

---

# 基于界面调控和固体粒径优化的固/液体 系分散稳定技术在水煤浆制备中的应用

沈 健

南京师范大学 南京大学

2022年9月22日 济南

---

---

一

研究背景

二

理论研究

三

技术发明

四

产业应用

五

推广前景

---

# 一、研究背景

我国是一个**人口、煤炭、材料和农业**大国

## 《节能环保产业发展规划》

➤ **水煤浆技术 节能技术产业重点**  
年产气化用水煤浆产量**2.1亿吨**

## 《中国制造2025》

➤ **高性能高分子材料 经济发展和国家安全重大需求突破点**  
年产聚丙烯产量**2821.7万吨**

## 《乡村振兴战略规划》

➤ **农药减量施用 绿色生态农业**  
年产化学农药原药**249.8万吨**

《中国煤炭工业协会：2022中国煤化工的发展现状及未来发展方向》；《2022-2028年中国聚丙烯行业市场全景评估及投资策略研究报告》；《国家统计局中商产业研究院2021年统计报告》

# 一、研究背景

---



## 制浆

煤浓度 > 65%

水煤浆25°C时黏度约为

1000mPa.S

水煤浆静置24h后，煤的沉降率 < 5%;



## 气化

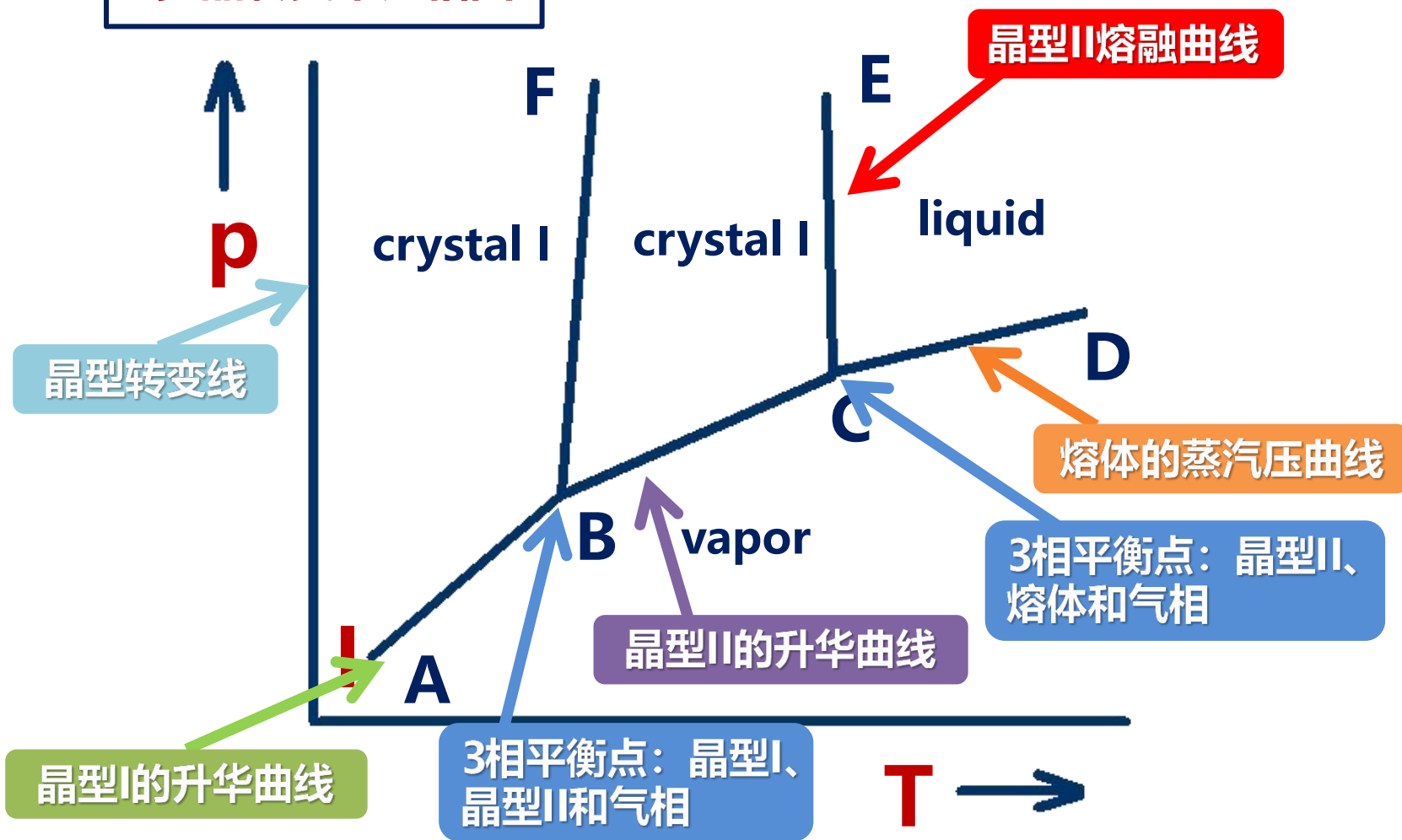


## 合成

---

# 一、研究背景

## 多晶转变单元相图

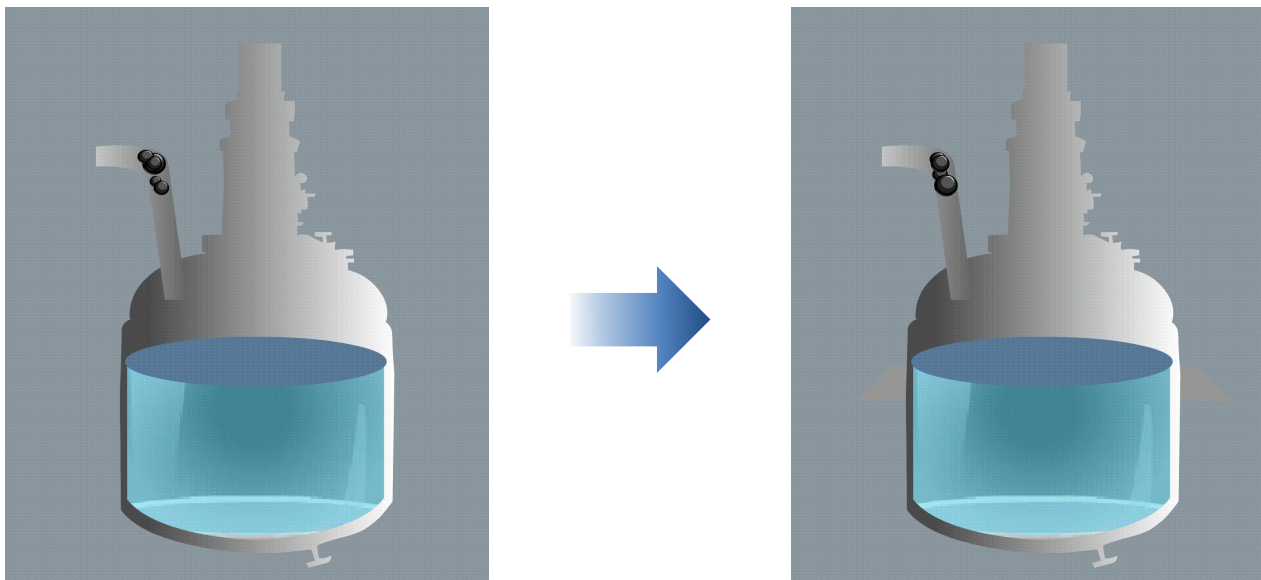


# 一、研究背景

---

## 关键问题一：确定影响体系不稳的关键要素

针对热力学不稳定固/液体系



固体和液体的**组成、结构、物性**差距很大

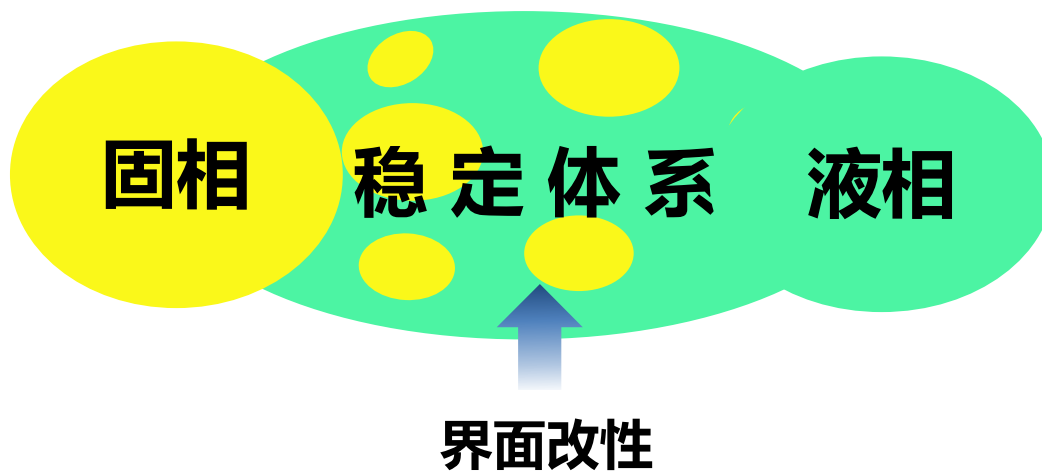
---

