

水溶液聚合放大合成方法研究与实践

翟腾飞¹, 李德红², 杨远光³, 谢应权³, 李明忠²

(1. 中石化华北石油工程有限公司五普钻井分公司, 河南 新乡 453000;

2. 中石化华北石油工程有限公司技术服务公司, 河南 郑州 450006;

3. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500)

摘要:针对目前国内外水溶液聚合从实验室小样合成条件与工业化生产条件存在很大差异,且仍没有简便可行的科学指导方法问题,本研究以固井降失水剂放大合成为例,根据降失水剂合成特点,在相似性放大原则上研选了合成工艺条件为主的放大基准,并以此建立了搅拌功率 N_p 放大模型,开发了适用于水溶液聚合放大合成方法。室内采用放大合成方法,通过 AMPS 类固井降失水剂 2~10 倍体积量放大实验,所得产物与实验室小试最佳产物转化率和 120 °C API 失水量差距分别在 5% 和 10 mL 以内,分子量和红外测试结果也表明是同一产物;同时成功指导了 50 L 中试生产,其产品质量稳定,产品的物理性能及固井水泥浆应用性能测试结果与实验室小试一致。结果表明,放大合成方法能有效降低放大效应对放大合成的影响。

关键词:水溶液聚合;固井降失水剂;多级放大;放大合成方法

中图分类号:P634.6 **文献标识码:**A **文章编号:**1672—7428(2020)07—0066—07

Study and practice of scale-up synthesis of aqueous solution polymerization

ZHAI Tengfei¹, LI Dehong², YANG Yuanguang³, XIE Yingquan³, LI Mingzhong²

(1. Sinopec Huabei Oilfield Service Corporation, Wupu Drilling Branch, Xinxiang Henan 453000, China;

2. Sinopec Huabei Oilfield Service Corporation, Technology Service Company, Zhengzhou Henan 450006, China;

3. College of Petroleum and Natural Gas Engineering, Southwest Petroleum University;

State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Chengdu Sichuan 610500, China)

Abstract: There is a great difference between the conditions of laboratory-scale synthesis of aqueous solution polymerization and those of industrial production at home and abroad, and there is still no simple and feasible proper guidance method. Taking the scale-up synthesis of the water reducer for cementation as an example, and according to the characteristics of the synthesis of the water reducer, this study selects the scale-up criteria with the synthesis process conditions as the main part on the principle of similarity scale-up; hence, has set up a stirring power N_p amplification model, and develops the scale up synthesis method suitable for aqueous solution polymerization. The scale-up synthesis method was used in lab to test the AMPS water reducer by 2 to 10 times volume, and the resulting products showed that, compared with the small scale test, the differences in the best product conversion rate and the 120°C API water loss were 5% and 10mL respectively. The molecular weight and infrared test results indicated they are the same products. The method has also been successfully used to guide 50L pilot production with stable the product quality, and the physical properties and cementing slurry application test results of the product were consistent with the small test. The results show that the scale-up synthesis method can effectively reduce the influence of the scale-up effect on scale-up synthesis.

Key words: aqueous solution polymerization; water reducer; multistage scale-up; scale-up synthesis method

合成高分子类降失水剂由于其优异的抗盐、抗温、降失水性能,是目前降失水剂研发的主要方向之

收稿日期:2019—11—27; 修回日期:2020—05—22 DOI:10.12143/j.tkgc.2020.07.011

基金项目:国家科技重大专项“低丰度致密渗油气藏开发关键技术”(编号:2016ZX05048)

作者简介:翟腾飞,男,汉族,1986年生,工程师,油气井工程专业,硕士,主要从事钻井工程施工和技术研究等工作,河南省新乡市红旗区洪门五普钻井分公司,petroleumupc@126.com。

引用格式:翟腾飞,李德红,杨远光,等.水溶液聚合放大合成方法研究与实践[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2020,47(7):66—72.

ZHAI Tengfei, LI Dehong, YANG Yuanguang, et al. Study and practice of scale-up synthesis of aqueous solution polymerization[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2020,47(7):66—72.

