



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109403932 B

(45) 授权公告日 2021.11.30

(21) 申请号 201710699325.7

(22) 申请日 2017.08.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109403932 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司  
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海  
石油化工研究院

(72) 发明人 沈之芹 李应成 沙鸥

(51) Int. Cl.

E21B 43/22 (2006.01)

C09K 8/584 (2006.01)

C09K 8/588 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 106590566 A, 2017.04.26

US 4217958 A, 1980.08.19

US 4574885 A, 1986.03.11

CN 104073231 A, 2014.10.01

CN 104962271 A, 2015.10.07

审查员 刘紫艳

权利要求书1页 说明书17页

(54) 发明名称

降低吸附损耗的驱油方法

(57) 摘要

本发明涉及一种降低吸附损耗的驱油方法，主要解决现有技术中作为驱油流体主要成分的表面活性剂在含石油地层驱油时因被吸附而导致的驱油效率下降问题。本发明通过采用包括以下步骤：将吸附抑制剂添加到驱油流体中，然后与高含黏土的含油地层充分接触，将所述含油地层中的原油驱替出来；或首先注入吸附抑制剂溶液与高含黏土的含油地层充分接触，再注入驱油流体与高含黏土含油地层充分接触后将原油驱替出来；其中，吸附抑制剂的用量为0.001~10份，所述吸附抑制剂为含有羧基的小分子化合物、分子量1000~500000的聚合物和碱性化合物中的至少一种的技术方案，较好地解决了该问题，可应用于油田三次采油生产中。

1. 一种降低吸附损耗的驱油方法,包括以下步骤:

将吸附抑制剂添加到驱油流体中,然后在驱油温度10~150℃、总矿化度>0毫克/升模拟盐水地层条件下驱油流体与高含黏土的含油地层充分接触,将所述含油地层中的原油驱替出来;或(1)在驱油温度10~150℃、总矿化度>0毫克/升模拟盐水地层条件下首先注入吸附抑制剂溶液与高含黏土的含油地层充分接触吸附在地层表面,(2)再注入驱油流体与高含黏土含油地层充分接触后将所述含油地层中的原油驱替出来;

其中,以驱油流体所含驱油剂的质量份数计,每含1份驱油剂的驱油流体,吸附抑制剂的用量为0.001~10份;所述驱油剂包括表面活性剂,所述吸附抑制剂为含有羧基的小分子化合物和碱性化合物,或,分子量3000~200000的聚丙烯酸和/或盐和/或酯中的至少一种和含有羧基的小分子化合物,或,含有羧基的小分子化合物、分子量3000~200000的聚丙烯酸和/或盐和/或酯中的至少一种和碱性化合物;

其中,所述含有羧基的小分子化合物选自碳链低于8的羧酸和/或盐。

2. 根据权利要求1所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述表面活性剂为非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子型表面活性剂中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述表面活性剂为甜菜碱类两性离子表面活性剂。

4. 根据权利要求1所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述驱油流体为表面活性剂驱油流体、聚合物-表面活性剂二元驱油流体、聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体中的至少一种。

5. 根据权利要求4所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述聚合物-表面活性剂二元驱油流体、聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体中的聚合物独立选自部分水解聚丙烯酰胺、改性聚丙烯酰胺、聚合物微球、生物质聚合物中的至少一种;所述聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体中的碱选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属磷酸盐、碱金属硼酸盐或短碳链有机胺中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述含有羧基的小分子化合物选自碳链低于8的含有羟基的羧酸和/或盐、碳链低于8的含有氨基的羧酸和/或盐中至少一种。

7. 根据权利要求1所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述含有羧基的小分子化合物为甲酸和/或盐、乙酸和/或盐、丙酸和/或盐、丙二酸和/或盐、丁酸和/或盐、丁二酸和/或盐、戊酸和/或盐、戊二酸和/或盐、己酸和/或盐、己二酸和/或盐、柠檬酸和/或盐、酒石酸和/或盐、丙氨酸和/或盐、谷氨酸和/或盐中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述碱性化合物为碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属磷酸盐、碱金属硼酸盐或短碳链有机胺中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的降低吸附损耗的驱油方法,其特征在于所述驱油剂与吸附抑制剂的质量比为1:(0.1~4)。

## 降低吸附损耗的驱油方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种降低吸附损耗的驱油方法。

### 背景技术

[0002] 化学驱是通过水溶液中添加化学剂,改变注入流体的物理化学性质和流变学性质以及与储层岩石的相互作用特征而提高采收率的一种强化措施,在我国得以快速发展,其主要原因是我国储层为陆相沉积非均质性较强,陆相生油原油黏度较高,在EOR方法中更适用于化学驱。