# 一、研究背景

---

## 关键问题二：研发体系分散稳定技术

针对热力学不稳定固/液体系



界面不容

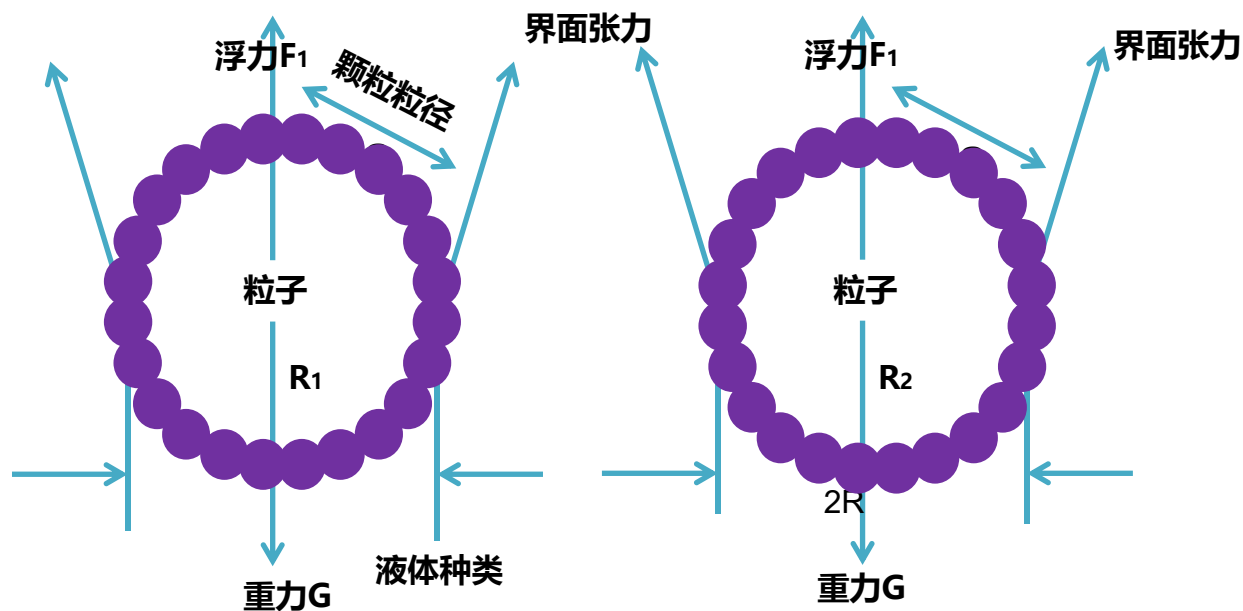
性能劣化

体系不稳

危及安全

---

## 二、理论研究

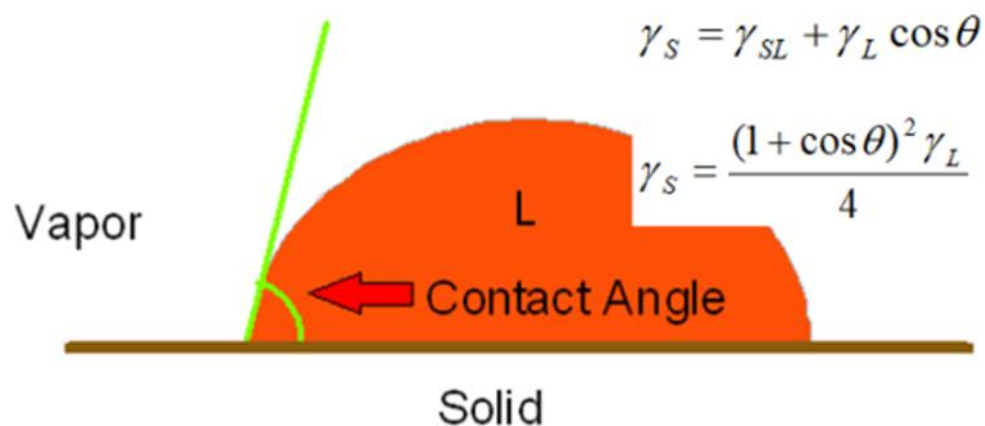
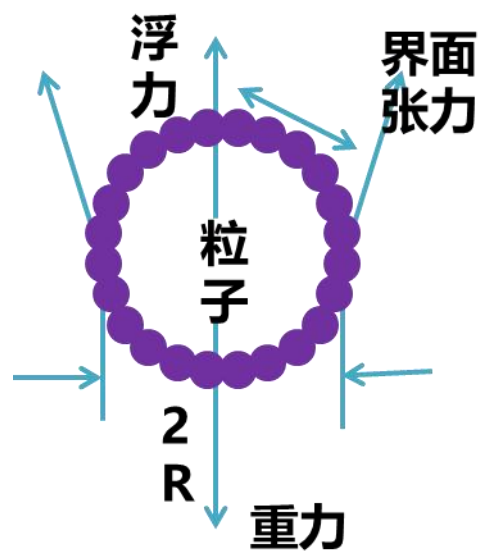


**颗粒间相互作用:**

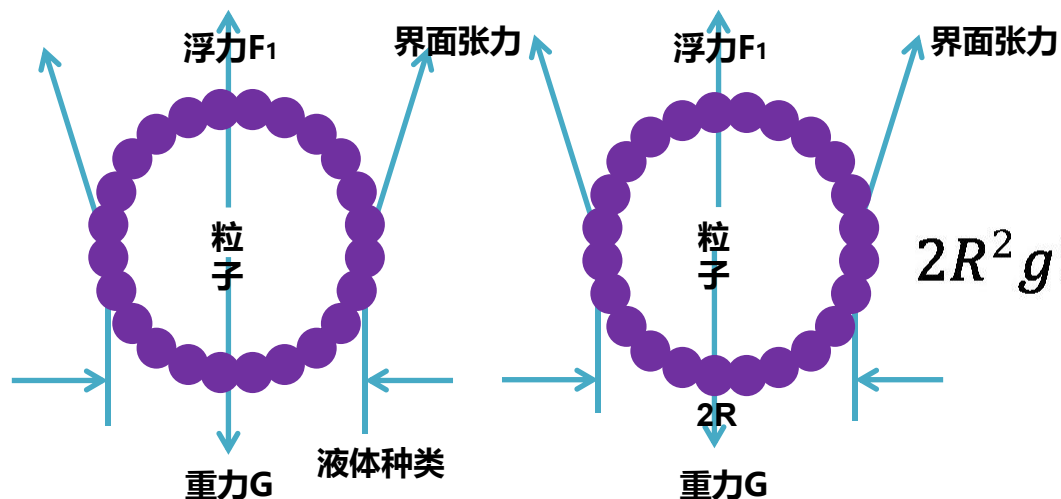
$$F = F_N + F_e = \frac{AR_1R_2}{6x^2(R_1 + R_2)} - \frac{128\pi nkT\gamma^2}{\kappa} \left(\frac{R_1R_2}{R_1 + R_2}\right) e^{-2\kappa x}$$



## 二、理论研究



## 二、理论研究



$$2R^2 g(\rho_s - \rho_l) - 3\gamma \sin \alpha \cos \alpha = 0$$

$\rho_s$  固体密度

$\rho_l$  液体密度

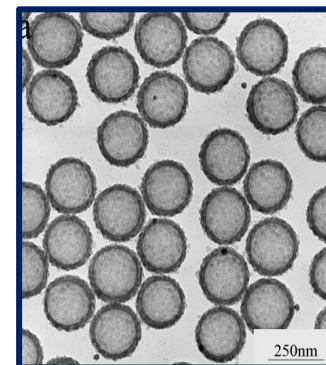
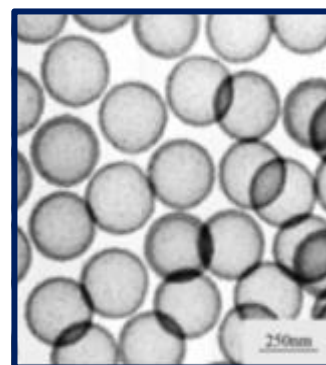
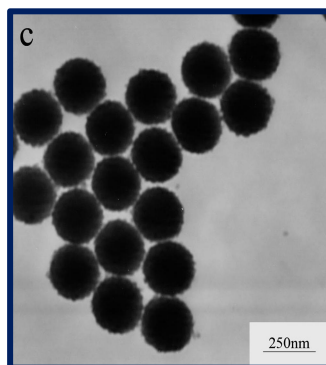
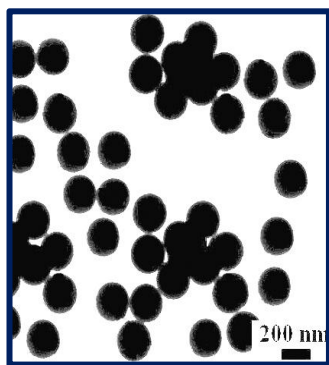
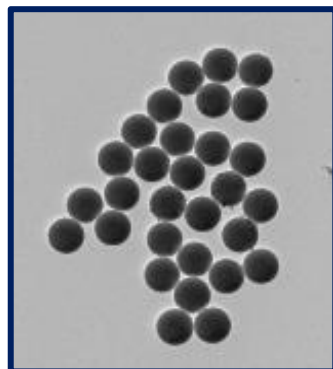
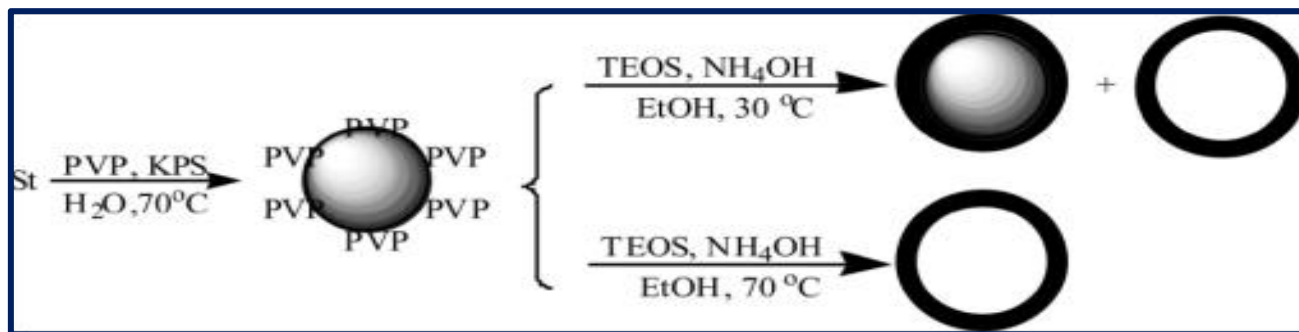
$\gamma$  界面张力