—^[1-6]。近些年,为了满足现场固井水泥浆对失水越来越高的要求,研究人员在实验室合成开发了大量性能优秀的合成高分子类降失水剂。但由于放大效应的存在,降失水剂工业化生产与实验室合成在条件上往往存在差异^[7-8]。同时,国内外相关放大方面公开的研究较少,目前水溶液聚合的中试放大实验往往还是通过经验法、逐步放大法等方法进行^[9-16],缺乏更简便科学的放大合成方法,成为影响实验室合成样实现工业化生产的主要原因之一。针对这一问题,根据降失水剂的合成特点,在相似性的放大原则上研选了合成工艺条件为主的放大基准,并建立了搅拌功率 N_p 的放大模型,开发了一种适用于水溶液聚合放大合成方法,并以固井降失水剂为例在室内通过多级放大实验进行了验证,并成功指导了 50 L 固井降失水剂的中试生产。结果表明,其可以有效降低水溶液聚合的合成放大过程中放大效应的影响,该研究成果对于水溶液聚合从实验室走向工业生产应用具有借鉴意义。

1 降失水剂放大合成方法研究

1.1 合成特点

(1)聚合方式。目前,合成高分子降失水剂的聚合方式主要有本体、溶液、悬浮、乳液 4 种^[10]。由于在固井施工方面,为便于配制水泥浆,宜使用水溶性的外加剂,在环境方面,产物最好能够直接用于水泥浆中,不产生废弃物;在工业生产方面,聚合反应过程的热量易控可以减少大量成本^[17]。因此,目前工业上一般选择水溶液聚合作为降失水剂生产方式,本文也以此作为放大研究基础方式。

(2)影响因素。对于使用水溶液聚合方式合成高分子聚合物类降失水剂,对合成的影响主要有温度、搅拌、单体配比、浓度等因素,按影响形式分类则主要可分为原料因素和工艺因素两类,其具体分类及影响方式^[18]如表 1 所示。

1.2 研究思路

首先,为了减少不必要的计算,放大方法研究遵循了两系统之间保持一定相似性的原则。其次,放大基准的选择上,选择了合成影响因素中在操作上可行性较高,且对合成的影响较小的工艺条件,最后建立保持放大基准在放大过程中不变的数学模型。因此,本文放大方法研究思路如图 1 所示,由于工艺条件相似在合成放大实验上的实现在于搅拌条件和

表 1 降失水剂合成影响因素分析
Table 1 Analysis of the influencing factors on the synthesis of the water reducer

影响因素类别	具体名称	影响方式	放大特点
原料因素	单体配比	影响产物结构	在放大中改变不易且会引起一系列连续变化
	pH 值	影响单体和引发剂的溶解度	
	浓度	影响产物粘度	
工艺因素	搅拌功率	影响体系的传质、传热、混合	在工程中改变可行性较高,且影响方向较为单一
	反应温度	影响体系聚合速度和转化率	

温度条件保持相似性,即通过建立搅拌功率准数 N_p 数学模型实现放大过程中搅拌条件不变,接着调节不同水浴温度保持温度条件不变,然后进行一定程度室内多级放大,通过实验数据对放大方法进行修正。

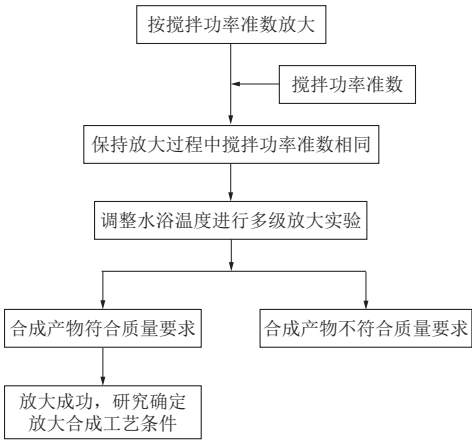


图 1 合成放大方法研究思路

Fig.1 Research approach for the synthetic scale-up method

1.3 放大模型建立

由合成放大方法研究思路可知,需要进行搅拌功率准数 N_p 放大模型的建立。对于溶液在反应器内的搅拌,搅拌功率准数的关系式为 $N_p = (Re, Fr, We)$,但是对于降失水剂的聚合反应来说,因为其搅拌处于层流与过渡流两种状态,且其在合成中无挡板,所以可以忽略弗鲁德数 Fr 与韦伯数 We ,即 $N_p = (Re)$,利用永田进治算法^[16]可得其搅拌功率准数计算公式为:

$$N_p = \frac{N}{\rho n^3 d^5} = \frac{A}{Re} + B \left(\frac{10^3 + 1.2Re^{0.66}}{10^3 + 3.2Re^{0.66}} \right)^P \left(\frac{H}{D} \right)^{0.35 + \frac{b}{D}} (\sin\theta)^{1.2} \tag{1}$$