[0003] 与聚合物相比,表面活性剂更易吸附在岩石表面,而其成本往往高于聚合物,因此,表面活性剂在地层内吸附量的多少是整个驱油体系的经济性主要部分,研究驱油剂的吸附损耗是关系到化学驱油成败的关键因素之一。引起驱油剂损失的原因主要有岩石介质的吸附,与地层水、黏土中可交换的多价离子反应和在残余油中分配等,表面活性剂在黏土矿物上吸附以后,可以造成表面活性剂的损失,而且黏土颗粒的性质也发生很大变化。碳氢类表面活性剂在黏土矿物上的吸附,在三次采油中目前国内已经做了大量工作,例如杨承志等人系统地研究了十二烷基苯磺酸钠在不同黏土、碳酸岩、石英及天然岩芯上的吸附规律后发现,各个黏土矿物吸附量最大值顺序是蒙脱石、高岭土、钠高岭土及伊利石。山东大学化学学院胶化研究所李干佐等人对天然混合羧酸(盐)复合驱油体系在胜利油田孤东小井距 $5^{2+3}$ 层进行静态吸附(固/液比为1:5)研究后发现,羧酸(盐)型阴离子表面活性剂SDC-3开始时吸附速率增加很快,24h后吸附速率趋于平衡,静态吸附量为6.60mg/g砂,比非离子表面活性剂Tween80的静态吸附量(5.47mg/g砂)更大,比阳离子表面活性剂CTAB的静态吸附量(36.22mg/g砂)小。玉宝瑜等人在研究三元复合驱油体系中化学剂在孤东油砂上的吸附损耗时发现,当非离子型表面活性剂OP-10初始浓度由2000mg/L增加到7000mg/L时,其吸附量由2.0mg/g砂增加到6.7mg/g砂;当OP-10初始浓度小于5000mg/L时,液相中的OP-10几乎全被油砂吸附。岳湘安等人在研究石油羧酸盐/重烷基苯磺酸盐/碱复配体系的界面活性及吸附特性时发现,重烷基苯磺酸盐ORS-41的吸附量为7.581mg/g油砂,复配体系中ORS-41饱和吸附量为6.741mg/g油砂,因此提出加入廉价的石油氧化皂降低重烷基苯磺酸盐的吸附量。赵普春等人在研究非离子表面活性剂NS在文明寨油砂和岩心上的吸附时发现,非离子表面活性剂NS在固液比为1:10、过40目筛的砂上吸附量约为5.2mg/g油砂,吸附量起初随浓度增大而迅速增加,在一定的浓度范围内吸附量的增加变小,最后变得非常缓慢。周雅萍等人在研究化学驱油体系中各组分在油砂表面上静态吸附(固液比为1:9)特征时发现,非离子型表活剂的吸附量为14.8mg/g油砂,认为由于表活剂分子量相对比较大,所以在岩石表面上的吸附损耗较大。Yick-Mone Shum指出,烷基苯磺酸盐在Berea砂岩上的室内实验吸附量为2.5mg/g岩石,在得克萨斯Manvel油田的岩心砂上的吸附量为3.56mg/g砂,滞留损失则分别为1.38mg/g,1.85mg/g。

[0004] 虽然烷基苯磺酸盐、重烷基苯磺酸盐等阴离子表面活性剂被大量应用于三次采油过程中,但仍存在吸附损耗偏大的问题;两性离子型表面活性剂,如甜菜碱因分子内含有两

个电性相反的亲水头基无论在砂岩地层还是碳酸盐地层作为驱油剂驱油时都存在吸附量较大的问题;阳离子表面活性剂因其极易被砂岩地层吸附或产生沉淀,一般不用于三次采油,但若将阳离子表面活性剂与电性相反的阴离子表面活性剂进行复配,利用阴阳离子表面活性剂混合体系的诸多突出优点,尤其是超高界面活性,克服其易沉淀等缺点,形成的阴阳离子复合表面活性剂可明显降低阳离子表面活性剂在岩心上的吸附损耗,使得阳离子表面活性剂作为驱油剂组分成为可能,在这方面,上海石油化工研究院的李应成等研究人员已申请了多件有关阴阳离子复合表面活性剂、驱油组合物及驱油方法的中国发明专利,如ZL201210150216.7,ZL201210239983.5,ZL 201210240014.1,ZL201210325051.2,但在高含黏土的地层,仍然存在吸附滞留问题,要想得到更高的驱油效率,需进一步降低驱油体系的吸附量。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是现有技术中作为驱油流体主要成分的表面活性剂在含石油地层,特别是高含黏土含油地层驱油时因被吸附而导致的浓度和/或比例变化而引起的驱油体系驱油效率下降问题,提供一种新的降低吸附损耗的驱油方法。该方法采用将吸附抑制剂加入表面活性剂(S)、聚表二元体系(SP)、聚表碱三元体系(ASP)的水溶液中形成含有吸附抑制剂的驱油流体将含油地层的原油驱替出来或先注入吸附抑制剂溶液与含油地层充分接触吸附在地层表面,再注入表面活性剂(S)、聚表二元体系(SP)、聚表碱(ASP)三元体系将含油地层的原油驱替出来,具有抗吸附能力强、驱油效率高的优点。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种降低吸附损耗的驱油方法,包括以下步骤:

[0007] 将吸附抑制剂添加到驱油流体中,然后在驱油温度10~150℃、总矿化度>0毫克/升模拟盐水地层条件下驱油流体与高含黏土的含油地层充分接触,将所述含油地层中的原油驱替出来;或(1)在驱油温度10~150℃、总矿化度>0毫克/升模拟盐水地层条件下首先注入吸附抑制剂溶液与高含黏土的含油地层充分接触吸附在地层表面,(2)再注入驱油流体与高含黏土含油地层充分接触后,将所述含油地层中的原油驱替出来;

[0008] 其中,以驱油流体所含驱油剂的质量份数计,每含1份驱油剂的驱油流体,吸附抑制剂的用量为0.001~10份;所述驱油剂包括表面活性剂,所述吸附抑制剂为含有羧基的小分子化合物、分子量1000~500000的聚合物和碱性化合物中的至少一种。

[0009] 上述技术方案中,所述驱油流体优选为表面活性剂驱油流体、聚合物-表面活性剂二元驱油流体、聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体中的至少一种;所述表面活性剂驱油流体、聚合物-表面活性剂二元驱油流体、聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体可以是各自驱油剂的水溶液但不仅限于水溶液。

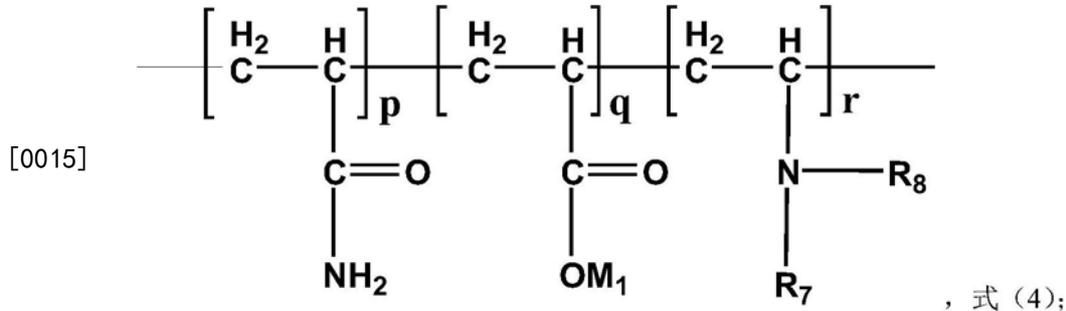
[0010] 上述技术方案中,所述表面活性剂优选为非离子表面活性剂、阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子型表面活性剂中的至少一种。

