

钻井液用超分子增黏提切剂-ZJA 的研发与评价

张领宇, 蒋官澄*, 安玉秀

(中国石油大学(北京)石油工程学院, 北京 102249)

摘要: 针对目前水基钻井液增黏提切剂普遍存在塑性黏度增加幅度大于切力增加幅度的缺点, 采用超分子和高分子化学的原理, 通过复合引发研发了 AM/AMPS/DMDAAC 三元共聚物。TEM 表明, 研发的三元共聚物分子间形成了具有超分子结构的三维网状结构, 同时与黏土颗粒之间形成了具有超分子特点的动态可逆有序结构。同时, 对产品性能进行了评价。实验结果表明, 共聚物具有优异的提切效果。4% 淡水基浆的表现黏度从 9 mPa·s 提高到 30.5 mPa·s, 动塑比从 0.5 Pa/mPa·s 提高到 1.77 Pa/mPa·s, 耐温 150°C, 可用于饱和盐水体系。

关键词: 超分子; 增黏提切剂; AMPS 共聚物; 复合引发剂; 动塑比

中图分类号: TE254

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)01-0131-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.01.032

Research and evaluation of supramolecular tackifier and shear-strength improving agent ZJA for drilling fluids

ZHANG Ling-yu, JIANG Guan-cheng*, AN Yu-xiu

(MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: For water-borne tackifier and shear-strength improving agent, the increase amplitude of plastic viscosity is generally higher than that of shear strength. To solve this problem, a ternary copolymer of AM/AMPS/DMDAA (ZJA) is synthesized based on the principle of supermolecule and polymer chemistry. The supermolecular three-dimensional network formed among the ternary copolymers can be observed through TEM, which also forms some ordered structures assuming dynamic reversibility with clay particles. The temperature and salt resistance ability are also studied. The results show that the obtained tackifier and shear-strength improving agent ZJA has an excellent shear-strength improving effect. By addition of ZJA, the apparent viscosity of 4% of fresh water mud is increased from 9 mPa·s to 30.5 mPa·s, with the increase of yield point and plastic viscosity ratio from 0.5 Pa/mPa·s to 1.77 Pa/mPa·s, correspondingly. Moreover, ZJA also has a good salt resistance at 150°C and can be applied in the saturated salt-water drilling fluid.

Key words: supramolecule; tackifier and shear-strength improving agent; AMPS polymer; mixed initiator; yield point and plastic viscosity ratio

近年来,我国在钻井液处理剂方面已取得的进展仍难满足复杂地质条件、非常规油气钻井的需要,效果有待提高^[1-2]。2-丙烯酰胺基 2-甲基丙磺酸(AMPS)类聚合物因具有优异的抗温、抗盐、抗钙性能而成为研究热点^[3-4],并针对在钻井液中的应用进行了大量的研究工作^[4-17]。笔者基于超分子化学和高分子化学理论,通过分子间亲疏水作用力、氢键、离子键协同作用形成具有超分子结构的三维网状超分子共聚物^[18]。超分子共聚物中的阳离子基团与带负电的黏土颗粒通过离子键相互作用、氧原子和氮原子与黏土颗粒之间的氢键作用,以及分子之间的相互作用等协同作用,使共聚物由原来的

伸展状态变成卷曲状态,同时部分共聚物包裹黏土颗粒。在低剪切速率下,共聚物在基浆中形成动态可逆超分子有序结构^[19],导致钻井液具有比较高的动塑比、提切能力、黏度和悬浮岩屑能力。在高剪切速率下,超分子有序结构解体,共聚物处于无序状态,具有低的黏度。速率降低后,恢复超分子有序结构。超分子增黏提切剂-ZJA 可用于多种体系,有望解决无土相体系提切的能力。

1 实验部分

1.1 实验仪器和药品

仪器: MAGNA-IR560 傅里叶变换红外光谱仪;

收稿日期: 2015-06-15

基金项目: 国家 863 主题项目(2013AA064803); 国家自然科学基金重点支持项目(U1262201); 中石油集团公司重点项目(2014D-4407); 中石油集团公司重大基础研究项目(2014A-4212)

作者简介: 张领宇(1990-),女,硕士生,主要从事钻井液处理剂的合成研究, pingpinglingyu@163.com; 蒋官澄(1966-),男,博士,教授,主要从事钻井液完井液化学与工程、油气层损害与保护技术、油田化学、海洋化学方面研究, 通讯联系人, jgc5786@126.com。

