



(12)

BREVET DE INVENȚIE

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **146130**

(22) Data de depozit: **05.04.89**

(30) Prioritate: **19.04.88 AU PI 7817**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.96 BOPI nr. 1/96

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. PCT **05.04.89 AU 89/00149**

(87) Publicare internațională:
Nr. **02.11.89 WO 89/10463**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 78258; US 4561500

(71) Solicitant: **B.W.N Live - Oil Pty. Ltd., Hallam, Victoria, AU**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Alan Sheehy, AU**

Mandatar: **S.C. ROMINVENT S.A., București, RO**

(54) Metodă pentru recuperarea țeiului dintr-un zăcământ

(57) Rezumat: Invenția se referă la o metodă pentru recuperarea țeiului dintr-un zăcământ, cu ajutorul unor microorganisme, îndeosebi invenția se referă la o metodă pentru recuperarea țeiului dintr-un zăcământ care constă în mărirea populației de microorganisme endogene în zăcământ, aceste

microorganisme având proprietăți tensioactive, până la un nivel suficient să efectueze recuperarea îmbunătățită a țeiului.

Revendicări: 24
Figuri: 2

RO 110551 B1



Prezenta invenție se referă la o metodă pentru recuperarea țițeiului dintr-un zăcământ, și în special, la o metodă pentru recuperarea țițeiului din zăcăminte, cu ajutorul microorganismelor.

Se știe că în timpul producției primare de țiței, presiunea dintr-un zăcământ descrește cu scăderea subsecventă a producției de țiței. Pentru a compensa această scădere a producției, în zăcământ, se injectează apă sau gaz. Acest procedeu este considerat a fi o recuperare secundară de țiței. În timpul recuperării secundare, raportul de apă la țiței crește până ce producția de țiței nu mai este economică. Țițeiul rezidual, până la 65% din țițeiul original în loc (OOIP), este repartizat în cantitate deosebit de diferită în OOIP. Lipsa unor metode de producție secundară de țiței pentru punerea în libertate a țițeiului rezidual rămas este datorată forțelor capilare în sistemul de țiței/apă/rocă și a lipsei de fluide capilare în sistemul de țiței/apă/rocă și a lipsei de fluide injectate care să pătrundă în părțile formațiunii de zăcământ. Se folosesc agenți tensioactivi pentru reducerea tensiunii interfaciale între fluidele de zăcământ și țițeiul rezidual, astfel că țițeiul care nu poate să fie îndepărtat prin fluidele injectate singure, este deplasat. Agenții tensioactivi folosiți în EOR chimică (recuperare îmbunătățită de țiței) prezintă o activitate optimă pe un interval îngust de temperatură, valori HLB (balanță hidrofobă lipofilă), salinități și tipuri de rocă. Astfel, procedeul EOR tensioactiv este dezvoltat în general pentru zăcăminte individuale.

Agenții tensioactivi derivați de la țițeiul brut (de pildă, sulfonați de petrol) au fost utilizați în unele instalații pilot de teren pentru scoaterea țițeiului rezidual, dar la un preț de cost mult mai mare decât valoarea de piață a țițeiului recuperat în acest mod.

Agenții tensioactivi și ei sunt costisitori. Ei tind să fie absorbiți de către rocă și astfel sunt necesare cantități mari. Și polimerii au prezentat unele succese, dar la fel, la cost ridicat. S-au folosit atât poliacrilamidă, cât și produsul microbial gumă de xantan; primul este mai puțin costisitor, dar nu este suficient la temperaturi ridicate și nivele de salinitate curente în multe zăcăminte. Cel de al doilea este din punct de vedere tehnic mai satisfăcător, cu toate că prezintă probleme

legate de formarea de microgel, provocând blocarea suprafeței de injecție, precum și de faptul că în zăcământ se poate produce degradarea acestuia.

S-a propus folosirea de microorganisme care produc agenți tensioactivi pentru EOR. Această metodă este cunoscută ca recuperare microbiologică îmbunătățită de țiței MEOR.

Producerea de agenți tensioactivi de către microorganisme a fost cunoscută de mai mulți ani. Acești compuși biotensioactivi conțin aproape întotdeauna o componentă lipidă și sunt de obicei glicolipide. Alte clase de agenți biotensioactivi sunt lipopeptide, fosfolipide, acizi grași și lipide neutre.

Există multe avantaje potențiale la folosirea procedeelelor MEOR. Acestea cuprind o gamă largă de compuși cu proprietăți utile pentru EOR, compuși care se pot produce prin biosinteză microbială, la un preț de cost accesibil și care au capacitatea de a produce biometaboliți în zăcământ și astfel fac posibilă reducerea cantității de agenți tensioactivi chimici necesari.

Metodele curente de MEOR constau în injecția și formarea unei populații microbiene exogene într-un zăcământ de țiței. Această populație este alimentată cu agenți hrănitori, ca melasă sau alte zaharuri fermentabile, o sursă de azot și săruri minerale ca aditivi adăugați în apa folosită pentru recuperarea secundară a țițeiului. Au fost cercetate și alte substraturi de hidrocarburi, dar cele mai avantajoase au fost zaharurile fermentabile.

Dezvoltarea de metode folosind injecția de microorganisme în zăcăminte de țiței, a fost limitată de condițiile existente în zăcăminte. În mod deosebit, dimensiunea mică și variabilă a porilor de zăcământ împreună cu temperatura extrem de ridicată, salinitate/rezistență ionică și presiuni au limitat de multe ori tipul, seria și numărul de microorganisme care se pot injecta. Un alt factor care limitează microorganismele injectate îl reprezintă mediul din zăcământ. Absența de oxigen limitează foarte mult seria de biometaboliți care se pot sintetiza de către microorganismele introduse în zăcămintele de țiței.

Un dezavantaj al microorganismelor folosite în tehnologia curentă MEOR constă în aceea că ele au tendința să închidă porii

de zăcământ datorită volumului lor celular mare produs de substanțele nutritive bogate ce se găsesc în curentul de apă. Aceste mari celule prezintă de asemenea dificultăți în ceea ce privește pătrunderea în porii mici de rocă.

Metoda pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că se adaugă la acest zăcământ substanțe nutritive, cuprinzând o sursă de carbon, fără glucoză și cel puțin o altă substanță nutritivă fără glucoză, pentru creșterea microorganismelor, se menține zăcământul un timp și în condiții de limitare a substanțelor nutritive, astfel încât să se epuizeze substanțial cel puțin una dintre substanțele nutritive adăugate și să se asigure astfel o descreștere în volum a microorganismelor și proprietățile tensioactive corespunzătoare, după care zăcământul este supus mijloacelor de recuperare a țiteiului.

Conform invenției, s-a constatat în mod surprinzător că proprietățile tensioactive ale acestor microorganisme care sunt adaptate să se dezvolte în condiții de sonde petroliere, se pot îmbunătăți prin supunerea microorganismelor unor condiții de limitare a substanțelor nutritive. Aceste microorganisme sunt îndeosebi utile în MEOR.

