

综合评述

# 乳化捕收剂强化煤泥浮选研究进展

安茂燕<sup>1,3</sup>, 廖寅飞<sup>2</sup>, 解恒参<sup>3</sup>, 赵美霞<sup>3</sup>

- 江苏建筑职业技术学院 交通工程学院, 江苏 徐州 221116;
- 中国矿业大学 化工学院, 江苏 徐州 221116;
- 江苏建筑职业技术学院 江苏省生物质综合利用工程研究中心, 江苏 徐州 221116

中图分类号: TD923.14; TD94 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2024)01-0105-10  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2024.01.014

**摘要** 与传统药剂(烃类油)相比, 乳化捕收剂能降低油水界面张力, 在水中的分散度高, 可快速有选择性地吸附在煤表面, 改善煤表面的疏水性, 提高浮选效率, 能够有效解决捕收性能差、选择性差和油耗高的问题。介绍了乳化捕收剂(普通乳状液和微乳液)的结构及形成机理, 分析了机械搅拌、超声乳化和射流乳化三种制备乳化捕收剂的方法及优缺点, 阐述了乳化捕收剂的分散度、表面改性作用及浮选速度与煤泥浮选效率提高之间的关系, 总结了现阶段乳化捕收剂的研究类型及应用情况。提出针对煤泥的性质, 设计及制备不同特性的乳化捕收剂, 将有利于推动工业规模上煤泥的高效回收。

**关键词** 乳化捕收剂; 乳化方法; 形成机理; 煤泥; 浮选

浮选是粒度小于 0.5 mm 煤泥提质最常用的方法, 它是基于煤粒和矸石之间的疏水性差异来实现的。在工业实践中, 非极性烃类油(柴油、煤油等)常被用作捕收剂来增强煤粒表面的疏水性, 达到富集精煤的目的。然而, 非极性烃类油在水中的溶解度小于 0.1 g/100 mL, 一般呈较大的油滴或油团, 与煤粒的接触概率小, 在煤粒表面的吸附效率低, 导致精煤收率低、灰分高, 浮选捕收剂耗量大, 浮选成本高。尤其是煤表面具有丰富的含氧官能团( $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$  和  $\text{O}-\text{CH}_3$ )与孔隙结构时, 油类捕收剂在煤表面的吸附效率更低。如何提高细粒煤的回收率, 降低浮选成本, 是选煤厂最为关心的问题。为了增强煤粒的疏水性, 研究者在实验室水平探索了极性-非极性组合药剂<sup>[1]</sup>、脂肪酸混合物<sup>[2]</sup>、油类乳化捕收剂<sup>[3-7]</sup>、脂肪酸-油类药剂<sup>[8-9]</sup>和煤粒表面之间的作用机制以及对煤泥浮选效果的影响, 其中乳化捕收剂研究最多, 并在工业实践中已经应用。

向烃类油中引入表面活性剂、助表面活性剂等物质, 在一定的条件下制备出分散性能好的乳化药剂, 可减少烃类油的用量, 提高浮选效率, 节约浮选成本, 成为近年来研究的热点之一。与传统药剂(烃类油)相比, 乳化捕收剂能降低油水界面张力, 在水中的分

散度高, 可快速有选择性地吸附在煤表面, 改善煤表面的疏水性, 提高浮选效率, 有效解决捕收能力弱、选择性差和油耗高的问题。然而, 系统地介绍乳化捕收剂促进煤泥浮选理论和实践的研究进展却很少, 本文主要从乳化捕收剂的种类、制备方法、与煤的作用机理及在浮选中的应用等方面进行综述, 为选煤理论研究提供理论和技术参考。

## 1 乳状液的种类及形成机理

乳状液是两种不混溶液体的紧密混合物, 其中之一呈小球状分散在另一种液体中<sup>[10]</sup>。乳化剂(表面活性剂)起着促进液滴形成和维持液滴稳定的作用, 常作为第三种物质引入到乳状液体系中。乳状液大大增加了分散相的表面积, 可加速物理化学和生物学的作用或者反应而被广泛应用。

在煤泥浮选中, 制备乳状液的表面活性剂主要有阴离子型、阳离子型、非离子型及联合上述的两种或以上类型, 主要的种类及相应的性质见表 1。研究者对阳离子型、阴离子型和非离子型乳化捕收剂强化煤泥浮选做了大量的探索工作。阳离子表面活性剂的极性端带有正电荷, 与煤粒表面之间产生静电吸引作用, 吸附效率高; 阴离子表面活性剂极性端带有负电

收稿日期: 2023-12-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(52004283); 江苏省自然科学基金项目(BK20211048)

作者简介: 安茂燕(1984—), 女, 山东曹县人, 博士, 讲师, 主要从事矿产资源综合利用基础研究与实践, E-mail: 10944@jsviate.edu.cn。