[0011] 上述技术方案中,更优选表面活性剂为阴阳离子复合表面活性剂、两性离子型表面活性剂。

[0012] 上述技术方案中,所述阴阳离子复合表面活性剂进一步优选为由阳离子表面活性剂和含有聚氧乙烯、聚氧丙烯醚片段的阴离子表面活性剂组成。

[0013] 上述技术方案中,所述两性离子型表面活性剂优选为甜菜碱表面活性剂。

[0014] 上述技术方案中,所述聚合物-表面活性剂二元驱油流体、聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体中的聚合物可以是本领域常用的各类聚合物,并无特殊限定,例如但不限于为部分水解聚丙烯酰胺、耐温抗盐改性聚丙烯酰胺、聚合物微球、生物质聚合物中的至少一种,所述改性聚丙烯酰胺可以是阴离子型聚丙烯酰胺、疏水缔合型聚丙烯酰胺、耐温抗盐改性聚丙烯酰胺;例如所述改性聚丙烯酰胺如式(4)所示:



[0016] 式中, $M_1$  优选为氢或碱金属或铵盐中的一种, $R_7$ 、 $R_8$  优选为氢原子或 $C_1 \sim C_{16}$  的烃基或含有磺酸盐基团的 $C_1 \sim C_{16}$  烃基,且不能同时为氢原子。

[0017] 上述技术方案中,所述部分水解的聚丙烯酰胺,分子量优选为500~2500万,水解度优选为15~25%;所述疏水缔合聚合物优选由丙烯酸胺、耐温抗盐单体与疏水单体共聚而成;所述耐温抗盐改性聚丙烯酰胺优选由丙烯酸胺、耐温抗盐单体共聚而成;所述聚合物微球优选采用醇-水体系分散聚合方法制得的初始粒径为亚微米至微米级、具有单分散性的耐温抗盐丙烯酸胺聚合物微球;耐温抗盐单体或疏水单体可以是本领域技术人员所熟知的含有大侧基或刚性侧基的单体(如苯乙烯磺酸、N-烷基马来酰亚胺、丙烯酸胺基长链烷基磺酸、长链烷基烯丙基二甲基卤化铵、3-丙烯酸胺基-3-甲基丁酸等)、含耐盐基团的单体(如2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸)、含耐水解基团的单体(如N-烷基丙烯酸胺)、含可抑制酰胺基水解的基团的单体(如N-乙炔吡咯烷酮)、含疏水基团的单体等中的至少一种,耐温抗盐单体优选为2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸,疏水单体优选为2-丙烯酸胺基十二烷基磺酸。

[0018] 上述技术方案中,所述的疏水缔合聚合物中丙烯酸胺与耐温抗盐单体与疏水单体的摩尔比优选为(0.1~40):1:(0.001~0.05),黏均分子量为500~2500万;更优选为丙烯酸胺与耐温抗盐单体与疏水单体的摩尔比为(0.1~20):1:(0.001~0.01),黏均分子量为1200~2200万。

[0019] 上述技术方案中,所述耐温抗盐改性聚丙烯酰胺中丙烯酸胺与耐温抗盐单体的摩尔比优选为(0.1~40):1。

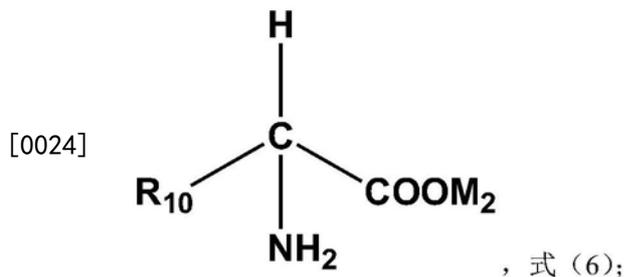
[0020] 上述技术方案中,所述的疏水缔合聚合物优选丙烯酸胺、2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酸胺基十二烷基磺酸共聚而成,丙烯酸胺、2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酸胺基十二烷基磺酸摩尔比优选为(0.1~40):1:(0.001~0.05),更优选为(0.1~20):1:(0.001~0.01)。

[0021] 上述技术方案中,所述耐温抗盐改性聚丙烯酰胺优选由丙烯酸胺、2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸共聚而成,丙烯酸胺与2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸摩尔比优选为(0.1~40):1,改性聚丙烯酰胺的黏均分子量优选为800~2500万。

[0022] 上述技术方案中,所述聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体中的碱优选为碱金属

氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属硅酸盐、碱金属磷酸盐、碱金属硼酸盐或短碳链有机胺中的至少一种；进一步优选碱金属氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种，碱土金属氢氧化物选自氢氧化镁、氢氧化钙中的至少一种，碱金属碳酸盐选自碳酸钠或碳酸氢钠中的至少一种，碱金属硅酸盐选自硅酸钠或硅酸钾中的至少一种，碱金属磷酸盐选自磷酸钠/钾或多聚磷酸钠/钾中的至少一种，碱金属硼酸盐选自硼酸钠或硼酸钾中的至少一种；所述短碳链有机胺优选为分子中含有伯胺基、仲胺基、叔胺基、季铵碱基中的至少一种，进一步优选为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或三乙胺中的至少一种。

[0023] 上述技术方案中，所述吸附抑制剂优选为含有羧基的小分子化合物，进一步优选自碳链低于8的羧酸和/或盐、碳链低于8的含有羟基的羧酸和/或盐、碳链低于8的含有氨基的羧酸和/或盐、碳链低于8的糖类化合物的中至少一种；所述碳链低于8的含有氨基的羧酸和/或盐如式(6)所示：



[0025] 式中， $\text{R}_{10}$  优选为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_5$  烷基， $\text{M}_2$  优选为氢或碱金属或铵盐中的一种。