În legătură cu aceasta, invenția de față prezintă o metodă pentru recuperarea de țitei dintr-un zăcământ, cuprinzând mărirea populației de microorganisme endogene în aceste zăcăminte, microorganismele în cauză prezentând proprietăți tensioactive, până la un nivel suficient să efectueze recuperarea îmbunătățită de țitei. Recuperarea îmbunătățită de țitei este efectuată, într-un aspect al invenției de față, sub presiune, prin reducerea tensiunii interfaciale a țiteiului în aceste zăcăminte. În mod deosebit, într-un aspect al invenției de față, se are în vedere o metodă pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ cuprinzând următoarele etape:

- a) izolarea microorganismelor endogene din acest zăcământ;
- b) îngrădirea agentului (agenților) nutritivi pentru limitarea dezvoltării acestor microorganisme;
- c) aducerea unor cantități eficiente din acest agent (agenți nutritivi) la

zăcământul în cauză o perioadă de timp și în condiții suficiente să efectueze o creștere a populației de microorganisme endogene;

- d) menținerea acestui zăcământ o perioadă de timp și în condiții de limitare a substanței nutritive suficiente să îmbunătățească proprietățile tensioactive ale acestor microorganisme și

- e) supunerea zăcământului respectiv unor metode de recuperare de țitei.

Într-un alt aspect al invenției de față, o metodă pentru recuperarea de țitei dintr-un zăcământ cuprinde etapele:

- a) izolarea microorganismelor endogene din zăcământ;

- b) îngrădirea substanțelor nutritive pentru limitarea dezvoltării acestor microorganisme;

- c) dezvoltarea acestor microorganisme în condiții care să mărească nivelul lor de populație;

- d) aducerea unei cantități eficiente din această substanță (substanțe) nutritivă împreună cu microorganismele respective în zăcământ o perioadă de timp și în condiții suficiente să determine o creștere a populației de microorganisme endogene în aceste zăcăminte;

- e) menținerea acestor zăcăminte o perioadă de timp și în condiții suficiente să îmbunătățească proprietățile tensioactive ale microorganismelor în zăcămintele în cauză;

- f) supunerea acestor zăcăminte unor dispozitive de recuperare de țitei.

În conformitate cu un alt aspect al invenției de față, se prevede o metodă pentru îmbunătățirea proprietăților tensioactive ale microorganismelor care cuprinde supunerea microorganismelor adaptate să se dezvolte, în condițiile unei sonde de țitei, unuia sau a mai multor cicluri de dezvoltare într-un mediu nutritiv, urmate de limitarea agentului nutritiv.

Într-o altă variantă a invenției de față, metoda pentru îmbunătățirea recuperării de țitei dintr-un zăcământ de petrol cuprinde:

- a) creșterea de microorganisme din zăcământ sau dintr-o altă sursă, care se pot adăuga condițiilor din zăcământul de țitei;

- b) plasarea microorganismelor într-un mediu nutritiv pentru favorizarea creșterii lor;

- c) supunerea microorganismelor, unuia sau mai multor cicluri de limitare a agentului nutritiv;

- d) introducerea microorganismelor, în zăcământ;

- e) recuperarea țiteiului din zăcământ.

Invenția de față se poate aplica în mod deosebit prin luarea unei probe de microorganisme împreună cu o probă din lichidul din zăcământ, în care microorganismele se găsesc și analizaarea lichidului pentru a determina agenții nutritivi care limitează creșterea. "Agenții nutritivi" se folosesc în înțelesul lor cel mai larg și cuprind compuși anorganici sau organici care sunt necesari unui microorganism pentru creștere sau care ușurează creșterea. Compușii anorganici considerați sunt aceia care conțin cel puțin unul din următoarele elemente: carbon, hidrogen, oxigen, fosfor, azot, sulf, magneziu, fier sau calciu. Pentru exemplificare, acești compuși anorganici cuprind PO_4^{2-} , NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^- și SO_4^{2-} , printre altele. Odată determinat, agentul (agenții) nutritiv găsit adecvat se adaugă apoi în zăcământ o perioadă de timp și în condiții să permită creșterea de microorganisme endogene. În momentul luării de probe, se determină de asemenea și cantitatea de carbon organic care se poate asimila. În mod special, zăcământul este luat ca probă pentru a determina dacă, odată ce s-a adus agentul nutritiv de limitare, microorganismele endogene vor putea crește și obține carbon și energie din compuși organici endogeni.

Pentru determinarea compușilor conținând carbonul disponibil, se folosesc metode standard în materie, ca spectrofotometrie, NMR infraroșu, HPLC, cromatografie gazoasă, teste chimice și ceva analog. La nevoie, împreună cu agentul nutritiv de limitare se folosește o sursă de carbon. Într-o formă de executare preferată, se folosește un compus de carbon fără glucoză întrucât glucoza și compușii cuprinzând unități de glucoză (de pildă, melasă), au fost găsiți că nu îmbunătățesc proprietățile tensioactive ale microorganismelor endogene, ca urmare a creșterii lor pe acești compuși. Un exemplu de sursă preferată de carbon fără glucoză este peptona și ceva analog. De asemenea, se poate face o mențiune în ceea ce

privește numărul de microorganisme prezente. Dacă se găsește un număr mare de microorganisme, atunci este posibil să se adauge simplu agenții nutritivi lipsă, direct în zăcământ, pentru a stimula creșterea o perioadă de timp. Pe de altă parte, dacă există numai un număr mic de microorganisme, acestea pot să crească, în laborator, la nevoie, pe loc, într-un mediu corespunzător, în care se prevăd agenții nutritivi lipsă, pentru a mări numărul lor. Este deosebit de preferat, dacă microorganismele sunt supuse mai mult decât unui ciclu în care se adaugă agenții nutritivi, să efectueze creșterea, după care urmează supunerea microorganismelor unor condiții în care sunt din nou deficiente, în ceea ce privește agentul nutritiv. După această metodă, microorganismele se introduc în zăcământ. În timpul fiecărui ciclu menționat mai sus, de favorizare a creșterii și de inhibare a creșterii, se poate executa o analiză pentru a determina dacă microorganismele se găsesc în stadiul de creștere. Analiza configurației de acid gras HPLC sau GLC este deosebit de potrivită pentru a stabili dacă gradul de saturare și configurația cis/trans a lipidelor membrane se schimbă pe măsură ce creșterea este întârziată ca rezultat al limitării agentului nutritiv. Metode anterioare pentru recuperarea îmbunătățită de țitei folosind microorganisme, au la bază presupunerea că, anumite tulpini de microorganisme sunt inerent mai potrivite pentru producerea de agenți tensioactivi decât altele și că, ceea ce este necesar, este doar izolarea din totalitatea microorganismelor cunoscute, a acelor care sunt cele mai potrivite pentru producerea de agenți tensioactivi. Pe de altă parte, invenția de față se bazează pe ideea că proprietățile tensioactive sunt o caracteristică inerentă a microorganismelor în zăcăminte de țitei și că proprietățile tensioactive depind de condiția fizică a microorganismelor. De aceea, prin proprietate tensioactivă se înțelege proprietatea unui microorganism care reduce tensiunea superficială și această proprietate poate fi endogenă sau exogenă față de celulă și poate cuprinde producerea unui agent tensioactiv. Microorganismele pot să nu prezinte numai proprietăți tensioactive, ci ele mai pot să determine producție de gaz care poate ușura recuperarea de țitei. De asemenea, prin