式中: N_p ——搅拌功率准数,无量纲; N ——搅拌功率, W ; ρ ——流体密度, kg/m^3 ; n ——搅拌转数, r/s ; d ——搅拌器直径, m ; Re ——雷诺数, 无量纲; H ——反应容器高度, m ; D ——反应容器内径, m ; b ——桨叶的宽度, m ; θ ——桨叶的折叶角, 对于平桨 $\theta=90^\circ$; A 、 B 、 p ——分别为无量纲的系数。

对于式(1)中 A 、 B 、 p 分别如下所示:

$$A=14+(\frac{b}{D})[670(\frac{d}{D}-0.6)^2+185] \tag{2}$$

$$B=10^{[1.3-4(\frac{b}{D}-0.5)^2-1.13(\frac{d}{D})]} \tag{3}$$

$$p=1.1+4(\frac{b}{D})-2.5(\frac{d}{D}-0.5)^2-7(\frac{b}{D})^4 \tag{4}$$

由式(1)~(4)可知,搅拌功率准数 N_p 的计算需要表征流动状态的雷诺数 Re , 雷诺数定义为:

$$Re=\frac{n\rho d^2}{\mu} \tag{5}$$

式中: μ ——表观粘度, $mPa \cdot s$ 。

对于牛顿流体来说,通常直接用雷诺数 Re 对流体的流体状态进行表征。但是,降失水剂的聚合反应属于链式加聚反应,是一种在聚合反应的过程中,自由基或离子形成后,能在很短的时间内形成分子量很大的大分子的反应,对于这种反应生成的产物会具有一个特点,其内部是由高度不对称的大分子结构构成,在流体静止时,流体内的 大分子处于随机排列状态,而链状分子杂乱无章的纠缠在一起,在受到剪切应力后,这些链状分子会倾向于排成与流动方向相同的一列,排列好的链状分子结构较为整齐,层与层之间的作用力减小,造成流体的表观粘度下降,即其是一种假塑性流体,其表观粘度与剪切速率成一定函数关系^[19-21]。降失水剂在搅拌器内部进行搅拌时,其剪切速率分布不均匀,其流动状态已无法使用雷诺数 Re 进行表征。对此,经典的解决方法是 1957 年由 Metzner-Otto 提出的表观粘度法^[22-24],即假设搅拌器内的平均搅拌速率与搅拌转速成一定函数关系,通过表观粘度 μ 来计算表观雷诺数 Re_n 。

假定反应器内的平均剪切速率 γ_a 为搅拌转速 n 与 Metzner 比例系数 K_s 的乘积正比关系,则有:

$$\gamma_a=K_s n \tag{6}$$

结合幂律流体模式表观粘度表达式:

$$\mu=\tau/\gamma=K\gamma^{r-1} \tag{7}$$

式中: r ——流性指数,无量纲; K ——稠度系数, Pa

$\cdot s^r$ 。

则有表观雷诺数 Re_n :

$$Re_n=\frac{n\rho d^2}{KK_s^{r-1}n^{r-1}}=\frac{d^2n^{2-r}\rho}{KK_s^{r-1}} \tag{8}$$

同时由式(8)可以看出,计算表观雷诺数需要对 K_s 系数的求解。而目前解决这一问题主要通过 Rieger 法^[25-26]进行计算,其计算方法如式(9)所示:

$$K_{pn}=N_p Re_n=K_p K_s^{r-1} \tag{9}$$

其中 K_{pn} 为修正功率常数,对上式两边取对数可得到:

$$\log K_{pn}=\log K_p-(1-r)\log K_s \tag{10}$$

在层流区由 N_p 与 Re_n 在对数坐标上作图,求出不同 n 值对应的 K_{pn} ,在将 $\log K_{pn}$ 与 $(1-r)$ 作图,由斜率可得到 K_s 。本文实验用合成放大前小试反应器利用在不同浓度黄原胶水溶液在层流条件下的 $\log N_p-\log Re_n$ 关系,其 N_p-Re_n 如图 2 所示,由截距可得不同 N 值对应的 $\log K_{pn}$,将搅拌器与 $(1-r)$ 的关系作图,如图 3 所示,由截距回归计算得到 $K_s=5.9$ 。