$R$  颗粒半径

调控界面张力  
优化固体粒径

实现固/液体系  
分散稳定

## 二、理论研究



**发明了制备纳米球新方法**  
**精准调控固体标样的粒径和密度**

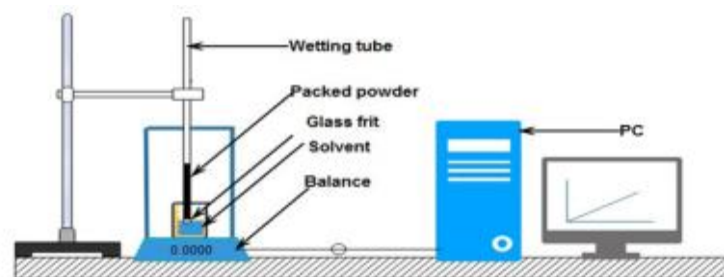
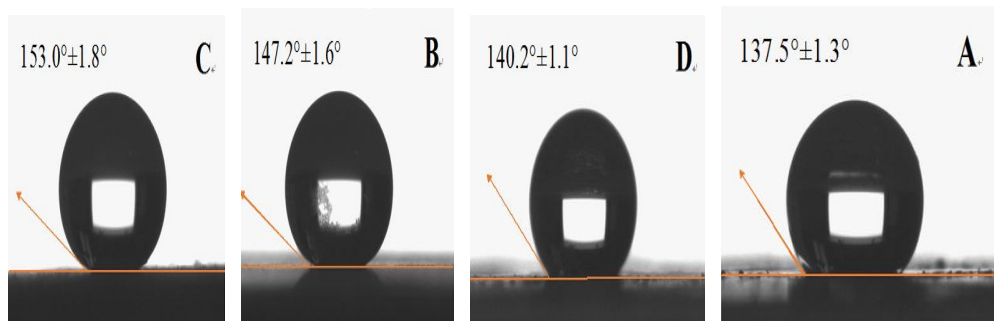
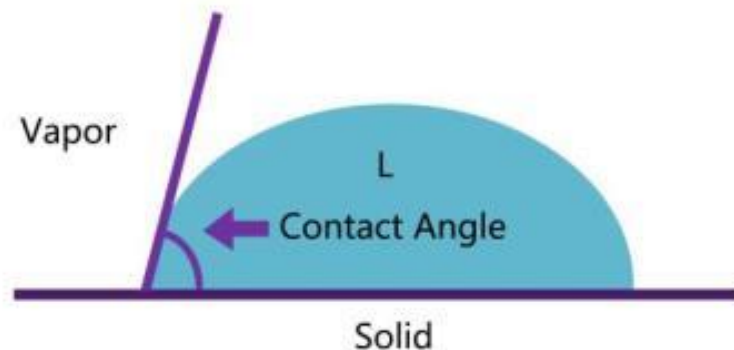
## 二、理论研究

$$\gamma_{SL_2} = \gamma_{SL_1} + \gamma_{L_1L_2} \cos \theta$$

$$\frac{(\gamma_{L_2} - \gamma_{L_1} - \gamma_{L_1L_2} \cos \theta)}{2} = (\sqrt{\gamma_{L_1}^d} - \sqrt{\gamma_{L_2}^d})\sqrt{\gamma_S^d} - \sqrt{\gamma_{L_1}^p} \sqrt{\gamma_S^p}$$

以  $\frac{(\gamma_{L_2} - \gamma_{L_1} - \gamma_{L_1L_2} \cos \theta)}{2}$  对  $\sqrt{\gamma_{L_1}^d} - \sqrt{\gamma_{L_2}^d}$  作图

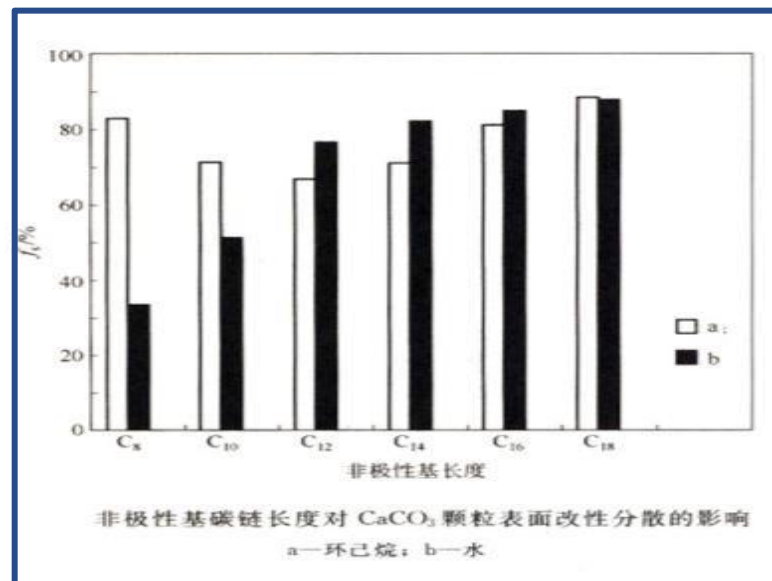
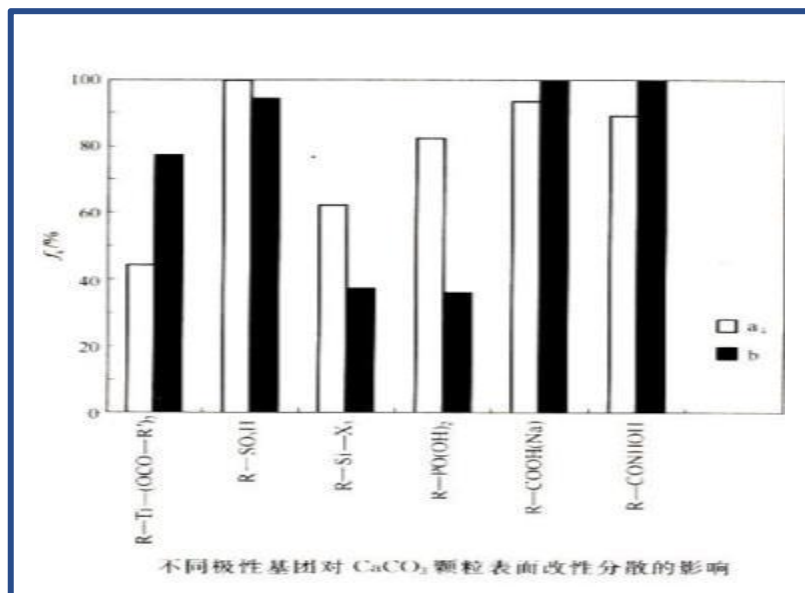
斜率 =  $\sqrt{\gamma_S^d}$  ; 截距 =  $-\sqrt{\gamma_{L_1}^p} \sqrt{\gamma_S^p}$



接触角测试装置

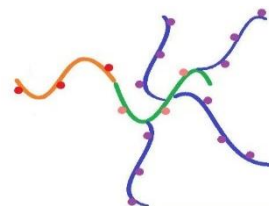
改进了双液系测接触角法，  
有效提高固体表面张力及其分量的测定精度

## 二、理论研究



R1  
R2  
R3

(R<sub>1</sub>: -H, -COOH, -CONH<sub>2</sub>等; R<sub>2</sub>: -OM, -NH<sub>2</sub>,  
-(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, -OCH<sub>3</sub>, -OR, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H 等)