metodele cunoscute, microorganismele introduse pot să nu fie potrivite pentru supraviețuire în mediu special al zăcământului respectiv, care mediu diferă foarte mult în ceea ce privește, de pildă, temperatura, presiunea, aciditatea. În acest caz, perspectivele pentru o propagare cu succes a microorganismelor în zăcămând sunt reduse. Un aspect preferat al invenției de față este acela în care se folosesc microorganismele existente deja în zăcămând; în acest caz, este cunoscut, încă de la început, că acestea sunt capabile să supraviețuiască în mediu din zăcămând, astfel că atunci când se revine, se poate aștepta să supraviețuiască și să facă aceasta fără urmări nefavorabile în mediu după introducerea de microorganismele exogene.

Microorganismele dintr-un zăcămând de țitei se găsesc în starea lipsită de nutritiv, întrucât condițiile în zăcămintele de țitei nu sunt în general potrivite pentru a îmbogăți o populație de microorganismele.

Microorganismele ocupă limita dintre fazele de țitei și de apă din zăcămând și se vor situa fizic în jurul acestei limite în conformitate cu faptul că sunt sau nu private de hrană. Atunci

când începe pierderea de substanță nutritivă, s-a constatat că microorganismele devin mai hidrofobe. Acest efect este asociat cu proprietățile tensioactive ale microorganismelor. Pe de o parte, este posibil ca microorganismul să producă, în această condiție, și să secrete substanțe tensioactive sau celulele microorganismului pot și ele să-și asume un caracter hidrofob sau tensioactiv. Astfel, celulele microorganismului ca atare, viabile, inactive, este posibil după moartea microorganismului să devină agent tensioactiv.

În cazul când o probă, la analiză, după luarea dintr-un zăcămând de țitei, este determinată ca având numeroase organisme (adică mai mare decât circa 10^9 celule pe ml), se consideră că sunt suficiente organisme în zăcămând pentru a face posibilă o producție tensioactivă adecvată, atunci când se aplică invenția de față. În acest caz, acei agenți nutritivi, care limitează creșterea microbiană, se introduc în zăcămând, după care, microorganismele se supun la cel puțin un ciclu de limitare de agent nutritiv (lăsând ca microorganismul

să epuizeze agenții nutritivi, după care urmează alimentarea cu agenți nutritivi epuizați), fapt prin care proprietățile tensioactive ale microorganismelor se măresc și se îmbunătățește recuperarea țiteiului.

Aplicând metoda conform cu invenția de față, când microorganismele se scot dintr-un zăcămând de țitei și apoi se returnează pentru a ușura recuperarea de țitei, îndepărtarea microorganismelor din zăcămând se poate executa în orice mod obișnuit. În mod normal, o probă este scoasă din zăcămând prin burlanele din sondă. Proba cuprinde apă de formație și țitei în zăcămând împreună cu microorganismele. Proba scoasă este analizată, folosind metode cunoscute în sine specialiștilor în materie, de pildă, spectrofotometrie de absorbție atomică, pentru determinarea agentului (agenților) nutritiv care face să limiteze creșterea microorganismelor. În mod tipic, o astfel de analiză va indica o lipsă de azot cu nitrați și o lipsă de fosfați.

Apoi, microorganismele cresc într-un mediu nutritiv, prin aducerea ingredientilor lipsă, determinate în prealabil. Se poate determina creșterea microorganismelor într-o serie de medii nutritive și acest mediu, care determină creșterea bacteriană maximă, se alege din cultura de microorganismele. În timpul culturii de microorganismele, se iau probe și se testează proprietățile tensiometrice. De pildă, un test se poate face pentru a determina capacitatea de reducere a tensiunii interfaciale, efectuată de microorganismele și a stabili o schemă de comparare pe două căi, indicând relația dintre epuizarea nutritivă și proprietățile tensioactive rezultate ale microorganismelor. Epuizarea nutritivă se poate produce natural, pe măsură ce substanțele nutritive sunt consumate prin metabolismul microbian sau se poate efectua prin luarea microorganismelor și plasarea lor într-un mediu diferit, ca, de pildă, plasarea lor în mediul scos original din zăcămând.

Microorganismele sunt supuse în general unor diferite cicluri de adăugare de substanță nutritivă și unei epuizări de substanță nutritivă, astfel ca să se maximizeze proprietățile tensioactive care cu ușurință se pot stabili prin măsurarea unei reduceri a tensiunii interfaciale, determinată de mi

croorganisme. O dată ce numărul dorit de microorganisme a fost produs și care este epuizat suficient ca nutritiv pentru a da efecte optime în ceea ce privește reducerea tensiunii interfaciale, microorganismele se introduc în zăcământul de țitei. Microorganismele se pot introduce în tubajul de sondă, după care se răspândesc din punctul de introducere în zăcământ, permit porilor de rocă să acționeze ca agenți tensioactivi, făcând posibil ca țiteiul reținut în materialul de rocă să fie cu ușurință spălat de apa ce iese din sondă.

Este important să se noteze că microorganismele supuse unor cicluri de adăugare și de epuizare de substanță nutritivă prezintă un volum celular mult mai mic decât acele microorganisme care sunt supuse numai condițiilor de adăugare de substanță nutritivă. Se poate realiza o reducere de 70% a volumului celular. De asemenea, aceste microorganisme pot să aibă un volum celular mai mic decât acele microorganisme nescoase din sondă pentru prelucrare. Microorganismele cu un volum celular mic, cerut, sunt capabile să pătrundă în porii de rocă, care atunci când sunt cuplate cu proprietățile tensioactive ale microorganismelor ușurează recuperarea de țitei.

Microorganismele care prezintă proprietăți tensioactive și care sunt capabile să supraviețuiască în condițiile din zăcămintele de țitei, dar care nu provin dintr-un zăcământ special în care urmează să fie introduse, se pot supune unor cicluri de adăugare și de epuizare de substanță nutritivă pentru îmbunătățirea proprietăților lor tensioactive în modul descris. Aceste microorganisme se pot apoi adăuga într-o sondă pentru îmbunătățirea recuperării țiteiului.

