartości %-owe)

Fig. 5. Biodegradation of Poly Plus - PHPA by aerobic and anaerobic bacteria (in percentages)

### 3. Wnioski

1. W badaniach nad izolacją drobnoustrojów powodujących biodegradację płynów wiertniczych uzyskano aktywne kultury bakteryjne, zdolne do wykorzystywania  $C_{org}$  związków polimerowych w procesach metabolicznych. Liczebność tych mikroorganizmów może osiągać wartości nawet  $>10^6$  jtk/ml płynu.

2. W środowisku polimerowej płuczki wiertniczej występują i rozwijają się mikroorganizmy aerobowe (tlenowce), a także anaerobowe (beztlenowce). Wyizolowaną mikroflorę użyto do badań stopnia degradacji poszczególnych polimerów, stosowanych w technologii płynów wiertniczych.
3. Badania wykazały, że mikrobiologicznej degradacji ulegają następujące polimery: KMC, KMS, skrobia modyfikowana (tzw. kleikowana), PHPA (poliakryloamid częściowo zhydrolizowany) oraz polimer ksantanowy XCD.
4. W badaniach laboratoryjnych stwierdzono, że stopień degradacji był najwyższy w przypadku polimerów naturalnych i wynosił nawet >99%, już po krótkim czasie inkubacji, tj. ok. 24÷48 godz. Stopień rozkładu polimerów półsyntetycznych był niższy i wynosił maksymalnie ok. 60%, po 30-dobowym okresie trwania eksperymentu. Natomiast procesy rozkładu polimerów syntetycznych w tych samych warunkach przebiegały wolniej, niż w przypadku pozostałych preparatów.
5. Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że stosowane obecnie w technologii płynów wiertniczych preparaty polimerowe są bezpieczne dla środowiska przyrodniczego i nie powodują zagrożeń ekologicznych, a mikrobiologiczny rozkład umożliwia ich eliminację po zakończeniu procesu wiercenia.

## Literatura

1. **Alef K., Nannipieri P.:** *Methods in applied soil microbiology and biochemistry.* Acad. Press. London, 1995.
2. **Atlas R.M.:** *Handbook of microbiological media.* Second Edition. USA, CRC Press Inc., 1997
3. **Benka-Coker M.O., Olumagin A.:** *Waste drilling-fluid-utilising microorganisms in a tropical mangrove swamp oilfield location.* Bioresour. Technol., 53, 1995.
4. **Eriksson K.E., Wood T.M.:** *Biodegradation of cellulose.* [w] *Biosynthesis and biodegradation of wood components.* Higuchi T. (ed.). Acad. Press. London., 1986.
5. **Falkowicz S., Kapusta P.:** *Biological Control of Formation Damage.* SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control held in Lafayette, Louisiana, 20–21 February 2002.
6. **Hughes T.L., Jones T.G.J. Houwen O.H.:** *Chemical characterization of CMC and its relationship to drilling-mud rheology and fluid loss.* SPE Drilling & Completion, 8, 1993.
7. **Kang M.K., Rhee Y.H.:** *Carboxymethyl cellulases active and stable at alkaline pH from alkalophilic *Cephalosporium* sp. RYM-202.* Biotechnol. Letts., 17, 1995.
8. **Kapusta P., Niewiadomska A., Turkiewicz A.:** *Badania procesów mikrobiologicznych w płuczkach wiertniczych i ich wpływ na możliwość zainicjowania niekorzystnych zmian w warunkach złożowych.* Praca INiG, Kraków, 1998.
9. **Lehmann R.G., Varaprath S., Frye C.L.:** *Degradation of silicone polymers in soil.* Environm. Toxicol. Chem., 13, 1994.

10. **Miller G.L.:** *Use of dinitrosalicylic acid reagent for determination of reducing sugar.* Anal. Chem., 31, 1959.
11. **Raczkowski J.:** *Technologia płuczek wiertniczych.* Wydawnictwo Śląsk, 1981.
12. **Rittmann B.E., Henry B., Odencrantz J.E., Sutfin J.A.:** *Biological fate of a polydisperse acrylate polymer in anaerobic sand-medium transport.* Biodegradation, 2, 1991.
13. **Steber J. Herold C.P., Limia J.P.:** *Comparative evaluation of anaerobic biodegradability of hydrocarbons and fatty derivatives currently used as drilling fluids.* Chemosphere, 31, 1995.
14. **Talabani A., Soran U., Hatzignatiou, D.G., Chukwu, G.A.:** *Comprehensive description and evaluation of polymers as drilling fluids.* SPE Western Regional Meeting, Alaska, USA, 1993.
15. **Turkiewicz A., Raczkowski J.:** *Wpływ procesów mikrobiologicznych na biodegradację wodnodispersyjnych polimerowych płuczek wiertniczych.* Monografia, Prace INiG nr 143, 2007.

## **Investigations on Microbiological Degradation of Polymers Applied in Drilling Fluids Technology**

### **Abstract**

Various polymer compounds are widely used in oil industry. Synthetic and semi-synthetic polymers are components of drilling fluids. Microbial degradation of these compounds is the subject of special interest. There is a demand for degradation of drilling wastes. The ability of bacteria isolated from drilling muds and reservoir waters to degrade polymers was investigated in laboratory and simulated reservoir conditions. Natural polymers are the products of microorganisms' activity. They consist of the monomers units linked by glycosidic bonds (like in starch, guaran-guar gum and xanthan gum). Many commercially important polymers are synthesized by chemical modifications of naturally occurring polymers. Prominent examples of semi synthetic polymers widely applied in oil and gas industry are carboxymethylcellulose (CMC), hydroxyethylcellulose (HEC) and carboxymethyl starch (CMS). This polymers are typical components of water-based polymer drilling fluids. Comparing natural and modified polymers, the last ones posses better resistant to bacteria' activity, low impurity content and better solubility.

Aerobic and anaerobic bacteria, which use the examined polymers in metabolic processes, were isolated from the drilling muds, water basis (dedicated to prepare drilling fluids) and brine water. To conduct the experiments, we used microbiological media containing addition of individual polymers as the source of carbon. The quantity of polymer's addiction corresponded to its concentration in drilling mud. All products applied in our researches, were listed below:

- Rotomag (starch modified by alkaline-thermal treatment),

- Polvitex Z (carboxymethyl starch–sodium salt),
- Polofix LV (low-viscosity carboxymethylcellulose),
- Tylose HV (high-viscosity carboxymethylcellulose),
- Guar gum (chemical modified product),
- PHPA (partially hydrolyzed polyacrylamide).

The microorganisms were isolated in the media containing the polymer in determined concentration. The total amount of microorganisms were determined by plates-assay, the growth kinetics were determined by turbidity of solution. The hydrogen sulphide production was essential parameter to determine the metabolic activity of sulfate-reducing bacteria. The quantities of produced gas were determined in iodometric manner. Polysaccharides degradation were determined by colorimetry method. Comparing the sample containing degraded polymer to the sample with non-degraded polymer was conducted after 14-day incubation. In this way we estimated susceptibility degradation of examined polymers by bacteria strains. To determine PHPA degradation, at first we refined the sample by ion-change chromatography and then we conducted the turbidity measurement. Results of the studies showed the ability of bacterial strains apply to elimination drilling wastes in oil and gas industry.