A 丙烯酸马来酸酐等  
B 苯乙烯等  
C 环氧乙烷聚羧酸等

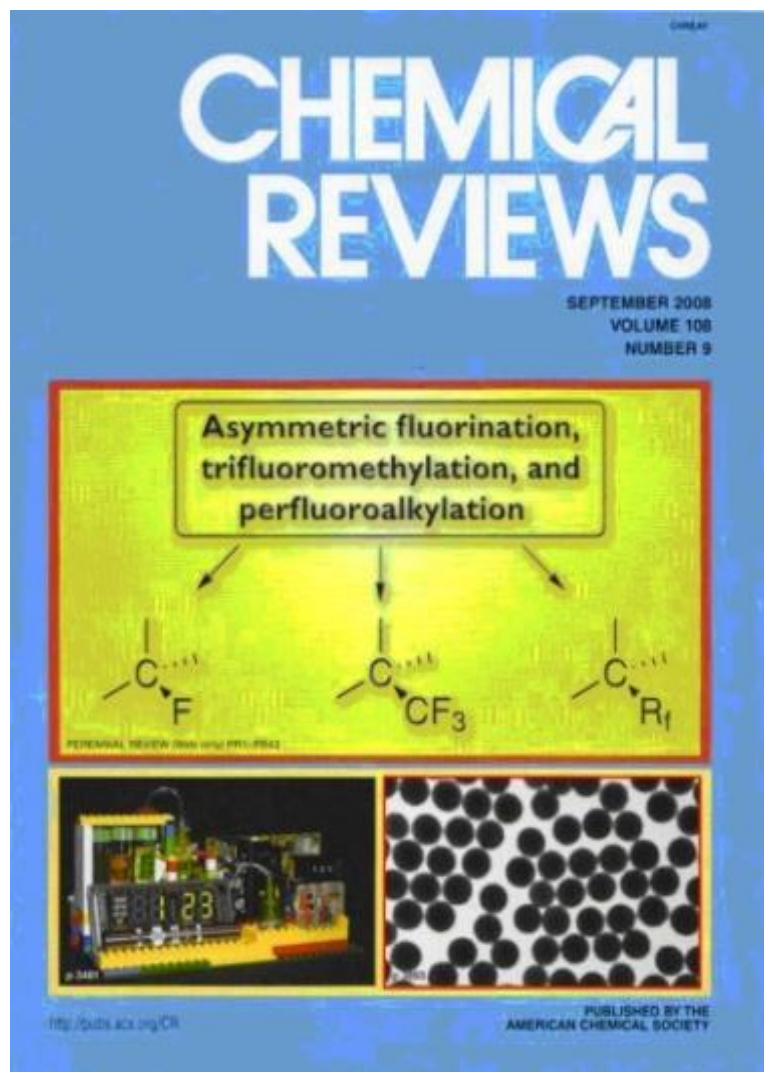
分子量  
及其分布

链结构  
及链长

排列方式

亲水基团  
种类、数量

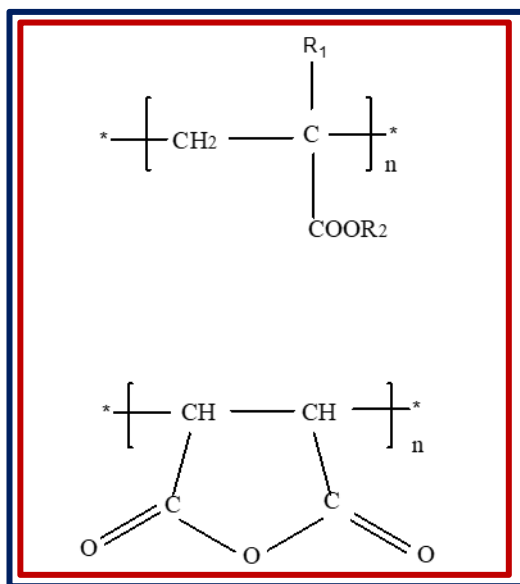
## 二、理论研究



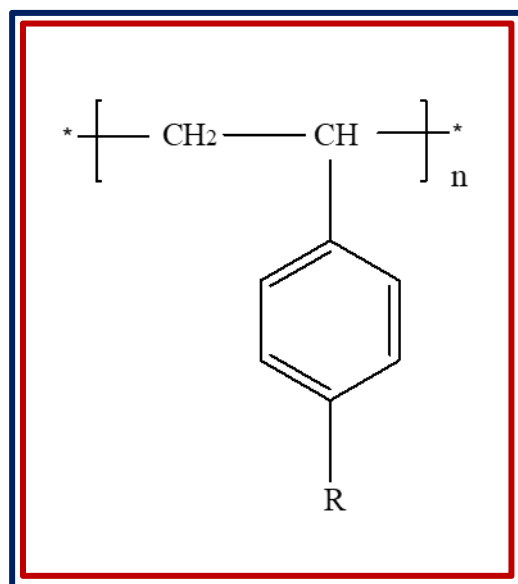
### 三、技术发明：发明了三大类十五种三元共聚物界面调控剂



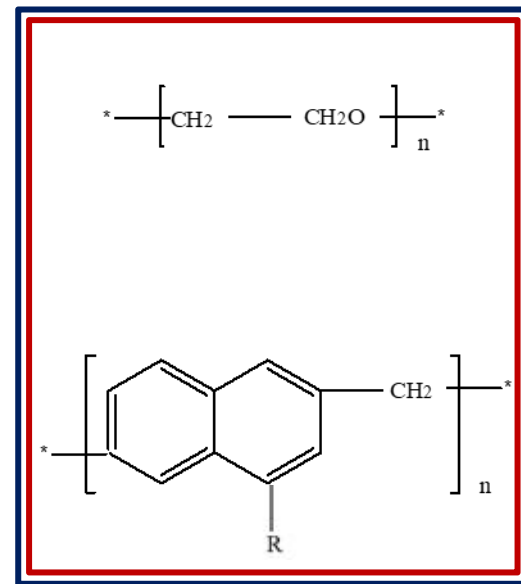
**A: 聚丙烯酸酯和聚马来酸酐**



**B: 聚苯乙烯酸脂**

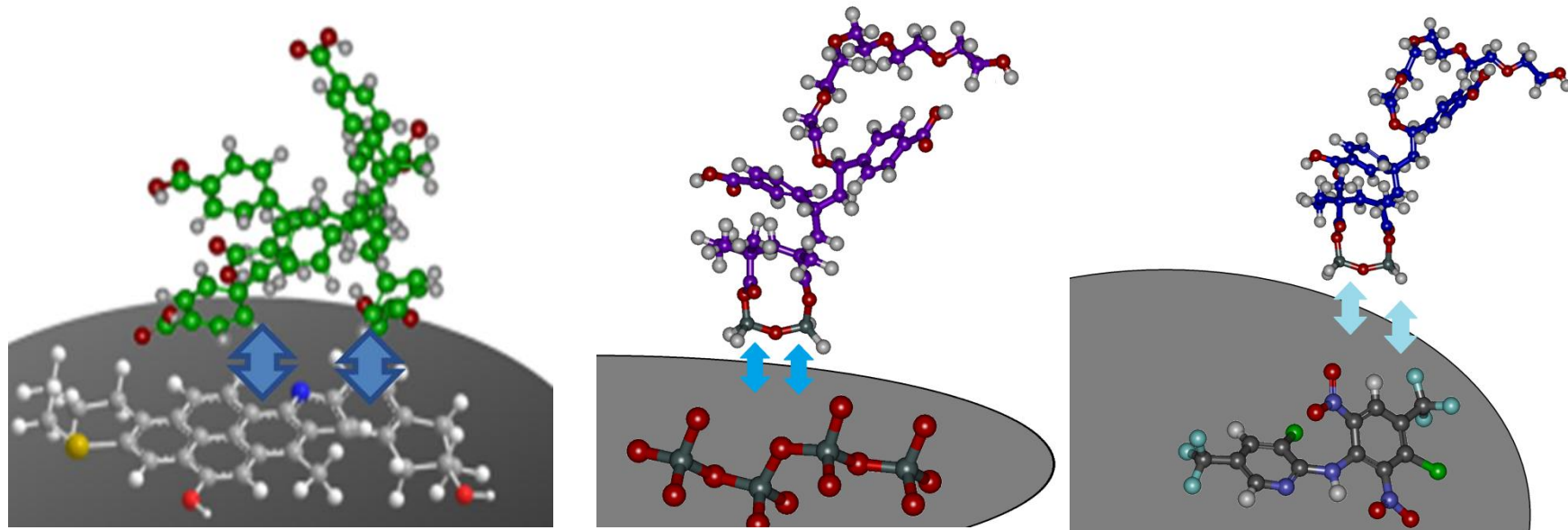


**C: 聚醚、聚萘酸脂**



ZL97107094.6; ZL2014102601084; ZL2014102601012; ZL2014102611885

### 三、技术发明：建立了煤表面O/C比与添加剂分子结构的关系



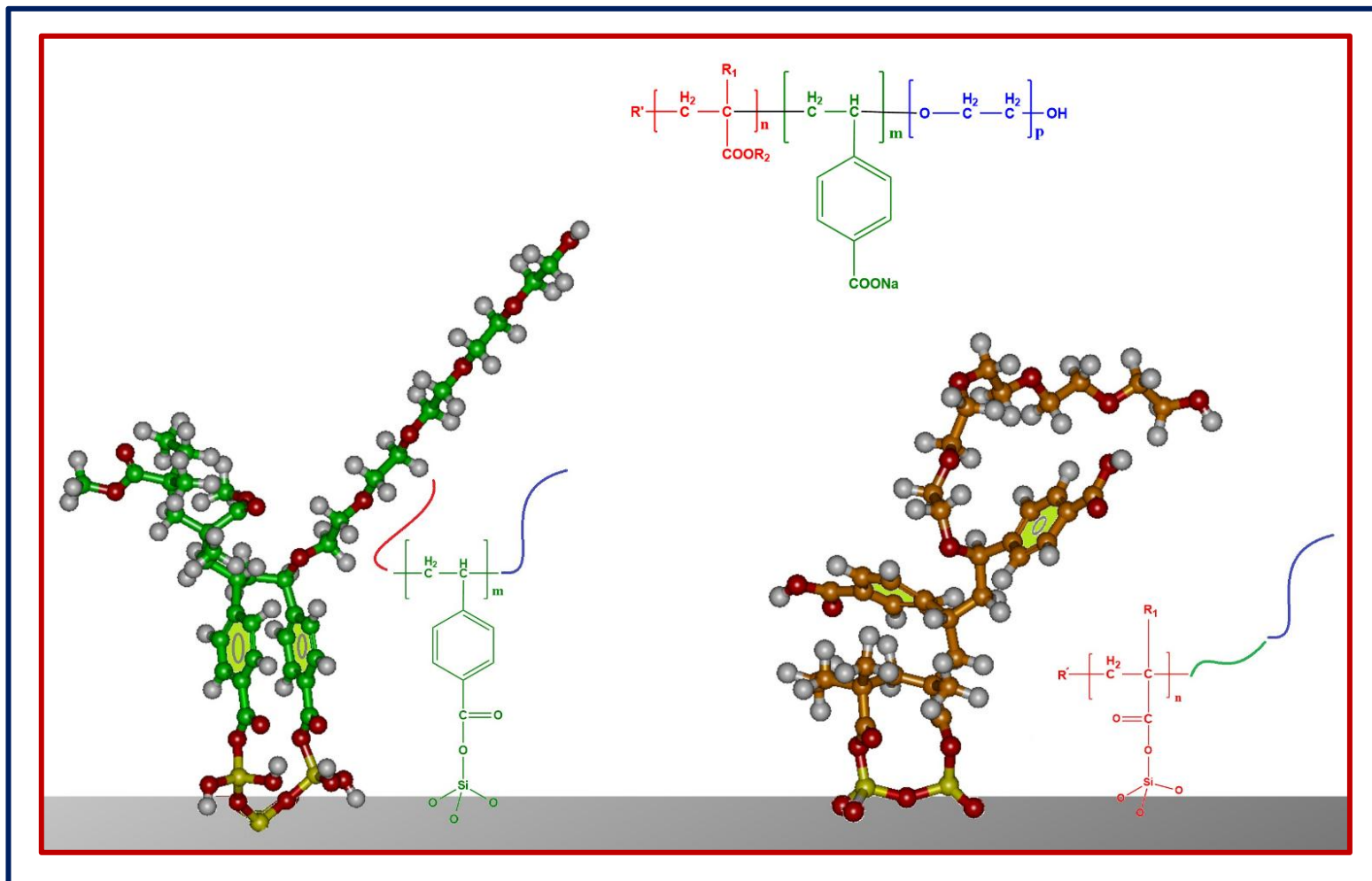
发明了三大类十五种三元共聚物

分子结构可调  
分子量分布可优化

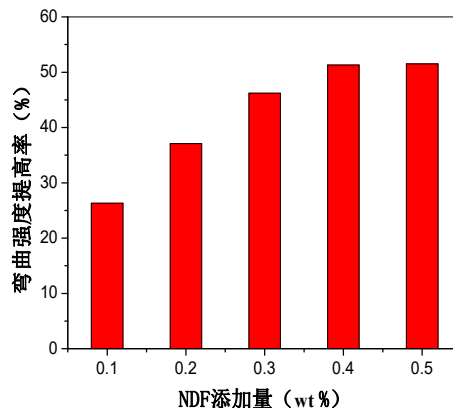
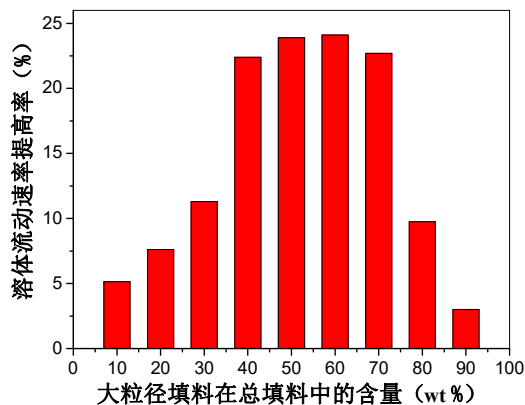
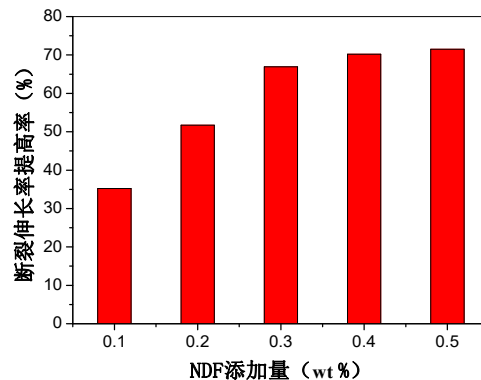
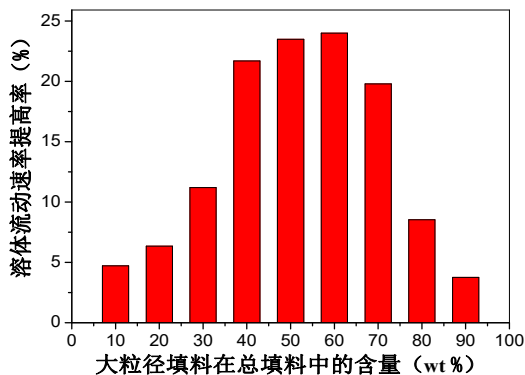
分散稳定性能  
特别优异