În conformitate cu invenția de față, s-a constatat în mod surprinzător că apa de producție formează o bază apoasă adecvată, în care substanțele nutritive dorite se pot dizolva și/sau microorganismele se pot introduce, înainte de a fi introduse în zăcământ. Prin "apă de producție" se înțelege faza apoasă a unui amestec de ulei și apă emis dintr-un zăcământ. Apa de producție se poate de asemenea considera ca apă coprodusă. Apa de producție este tamponată pentru a corespunde ecologiei de zăcământ și în

mod frecvent, pentru stabilirea condițiilor de tamponare, se folosește carbonat sau bicarbonat. Alegerea compusului de tamponare depinde de pH-ul ecologic al zăcământului care poate, de fapt, varia de la pH 2 la 10. Într-o metodă preferată, agentul (agenții) nutritiv dorit, eventual cuprinzând o sursă de carbon și/sau microorganisme exogene, se adaugă apei de producție și se injectează în zăcământ în condiții și o perioadă de timp suficientă, în conformitate cu invenția de față. Amestecul de apă și țitei emis se colectează și se separă fazele. Faza apoasă se colectează și se analizează pentru determinarea concentrației de agent (agenți), nutritiv, a sursei de carbon și/sau microorganismelor conținute original, în aceasta. La nevoie, concentrația (concentrațiile) acestor aditivi se potrivesc în consecință și capacitatea de tamponare se potrivește de asemenea, la nevoie, înaintea injectării înapoi în zăcământ, după care se repetă ciclul.

În conformitate cu invenția de față, s-a mai constatat de asemenea, în mod surprinzător, că ordinea în care componentele se adaugă apei de producție prezintă o diferență importantă pentru rezultatul final. Este bine de aceea să se testeze zăcămintele individuale, folosind etanșări cu nisip și apă de producție, la care componentele (mediu "Castenholtz") au fost adăugate în ordine diferite.

Prin zăcământ, așa cum este folosit în aceasta, se înțelege orice loc de depozit. De asemenea, "mijloace pentru recuperarea de țitei" se referă la practicile standard de recuperare de țitei așa cum, dar nu limitat la, se folosește apă sau gaz pentru producerea de presiune.

Metoda, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- supunerea microorganismelor unor cicluri de adăugare și epuizare de substanță nutritivă conduce la o micșorare a volumului celular al acestora, în proporții de până la 70%, fapt care ușurează pătrunderea în porii de rocă și implicit îmbunătățește recuperarea țiteiului din zăcământ;

- microorganismele astfel testate prezintă proprietăți tensioactive îmbunătățite, ceea ce conduce la un proces de regenerare a țiteiului din zăcământ, îmbunătățit.

În continuare, se prezintă exemple de realizare a metodei conform invenției, în

legătură și cu fig. 1 și 2, care reprezintă:

- fig.1, o reprezentare grafică a producerii de țitei în barile pe zi [EPD(+)] la Sonda Alton-3, după injecția de apă de producție, fără agenți nutritivi;

- fig.2, o reprezentare grafică a producției de țitei în barile pe zi [BPD(+)] la Sonda Alton-3, după injecție de apă de producție cu agenți nutritivi.

Exemplul 1. În acest exemplu, se demonstrează descreșterea dramatică a tensiunii interfaciale (IT) care se poate realiza prin aplicarea de cicluri de creștere succesive, bogate în substanță nutritivă și limitând substanța nutritivă. Tensiunea

Medii

Controale 1/2 NB	29,56
1/2 + parafină	27,32
24 h 1/2 NB + cultură	30,16
1/2 NB + parafină+cultură	29,54
48 h 1/2 NB + cultură	26,94
1/2 NB + parafină+ cultură	29,56
96 h 1/2 NB + cultură	29,71
1/2 NB + parafină +cultură	29,97

Cultura de la 1/2 Nb s-a subculturat apoi în medii proaspete și s-a repetat testul.

Medii

<u>Medii</u>	<u>Tensiune interfacială</u>
24 h 1/2 NB + cultură	29,56
1/2 NB + parafină+cultură	27,32
48 h 1/2 NB + cultură	14,66
1/2 NB + parafină+cultură	14,04
96 h 1/2 NB + cultură	10,03
1/2 NB + parafină+cultură	8,60

Cultura pentru 1/2 NB + parafină + cultură a fost subculturată în medii proaspete și s-a repetat testul.

Medii

<u>Medii</u>	<u>Tensiune interfacială</u>
24 h 1/2 NB + cultură	23,25
1/2 NB + parafină+cultură	20,91
48 h 1/2 NB + cultură	12,25
1/2 NB + parafină+cultură	9,45
96 h 1/2 NB + cultură	10,12
1/2 NB + parafină+cultură	6,42

Aceste fenomene se reproduc, folosind un număr de specii bacteriene meso-filice și termofilice cuprinzând *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas fluorescens*, *Bacillus acidocaldarius*, *Thermus thermophilus* și *Thermus aquaticus*.

Exemplul 2. În acest exemplu, se demonstrează influența hidrocarburilor, în acest caz, parafină, asupra reducerii tensiunii interfaciale.

interfacială se măsoară la miliNewton pe metru.

O cultură de *Acinetobacter calcoaceticus* cu producție de agent tensioactiv nedetectabil se inoculează în 1/2 putere NB (licoare nutritivă) cu și fără parafină adăugată. 1/2 putere NB a apărut în experiențe prealabile a fi epuizarea optimă de substanță nutritivă pentru producția de agent tensioactiv. Toate culturile se incubează la 32°C peste noapte. Tensiunea interfacială a mediului se măsoară apoi față de hexadecan folosind metoda cu formare de picături la incubare de 24, 48 și 96 h.

Tensiune interfacială

Tensiune interfacială

Tensiune interfacială

O cultură de *Thermus aquaticus* (T. aqu.) se inoculează în mediile de Castenholtz (castenholtz, R.W. 1969), *Bacteriol. Rev.* 33, 476). Un tub din fiecare pereche de culturi se acoperă cu parafină. Apoi culturile se incubează la 70°C și tensiunea interfacială se măsoară față de hexadecan, folosind o metodă cu formare de picături.

RO 110551 B1

13

14

<u>Cultură</u>	<u>Perioadă de incubatie</u> (zile)	<u>Tensiune interfacială</u>
<i>T.aqu.</i>	2	43,96
	5	45,41
	7	44,97
	20	40,28
<i>T.aqu.+parafină</i>	2	45,58
	5	42,34
	7	39,40
	20	19,87

Culturile cu tensiunile interfaciale cele mai joase se dezvoltă apoi în medii proaspete și se supun la alte trei cicluri de limitare și adăugare de substanță. Rezultatele pentru al patrulea ciclu de limitare de substanță nutritivă sunt următoarele:

<u>Cultură</u>	<u>Perioadă de incubatie</u> (zile)	<u>Tensiune interfacială</u>
<i>T.aqu.</i>	6	35,96
	11	33,94
	28	35,98
	32	32,23
<i>T.aqu.+parafină</i>	6	32,34
	11	28,93
	25	8,25
	32	5,23

Exemplul 3. Acest exemplu se referă la teste executate pe o probă de apă de formație și petrol, extrasă dintr-o sondă de petrol cunoscută, ca Alton din Bazinul Surat din sudul Queensland, Australia.