VERSA THERM HM TGA 分析热重仪; ZNN-D6B 型六速旋转黏度计; D2004W 电动搅拌机; 电子天平; HH-2 型数显恒温水浴锅; DHG-9053A 型电热恒温鼓风干燥箱; GJS-B12K 变频高速搅拌机; GW300 型变频高温滚子加热炉; LHG-3 型陈化釜; JP-250A-2 高速多功能粉碎机; 玛瑙研钵; pH 试纸等。

药品: 丙烯酰胺 (AM), 分析纯; 2-丙烯酰胺基 2-甲基丙磺酸 (AMPS), 工业品; 阳离子单体 DMDAAC, 工业品; 引发剂 B, 化学纯; 过二硫酸钾, 分析纯; 亚硫酸氢钠, 分析纯; 氢氧化钠, 分析纯。

1.2 增黏提切剂-ZJA 的合成

将 AMPS 溶于水, 加入 NaOH 调节溶液 pH 至中性, 分别加入 AM 和 DMDAAC, 搅拌并恒温加热; 加入一定量的引发剂 B、 $K_2S_2O_8$ 以及 $NaHSO_3$, 开始反应; 2 h 后停止搅拌和加热, 反应结束; 将产物于 70°C 下干燥, 粉碎待用。

1.3 基浆配制^[20]

淡水基浆(4%): 在 500 mL 水中依次加入 20 g 钠基膨润土和 2.5 g 无水碳酸钠, 搅拌 4 h 后室温下养护 24 h。

盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠以及 20 g 氯化钠, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

饱和盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠以及 180 g 氯化钠, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

复合盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠、22.5 g 氯化钠、

2.5 g 无水氯化钙以及 6.5 g 氯化镁, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

含钙盐水基浆: 在 500 mL 水中依次加入 40 g 钠基膨润土、2.5 g 无水碳酸钠、20 g 氯化钙和 50 g 氯化钠, 高速搅拌 20 min, 室温下养护 24 h。

2 结果与讨论

2.1 聚合物的表征

2.1.1 红外光谱分析

将提纯后的增黏提切剂粉末用氯化钾压片制样, 并进行红外光谱分析^[21-23] (图 1)。

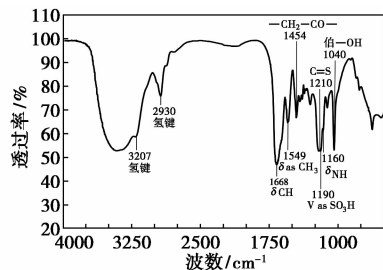


图 1 样品的红外光谱图

样品的红外光谱图中显示, 存在归属于氢键的特征峰 3207 cm^{-1} 和 2930 cm^{-1} ; 聚合物的其他主要特征吸收带如下: 1668 cm^{-1} (δCH 伸缩带)、 1549 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ 伸缩带)、 1454 cm^{-1} ($-\text{CH}_2-\text{CO}-$ 伸缩带)、 1210 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$ 伸缩带)、 1190 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{SO}_3\text{H}$ 伸缩带)、 1160 cm^{-1} (δNH 伸缩带)、 1040 cm^{-1} (伯—OH 伸缩带)。合成的共聚物为 3 种单体的共聚物。

(上接第 130 页)

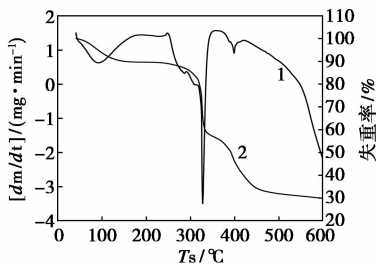
- [7] Kelly E Sedor, Mohammad M Hossain, Hugo I de Lasa. Reactivity and stability of Ni/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical-looping combustion (CLC) [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63 (11): 2994-3007
- [8] Tobias Mattisson, Marcus Johansson, Anders Lyngfelt. The use of NiO as an oxygen carrier in chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2006, 85 (5): 736-747.
- [9] Baowen Wang, Rong Yan, Dong Ho Lee, et al. Characterization and evaluation of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier prepared by sol-gel combustion synthesis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2011, 91 (1): 105-113.
- [10] Miguel A Pans, Pilar Gayan, Luis F de Diego, et al. Performance of a low-cost iron ore as an oxygen carrier for chemical looping combustion of gaseous fuels [J]. Chemical Engineering Research and Design, 2015, 93: 736-746.
- [11] Luis F de Diego, Francisco Garcia-Labiano, Juan Adanez. Develop-

ment of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Fuel, 2004, 83 (13): 1749-1757.