[0026] 上述技术方案中，所述含有羧基的小分子化合物进一步优选自甲酸和/或盐、乙酸和/或盐、丙酸和/或盐、丙二酸和/或盐、丁酸和/或盐、丁二酸和/或盐、戊酸和/或盐、戊二酸和/或盐、己酸和/或盐、己二酸和/或盐、柠檬酸和/或盐、酒石酸和/或盐、丙氨酸和/或盐、谷氨酸和/或盐、单糖中的至少一种。

[0027] 上述技术方案中，所述吸附抑制剂又可以优选为分子量3000~200000的聚丙烯酸和/或盐和/或酯中的至少一种。

[0028] 上述技术方案中，所述吸附抑制剂还可以优选为不含有羧酸根的化合物，如，碱性化合物，优选碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、碱金属碳酸盐和短碳链有机胺中的至少一种；进一步优选碱金属氢氧化物选自氢氧化钠、氢氧化钾中的至少一种，碱土金属氢氧化物选自氢氧化镁、氢氧化钙中的至少一种，碱金属碳酸盐选自碳酸钠或碳酸氢钠中的至少一种，碱金属硅酸盐选自硅酸钠或硅酸钾中的至少一种，碱金属磷酸盐选自磷酸钠/钾或多聚磷酸钠/钾中的至少一种，碱金属硼酸盐选自硼酸钠或硼酸钾中的至少一种；短碳链有机胺优选为分子中含有伯胺基、仲胺基、叔胺基、季铵碱基中的至少一种，进一步优选为乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺或三乙胺中的至少一种。

[0029] 上述技术方案中，所述吸附抑制剂还优选为碱性化合物中的至少两种的混合物，或者碳链低于8的羧酸和/或盐、碳链低于8的含有羟基的羧酸和/或盐、碳链低于8的含有氨基的羧酸和/或盐、碳链低于8的糖类化合物的中至少一种与碱性化合物中的至少一种的混合物，或者碳链低于8的羧酸和/或盐、碳链低于8的含有羟基的羧酸和/或盐、碳链低于8的含有氨基的羧酸和/或盐、碳链低于8的糖类化合物的中至少一种与分子量3000~200000的聚丙烯酸和/或盐和/或酯中的至少一种的混合物；此时多种组分具有较好的协同增效作用，对降低表面活性剂吸附量、提高驱油效率具有协同增效的作用。

[0030] 上述技术方案中,所述驱油流体与吸附抑制剂的质量比优选为1:(0.1~4)。

[0031] 上述技术方案中,所述驱油流体的制备方法并无特殊要求,可以采用常规的方法配制成表面活性剂驱油流体、聚合物-表面活性剂二元驱油流体或聚合物-表面活性剂-碱三元驱油流体,优选方案之一包括以下步骤:优选方案之一包括以下步骤:

[0032] (a) 阳离子表面活性剂的制备:

[0033] 当 $a=1, b=0$ 时,阳离子表面活性剂为单链季铵盐,可通过市售得到;当 $a=1, b=1$ 时,阳离子表面活性剂为双链季铵盐,其制备过程为:将脂肪胺与 $Y_{01}CH_2(CH_2)_fCH_2Y_{02}$ 按所需摩尔比在短碳链醇水溶液中混合,升温至回流反应2~100小时,得到所需的阳离子表面活性剂水溶液或短碳链醇水溶液;其中,短碳链醇水溶液的浓度为0~100wt%,短碳链醇选自 $C_1\sim C_5$ 的脂肪醇, $Y_{01}, Y_{02}$ 选自氯、溴或碘, $f=0\sim 2$ ;

[0034] (b) 阴阳复合表面活性剂的制备:

[0035] ①在碱性催化剂存在下,长链醇或长链胺依次与所需量环氧乙烷、环氧丙烷、环氧乙烷反应得到聚醚化合物;

[0036] ②将步骤(b)①得到的产物与 $Y_{03}R_{01}COOR_{01}$ 以及碱金属氢氧化物或碱金属醇盐以摩尔比1:(1~5):(1~10)混合,搅拌下于反应温度50~120℃反应3~15小时,无需分离,继续加入水进行皂化反应,回流1~10小时后,加入步骤(a)得到的阳离子表面活性剂水溶液或短碳链醇水溶液,升温至40~100℃搅拌1~5小时,得到所需的阴阳复合型表面活性剂;其中, $Y_{03}$ 选自氯、溴或碘, $R_{01}$ 选自 $C_1\sim C_5$ 的亚烷基或羟基取代亚烷基中的至少一种, $R_{01}$ 选自 $C_1\sim C_8$ 的烷基。

[0037] (c) 按所述质量份数计,将步骤(b)得到的阴阳复合表面活性剂或甜菜碱表面活性剂与聚合物和/或碱混合均匀,得到所述的驱油剂。

[0038] (d) 将吸附抑制剂、步骤(c)制备的驱油剂以油田模拟盐水配制成一定浓度的母液,按所需比例混合均匀得到含有吸附抑制剂的驱油流体。

[0039] 上述技术方案中,所述阴阳复合表面活性剂中的阴非离子表面活性剂的制备还可以采用常见的羧甲基化试剂或磺化试剂与非离子表面活性剂进行反应得到,羧甲基化试剂的例子有但不限于卤代乙酸盐(例如氯乙酸钠、溴乙酸钠)、卤代乙酸(例如氯乙酸、溴乙酸)等;磺化试剂有但不限于卤代磺酸盐(例如2-氯乙烷磺酸钠、2-溴乙烷磺酸钠、3-氯-2-羟基丙磺酸钠、3-溴-2-羟基丙磺酸钠)等。

[0040] 上述技术方案中,所述驱油剂中表面活性剂与聚合物与碱性物质的质量比优选为1:(0.1~2):(0~5)。

[0041] 本发明驱油流体还可以含有本领域常用的泡沫剂、小分子有机物(例如异丙醇、乙二醇单丁醚、DMSO等)等采油助剂。

[0042] 上述技术方案中,所述含吸附抑制剂的驱油流体可以采用各种常规混合方法按照所需量各组分混合得到,用于驱油时按照所需浓度用水溶解得到驱油剂用于驱油;还可以根据所需驱油剂的浓度,将所述驱油流体中各组分分别溶解于水中得到驱油流体用于驱油。制备中所用的水可以为自来水、河水、海水,油田地层水;优选的水是:模拟油田地层水,总矿化度优选为3000~300000毫克/升。