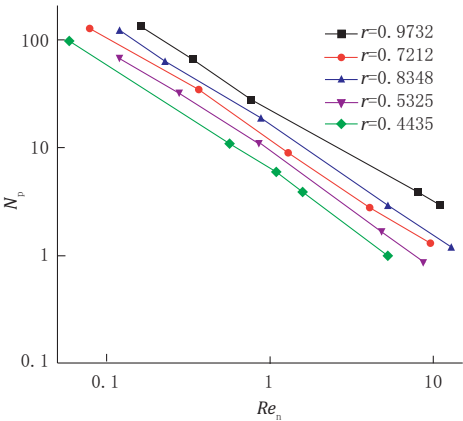


图 2 小试反应器 N_p-Re_n 曲线

Fig.2 N_p vs Re_n curve of the lab test reactor

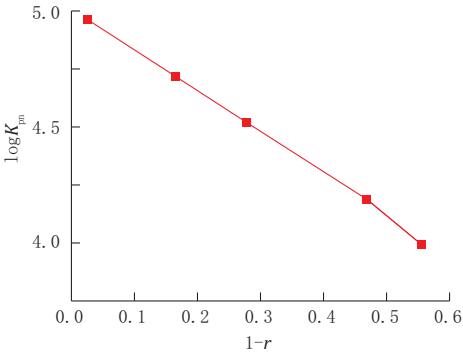


图 3 小试反应器 $\log K_{pn}$ 与 $(1-r)$ 曲线

Fig.3 $\log K_{pn}$ vs $(1-r)$ curves of the lab test reactor

2 室内多级放大实验结果及分析

以室内 2~10 倍体积量放大实验进行放大合成方法的验证。

2.1 实验基础数据计算

采用一种实验室已合成的 AMPS 四元共聚高

分子降失水剂为目标进行放大,其相关小试最佳工艺条件及部分产物质量数据如表 2 所示。

结合表 2 数据及表 3 中设计的放大实验装置尺寸,利用放大模型进行放大后搅拌速度的计算,其结果如表 4 所示。

表 2 小试最佳工艺条件数据及产物主要性能
Table 2 Data of optimum lab test conditions and main properties of the product

合成时间/h	初始引发温度/℃	合成温度条件	搅拌速度/(r·min ⁻¹)	计算 Re _n	搅拌功率 N _P	转化率/%	120 ℃ API 失水量/mL
0	60	保持 60 ℃ 水浴不变	186	203.77	0.82	89	39.8
0.25			201	52.29	1.58		
0.5			240	44.27	1.77		
0.75			249	39.29	1.91		
1			247	34.22	2.11		
2			249	25.04	2.66		
3			248	22.90	2.86		
4			249	21.20	3.04		

表 3 各级放大装置参数
Table 3 Parameters of the scale-up test facilities at each stage

反应器体积/L	球外径/m	搅拌棒直径/m	桨叶宽度/m	放大体积量/L	放大倍数	液深/外径	散热面积比(放大/小试)
0.5	0.113	0.065	0.0131	0.3	1	0.425	1.00
1.0	0.137	0.078	0.0134	0.6	2	0.460	1.47
2.2	0.175	0.098	0.0138	1.2	4	0.463	2.40
3.0	0.199	0.108	0.0147	2.4	6	0.482	3.11
5.0	0.235	0.127	0.0161	3.0	10	0.481	4.32

表 4 各级放大理论搅拌速度
Table 4 Theoretical stirring speed of each scale up stage

时间/h	搅拌速度(2 倍)/ (r·min ⁻¹)	搅拌速度(4 倍)/ (r·min ⁻¹)	搅拌速度(10 倍)/ (r·min ⁻¹)
0	149	98	86
0.25	174	145	137
0.50	206	169	158
0.75	217	183	173
1	216	183	173
2	221	189	181
3	220	189	180
4	222	191	183

从表 4 中可以看出,放大以一定的流动模式和流态、反应容器几何尺寸、搅拌桨叶尺寸等条件进行软件模拟后,根据反应容器和搅拌桨叶尺寸、传热边界等条件相似进行放大合成实验,在反应容器体积从 1~10 成倍增加时,搅拌棒桨叶直径在 1~2 倍、散热面积在 1~4 倍之间。这一规律对于工业化放大反应其容器尺寸确定有直接的指导作用。