### 三、技术发明：建立了煤表面积与添加剂用量的关系




### 三、技术发明：建立了固体粒径分布和添加剂分子量分布及用量的关系



法<sup>[9]</sup>。GH Zhang 等合成了一种三元共聚物聚苯乙烯磺酸钠-丙烯酸羟乙基酯-甲基丙烯酸，可用于水煤浆的废水制浆<sup>[11]</sup>。A Quiss 等在制备聚丙烯时，探讨了碳酸钙钙配对其性能的影响<sup>[12]</sup>。美国专利 US4886856 公开了一种聚苯乙烯-丙烯酸-甲基丙烯酸三元共聚物的制备方法<sup>[13]</sup>。美国专利 US20110245082 公开了一种三元共聚物聚 N-乙烯基内酰胺-酯酸乙酯-氧乙烯醚，可作为农药助剂<sup>[14]</sup>。欧洲专利 EP0798320 公开了一种三元共聚物聚烯基磺酸-氧乙烯醚-马来酸，可用于填充聚烯烃界面改性<sup>[15]</sup>。

综合分析已检出的国内外相关文献，并与本委项目查新点对比，得出以下结论：国内外已见合成三元共聚物聚苯乙烯磺酸钠-丙烯酸羟乙基酯-甲基丙烯酸或聚衣康酸-丙烯酸-2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸，并用于水煤浆废水制浆的报道，国内外已见合成三元共聚物聚烯基磺酸-氧乙烯醚-马来酸或聚丙烯-丁二烯-苯乙烯，并用于填充聚烯烃界面改性的报道，国内外已见合成三元共聚物聚 N-乙烯基内酰胺-酯酸乙酯-氧乙烯醚或聚丙烯酸-苯乙烯磺酸钠-顺丁烯二酸，并用于农药助剂的报道，但除本项目委托单位申请的中国专利 201410260108.4 和 201410260101.2 外，国内外未见其他合成三元共聚物聚丙烯酸-氧乙烯醚-苯乙烯多羧酸盐或聚丙烯酸酯-氧乙烯醚-苯乙烯磺酸盐，并用于水煤浆废水制浆、填充聚烯烃界面改性或农药助剂的报道；国内外已见级配技术在聚烯烃填充改性领域中的应用的报道，但均晚于沈健等的公开报道。