[0043] 上述技术方案中,所述驱油方法优选应用于高温油藏,地层温度为60~120℃,地层盐水的总矿化度3000~300000mg/L。

[0044] 本发明的驱油方法,通过黏土对吸附抑制剂中的负电性离子(如, $\text{COO}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$ 、 $\text{BO}_3^{3-}$ 等)的有效吸附,将黏土端面的正电性调控为负电性,可以有效降低对阴离子表面活性剂的吸附。另外,通过对阴离子-阳离子复配表面活性剂的结构和比例的调节,使得阴阳混合胶束中阳离子头基处于内层、阴离子头基处于外层而使体系总体呈负电性,阳离子表面活性剂在荷负电砂岩及改性后的黏土表面上的静电吸附得到有效屏蔽,显著降低了阳离子表面活性剂在荷负电材料表面的吸附量,解决了表面活性剂在高黏土含量油藏吸附量大、驱油效率低的技术难题。通过添加相对较便宜的吸附抑制剂,可以修饰地层表面或自身吸附至地层表面,从而降低或消除表面活性剂的吸附,进一步降低驱油流体中价格较高的表面活性剂使用量而维持其好的驱油效率,极大增强了驱油流体经济性。

[0045] 采用本发明的驱油的方法,用于地层温度 $60\sim 120^\circ\text{C}$ 、矿化度 $3000\sim 300000$ 毫克/升的模拟盐水和原油,每份驱油流体中添加 $0.1\sim 4$ 份的吸附抑制剂,可使得驱油流体中表面活性剂吸附量下降 $30\%\sim 70\%$ 。经物理模拟驱替试验室内评价,与不加吸附抑制剂的驱油流体在水驱基础上提高原油采收率相比,最高可达 $23.21\%$ ,取得了较好的技术效果。

## 具体实施方式

### [0046] 【实施例1】

[0047] (1) 表面活性剂S01的制备

[0048] (a) 双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl<sup>-</sup>)

[0049] 将癸基二乙基叔胺 $213.0$ 克(1摩尔)与 $77.5$ 克(0.5摩尔)1,6-二氯己烷、异丙醇 $600$ 克混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的 $2000$ 毫升的四口烧瓶内,加热至回流反应 $60$ 小时,停止回流。蒸除异丙醇,取样以四苯硼钠标准溶液滴定,双子阳离子表面活性剂(10-6-10,2Cl<sup>-</sup>)的含量为 $96.5\%$ ,其余样品不处理,备用。

[0050] (b) 阴离子及复配表面活性剂S01的制备

[0051] ①向装有搅拌装置的 $2\text{L}$ 压力反应器中加入克 $276$ 克(1摩尔)十二烷基苄醇、 $4.6$ 克氢氧化钾,加热至 $80\sim 90^\circ\text{C}$ 时,开启真空系统,在高真空下脱水 $1$ 小时,然后用氮气置换 $3\sim 4$ 次,将体系反应温度调至 $150^\circ\text{C}$ 缓缓通入 $585.8$ 克(10.1摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.60\text{MPa}$ ,待环氧丙烷反应结束后再将温度调至 $140^\circ\text{C}$ 缓缓通入 $90.2$ 克(2.05摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$ 。反应结束后,降温至 $90^\circ\text{C}$ ,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得十二烷基苄醇聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚 $898.7$ 克,收率 $95.2\%$ 。

[0052] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的 $5000$ 毫升的反应瓶内,搅拌下加入步骤(b)(1)合成的十二烷基苄醇聚氧丙烯(10)聚氧乙烯(2)醚 $472$ 克(0.5摩尔)和 $48.0$ 克(1.2摩尔)氢氧化钠,缓慢滴入 $108.6$ 克(0.6摩尔)溴乙酸正丙酯,控制反应温度 $90^\circ\text{C}$ 反应 $4$ 小时,冷却后加入 $700$ 克水及 $100$ 克 $95\%$ 乙醇,继续加热至回流反应 $3$ 小时。冷却至 $40^\circ\text{C}$ ,加入含 $55.2$ 克(0.095摩尔)步骤(a)制备的双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl<sup>-</sup>)的异丙醇混合物,继续于 $45^\circ\text{C}$ 搅拌 $3$ 小时,得到所需的组合表面活性剂S01,以质量百分比计,阴阳表面活性剂 $35.37\%$ ,溴化钠 $3.85\%$ ,羟乙酸钠 $0.62\%$ ,混合醇(乙醇+正丙醇+异丙醇) $15.42\%$ ,水 $44.74\%$ 。

[0053] (2) 以 $0.5\text{wt}\%$ NaCl模拟盐水分别配制含吸附抑制剂的表面活性剂水溶液,以 $3:1$ 的液固比与含黏土的石英砂混合,震荡 $24\text{h}$ ,冷却后离心分离,取上层清液,采用高效液相色谱

谱(HPLC)分析测定表面活性剂阴离子和阳离子的浓度,计算表面活性剂的吸附量,单位mg/g,结果见表1所示。其中,吸附质I为5wt%高岭土+95wt%100~200目石英砂的含黏土石英砂;吸附质II为92wt%200~300目石英砂+5.6wt%高岭土+2.4wt%钠基膨润土的含黏土石英砂,黏土总含量为8%;吸附质III为15wt%高岭土+85wt%100~200目石英砂的含黏土石英砂;吸附温度为80℃。

[0054] 【实施例2】

[0055] (1) 表面活性剂S02

[0056] (a) 阳离子表面活性剂为十二烷基二甲基苄基氯化铵,市售商品,含量45%,溶剂为水。

[0057] (b) 阴离子及复合表面活性剂S03的制备

[0058] 其中, $R = \text{iso-C}_{13}\text{H}_{27}$ 。

[0059] ①向装有搅拌装置的压力反应器中加入200克(1摩尔)异构十三醇、4克氢氧化钾和2.6克无水碳酸钾,加热至反应温度80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至150℃缓缓通入701.8克(12.1摩尔)环氧丙烷,控制压力 $\leq 0.50\text{MPa}$ ,待环氧丙烷反应结束后,降温,于130℃缓缓通入88.0克(2.0摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.60\text{MPa}$ 。反应结束后,同【实施例1】后处理,得异构十三醇聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚955.5克,收率97.1%。