- [12] Cui Yaowen, Cao Yan, Pan Wei-ping. Preparation of copper-based oxygen carrier supported by titanium dioxide [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2013, 114 (3): 1089-1097.
- [13] 王保文, 赵海波, 郑瑛, 等. 惰性载体 Al₂O₃ 对 Fe₂O₃ 以及对 CuO 氧载体煤化学链燃烧的影响 [J]. 中国电机工程学报, 2011, 31 (32): 53-61.
- [14] Chuang S Y, Dennis J S, Hayhust A N, et al. Development and performance of Cu-based oxygen carriers for chemical-looping combustion [J]. Combustion and Flame, 2008, 154 (1): 109-121.
- [15] 高正平, 沈来宏, 肖军, 等. 煤化学链燃烧 Fe₂O₃ 载氧体的反应性研究 [J]. 燃料化学学报, 2009, 37 (5): 513-520.
- [16] Luis F de Diego, Pilar Gayan, Francisco Garcia-Labiano. Impregnated CuO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion: Avoiding fluidized bed agglomeration [J]. Energy & Fuels, 2005, 19 (5): 1850-1856. ■

2.1.2 热重分析

在氩气保护条件下,设定热分析的温度范围为 20.0 ~ 600.0℃,升温速率为 10℃/min,得到 AM/AMPS/DMDAAC 共聚物的热分析曲线如图 2 所示。



1—DTG 曲线;2—TG 曲线

图 2 热分析曲线

由图 2 可以看出,温度达到 599.0℃时,共聚物的质量保留率为 29.91%,且各类基团在 328.2℃以前均未发生明显的热降解。说明共聚物有较好的热稳定性,在 328.2℃的条件下,功能基团不会因热降解而失效。

2.1.3 SEM 扫描电镜分析

取备用滤饼样品进行 SEM 分析,由 SEM 图可以看出,溶于增黏提切剂-ZJA 后的基浆形貌更为平缓,且孔径有所减小。主要是因为共聚物分子与基浆产生作用,填充大部分基浆空隙,从而达到降滤失的效果。

2.1.4 TEM 透射电镜分析

取少许产品溶于水配制成较稀溶液。向其中 1 份溶液中加入少量淡水基浆,充分搅拌,至部分水化,待用。对 2 份溶液进行 TEM 分析,由 TEM 图可以看出,共聚物在水溶液中形成了明显的三维网状超分子结构。分子链处于伸展状态,主要是阴离子基团与阴离子基团相互作用形成的斥力使分子处于伸展状态,阳离子与阴离子之间的离子作用以及氢键、亲疏水的协同作用促使分子间形成有序的超分子网状结构。共聚物与基浆作用后,阳离子与负电的膨润土通过离子键以及氢键作用使共聚物发生团聚,包裹于膨润土颗粒中,增加了基浆的黏度和切力。

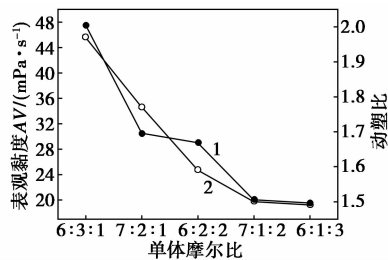
2.2 反应条件对增黏提切剂-ZJA 表观黏度和动塑比的影响

评价中所用钻井液均为淡水基浆中加入质量分数 0.5% 的增黏提切剂-ZJA。

2.2.1 单体摩尔比对产品表观黏度和动塑比的影响

在温度为 30℃,单体质量分数为 20%,引发剂

质量分数为 0.3%, $m(\text{引发剂 B}):m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{NaHSO}_3) = 2:6:2$,反应时间为 2 h 的条件下,考察单体摩尔比对提切剂性能影响,结果如图 3 所示。