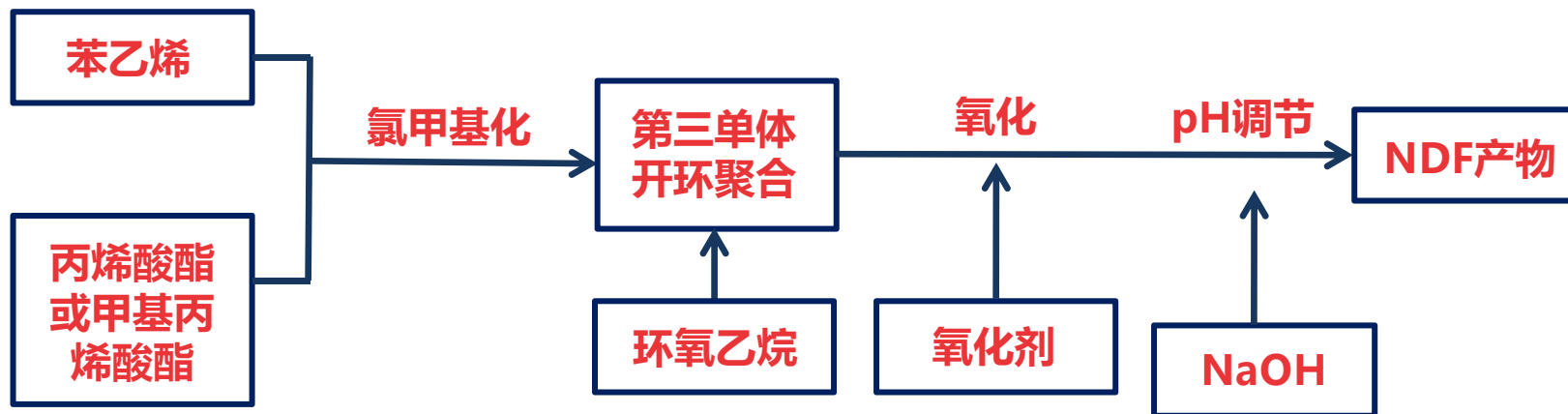
查新员（签字）： 查新员职称：工程师

审核员（签字）： 审核员职称：研究员



**“国内外已见级配技术的应用报道，但均晚于沈健等的公开报道。”**  
——（江苏省科技查新咨询中心）

### 三、技术发明



优化了三元共聚物的生产工艺



在江苏合义建成年产6万吨生产线

### 三、技术发明

---



在南京楠达建成年产**10万吨**生产线

---

### 三、技术发明



**获国家重点新产品证书、  
中国石油化工联合会科技进步一等奖**

### 三、技术发明：在线优化固体粒径及其分布技术

提出了固体粒径最佳分布的计算公式

$$\delta = \sum \frac{(D_n - D_v)^2 \times C_n}{D_v^2}$$

$\delta$  为颗粒粒径分布的宽度

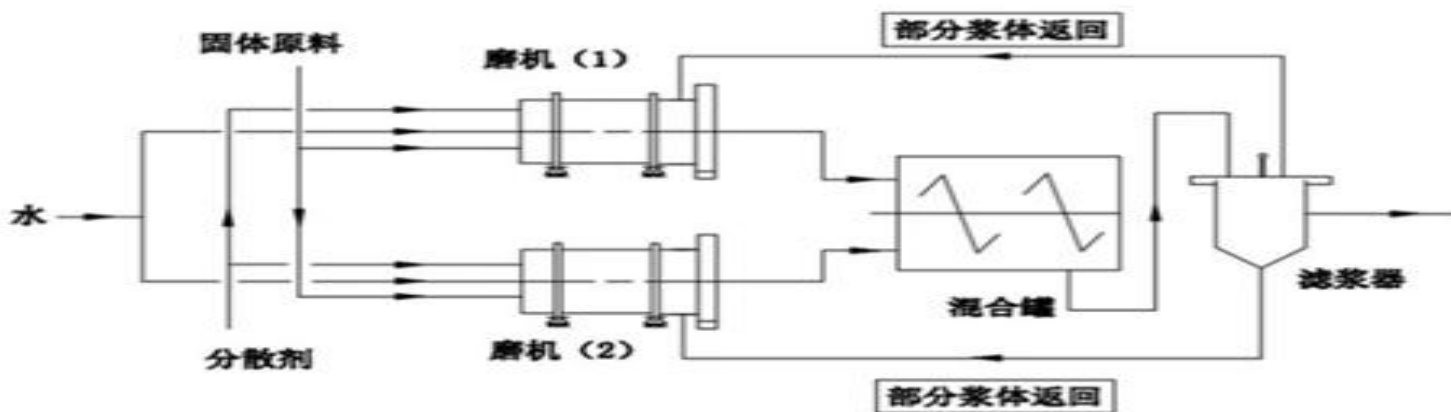
$D_n$  为第  $n$  个粒子的粒径

$D_v$  为粒子的体积平均粒径

$C_n$  为第  $n$  个粒子的百分含量



提高了固体堆积密度



磨机并联底料回流制浆法示意图

设计了及时补充、在线优化的连续生产工艺

### 三、技术发明



获中国石油化工联合会**优秀专利奖、技术发明一等奖**

## 四、产业应用



**突破难成浆煤种制浆、煤浆粘度大、稳定差、工艺适应性窄的瓶颈**  
**将我国大量存在的难成浆煤种制得高浓度水煤浆**



## 四、产业应用

---

煤种适应性广

完成600多个  
煤种成浆评估

完成10多个国家、  
地区100多煤种  
工业实验

---

## 四、产业应用

### 世界七种制浆工艺

工艺适应性宽

	工艺名称	NDF添加剂的技术要求
1	高、中浓度球磨联合制浆	✓ 温度适应性好，抗剪切性强
2	中浓度球磨制浆	✓ 成浆速度快，低温性能好
3	高浓度球磨制浆	✓ 成浆速度快
4	高浓度棒磨制浆	✓ 成浆速度快，可忽略其抗搅拌性能
5	振动磨制浆	✓ 成浆速度快，能调节浆体的粘度
6	干磨制浆	✓ 成浆快，时效性好
7	间歇磨制浆	✓ 搅拌性好，磨矿中保持一定粘度

## 四、产业应用：水煤浆技术领域

煤种	Ube	本项目	煤浆浓度提高比率
鄂尔多斯 (内蒙)	62.0 %	65.2 %	5.2 %
准格尔 (新疆)	60.5 %	65.3 %	7.9 %
加里曼丹 (印尼)	59.3 %	64.5%	8.8 %
顿巴斯 (乌克兰)	58.1 %	64.3 %	10.7 %

成浆浓度高

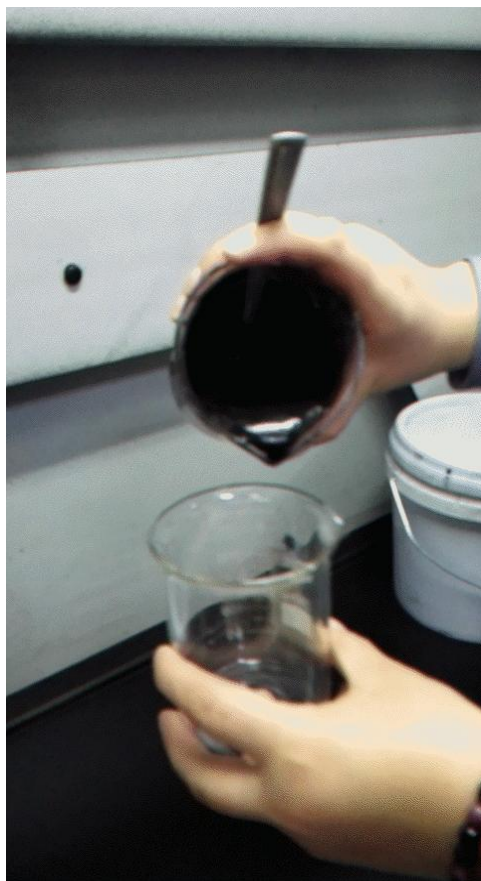
煤浓度比Ube公司  
提高5.2-10.7%

煤种	Ube	本项目	沉降速度下降比率
鄂尔多斯 (内蒙)	0.12	0.03	75.0%
准格尔 (新疆)	0.19	0.04	79.0%
加里曼丹 (印尼)	0.60	0.09	85.0%
顿巴斯 (乌克兰)	0.92	0.07	92.4%

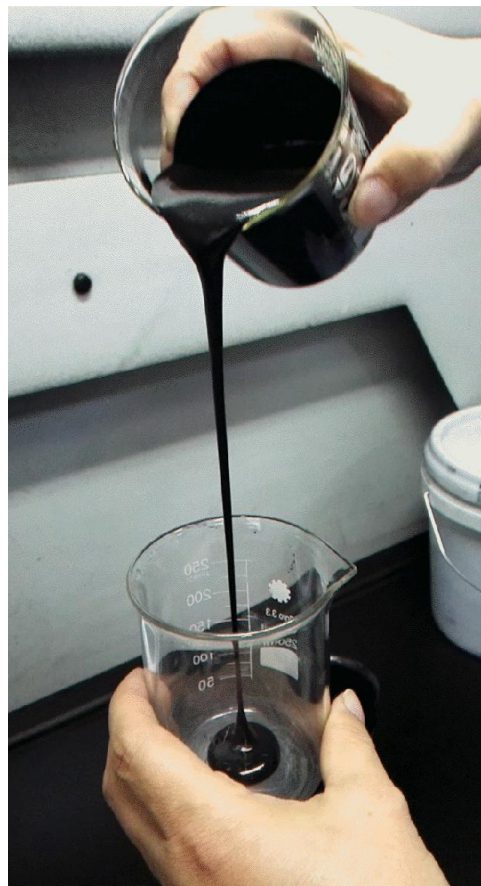
沉降速率比Ube公司  
下降75.0-92.4%

## 四、产业应用

---



Ube界面改性剂



NDF界面改性剂

浆体流动性好

同一浓度下  
煤浆粘度比Ube公司  
平均下降200mPa·s以上

## 四、产业应用

稳定性优异



200公里公路、800公里铁路、2500公里海洋运输无硬沉淀  
为“以煤代油”的国家能源安全战略提供了技术储备



## 四、产业应用

---







## 四、产业应用：评价意见

• 10•

### 2 稳定剂的作用机理和分

#### 2.1 作用机理

水煤浆是一种高浓度固液颗粒具有疏水性,很容易自发聚结力作用下发生沉淀,无论是分子德华力,还是颗粒间的静电斥力浆颗粒的沉淀<sup>[4]</sup>。由稳定剂作对颗粒沉淀产生的机械阻力,可的发生。制备水煤浆时加入稳用下,已分散的煤粒与周围其他形成一种脆弱但有一定强度的

清水北産

三 治 堂 先生

1995年 5月19日

宇部興産株式会社  
機械・エンジニアリング事業本部  
エンジニアリング部化学プラント設計室



#### 中国製添加剤性能評価レポート

清水北産様より受領の4種類の中国製添加剤の性能評価を行った結果と添付資料にまとめましたので、御座候いたします。

本評価では、ビーコーテストとバッチミルテストの2種類のテストを行っております。ビーコーテストでは、組成成分が異なるものと相当異なっておりますが(スラリーの分離性能)、相対的な比較を目的としております。本テストで得られた結果より、中国製添加剤のうち性能が一番よいと思われる80F-01を、次のステップであるバッチミルテストで評価しております。又、比較検討のため、CR5-Sについてもバッチミルテストを行いました。

宇部アンモニア特の試験では、CR5-S 添加率 0.1%、80F添加率 0.1% でスラリー濃度 92wt% が得られております。

しかし、プラントでの組成成分と同じようにしているバッチミルテストでも85 wt%に達していません。これは装置のスケールと Batch/Continuous の違いによるものと思われ、バッチミルテストで 80F-01 と CR5-S の性能差がほとんどないことから、80F-01を使用すれば、清水のアラント設計条件(添加率0.1%)と同じような濃度でスラリー濃度 92 wt%が得られると推定されます。

80-9006 は他の中国製添加剤に比べて価格が相対的に高く(約1/10?)、添加率は80F-01よりも増加させる必要がありますが、スラリー100 当りの添加剤価格で考えると経済的に推定されます。