[0060] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的5000毫升的反应瓶内,搅拌下加入步骤(b)(1)合成的异构十三醇聚氧丙烯(12)聚氧乙烯(2)醚492克(0.5摩尔)和60.0克(1.5摩尔)氢氧化钠,缓慢滴入79.6克(0.65摩尔)氯乙酸乙酯,控制反应温度90℃反应4小时,冷却后加入600克水及200克95%乙醇,继续加热至回流反应5小时。冷却至40℃,加入含85.0克(0.25摩尔)十二烷基二甲基苄基氯化铵的水溶液,继续于40℃搅拌4小时,得到所需的复合表面活性剂S03,以质量百分比计,阴阳表面活性剂38.02%,氯化钠1.81%,羟乙酸钠0.9%,氢氧化钠0.49%,乙醇13.57%,水45.21%。

[0061] (2)以3.2wt%NaCl+0.1wt%CaCl<sub>2</sub>+0.05wt%MgCl<sub>2</sub>模拟盐水分别配制含吸附抑制剂的表面活性剂的水溶液,同【实施例1】(2)进行吸附实验,结果见表2所示。其中,吸附温度为90℃,吸附质IV为11.7wt%30~40目+14.7wt%40~60目+26.4wt%60~80目+23.4wt%80~100目+10.3wt%100~150目+4.4wt%200~300目+9.1wt%高岭土的含黏土石英砂。

[0062] 【实施例3】

[0063] (1) 表面活性剂S03

[0064] 将月桂酸钠与十二烷基三甲基氯化铵按摩尔比15:1加入反应瓶中,以10wt%异丙醇水溶液为溶剂,升温至80℃搅拌2小时至完全溶解,减压蒸馏去除异丙醇,得到所需的阴阳体系表面活性剂,其中表面活性剂总含量以质量百分比计为40.8%。

[0065] (2)以0.5wt%NaCl模拟盐水分别配制含吸附抑制剂的表面活性剂的水溶液,同【实施例1】(2)进行吸附实验,结果见表3所示。其中,吸附温度为83℃。

[0066] 【实施例4】

[0067] (1) 表面活性剂S04

[0068] (a) 二十二烷基聚氧丙烯(m=8)聚氧乙烯(n=2)醚乙酸钠的合成

[0069] 将二十二烷基聚氧丙烯(m=8)聚氧乙烯(n=2)醚439克(0.5摩尔)与60克(1.5摩

尔)氢氧化钠、70.0克(0.6摩尔)氯乙酸钠及1200毫升丙酮混合于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的2000毫升的反应釜内,加热至回流反应8小时。冷却,以25wt%盐酸酸化,分去水及无机盐,上层有机相以40wt%的氢氧化钠中和,蒸除丙酮,60℃真空干燥,得到二十二烷基聚氧丙烯(m=8)聚氧乙烯(n=2)醚乙酸钠。

[0070] (b)取合成的二十二烷基聚氧丙烯(m=8)聚氧乙烯(n=2)醚乙酸钠191.6克(0.2摩尔)、十二烷基三乙基溴化铵10.5克(0.03摩尔)、异丙醇浓度为10wt%的异丙醇盐水溶液(盐水为10wt%的氯化钠水溶液)500克依次加入反应瓶中,升温至80℃搅拌2小时,减压蒸馏去除异丙醇,得到所需的阴阳体系表面活性剂,其中表面活性剂总含量以质量百分比计为31.2wt%。

[0071] (2)以总矿化度为9000毫克/升、 $Mg^{2+}+Ca^{2+}$  36毫克/升的模拟盐水分别配制含吸附抑制剂的表面活性剂的水溶液,同【实施例1】(2)进行吸附实验,结果见表4所示。其中,吸附温度为83℃。

[0072] 【实施例5】

[0073] (1)表面活性剂S05

[0074] (a)双子阳离子季铵盐表面活性剂(10-6-10,2Cl<sup>-</sup>)的制备同【实施例1】。

[0075] (b)阴离子及复配表面活性剂S-10的制备

[0076] ①向装有搅拌装置的2L压力反应器中加入330克2,4-二枯基苯酚(1摩尔)、3.8克氢氧化钾,加热至80~90℃时,开启真空系统,在高真空下脱水1小时,然后用氮气置换3~4次,将体系反应温度调至140℃缓缓通入532.4克(12.1摩尔)环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.60$ MPa反应结束后,降温至90℃,真空除去低沸物,冷却后中和、脱水,得2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(12)醚833.1克,收率97.1%。

[0077] ②于配有机械搅拌、温度计和回流冷凝管的2000毫升的反应瓶内,搅拌下加入步骤(b)(1)合成的2,4-二枯基苯酚聚氧乙烯(12)醚429克(0.5摩尔)和87.0克(1.5摩尔)氢氧化钾,缓慢滴入102.4克(0.75摩尔)氯乙酸异丙酯,控制反应温度100℃反应3小时,冷却后加入300克水及300克95%乙醇,继续加热至回流反应3小时。冷却至40℃,加入45.9克(0.25摩尔)十八烷基三甲基溴化铵,继续于40℃搅拌5小时,得到所需的组合表面活性剂S05,以质量百分比计,阴阳表面活性剂41.51%,氯化钾3.05%,羟乙酸钠2.32%,混合醇(乙醇+异丙醇)26.48%,水26.64%。

[0078] (2)以25.0wt%NaCl模拟盐水分别配制含吸附抑制剂的表面活性剂的水溶液,同【实施例1】(2)进行吸附实验,结果见表5所示。其中,吸附温度为95℃。