通信作者: 廖寅飞(1986—), 男, 江西龙南人, 博士, 副研究员, 主要从事矿产资源综合利用基础研究与实践, E-mail: liaoyinfei@cumt.edu.cn。

表 1 乳化捕收剂所用表面活性剂的种类及性质

Table 1 Types and properties of surfactants used in emulsifying collector

离子类型	商品名称	中文名称	化学式	乳化捕收剂类型
阳离子	PAM	聚丙烯酰胺	$(C_3H_5NO)_n$	O/W
阳离子	CTAB	十六烷基三甲基溴化铵	$C_{19}H_{42}BrN$	O/W
阳离子	DTAB	十二烷基三甲基溴化铵	$C_{15}H_{34}BrN$	O/W
阴离子	SDBS	十二烷基苯磺酸钠	$C_{18}H_{29}NaO_2S$	O/W、W/O
阴离子	SDS	十二烷基硫酸钠	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	O/W
阴离子	NaOL	油酸钠	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$	O/W
阴离子	PGS	脂肪酸单甘油酯硫酸盐	-	O/W
非离子	Span80	失水山梨醇脂肪酸酯	$C_{24}H_{44}O_6$	O/W、W/O
非离子	Tween20	聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯	$C_{26}H_{50}O_{10}$	O/W
非离子	Tween40	聚氧乙烯山梨醇单80棕榈酸酯	$C_{12}H_{18}O_{11}$	O/W
非离子	Tween80	聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯	$C_{24}H_{44}O_6$	O/W、W/O
非离子	NPE	壬基酚聚氧乙烯醚	$C_{15}H_{24}O(C_2H_4O)_n$	O/W、W/O
非离子	OP-10	烷基酚聚氧乙烯醚-10	$C_{34}H_{62}O_{11}$	O/W
非离子	-	三乙醇胺油酸皂	$C_{24}H_{47}NO_4$	O/W

荷,与煤粒表面间产生静电斥力,吸附效率相对较低;非离子表面活性剂不带电荷,可通过氢键与水、煤粒表面发生相互作用,是比较有效的表面活性剂。

### 1.1 乳状液的种类

乳状液一般有两种类型:一是水包油型(O/W)即油分散在水中;二是油包水型(W/O)即水分散在油中,它们的结构如图 1 所示<sup>[11]</sup>。通常把图 1 中油/水珠这样的相叫做分散相或者内相,把液珠外的水/油相叫做连续相或者外相。

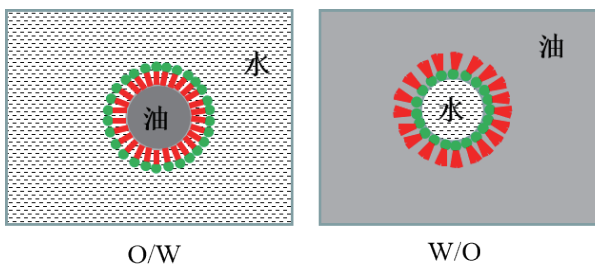


图 1 乳状液分散状态示意图

Fig. 1 Schematic diagram of emulsion dispersion state

乳状液分为普通乳液和微乳液,分散相质点在体系中呈球形。普通乳液不是热力学平衡体系,不均匀,外观不透明,粒径一般大于 0.1 μm;微乳液属于热力学稳定体系,能够自发形成,分散相质点大小均匀,表面活性剂用量大,粒径一般为 0.01~0.1 μm,稳定性好,不易分层<sup>[12]</sup>。它们在浮选体系中均有应用。

普通乳液和微乳液有相似之处,但它们之间存在本质的区别:一是前者需要有能量输入体系才能形成,而后者无需外界提供能量就可自发形成;二是前者在储存或者运输过程中常会发生破乳而出现油水分离,属于热力学不稳定体系,而后者一般不发生破乳,外