Set de probe pentru fluide de zăcământ:

I. *Probe pentru investigații microbiologice.*

Obiectivele majore în timpul luării de probe au fost acelea de a colecta un specimen reprezentativ al fluidelor de zăcământ și de a reduce la minimum amestecarea probei cu aer. Astfel, speciimenele din Alton se colectează dintr-un punct de luat probă, la capăt de sondă, folosind următorul procedeu:

1.- proba se ia folosind seringi de material plastic de 50 ml. Seringile se umplu complet cu proba astfel că în timpul aspirării nu pătrunde aer;

2. - acul de pe seringă cu probă se inserează prin dopul de cauciuc al unui flacon conținând 0,1 ml din rezazutin de 0,1% (indicator redox);

3. - un al doilea ac B se introduce direct prin dop;

4. - fluidul de zăcământ se injectează în flaconul de probă până ce țâșnește prin acul B. După aceasta acul B se scoate repede. În continuare, seringă și acul se dau la o parte;

5. - orice probă care rămâne de culoare roz, timp de mai mult de 30 de min, după injecție, are 0,2 ml părți alicote de Na₂S₂O₄ de 10% adăugate până ce soluția devine incoloră;

6.- probele se transportă imediat la laborator pentru analiză.

II. *Probe pentru investigații chimice.* Probele pentru analiză chimică se colectează după metodologii standard, de pildă, Collins A.G. (1975), *Geochemistry of oilfield waters. Developments in science*, series nr. 1, Elsevier Scientific Publishing Company, New York.

Interpretarea inițială a probelor:

I. **Microbiologică.**

Microorganismele în probe ce conțin țitei și apă au fost vizualizate folosind microscopie de fază și colorări, de pildă, Gram. Se observă o varietate de microorganismе, cuprinzând un număr de forme foarte mobile. Speciile au fost grupate după

diferențele morfologice și caracteristicile de colorare. Formele predominante sunt doi bacili diferiți, primul relativ mai scurt și mai lat decât al doilea. Organismul mai scurt, în diferite cazuri, a umplut regiuni, îndeosebi în regiunile polare, iar bacilii mai lungi formează câteodată lanțuri scurte sau aglomerări. Al treilea tip de organism a fost un mic coccus Gram pozitiv. Numărul de organisme care se poate vizualiza a fost proporțional cu cantitatea de țitei în proba examinată.

II. Chimică.

Natura chimică a apei de zăcământ

Analiză	mg./l	Analiză	mg. l
sodiu	350	bicarbonat	800
calciu	3,5	carbonat	50
potasiu	1,5	clorură	115
magneziu	1,0	sulfat	4,5
zinc	0,2	azotat	0,5
fier	urme	fosfat	urme
mangan	urme	pH	8,4

S-a tras concluzia că aceste rezultate sunt tipice față de cele obținute din apă arteziană, proaspătă, în straturile acvifere inferioare Cretacic Jurassic în zona bazinului Surat care înconjoară sonda Alton.

Formularea de medii bacteriene de creștere:

S-au testat diferite surse de carbon cu privire la capacitatea acestora pentru îmbunătățirea creșterii microbiene în probe de țitei/apă. Acestea cuprind diferite concentrații de lactat, acetat, propionat, palmitat, benzoat, format, hexadecan, hexadecen, amestec de $C_4C_6C_8$ și H_2/CO_2 /acetat. Nici una din aceste surse de carbon testate nu îmbunătățește creșterea microbiană.

Din aceste rezultate și din rezultatele analizelor chimice ale probei de apă Alton, s-a dedus că nitratul și fosfatul, eventual și substanțele nutritive importante s-au evidențiat virtual. O serie de experimente au fost făcute pentru a determina dacă adăugarea în serie și evidențierea acestor substanțe nutritive vor

de țitei s-a apreciat folosind un număr de analize pe probe de apă și țitei/apă. Aceste analize s-au executat aplicând metode standard, de pildă, Collins A.G. (1975), *Geochemistry of Oilfield waters, Developments in sciens, series nr.1, Elsevier Scientific Publishing Company, New York și american Petroleum Institute (1986)*. Aceste metode cuprind spectrofotometrie atomică de absorbție (AAS), fotometrie cu flacără și folosirea de electrozi selectivi de ioni. Este recomandată practica pentru analiza de ape de teren petrolier. Mai jos se dau rezultatele reprezentative ale analizelor:

avea ca rezultat producerea de substanțe tensioactive. Studii concomitente s-au întreprins pentru a determina dacă adăugarea de stimulenți bacterieni de creștere recunoscuți, ca peptonă și extract de drojdie, vor îmbunătăți producerea de proprietăți tensioactive. În cele din urmă, mediile care prezintă caracteristici potențial dezirabile au fost testate privitor la recuperarea de țitei Alton din material poros.

I. Medii de creștere inițială.

Formularea mediilor de creștere inițială s-a bazat pe rezultatele analizelor chimice și observații prealabile că bacteriile în zăcământul Alton necesită tampoane cu bicarbonat/carbonat.

Materiale și metode.

- 125 ml flacoane Wheaton se umplu cu 25 ml petrol Alton și 75 ml din mediile testate. Flacoanele se închid și se acoperă. O probă sterilizată de țitei Alton se inoculează în medii nesuplimentate pentru control. Constituenții mediilor bazice și ai suplimentelor adăugate sunt date în tabelul 1.

Tabelul 1

Constituenți chimici ai fluidelor din zăcământul Alton.

Medii de bază	Constituent	mg./1
	Azotat de amoniu	500
	Acid nitrilotriacetic	100
	Clorură de calciu (dihidrat)	51,3
	Carbonat de magneziu (hidrat)	40
	Azotat de sodiu	689
	Azotat de potasiu	103
	Hidrogenfosfat disodic	280
Elemente în urem	Clorură ferică	0,28
	Clorură de mangan	2,6
	Clorură de zinc	0,24
	Acid boric	0,5
	Acetat de cupru	0,02
	Molibdat de sodiu	0,025
Alte substanțe nutritive	Substanță nutritivă	Convenția finală
	Carbonat de sodiu	0,5%
	Extract de drojdie	0,1%
	Peptonă (de la vită)	0,1%

Din aceste componente s-au preparat patru medii de cultură și o probă de control. Toate mediile de cultură și proba de control conțin medii bazice și carbonat de sodiu. Suplimentele adăugate sunt date în tabelul 2.

Tabelul 2

Formularea inițială a mediilor de creștere.

Medii	Supliment
1	Elemente în urme, extract de drojdie, peptonă
2	Extract de drojdie, peptonă
3	Elemente în urme, peptonă
4	Peptonă
Proba control	Nimic

Toate flacoanele s-au redus chimic, folosind 0,5 ml soluție 0,5% de sulfură de sodiu și natura anaerobă a flacoanelor s-a verificat prin prezența de resazurin redus de 0,1%. Temperatura de incubare se menține la circa 72°C, care corespunde aproximativ cu temperatura din zăcământul Alton.