[0079] 【实施例6】

[0080] 同【实施例1】,不同之处在于表面活性剂为甜菜碱型表面活性剂S06,结果见表6所示。

[0081] 【实施例7】

[0082] 驱油实验过程:将岩心恒温烘干至恒重,测定岩心的气测渗透率;以上述模拟油田地层水饱和岩心,计算其孔隙体积,于驱油温度下,以原油饱和岩心,记录饱和原油的体积,再以0.2mL/min的速度泵入地层水,驱至含水达100%,计算水驱提高原油的采收率,然后以0.15mL/min的速度转注0.1~1PV(岩心孔隙体积)驱油流体,以0.2mL/min的速度水驱至含水100%,计算在水驱基础上提高原油采收率的百分数。

[0083] 分别配制【实施例1】的S01、吸附抑制剂和改性聚丙烯酰胺聚合物(P1,共聚AM/AMPS摩尔比=1/0.05,黏均分子量2500万)水溶液,再混合稀释得到均匀的驱油流体,测定体系在80℃时的油水界面张力,原油为东部油田脱水原油(黏度为2.3mPa.s),结果见表7所示。界面张力由美国德克萨斯大学生产的TX500型旋转滴界面张力仪测定。

[0084] 在 $\Phi 38 \times 1000$ (单位:毫米)填砂管上进行模拟驱油实验,驱油温度为80℃,注入量为0.3PV(岩心孔隙体积),计算在水驱基础上提高原油采收率的百分数,见表7所示。

[0085] 【实施例8】

[0086] 同【实施例7】进行驱油实验,不同之处在于油田脱水原油为东部某油田原油,90℃时的表观黏度为35mPa.s,模拟盐水为3.2wt%NaCl+0.1wt%CaCl<sub>2</sub>+0.05wt%MgCl<sub>2</sub>,测定界面张力和驱油的温度为90℃,表面活性剂为S02,聚合物为疏水缔合聚合物P2(P2,共聚AM/AMPS/2-丙烯酸胺基十二烷基磺酸摩尔比=1/0.35/0.0015,黏均分子量2055万),结果见表8所示。

[0087] 【实施例9】

[0088] 同【实施例7】进行驱油实验,不同之处在于表面活性剂为S03,聚合物为改性聚丙烯酰胺P3(AM/AMPS摩尔比=1.5:1,M=600万)水溶液,油田脱水原油为东部某油田原油(83℃时的表观黏度为2.1mPa.s),驱油温度为83℃,结果见表9所示。

[0089] 【实施例10】

[0090] 同【实施例7】进行驱油实验,不同之处在于表面活性剂为S06,结果见表10所示。

[0091] 【实施例11】

[0092] 同【实施例1】(2)进行表面活性剂的吸附实验,不同之处在于先将吸附抑制剂溶液与吸附质混合震荡,除去吸附抑制剂溶液后的吸附质再与表面活性剂混合继续震荡,测定表面活性剂的吸附量,结果见表11所示。

[0093] 同【实施例7】进行表面活性剂的驱油实验,不同之处在于先注入吸附抑制剂溶液段塞,再转注驱油流体,计算在水驱基础上提高原油采收率的百分数,结果见表12所示。

[0094] 表1

[0095]

表面活性剂+吸附抑制剂	吸附质	吸附量 (mg/g)
0.15wt%S01	I	0.98
0.15wt%S01	II	2.35
0.15wt%S01	III	2.56
0.15wt%S01+0.1wt%硼酸钠	I	0.77
0.15wt%S01+0.15wt%硼酸钠	II	1.62
0.15wt%S01+0.15wt%硼酸钠	III	1.44
0.15wt%S01+0.1wt%正丙酸钠	I	0.85
0.15wt%S01+0.15wt%正丙酸钠	II	1.71
0.15wt%S01+0.15wt%正丙酸钠	III	1.62
0.15wt%S01+0.075wt%硼酸钠 +0.025wt%正丙酸钠	I	0.61
0.15wt%S01+0.025wt%硼酸钠 +0.075wt%正丙酸钠	I	0.69
0.15wt%S01+0.1wt%硼酸钠+0.05wt% 正丙酸钠	II	1.22
0.15wt%S01+0.05wt%硼酸钠+0.1wt% 正丙酸钠	II	1.48
0.15wt%S01+0.1wt%硼酸钠+0.05wt% 正丙酸钠	III	1.15
0.15wt%S01+0.05wt%硼酸钠+0.1wt% 正丙酸钠	III	1.19

[0096] 表2

[0097]

表面活性剂+吸附抑制剂	吸附质	吸附量 (mg/g)
0.15wt%S02	IV	2.27
0.15wt%S02 +0.20wt%二乙醇胺	IV	1.87
0.15wt%S02+0.20wt%丙二酸钠	IV	1.51
0.15wt%S02+0.15wt%丙二酸钠 +0.05wt%二乙醇胺	IV	1.13
0.15wt%S02+0.05wt%丙二酸钠 +0.15wt%二乙醇胺	IV	0.71

[0098] 表3

表面活性剂+吸附抑制剂	吸附质	吸附量 (mg/g)
0.15wt%S03	II	2.87
0.15wt%S03 +0.075wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 5000)	II	2.34
0.15wt%S03 +0.075wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 20000)	II	2.21
0.15wt%S03 +0.075wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000)	II	1.74
0.15wt%S03 +0.075wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 150000)	II	1.82
0.15wt%S03 +0.15wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000)	II	1.57
0.15wt%S03 +0.075wt%碳酸钾	II	2.56
0.15wt%S03 +0.15wt%碳酸钾	II	2.16
0.15wt%S03 +0.45wt%碳酸钾	II	1.74
0.15wt%S03 +0.05wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000) +0.025wt%碳酸钾	II	1.65
0.15wt%S03 +0.1wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000) +0.05wt%碳酸钾	II	1.14
0.15wt%S03 +0.05wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000) +0.1wt%碳酸钾	II	1.29

[0099]