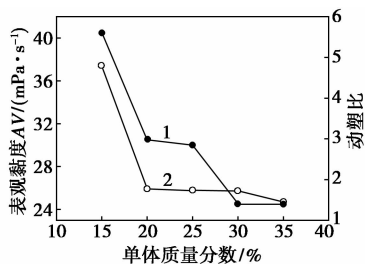
1—表观黏度;2—动塑比

图 3 单体摩尔比对表观黏度和动塑比的影响

由图 3 可见,随着 AM 与 DMDAAC 摩尔比的减小,共聚物表观黏度和动塑比均随之增大。这是由于 DMDAAC 可产生更多网状结构,有利于提高产物的黏度和切力,同时也导致共聚物的抗温性能下降。钻井液现场应用一般要求提切剂表观黏度大致在 20 ~ 35 mPa·s 之间,30 mPa·s 左右为最佳;动塑比以较大为最佳。故最佳单体摩尔比为 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{DMDAAC}) = 6:2:2$ 。

2.2.2 单体质量分数对产品表观黏度和动塑比的影响

在温度为 30℃,单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{DMDAAC}) = 6:2:2$,引发剂质量分数为 0.3%, $m(\text{引发剂 B}):m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8):m(\text{NaHSO}_3) = 4:4:2$,反应时间为 2 h 的条件下,考察反应液中的单体质量分数对提切剂性能影响,结果如图 4 所示。



1—表观黏度;2—动塑比

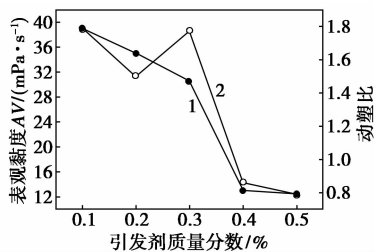
图 4 单体质量分数对表观黏度和动塑比的影响

由图 4 可见,随着单体质量分数的增大,共聚物表观黏度和动塑比均随之减小,聚合反应的最佳单体质量分数为 20%。

2.2.3 引发剂质量分数对产品表观黏度和动塑比的影响

在温度为 30℃,单体摩尔比 $n(\text{AM}):n(\text{AMPS}):n(\text{DMDAAC}) = 6:2:2$,单体质量分数为 20%,

$m(\text{引发剂 B}) : m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) : m(\text{NaHSO}_3) = 4 : 4 : 2$, 反应时间为 2 h 的条件下, 考察反应液中的引发剂质量分数对提切剂性能影响, 结果如图 5 所示。



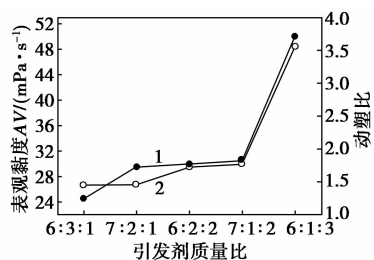
1—表观黏度; 2—动塑比

图 5 引发剂质量分数对表观黏度和动塑比的影响

由图 5 可见, 随着引发剂质量分数的增大, 共聚物表观黏度随之减小; 引发剂质量分数达到 0.3% 以后动塑比迅速减小。结果表明, 聚合反应的最佳引发剂质量分数为 0.3%。

2.2.4 引发剂质量比对产品表观黏度和动塑比的影响

在温度为 30℃, 单体摩尔比 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{DMDAAC}) = 6 : 2 : 2$, 单体质量分数为 20%, 引发剂质量分数为 0.3%, 反应时间为 2 h 的条件下, 考察引发剂的质量比对提切剂性能影响, 结果图 6 所示。



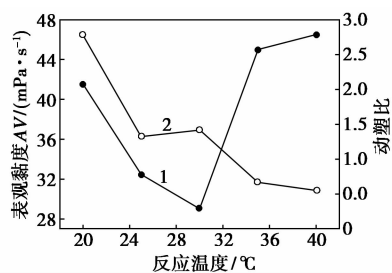
1—表观黏度; 2—动塑比

图 6 引发剂质量比对表观黏度和动塑比的影响

由图 6 可见, 引发剂 B 与 NaHSO_3 质量比达到 2:1 以后, 合成产品表观黏度迅速增大, 超过可使用范围。故最佳引发剂单体质量比为 $m(\text{引发剂 B}) : m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) : m(\text{NaHSO}_3) = 2 : 7 : 1$ 。