Probele se controlează săptămânal cu privire la creștere și tensiune interfacială. Creșterea se măsoară semnificativ cu ajutorul microscopului. Tensiunea inter-

45 facială se măsoară față de hexadecan, folosind metoda cu formarea de picături [Harking M.E. și Brown, B. (1919), *Amer. Chem. Soc.* 41, p.499]]. Această metodă cuprinde scoaterea unei probe dintr-o seringă într-o soluție de hexadecan. Volumul de lichid necesar pentru formare de picături este potrivit și tensiunea interfacială se măsoară folosind formule standard.

50 55 *Rezultate.* Nu există o diferență importantă la creșterea semnificativă dintre medii.

Tabelul 3

Formulara de medii de creștere.

Cultură	Inițial	Săptămâna			
		1	2	3	4
Mediul 1	22,9	20,1	22,4	22,4	22,5
Mediul 2	24,5	20,3	23,8	21,5	21,8
Mediul 3	24,3	19,3	24,8	22,5	21,5
Mediul 4	24,3	19,4	24,1	21,5	19,1
Mediul fără țitei	29,3				

Acest model prezintă o stare limitată de agent nutritiv după inoculare inițială (fără lag, săptămâna 1), după care urmează o perioadă de creștere activă (fază exponențială, săptămâna 2).

O altă stare limitată nutritivă se produce la profilarea subsecventă (fază staționară, săptămânile 3 și 4). Mediile 1 și 2 sunt medii foarte bogate. De aceea, reducerea nutritivă este numai parțială în săptămâna 4 în aceste medii.

Concluzii.

1) Adăugarea de extract de drojdie este nefavorabilă pentru reducerea tensiunii interfaciale în această perioadă de timp.

2) Adăugarea de soluție de elemente, în urme, nu îmbunătățesc creșterea microbiană și nici reducerea tensiunii interfaciale.

Ca rezultate ale acestor experimente, mediul = 4 s-a ales pentru experimente de recuperare de țitei.

Recuperarea de țitei din pungi nisipoase.

Recuperarea de țitei rezidual din pungi nisipoase se investighează, după cum urmează:

Materiale:

Nisip

May et Baker, Batch MX 6210, spălat cu acid, finețe medie, sterilizat timp de 10 h la 170°C; Granulație: nu mai mare decât 35% trecând printr-o sită de 300 μ și nu mai mare de 20% trecând printr-o sită de 150 μ.

Nisip/țitei

5 ml petrol pe 34 g nisip.

Mediu

Mediul = 4 (ca mai sus).

Tuburi (eprubete)

Pyrex 9827.

Inchideri

Elemente nr. 33 + legătură cu cablu.

Metode:

1. Amestec de nisip/țitei, nisip și țitei se amestecă ca o șarjă, folosind raportul de 5 ml țitei la 34 g nisip. Acest raport nisip/țitei a fost determinat în prealabil prin inundarea nisipului cu apă până ce nu s-a recuperat nici un fel de țitei rezidual. Tuburile care conțin amestecurile de nisip/țitei se închid folosind o baie ultrasonică timp de 10 min.

2. Echivalentul în greutate de 5 ml țitei și 34 g amestec de nisip/țitei se

adaugă în fiecare tub. În plus, în fiecare tub se adaugă 22 ml mediul = 4 cu și fără carbonat. Tuburile se acoperă și capacele se asigură cu o legătură.

3. Toate tuburile se incubează la 72°C într-un cuptor cu aer cald.

4. Cantitatea de țitei recuperată din sacii nisipoși se determină prin diferența în greutate a tubului după ce cu ajutorul seringii s-a îndepărtat țiteiul de suprafața apei.

5. La sfârșitul experimentului cantitatea de țigete rămăasă în nisip se verifică prin extracție cu un solvent organic

cuprinzând 87% cloroform și 13% metanol într-un aparat Soxhlet. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4.

Recuperarea de țigete din pungi de nisip

Amestec	Săptămâna 3	Săptămâna 6	Săptămâna 9	Total recuperare %
Medie	0,775	0,559	0,231	1,566 36,4
SDS	1,541	0,020	0,011	1,579 26,7

Discuție: 10

Intrucât îmbunătățirea microbiologică a recuperării de țigete folosind mediul = 4 este echivalentă cu cea obținută prin folosirea unui agent tensioactiv din comerț, acest mediu s-a adoptat pentru testarea finală. 15

Experimente la presiune mare și temperatură mare.

Faza finală a experimentării prealabile a fost analizarea recuperării de țigete în condiții simultane de zăcământ Alton. 20

Materiale și metode.

Recuperarea de țigete rezidual în condițiile din zăcământul Alton s-a testat folosind o aparatură proiectată în mod special în acest scop. Aparatura cuprinde un tub de metal într-o manta cu apă. Tubul se umple cu material poros și proba se închide apoi. Temperatura se menține printr-un sistem de circulație în care apa se pompează printr-o baie de ulei silionic și în jurul mantalei de apă a dopului. Temperatura se reglează la 73°C printr-un termostat. Presiunea inițială de circa 5000 kPa este produsă de o pompă hidraulică Haskell. 25

1. Țigetele și nisipul cum este descris mai sus se amestecă până ce se produce un exces de țigete. Acest amestec se scoate și se introduce în coloana de oțel inoxidabil. Apoi această coloană de oțel inoxidabil se 30

trece în interiorul celei cu presiune înaltă/temperatură înaltă. După aceea, coloana se pune sub presiune și se aduce la temperatură.

2. După ce coloana încărcată cu nisip/țigete a fost echilibrată, coloana se inundă cu apă la intervale regulate. Acest proces se repetă până ce nu se mai recuperează din coloană țigete. 35

3. Mediul = 4 care a fost potrivit să reflecte echilibrul chimic din zăcământul Alton se introduce în coloană până ce deplasează apa. Apoi, coloana se închide și se menține la temperatura și presiunea respectivă.

4. Probele se scot din coloană și țigetele pus în libertate se înregistrează. În acest moment, se testează starea nutritivă a bacteriilor și se repetă sau se reține aducerea de substanță nutritivă în conformitate cu rezultatul.

5. Dacă țigetele rezidual nu a fost deplasat în timpul acestui proces, coloana se inoculează cu o cultură îmbogățită de bacterii de zăcământ Alton care au fost lipsite de substanțe nutritive în laborator. Coloana se eliberează și se repetă fazele 4 și 5 până ce nu se mai obține țigete rezidual.

Mediul.

Mediul folosit în acest test cuprinde apă de protecție din zăcăminte Alton suplimentată cu următoarele chimicale:

	Chimicale	g/1000 l
Sol "A	Acid nitrilotriacetic	100
	Na ₂ HPO ₄	280
	NH ₄ NO ₃	1087
	CaCl ₂ .2H ₂ O	51
	MgCO ₃	40
	NaNO ₃	69
	KNO ₃	103
	peptonă	1000
Soluția B	NaHCO ₃	3000

Soluția A și soluția B se amestecă împreună apoi se potrivește la pH 8,4 folosind, fie acid aclorhidric concentrat, fie carbonat de magneziu, după care se adaugă peptona. Acest mediu se sterilizează prin filtrare și se preîncălzește la 73°C înaintea inundării coloanei.