2.2 室内多级合成放大实验

以上述计算及数据为基础,设计了如表 5 所示的 2~10 倍小试体

积量多级放大实验。图 4 则为表

5 中各组实验反应体系内部温度曲线。

从表 5 序号 1 可以看出,2 倍体积量合成放大之下,其内部最高温度、产物转化率与 120 ℃ API 失水量都与小试相差不大,表明合成并没有出现明显的放大效应。从序号 2 和 6 可看知,其内部最高温分别达到了 87.7、86.5 ℃,较小试都提高了 10 ℃ 左右,图中温度曲线也明显在 5 min 前表现出较为急促的上升,而在合成中,温度过高会影响引发剂分解自由基的速率,导致其半衰期提前,使得反应转化率趋向于前快后慢的聚合,而这样会导致最终产物的转化率降低,2 组实验的转化率分别为 64%、69%,与小试最佳产物相比减少了 24% 左右,也印证了这一点,同时也直接导致了其降失水能力的降低,120 ℃ API 失水量也都在 50 mL 以上,已无法满足油层固井的需求,表明在 4 倍和 10 倍体积量合成放大情况下,放大效应已经对产物产生了较为负面的影响。从序号 3、4 也可知,若单纯降低初始引发及水浴温度,合成产物的性能改变仍然远达不到放大前水平,因为初始引发温度与水浴温度对引发剂的前期分解效率及反应活化能影响也较大。从序号

表 5 室内各级放大实验结果
Table 5 Laboratory results of the scale up tests

序号	放大倍数	初始引发温度/℃	温度控制条件	内部最高温度/℃	转化率/%	120 ℃ API 失水量/mL
1	2	60	保持水浴 60 ℃ 不变	79.4	89	44.2
2	4	60	保持水浴 60 ℃ 不变	87.7	64	87.6
3		55	保持水浴 55 ℃ 不变	86.2	73	76.3
4		50	保持水浴 50 ℃ 不变	84.3	69	79.2
5		60	开始升温后以 5 ℃/min 水循环降至 50 ℃,1 h 后升至 60 ℃	82.3	86	47.3
6	10	60	保持 60 ℃ 不变	86.5	69	81.1
7		60	开始升温后以 5 ℃/min 水循环降至 50 ℃,1 h 后升至 60 ℃	74.8	87	46.1

5 和 7 可以看到,保持引发温度不变,并在开始升温后以一定降温速度控制水浴温度以使反应体系内部温度同放大效应较小的序号 1 相近进行实验,其产物的转化率都达到 85%以上,120 ℃ API 失水量也都在 50 mL 以下。

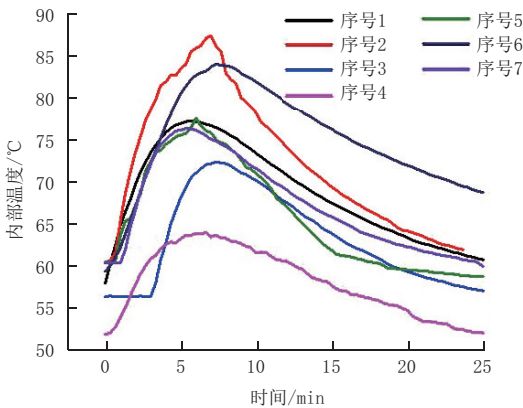


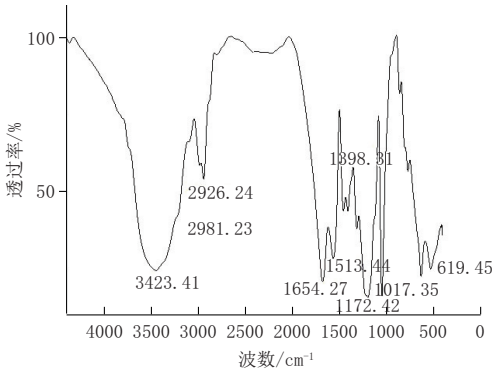
图 4 室内各级放大反应体系内部温度曲线
Fig.4 Temperature curves of the lab scale-up reaction systems