[0100] 表4

表面活性剂+吸附抑制剂	吸附质	吸附量 (mg/g)
0.15wt%S04	III	2.66
0.15wt%S04 +0.15wt%丙氨酸钠	III	1.99
0.15wt%S04 +0.15wt%碳酸氢钠	III	2.38
0.15wt%S04 +0.15wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000)	III	1.73
0.15wt%S04 +0.05wt%丙氨酸钠 +0.1wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000)	III	1.11
0.15wt%S04 +0.05wt%丙氨酸钠 +0.1wt%碳酸氢钠	III	1.55
0.15wt%S04 +0.1wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000) +0.05wt%碳酸氢钠	III	1.38
0.15wt%S04 +0.1wt%丙氨酸钠 +0.05wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000)	III	1.29
0.15wt%S04 +0.1wt%丙氨酸钠 +0.05wt%碳酸氢钠	III	1.48
0.15wt%S04 +0.05wt%丙氨酸钠 +0.05wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000) +0.05wt%碳酸氢钠	III	1.35

[0101]

[0102] 表5

	表面活性剂+吸附抑制剂	吸附质	吸附量 (mg/g)
	0.15wt%S05	IV	3.23
	0.15wt%S05 +0.3wt%二乙醇胺	IV	2.23
[0103]	0.15wt%S05+0.3wt%丙二酸钠	IV	2.19
	0.15wt%S05+0.15wt%丙二酸钠 +0.15wt%二乙醇胺	IV	1.88
	0.15wt%S05+0.1wt%丙二酸钠 +0.2wt%二乙醇胺	IV	1.41
	0.15wt%S05+0.05wt%丙二酸钠 +0.25wt%二乙醇胺	IV	1.71

[0104] 表6

	表面活性剂+吸附抑制剂	吸附质	吸附量 (mg/g)
	0.15wt%S06	I	1.93
	0.15wt%S06+0.15wt%单乙醇胺	I	1.45
	0.15wt%S06 +0.15wt%丁二酸钠	I	1.69
[0105]	0.15wt%S06 +0.1wt%单乙醇胺 +0.05wt%丁二酸钠	I	1.27
	0.15wt%S06 +0.15wt%酒石酸钠	I	1.48
	0.15wt%S06 +0.3wt%酒石酸钠	I	1.16
	0.15wt%S06 +0.05wt%单乙醇胺 +0.1wt%酒石酸钠	I	1.05

[0106] 表7

驱油体系	界面张力 / mN.m <sup>-1</sup>	提高采收率 /%
0.15wt%S01	0.00041	5.53
0.12wt%P1	3.52	10.76
0.15wt%S01+0.12wt%P1	0.00077	19.65
0.15wt%S01 +0.12wt%P1+0.15wt%Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.00056	21.87
0.15wt%S01 +0.12wt%P1+0.15wt%CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COONa	0.00067	20.55
0.15wt%S01 +0.12wt%P1+0.05wt% CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COONa +0.1wt%Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0.00076	22.95

[0107] 表8

驱油体系	界面张力 / mN.m <sup>-1</sup>	提高采收率 /%
0.15wt%S02	0.0024	4.25
0.10wt%P2	4.63	8.87
0.15wt%S02+0.10wt%P2	0.0031	17.14
0.15wt%S02+0.10wt%P2 +0.2wt%丙二酸钠	0.0022	18.67
0.15wt%S02+0.10wt%P2+ 0.2wt%二乙醇胺	0.00098	19.24
0.1wt%S02+0.10wt%P2+ 0.15wt%丙二酸钠+0.05wt%二乙醇胺	0.00098	21.09

[0109] 表9

驱油体系	界面张力 / mN.m <sup>-1</sup>	提高采收率 /%
0.1wt%S03	0.0034	3.21
0.10wt%P3	3.39	9.18
0.1wt%S03+0.10wt%P3	0.0051	14.74
0.1wt%S03+0.10wt%P3 +0.15wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000)	0.0023	16.83
0.075wt%S03+0.10wt%P3 +0.15wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000)	0.0035	15.65
0.1wt%S03+0.10wt%P3 +0.15wt%碳酸钾	0.00087	15.82
0.1wt%S03+0.10wt%P3 +0.1wt%聚丙烯酸钠 (分子量: 50000) +0.05wt%碳酸钾	0.00096	17.66

[0111]

[0112] 表10

驱油体系	界面张力 / mN.m <sup>-1</sup>	提高采收率 /%
0.15wt%S06	0.00065	4.09
0.12wt%P1	3.52	10.76
0.15wt%S06+0.12wt%P1	0.00086	17.47
0.15wt%S06+ 0.12wt%P1 +0.15wt%酒石酸钠	0.0024	18.69
0.15wt%S06+ 0.12wt%P1 +0.15wt%单乙醇胺	0.00098	19.05
0.15wt%S06+ 0.12wt%P1 +0.05wt%单乙醇胺+0.1wt%酒石酸钠	0.00088	19.98
0.15wt%S06+ 0.12wt%P1 +0.05wt%单乙醇胺+0.05wt%酒石酸钠 +0.05wt%丁二酸钠	0.00067	20.64

[0113]

[0114] 表11

[0115]

表面活性剂+吸附抑制剂	吸附质	吸附量 (mg/g)
0.15wt%S01	II	2.35
0.15wt%S01	III	2.56
0.15wt%硼酸钠+ 0.15wt%S01	II	1.57
0.15wt%硼酸钠+ 0.15wt%S01	III	1.37
0.15wt%正丙酸钠+0.15wt%S01	II	1.84
0.15wt%正丙酸钠+0.15wt%S01	III	1.51
0.1wt%硼酸钠+0.05wt%正丙酸钠 +0.15wt%S01	II	1.18
0.05wt%硼酸钠+0.1wt%正丙酸钠 +0.15wt%S01	II	1.41
0.1wt%硼酸钠+0.05wt%正丙酸钠 +0.15wt%S01	III	1.18
0.05wt%硼酸钠+0.1wt%正丙酸钠 +0.15wt%S01	III	1.21

[0116] 表12

[0117]

驱油体系	提高采收率/%
0.15wt%S01	5.53
0.12wt%P1	10.76
0.15wt%S01+0.12wt%P1	20.65
0.15wt%S01 +0.12wt%P1+0.15wt%Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	22.18
0.15wt%S01 +0.12wt%P1+0.15wt%CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COONa	20.42
0.15wt%S01 +0.12wt%P1+0.05wt% CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COONa +0.1wt%Na <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	23.21