Rezultate.

Amestecul de nisip/țiței constă din 751 g nisip și 123 ml țiței. În timpul inundării cu apă, se recuperează 98 ml țiței. După 2 săptămâni, se introduce o cantitate de substanță nutritivă.

Tabelul 5

Recuperarea de țiței din simulator de zăcământ

	Săptămâna 1	Săptămâna 2	Săptămâna 3
IT			
(tensiune interfacială)	18,5	12,8	17,1
pH	9,32	9,45	8,86
Țiței recuperat (ml)	1,5	3,4	1,1
Total țiței rămas în coloană:	123-98=25 ml		
Țiței recuperat:	6 ml		
& țiței rezidual suplimentar recuperat:	24 ml		

Exemplul 4a. Rezultatele testului de control pe teren (adică apă de producție fără substanțe nutritive) sunt date mai jos. Testul de teren se execută pe sondă Alton-3 în Queensland, Australia. Rezultatele sunt prezentate grafic (fig. 1) și arată, în mod clar că, după oprirea în luna septembrie 1988, apa de producție singură nu are ca rezultat recuperarea îmbunătățirii de țiței.

folosit apă de producție plus substanțe nutritive. Rezultatele sunt date în fig. 2.

În general, la sondă, s-a adăugat apă de producție tamponată conținând substanțele nutritive din exemplul 3 și sonda "se oprește", adică se închide, o perioadă de timp de circa 3 săptămâni. La sfârșitul acestui timp, sonda se aduce din nou în producție și se cercetează pentru producție de țiței.

Exemplul 4b. S-a executat un test de teren, cum este arătat mai jos, și s-a

1. Program de injecție.

- a) starea sondei
- pompă de producție acționată cu balansier
- tubaj de producție: 7"O.D. (garnitură completă)
- de jos la vârf: 2 jts 26 = J-55
- 37 jts 29% = N-80
- 43 jts 23 = S-95
- 87 jts 26 = J-55
- Tubing de producție: 2-7/8", 6,5 ppf, EUE conn J-55 grade
- Liner slăbit: 1809, 6 m la 1809,9 m RKB
- 1821, 9 m la 1831, 2 m RKB
- Adâncimea totală a podinii tălpii: 45 pistonului în coloană.
- 1862, 245 m RKB 3,0 Garnitură X mas descendentă cu niplu. Instalarea de BOP c/w2-7/8". Plonjor de conductă.
- b) Program
- 1,0 Inel mobil pe locație. Trolu de foraj. Instalarea conductei de oprire pe partea inelară. 4,0 Clichet pentru ancoră de tubaj și RIH cu 2-7/8" vârf de coloana PBTB pentru confirmarea prezenței sau absenței de umplere la fund.
- Oprirea sondei folosind apa de sondă.
- 2,0 Pompă de întoarcere. Impingerea

RO 110551 B1

25

26

Notă: Completarea BHA de la ultima recomplotare se face după cum urmează: (de la fund la vârf).

	Lungime (0,305 m)	Vârf la AT (0,0305 m RKB)
3" O.D. ancoraj de gaz	25,6'	5962,03
Niplu cu scaun al pompei	1,56	5970,47
2-7/8" x 7" TAC	2,56	5967,91
190 jts, 2-7/7" tubaj	5953,31	14,60

Completare executată la 1829 m 10 RKB.
 5,0 PBSD marcat la sau sub perforarea de fund, POOH cu coloană de completare. Extragerea din gaură.
 6,0 RIH cu 7" RTTS pe 2-7/8" cablu de tubaj c/w 2 legături de 2-7/8" stinger de tubaj sub RTTS. Fundul de stinger la aruncătura de vârf.
 7,0 Manipularea tubajului pentru amestecarea apei (circa 5810 l).
 Așezarea RTTS. Trasarea schemei fluidelor de injecție după cum urmează: 25
 - circa 8798 l apa de amestec (soluție nutritivă);
 - circa 5810 l apa de producție deplasată.
 Note: 30
 i) injecție de fluid la 88 l/min la 154 kgf/cm²;
 ii) se prepară un total de 15000 l (94,3 bbls) soluție nutritivă, permițând

pentru 7% de rezervor, aceasta dă un volum pompabil de circa 14276 l; 4150 l se injectează în timp ce amestecul nutritiv este optimizat, restul se injectează în timp de circa 3 h după 9...12 h expunere la atmosferă și rectificarea subsecventă a pH-ului.

iii) tot fluidul injectat în formație se filtrează prin filtre de 28 și 10 μ.
 8,0 răsturnarea pachetului și POOH.
 9,0 Recompletarea sondei așa cum s-a făcut cu cablul de completare anterior.
 10,0 Niplul sub BOP. N/U pomp.
 11,0 Garnitură descendentă mobilă din locul respectiv.
 12,0 Reacționarea pistonului de pompă. Distanțarea și stabilirea pompei în PSN. Legarea sondei de pompă.

2. Rezultate.

Oprirea s-a făcut în 26 ianuarie 1989 și pornirea s-a făcut la 17 februarie 1989.

S-au obținut următoarele rezultate:

Data	17/2	18/2	19/2	20/2	21/2	22/1
Brut						
BPD	156	148	156	143	143	143
Țitei	-	-	-	-	20	11

continuare tabel

Data	23/2	2/72	25/2	26/2	27/2	28/2	1/3
Brut							
BPD	128	129	122	120	120	117	116
Țitei	13	14,2	13,3	13,8	14,2	14,5	14,9

Rezultatele demonstrează în mod clar o recuperare îmbunătățită de țitei din zăcământ.

Aranjamentul descris s-a făcut în deosebi prin explicație și multe modificări se

pot face fără a se îndepărta de spiritul și scopul invenției de față care cuprinde fiecare nouă trăsătură și combinație de noi caracteristici descrise în aceasta.

Revendicări

1. Metodă pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ cu ajutorul microorganismelor, **caracterizată prin aceea că** se adaugă la acest zăcământ substanțe nutritive, cuprinzând o sursă de carbon, fără glucoză și cel puțin o altă substanță nutritivă fără glucoză, pentru creșterea microorganismelor, se menține zăcământul un timp și în condiții de limitare a substanțelor nutritive, astfel încât să se epuizeze substanțial cel puțin pentru una dintre substanțele nutritive adăugate și să se asigure astfel o descreștere în volum a microorganismelor și proprietățile tensioactive corespunzătoare, după care zăcământul este supus mijloacelor de recuperare a țiteiului.

2. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, aceste alte substanțe nutritive fără glucoză cuprind cel puțin unul din următoarele elemente: carbon, hidrogen, oxigen, fosfor, azot, sulf, magneziu, fier sau calciu.