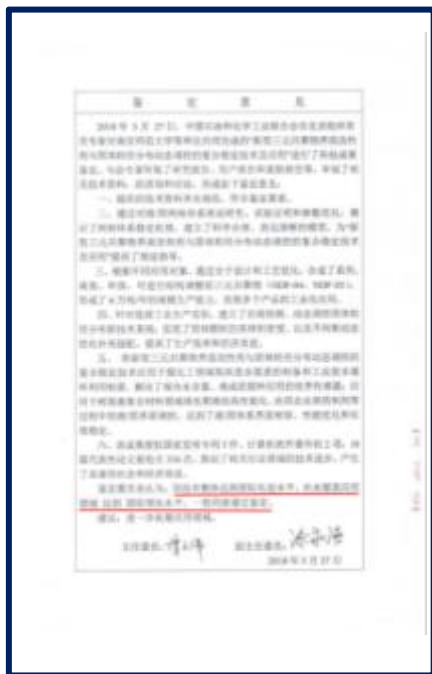
以上の点及び添付報告書を検討され、清水アラントで使用される添加剤の選定の一助になれば幸いです。

第 31 卷第 7 期

大学较早地对水煤浆技术研究了煤与添加剂作用成浆的因素,形成了一套较为完备的数据库。北京交通大学冉宁庆等<sup>[17]</sup>开发的**烯磺酸钠-马来酸钠(NDF)**性能强,在国内已得到较为广泛。国内有一些企业也在开发水煤浆添加剂,淮南矿业集团合成材料有限责水煤浆添加剂可以兼顾水煤浆

日本宇部兴产株式会社评价 “世界上性能最佳的水煤浆添加剂”

# 四、产业应用：评价意见



鉴定委员会名单

序号	鉴定委员会职务	姓名	工作单位	所学专业	现从事专业	职称/职务	签名
1	主任	谭火林	北京理工大学	生物化工	工业生物技术	工学硕士、教授、院长	谭火林
2	副主任	梁永刚	兰州大学	有机化学	有机化学	理学硕士、教授	梁永刚
3	委员	顾德高	上海交通大学	高分子化学与物理	聚合物化学	理学硕士、教授	顾德高
4	委员	陈清波	南京大學	分析化学	生命分析化学	理学硕士、教授	陈清波
5	委员	毛兰群	中科院化学所	分析化学	电化学	研究员、国家杰青	毛兰群
6	委员	李科中	中国轻工业联合会	材料	化工	研究员、专家委员会主任	李科中
7	委员	任相坤	北京二里河新材料股份有限公司	化工工艺	煤化工	教授级高工、董事、副总	任相坤
8	委员	杨振毅	中化化工科学技术股份有限公司	精细化工	精细化工	教授级高工、总工程师	杨振毅
9	委员	高志森	中国石化大学(北京)	化工	能源化工	博士生导师、教授	高志森
10	委员	程毅坚	中国石化勘探研究院	油气化学	油气田开发	教授级高工、院长	程毅坚
11	委员	魏宝华	清华大学	高分子化学与物理	高分子材料	教授、院长	魏宝华

**被鉴定委员会评价为“该技术整体达到国际先进水平，在水煤浆应用领域达到国际领先水平”**



# 四、产业应用：社会效益

何其慧

南京沈健、吴石山、胡柏星、何其慧科研团队经费统计表

编号	名称	期限	入账金额(元)
020513057	国家自然科学基金	1998-2002	40000.00
020513020	博士点基金	1999-2001	60000.00
020511132	教育部化学基础研究	1998-2002	1050000.00
0205151210	金属表面处理用黄性	2005-2008	700000.00
0205133147	利用粘土制备黄性膨水凝胶	2006-2009	205000.00
0205151221	神华煤配煤制浆研究	2006-2010	293000.00
0205151254	煤油膏、石油焦新型炭基燃料的开发	2007-2012	799000.00
0205151291	LED用光致材料研究	2009-2011	300000.00
0205131493	新型拓扑结构聚合物分散剂的合成及其在水凝胶中的应用研究	2012-2015	800000.00
0205151328	LED封装用高固份液体硅胶的研发	2011-2012	200000.00
0205131501	无机空心微球辅助环氧树脂复合材料的界面设计	2012-2016	240000.00
0205151315	专利预审许可费	2010-2016	20250000.00
0205151292	检测分析服务	2010-2018	1250000.00
0205151372	低成本高效水基农药微乳剂稳定剂的研究	2012-2014	200000.00
0205151325	平一煤与神华煤配煤制浆技术研究	2011-2014	600000.00
0205151418	新疆煤浆研究	2014-2016	200000.00
0205151423	多煤种制浆技术研究	2014-2016	200000.00
0205151458	王家湾煤浆性能评估	2015	15000.00
0205151482	壳聚糖自组装成膜性能评估	2016	20000.00
0205151502	水凝胶技术开发	2016	150000.00
0205151498	新型多相催化膜反应器关键技术的研发	2016-2018	150000.00
0205151530	新型平煤提质用主催化剂化学试剂的研究	2016-2019	1800000.00
0205151560	高性能环保用树脂电导率化学试剂的研究	2017-2020	500000.00
0205151488	洁净水凝胶吸附剂研究开发的技术服务	2016-2018	100000.00
0205151557	水凝胶评价检测开发	2017-2017	270000.00
0205130010	分子设计分散剂与新疆煤浆助剂煤浆助剂B9 成浆调控	2016-2020	1170000.00
0205151614	半批次性油溶干法制浆技术	2018-2019	306000.00
0205151615	高浓度废水与半煤共制浆	2018-2019	198000.00
0205151660	煤加添加剂制浆水凝胶技术	2018-2019	300000.00
合计			130888000.00
	纵向经费		14620000.00
	横向经费		116268000.00

程 涛  
2020.1.13

南京师范大学沈健、章峻、黄晓华、周宁琳科研团队经费统计表

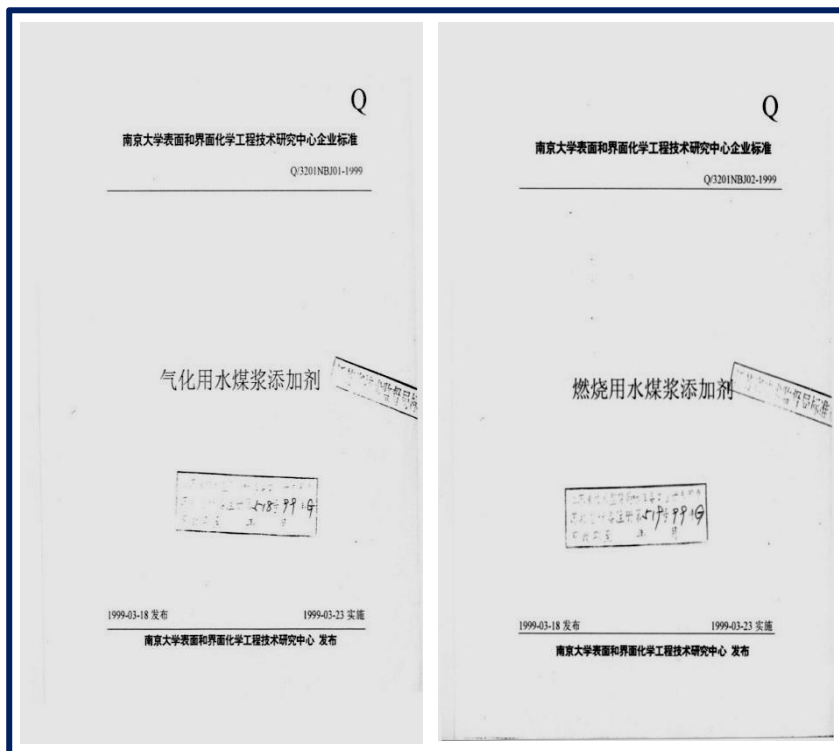
编号	名称	期限	入账金额(元)
111090B11502	光温控制型纳米防病虫害农膜的研发及应用	2011-2014	500000.00
111090B155	高新技术产业-纳米仿生生态转光剂及转光农膜的中试生产与推广	2005-2008	120000.00
111090B181P	膜配填充聚合物的合成及其流变性能研究	2006-2009	50000.00
1640703063	功能材料重点实验室运行费	2009-2014	600000.00
1810904602	功能材料国家地方联合工程研究中心	2004-2017	2070000.00
184080H102129	纳米光生态多功能农膜的制备及应用	2012-2014	30000.00
211090B5143	设施葡萄用光转换农膜栽培技术集成示范	2014-2016	120000.00
211090B51904J	直捷环境友好型高效控释农药制剂创新制备技术与示范推广	2019-	500000.00
S11090B41902	废弃食用油酯制 B40 柴油原料及配套专利使用权许可	2018-	200000.00
S11090B41906	"一种有机无机复合水煤浆添加剂"专利转让	2019-	50000.00
S11090B41915	石墨烯乳化剂加载剂专利制备及表征	2019-	200000.00
S11090B41802	油基泡沫配方优化研究	2017-2018	190000.00
S11090B41811	低渗透油凝胶驱油剂研究	2017-2018	600000.00
合计			5280000.00
	纵向经费		1360000.00
	横向经费		3870000.00