2.2.5 反应温度对产品表观黏度和动塑比的影响

单体摩尔比 $n(\text{AM}) : n(\text{AMPS}) : n(\text{DMDAAC}) = 6 : 2 : 2$, 单体质量分数为 20%, 引发剂质量分数为 0.5%, 引发剂单体质量比 $m(\text{引发剂 B}) : m(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8) : m(\text{NaHSO}_3) = 2 : 7 : 1$, 反应时间为 2 h 的条件下, 考察反应温度对提切剂性能的影响, 结果如图 7 所示。



1—表观黏度; 2—动塑比

图 7 反应温度对表观黏度和动塑比的影响

由图 7 可见, 共聚物的表观黏度先随着温度的升高而减小, 达到 30℃ 以后表观黏度逐渐增大; 而动塑比始终随温度的升高而减小。因此, 最佳反应温度为 30℃。

2.3 增黏提切剂-ZJA 性能评价

2.3.1 增黏提切剂-ZJA 在不同泥浆中的性能

室温下, 各泥浆及溶解共聚物后的流变性能如表 1 所示。

表 1 不同泥浆中的聚合物性能

泥浆名称	表观黏度 $AV/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	塑性黏度 $PV/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	动切力 $YP/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	动塑比 $YP/PV/$ (10^3s^{-1})
淡水基浆	9	6	3	0.5
淡水基浆 + 增黏提切剂-ZJA	34	14	22	1.83
盐水基浆	10	7	3	0.42
盐水基浆 + 增黏提切剂-ZJA	20	14	6	0.43
饱和盐水基浆	17.5	11	6.5	0.59
饱和盐水基浆 + 增黏提切剂-ZJA	32.5	19	13.5	0.71
复合盐水基浆	8	6	2	0.33
复合盐水基浆 + 增黏提切剂-ZJA	13	9	4	0.44
含钙盐水基浆	10.5	6	4.5	0.75
含钙盐水基浆 + 4% 增黏提切剂-ZJA	17.5	9	8.5	0.94

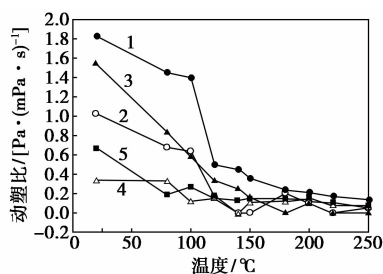
加入产品后, 淡水泥浆的表观黏度从 9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 提高到 34 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 动塑比从 0.5 $\text{Pa}/\text{mPa}\cdot\text{s}$ 提高到 1.83 $\text{Pa}/\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。动塑比的提高是基于 AMPS 的阴离子磺酸基和 DMDAAC 的阳离子通过离子键以及 AM 的酰胺基形成的氢键协同作用, 形成具有超分子结构的三维网络结构。

从表 1 也可看出, 增黏提切剂-ZJA 在饱和盐水钻井液中效果相对明显。

2.3.2 增黏提切剂-ZJA 的抗温性能

将共聚物加入到淡水基浆中, 分别在 80 ~

250℃下老化 16 h 后,测定其抗温性能,并与 PAC-HV、XC、PAC-LV、JT-888 4 种产品进行横向对比试验,对比曲线见图 8 所示。



1—ZJA;2—PAC-HV;3—XC;4—PAC-LV;5—JT-888

图 8 聚合物抗温性能测试

由图 8 可见,增黏提切剂-ZJA 产品抗 150℃ 老化后依然具有一定的提切效果和抗温性能。这主要是因为 AMPS 和 DMDAAC 均含有庞大的侧基,提高分子链刚性的同时有效地保护酰胺基团,提高共聚物耐温性能。

由图 8 可以看出,常温下增黏提切剂-ZJA 动塑比远优于其他 4 种产品,且在不同温度老化后均都保持着相对较好的提切效果。

3 结束语

(1) 采用水溶液自由基引发聚合,通过复合引发制备了 AM/AMPS/DMDAAC 超分子增黏提切剂-ZJA。通过红外光谱分析表明,合成的共聚物为 AM/AMPS/DMDAAC 三元共聚物。