试样 1 和 2 分别代表小试产物和 10 倍体积量成功放大产物(表 5 序号 7),其分子量和红外色谱测试对比结果如表 6 和图 5 所示。从表 6 可见,两试样数均分子量(M_n)、重均分子量(M_w)、峰值分子量(M_p)和分散指数(PDI)的差距都在 4%以内,表明其聚合反应程度接近;同时从图 5 可见,两试样红外色谱上各吸收峰出现位置接近,表明两试样具有相同的基团,在相同合成单体条件下为同一产物。

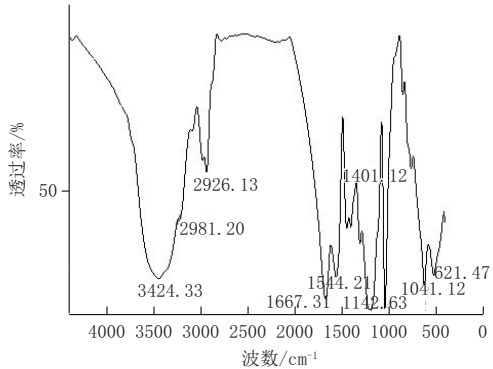
表 6 试样分子量测试结果
Table 6 Molecular weight test results of samples

测试试样	M_n / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_w / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	M_p / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PDI (M_w/M_n)
试样 1	86692	468689	535520	5.406
试样 2	85422	466584	515220	5.462

万方数据



(a) 试样 1



(b) 试样 2

图 5 试样红外光谱对比

Fig.5 Infrared spectrum charts of samples

因此,多级放大实验结果表明放大合成方法可以有效降低放大效应的影响问题。

3 中试应用及效果

使用所研究方法,在某油田化学服务公司水溶液聚合固井降失水剂的中试生产中进行了试验验证。具体指导进行了 3 样一批次,体积量 50 L 的连续反应釜中试生产。所得固井降失水剂质量稳定,其物理性能及固井水泥浆应用性能测试结果如表 7 所示。从表 7 可见,中试生产的固井降失水剂的评价

表 7 中试 50 L 固井降失水剂物理性能及固井水泥浆应用性能测试结果

Table 7 Physical properties of the 50L pilot test product and field test results of cementing slurry properties

评价类型	评 价 项 目	质量标准	小试评价	中试评价结果
水泥浆应用性能	初始稠度/Bc	≤30	14~19	12~18
	线性突变时间/min	≤40	≤5	≤5
	稠化线形	正常	直角稠化	直角稠化
	游离液/%	≤1.4	0	0
	24 h 抗压强度/MPa	≥14	14~17	14~17
	稠化时间可调性/min	可调	100~300	100~300
降失水剂物理性能	外观	均匀无霉变	达标	达标
	密度/(g·cm ⁻³)	±0.02	1.054,达标	1.055,达标
	表观粘度/(mPa·s)		189	180
	转化率/%		88	84
	数均分子量 M_n /(g·mol ⁻¹)		270634	236039
	重均分子量 M_w /(g·mol ⁻¹)		490005	478634
	峰值分子量 M_p /(g·mol ⁻¹)		446908	432841
	多分散指数 $PDI/(M_w/M_n)$		1.811	2.021

结果与实验室小试样一致,且达到石油与天然气行业标准《油井水泥外加剂评价方法 第 2 部分:降失水剂》(SY/T 5504.2—2013)的要求,中试放大成功,说明了该研究方法具有实际工业生产放大合成的指导意义。

4 结论

(1)对降失水剂合成特点在合成放大中的影响进行了分析,并以此在相似性的放大原则上研选了合成工艺条件为主的放大基准,并以此建立了搅拌功率 N_p 的放大模型,开发了一种适用于水溶液聚合降失水剂放大合成方法。

(2)室内多级放大实验表明通过其得到的产物较小试最佳产物转化率降低在 5% 以内,120 ℃ API 失水量差距也在 10 mL 以内,分子量和红外色谱测试结果相近,表明放大合成方法能有效降低放大效应对放大合成的影响。

(3)采用研究的放大方法指导 50 L 固井降失水剂的中试生产,其生产出的产品质量稳定,物理性能及固井水泥浆应用性能测试结果与实验室小试样一致,说明该方法对水溶液聚合从实验室小试合成到工业化放大生产有较好的指导借鉴作用。

参考文献(References):

[1] 邓清月,高婷,李爽.油井水泥降失水剂的合成及性能评价[J].精细石油化工进展,2011,12(9):9—12.
DENG Qingyue, GAO Ting, LI Shuang. Synthesis and evaluation of fluid loss additive for oil well cement[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2011,12(9):9—12.