5/20/20



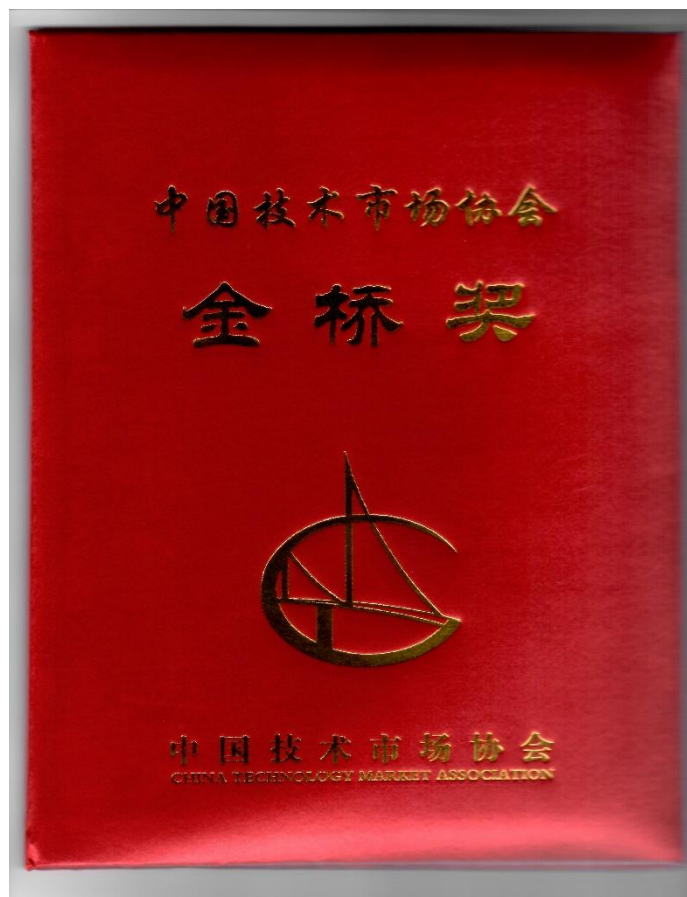
培养研究生**87**位；培育或参与**2**家企业上市，累计获各类科研经费、科技贷款贴息和专利许可收入 **2635.8 万元**

## 四、产业应用：社会效益



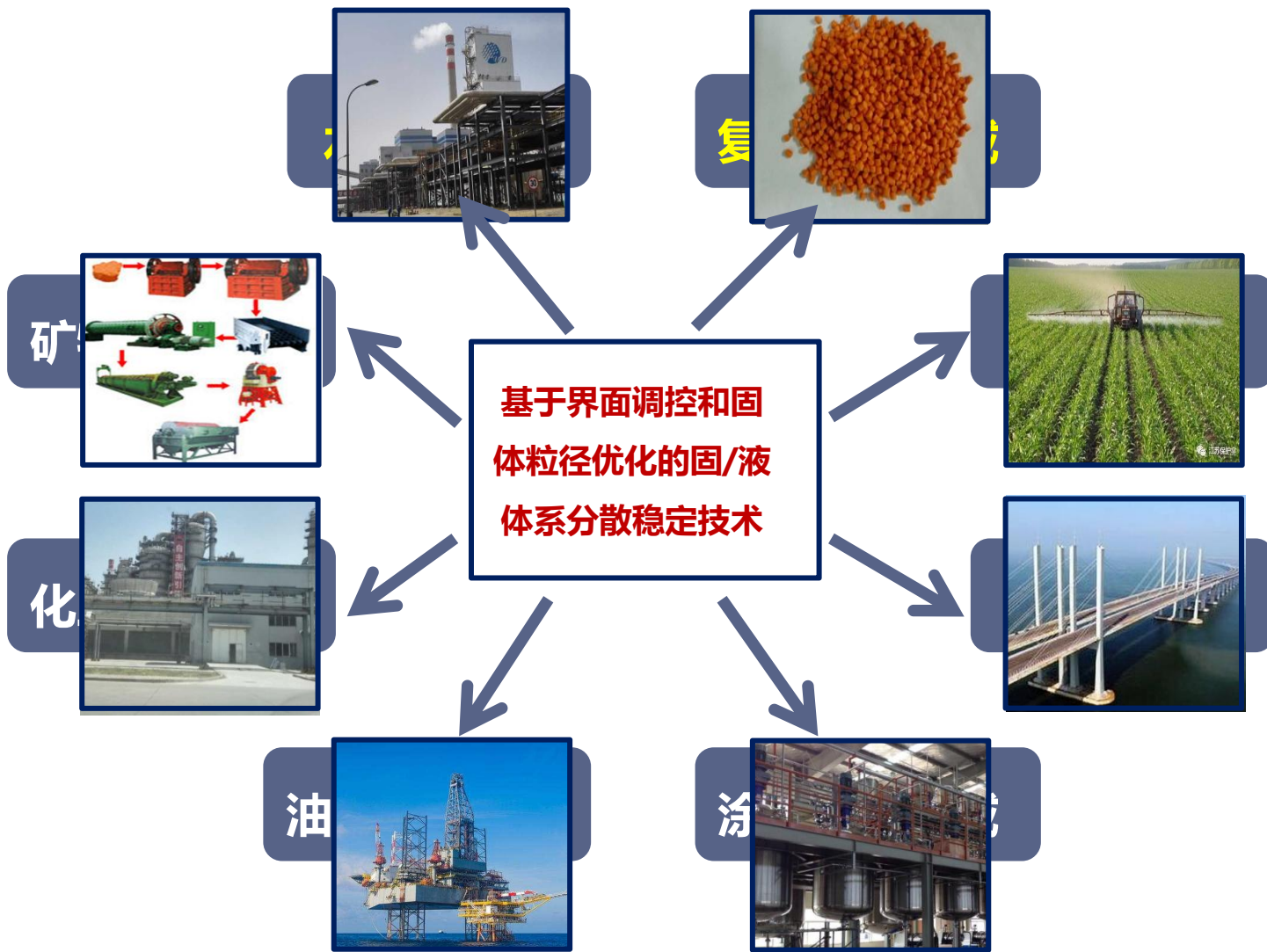
制定了中国第一部燃烧用和化用水煤浆添加剂产品标准; 建成国家水煤浆工程技术研究中心水煤浆添加剂研究所

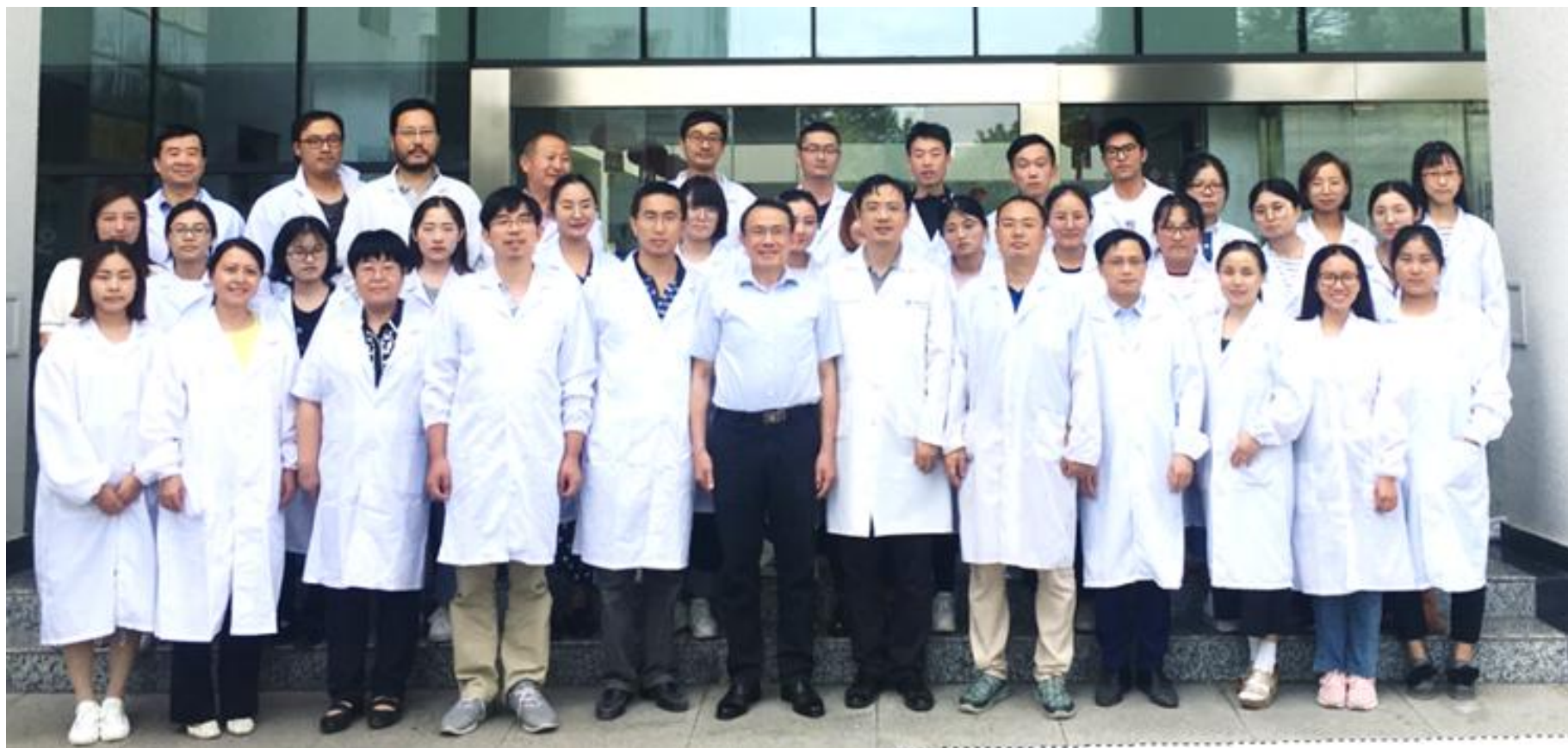
## 四、产业应用



获中国技术市场协会第十届金桥奖一等奖

# 五、推广前景





**感谢南京大学、南京师范大学团队辛勤工作！  
感谢国家、部委和省级科技基金项目的资助！**

---



---

# 感谢大家!

# 敬请指正!



[jshen@nju.edu.cn](mailto:jshen@nju.edu.cn)



[shenjian@nju.edu.cn](mailto:shenjian@nju.edu.cn)

---