(2) 电镜结果显示,该共聚物具有三维网状超分子结构,共聚物与泥浆颗粒具有填充空隙,降低滤失量的作用。

(3) 通过优化条件得出,单体摩尔比为 2:6:2,单体质量分数为 20%,引发剂质量比为 2:7:1,引发剂质量分数为 0.3%,反应温度为 30℃ 为最佳条件,增黏提切剂-ZJA 使钻井液的表现黏度从 9 mPa·s 提高到 30.5 mPa·s,动塑比从 0.5 Pa/mPa·s 提高到 1.83 Pa/mPa·s。

(4) 增黏提切剂-ZJA 在水溶液中形成超分子网状结构,有望适用于更多体系,特别是无土相体系的携岩能力。

参考文献

[1] Jamal Nasser, Anna Jesil, Tariq Mohiuddin, *et al.* Experimental investigation of drilling fluid performance as nanoparticles[J]. World Journal of Nano Science and Engineering, 2013, (3): 57-61.
[2] 徐同台,王奎才. 我国石油钻井泥浆处理剂发展状况与趋势

[J]. 油田化学, 1995, 12(1): 74-83.
[3] 王中华. 2009—2010 年国内钻井液处理剂研究与应用进展[J]. 中外能源, 2011, 16(3): 42-51.
[4] 王中华. 近期国内 AMPS 聚合物研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(8): 42-47.
[5] 杨小华, 王中华. 国内 AMPS 类聚合物研究与应用进展[J]. 精细石油化工进展, 2007, 8(1): 14-22.
[6] 刘繁, 闫钰, 马如然. 油田化学用 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸聚合物的研究及应用[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(8): 20-24.
[7] 王中华. 钻井液处理剂现状分析及合成设计探讨[J]. 中外能源, 2012, 17(9): 32-40.
[8] 马贵平, 喻安全, 苏亚明, 等. AA/AM/AMPS 超浓反相乳液聚合合成钻井液降滤失剂的研究[J]. 油田化学, 2006, 23(1): 1-4.
[9] 范青玉, 杨小华. AM/AMPS/DEDAAC 共聚物的合成及性能[J]. 精细石油化工进展, 2003, 4(7): 41-44.
[10] 王中华. AM/AMPS/DMDAAC 共聚物的合成[J]. 精细石油化工, 2000, (4): 5-8.
[11] 王春华, 易锋. AM/AMPS/DMDAAC 共聚物合成及其降滤失性能研究[J]. 山东化工, 2012, 41(1): 5-7.
[12] 周向东. AM/AMPS/NVP 三元共聚物降滤失剂 WH-1 的研制[J]. 油田化学, 2008, 24(4): 293-295.
[13] 马喜平, 王成龙, 李茜, 等. AM/AMPS/NVP 三元共聚物降滤失剂的合成及评价[J]. 重庆科技学院学报: 自然科学版, 2013, 15(2): 123-125.
[14] 赵田红, 董黎, 李晨岩. AMPS/AM/AA 共聚物的合成及性能研究[J]. 油气田地面工程, 2009, 28(6): 8-9.
[15] 谢建宇, 王旭, 张滨, 等. AA/AMPS/DMDAAC 共聚物钻井液降粘剂性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(5): 434-436.
[16] 赵田红, 董黎, 李晨岩. AMPS/AM/AA 共聚物的合成及性能研究[J]. 油气田地面工程, 2009, 28(6): 8-9.
[17] 冯丽, 庄稼, 雷伏涛, 等. AMPS/DMAM/FA/NVP 耐高温降失水剂的合成及性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2012, 40(6): 616-619.
[18] 潘祖仁. 高分子化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
[19] 夏琳, 邱桂学. 化学科学的研究新领域——超分子化学[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(1): 33-37.
[20] 唐蓉. 钻井液基浆配制参考表的制作及其应用[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2011, 12: 221.
[21] 高磊, 孙德军, 徐健. 聚合物 P(AMPS-AM-DMAM-NVP) 的制备及降滤失性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(4): 147-150.
[22] 于志省, 夏燕敏. 红外光谱法分析丙烯酰胺系共聚物组分含量[J]. 精细石油化工, 2012, 29(4): 79-82.
[23] 陶怀志. 抗高温抗盐钙水基钻井液降滤失剂合成, 表征与作用机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.
[24] 成青. 热重分析技术及其在材料领域的应用[J]. 广东化工, 2009, 35(12): 50-52. ■