[2] 江天云.一种优良的降失水剂——聚丙烯腈[J].探矿工程,1980(6):43—44.
JIANG Tianyun. A good water reducer—polyacrylonitrile[J]. Exploration Engineering, 1980(6):43—44.

[3] 郭子涵,李明,杨燕,等.近年来油井水泥降失水剂研究现状概述[J].现代化工,2015,35(10):49—53.
GUO Zihan, LI Ming, YANG Yan, et al. Current status of fluid loss reducers for oil well cement in recent years[J]. Modern Chemical Industry, 2015,35(10):49—53.

[4] 李玥,古诗雨,谢冬柏,等.油气井固井用降失水剂研究进展及展望[J].精细石油化工进展,2018,19(4):21—26.
LI Yue, GU Shiyu, XIE Dongbo, et al. Research progress and prospects of fluid loss agent for well cementing in oil and gas wells[J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2018,19(4):21—26.

[5] 詹美玲.抗高温油井水泥降失水剂的合成及性能研究[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2018,45(3):46—48,52.
ZHAN Meiling. Synthesis and property of high temperature resistant fluid loss additive for oil well cement[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2018,45(3):46—48,52.

[6] 骆成.抗盐弱缓凝性固井降失水剂的研制[D].天津:天津大学,2015.
LUO Cheng. Synthesis and performance of salt-tolerance fluid loss additive with weak retarded for well cementing[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.

[7] 齐鸣斋,熊丹柳,刘玉兰.化工原理[M].北京:高等教育出版社,2013:162—189.
QI Mingzhai, XIONG Danliu, LIU Yulan. Principles of chemical engineering[M]. Beijing: Higher Education Press, 2013:162—189.

[8] 杨基和,徐淑玲.化工工程设计概论[M].北京:中国石化出版社,2012:28—52.
YANG Jihe, XU Shuling. Introduction to chemical engineering design[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2012:28—52.

[9] 周震涛,刘芳,杨洪业.聚苯胺合成的中试放大研究[J].华南理工大学学报(自然科学版),1997(10):56—61.
ZHOU Zhentao, LIU Fang, YANG Hongye. Study on the enlarged experiment of synthesis of PAN[J]. Journal of South

China University of Technology (Natural Science), 1997(10): 56—61.

[10] 赵方园,毛炳权,伊卓,等.丙烯酸胺/2-丙烯酸胺基-2-甲基丙磺酸共聚物合成的逐级放大及其性能的研究[J].石油化工,2013,42(1):34—38.
ZHAO Fangyuan, MAO Bingquan, YI Zhuo, et al. Stepwise scaling up of acrylamide/2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid copolymer synthesis and its properties[J]. Petrochemical Technology, 2013,42(1): 34—38.

[11] 马苗苗.CFD 模拟无溶剂酯化合成体系反应器设计与放大[D].北京:北京化工大学,2017.
MA Miaomiao. CFD simulate and design and amplify enzymatic reactor for solvent-free through esterification reaction [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2017.

[12] 张景远.基于多尺度 CFD 耦合 PBM 的甲醇制烯烃反应器模拟及放大效应研究[D].北京:中国科学院大学,2017.
ZHANG Jingyuan. Simulation of scale-up effects of methanol-to-olefins fluidized bed reactors by using combination of multiscale CFD and PBM[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2017.

[13] 堵祖荫.化工工艺开发放大的方法[J].化工与医药工程,2017,38(3):1—3.
DU Zuyin. Scale-up method used in chemical process development[J]. Chemical and Pharmaceutical Engineering, 2017, 38(3): 1—3.

[14] 张保.聚丙烯酰胺生产工艺技术探讨[J].化工管理,2018(27):165.
ZHANG Bao. Study on the production technology of polyacrylamide[J]. Chemical Management, 2018(27):165.

[15] Huong K, Azuraini M J, Aziz N A, et al. Pilot scale production of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) biopolymers with high molecular weight and elastomeric properties [J]. Journal of Bioscience and Bioengineering, 2017,124(1):76—83.