3. Metodă, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că**, această altă substanță nutritivă, fără glucoză, este o moleculă anorganică.

4. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, sursa de carbon, fără glucoză, este peptona sau proteină și/sau digeste, extracte sau surse ale acestora.

5. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, sursa de carbon, fără glucoză, este reprezentată de celule eucariotice și/sau procariotice și/sau extracte celulare ale acestora.

6. Metodă pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, microorganismele sunt microorganisme existente în zăcământ.

7. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, microorganismele suportă o descreștere în volumul celular mediu.

8. Metodă, conform revendicării 7, **caracterizată prin aceea că**, descreșterea volumului celular este de cel puțin 70%.

9. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, microorganismele dezvoltă proprietățile tensioactive

crescute, determinate prin metode în sine cunoscute.

10. Metodă, conform revendicării 9, **caracterizată prin aceea că**, o creștere a proprietăților tensioactive microbiene este determinată prin metoda de formare de picături de hexan sau prin cromatografie de interacțiune hidrofobă.

11. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, mijloacele de recuperare a țiteiului cuprind mărirea presiunii de zăcământ pentru ejectarea țiteiului din acesta.

12. Metodă, conform revendicării 11, **caracterizată prin aceea că**, mărirea presiunii de zăcământ se face prin injectarea de apă sau de gaz în sau adiacent cu zăcământul.

13. Metodă pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, în cazul în care microorganismele existente în zăcământ sunt insuficiente, se introduc suplimentar microorganisme în zăcământ.

14. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, substanțele nutritive și/sau microorganismele se introduc în zăcământ, în apă sau în țitei.

15. Metodă, conform revendicării 14, **caracterizată prin aceea că** apa se ciclizează în mod repetat într-un zăcământ, în care un ciclu cuprinde adăugarea în apă a unei cantități eficiente de substanțe nutritive și/sau microorganisme și apoi introducerea acestora în zăcământ, o perioadă de timp și în condiții suficiente să efectueze recuperarea de țitei, recuperând apoi apa din țiteiul extras, determinând eventualele substanțe nutritive și/sau de microorganisme în aceasta, reducerea lor la nivelele inițiale dacă este necesar și reintroducerea apei conținând aceste nivele în zăcământ.

16. Metodă pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde:

a) prelevarea de microorganisme din zăcământ sau altă sursă care se pot adapta condițiilor din zăcământul de țitei;

b) plasarea microorganismelor într-un mediu nutritiv cuprinzând o sursă de carbon fără glucoză și cel puțin o altă substanță nutritivă fără glucoză;

c) menținerea microorganismelor o perioadă de timp și în condiții suficiente

pentru epuizarea substanțială a cel puțin unei substanțe nutritive;

d) introducerea microorganismelor în zăcământ și

e) recuperarea țiteiului din zăcământ.

17. Metodă, conform revendicării 16, **caracterizată prin aceea că**, această altă substanță nutritivă fără glucoză cuprinde cel puțin unul din următoarele elemente: carbon, hidrogen, oxigen, fosfor, azot, sulf, magneziu, fier sau calciu.

18. Metodă, conform revendicării 17, **caracterizată prin aceea că**, această altă substanță nutritivă fără glucoză este o moleculă anorganică.

19. Metodă, conform revendicării 16, **caracterizată prin aceea că**, sursa de carbon fără glucoză menționată este peptonă sau proteină și/sau digeste sau extracte sau surse ale acestora.

20. Metodă, conform revendicării 16, **caracterizată prin aceea că**, sursa de carbon fără glucoză este reprezentată de celule eucariotice și/sau procariotice și/sau extracte celulare ale acesteia.

21. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** se execută în condiții anaerobe.

22. Metodă pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde fazele:

a) izolarea microorganismelor endogene din acest zăcământ;

b) asigurarea substanței (substanțelor) nutritive de limitare în vederea creșterii acestor microorganisme;

c) creșterea acestor microorganisme în condiții suficiente pentru mărirea nivelului lor de populație și supunerea apoi a acestor microorganisme unor condiții de limitare a substanței nutritive suficient să

producă o reducere a volumului celular mediu până la un nivel compatibil cu injecția în zăcământ;

d) aducerea unei cantități eficiente din substanța (substanțele) nutritive împreună cu microorganismele în acest zăcământ o perioadă de timp și în condiții suficiente să efectueze o mărire a populației de microorganisme endogene în zăcământ, aceste substanțe nutritive cuprinzând o sursă de carbon fără glucoză și cel puțin o altă substanță nutritivă fără glucoză;

e) menținerea acestui zăcământ o perioadă de timp și în condiții suficiente pentru epuizarea substanțială a cel puțin uneia din substanțele nutritive și

f) supunerea acestui zăcământ unor mijloace pentru recuperarea țiteiului.

23. Metodă, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, sursa de carbon fără glucoză este anaerobic degradabilă.

24. Metodă pentru recuperarea țiteiului dintr-un zăcământ, **caracterizată prin aceea că**, cuprinde întâi mărirea populației de microorganisme endogene în acest zăcământ prin adăugarea unei cantități eficiente de creștere, din una sau mai multe substanțe nutritive cuprinzând o sursă de carbon fără glucoză anaerobic degradabilă și cel puțin una sau mai multe molecule anorganice și apoi menținerea acestui zăcământ o perioadă de timp și în condiții suficiente pentru epuizarea substanțială a cel puțin uneia din substanțele nutritive adăugate, așa cum s-a determinat în timp și/sau prin mărirea unei populații de microorganisme endogene având proprietăți tensioactive și apoi supunerea acestui zăcământ unor mijloace de recuperare a țiteiului.

Președintele comisiei de examinare: **chim. Ștefan Rodica**
 Examinator: **ing. Barbu Mara**

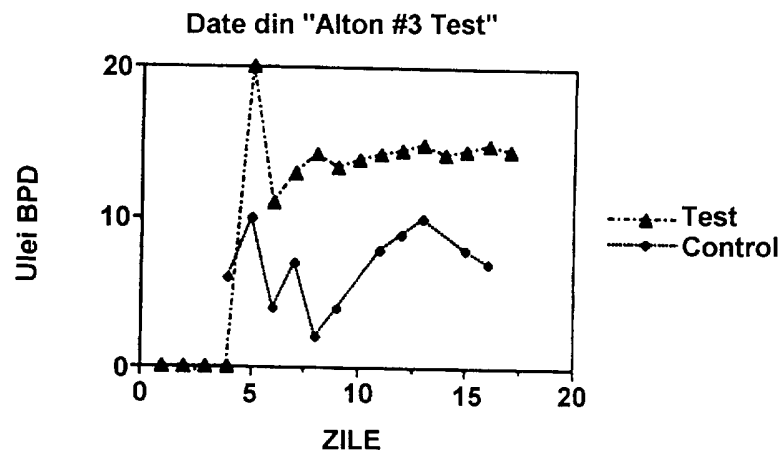


Fig. 2