[16] 任夫健,凌永社,王庆志.化工放大技术方法的研究[J].现代化工,2011,31(S1):1—3,5.
REN Fujian, LING Yongshe, WANG Qingzhi. Research on chemical amplification technology[J]. Modern Chemical Industry, 2011,31(S1):1—3,5.

[17] 潘祖仁.高分子化学[M].北京:化学工业出版社,2007:148—169.
PAN Zuren. Polymer chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007:148—169.

[18] 柴诚敬,张国亮.化工流体流动与传热[M].北京:化学工业出版社,2000:283—315.
CHAI Chengjing, ZHANG Guoliang. Fluid flow and heat transfer in chemical industry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000:283—315.

[19] 贾文峰,陈作,睦世元,等.实验及模拟研究两性疏水缔合聚合物增黏机理[J].科学技术与工程,2017,17(3):213—217.
JIA Wenfeng, CHEN Zuo, SUI Shiyuan, et al. Thickening mechanism of amphoteric hydrophobically associating polymer by experimental study and simulation[J]. Science Technology and Engineering, 2017,17(3):213—217.

[20] 舒政,王迈,叶仲斌,等.用于测定聚合物溶液性能的多级剪切方法[J].科学技术与工程,2016,16(13):182—185.
SHU Zheng, WANG Mai, YE Zhongbin, et al. Multistage shearing method for measuring properties of polymer solution [J]. Science Technology and Engineering, 2016,16(13):182—185.

[21] 尹虎,赵建国,李黔.环空宾汉流体流量对顶替效率的影响规律研究[J].科学技术与工程,2013,13(26):7785—7787.
YIN Hu, ZHAO Jianguo, LI Qian. The study of influence regular of flow of Bingham Fluid on displacement efficiency [J]. Science Technology and Engineering, 2013,13(26):7785—7787.

[22] Metzner A B, Otto R E. Agitation of non-Newtonian fluids [J]. AICHE JOURNAL, 1957,3(1):3—10.

[23] LUAN D Y, CHEN Q, ZHOU S j. Numerical simulation and analysis of power consumption and Metzner-Otto constant for Impeller of 6PBT [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2014,27(3):635—640.

[24] Jahangiri M, Golkar—Narenji M R, Montazerin N, et al. Investigation of the viscoelastic effect on the metzner and Otto coefficient through LDA velocity measurements[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2001(1):81—87.

[25] Rieger F, Novak V. Power consumption of agitators in highly viscous non-Newtonian liquids[J]. Chemical Engineering Research and Design, 1973,51:105—111.

[26] 王智勇,秦泰,刘刘,等.搅拌功率计算程序的开发[J].四川理工学院学报(自然科学版),2017,30(4):17—22.
WANG Zhiyong, QIN Tai, LIU Yi, et al. Programming of the shaft power computing of the stirrer[J]. Journal of Sichuan University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2017,30(4):17—22.

(编辑 韩丽丽)

(上接第 65 页)

[17] 李小洋,王汉宝,张永勤,等.海洋天然气水合物探测及取样钻具研制[J].探矿工程(岩土钻掘工程),2018,45(10):47—51.
LI Xiaoyang, WANG Hanbao, ZHANG Yongqin, et al. Development of marine gas-hydrate detection and drilling sampler[J]. Exploration Engineering (Rock & Soil Drilling and Tunneling), 2018,45(10):47—51.

[18] 李小洋,王汉宝,尹浩,等.一种绳索打捞式保压取心钻具:201611157552.9[P]. 2017—05—31.
LI Xiaoyang, WANG Hanbao, YIN Hao, et al. A wire-line pressure coring tool: 201611157552.9[P]. 2017—05—31.

[19] 朱海燕,刘清友,王国荣,等.天然气水合物取样装置的研究现状及进展[J].天然气工业,2009,29(6):63—67.
ZHU Haiyan, LIU Qingyou, WANG Guorong, et al. Current status of natural gas hydrate sampling device[J]. Natural Gas Industry, 2009,29(6):63—67.

[20] 邵明娟,张炜.天然气水合物保压岩心相关技术研发与应用进展(一)[Z].北京:中国地质图书馆·中国地质调查局地质文献中心,2017:62—114.
SHAO Mingjuan, ZHANG Wei. Progress on research & development and application of pressure coring technologies for natural gas hydrate (1)[Z]. Beijing: National Geological Library of China • Geoscience Documentation Center of China Geological Survey, 2017:62—114.

(编辑 王建华)