加力场作用下可出现暂时的分层,外力消失,体系还原,属于热力学稳定体系<sup>[13]</sup>。

### 1.2 乳状液的形成机理

#### 1.2.1 普通乳状液的形成

在油水界面间存在自由能,形成界面能垒,要实现油分散成小液滴形成乳状液,必须克服它们之间的能垒。乳状液形成过程中的吉布斯自由能的变化如图 2,乳状液形成后主要产生两个方面的变化:一是油水界面面积大大增加,体系的界面能  $\gamma\Delta A$  ( $\gamma$  为界面张力,  $\Delta A$  为增加的界面面积)为正值且很大,且不能被增加的分散熵  $T\Delta S$  ( $T$  为绝对温度,  $\Delta S$  为增加的熵)所抵消。所以,乳化液形成过程中的总自由能  $\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S > 0$ ,必须由外界提供能量;另一个变化是界面形变而形成的 Laplace 压力梯度  $\Delta P = 2\gamma/R$  ( $R$  为液珠半径,  $P$  为压力),要克服这一压力梯度,外界须提供远大于克服界面能垒的能量,保证油在水中分散成小液滴并保持一定的时间。当有表面活性剂存在时,可显著降低界面张力,大大降低克服能量壁垒和压力梯度所需的能量,但不能完全抵消,所以还必须向体系中提供能量。在应用中,经常采用提高搅拌速度和增加超声波强度的方法增加速度梯度,增大周围体相施加的黏性力  $\eta_0 dv/dz$  ( $\eta_0$  为连续相的黏度,通常变化不大,  $dv/dz$  为速度梯度)来克服压力梯度。

#### 1.2.2 微乳液的形成

Schulman 和 Prince 等<sup>[15]</sup>提出了微乳液的自发形成机理——瞬时负界面张力。机理认为表面活性剂可将油水界面张力降低至几个 mN/m,此时只能形成普通乳状液。但助表面活性剂加入体系后,它和表面

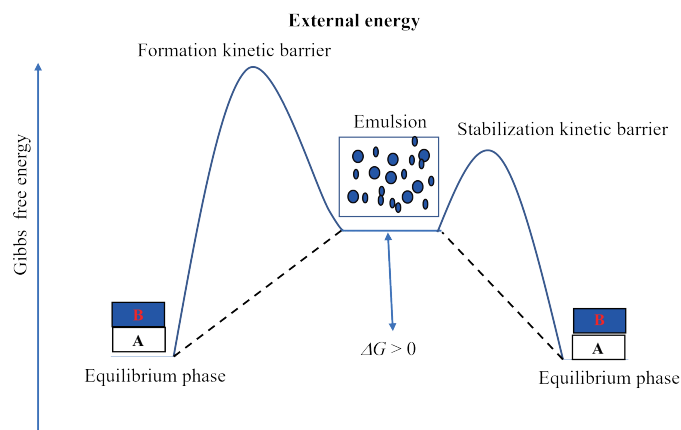


图 2 乳液形成过程中自由能变化的剖面图<sup>[14]</sup>

Fig. 2 Schematic gibbs free energy profiles of emulsification processes

活性剂产生混合吸附, 界面张力迅速降低至极小值 ( $10^{-3} \sim 10^{-5}$  mN/m) 或者负值 ( $\gamma < 0$ ), 由于负的界面张力是不能存在的, 此时体系将自发扩张界面, 促使在界面产生更多的混合吸附, 体相浓度降低, 最终使界面张力维持为零或者极小值。体系中存在瞬时负界面张力, 会引起体系界面自发扩张, 从而形成了微乳液。如果微乳体系被打破, 则界面面积自发缩小而产生负界面张力, 从而又重新形成微乳液, 这就是此体系稳定的原因。微乳液的形成及其稳定性可以从理论上用负的界面张力来解释, 但负的界面张力无法通过实验方法测定, 所以缺少实验数据的支持。

## 2 捕收剂的乳化方法

普通的烃类油作为捕收剂, 在矿浆中的分散性差, 影响其捕收效果, 针对这一问题, 常常向烃类油中加入表面活性剂、助表面活性剂等物质, 经过机械搅拌、超声乳化或者射流乳化等方法制备成捕收剂乳状液, 用于煤泥的浮选, 既可以提高浮选效率又可以节油, 但是每一种方法又各有优缺点, 限制了乳化捕收剂的工业大规模应用。

### 2.1 机械搅拌法制备乳状液

在实验室或者工业应用的研究中, 经常采用操作简单、易于实现的机械搅拌法制备乳状液。经过这种方法制备的乳状液粒径一般在几~几十微米之间, 选煤中用到的乳化捕收剂一般为 O/W 型。

最初, 研究者只是将乳化剂和燃料油加入到乳化器中, 进行机械搅拌后, 获得粒径为微米级的均匀乳状液, 可以保持 3 d 不分层和 15 d 不破乳, 可节油 40%<sup>[16]</sup>。随着研究的深入, 研究者用预制的 PAM 水溶液代替水制备了 PAM 煤油乳化液, 获得的平均粒径更小, 节油率可达 50%<sup>[17]</sup>。Span80 为司盘系列的代表, 它作为乳化剂与柴油混合后, 经高速剪切分散剂处理制备的乳化液粒径分布范围为 4.58~12.51  $\mu\text{m}$ , 乳化柴

油液滴表面乳化剂的吸附量是影响浮选性能的重要因素, 当乳液粒径为 7.68  $\mu\text{m}$  时, 浮选性能最好<sup>[18]</sup>。

为了获得适应性更强的乳化液, 张峰和王怀法<sup>[19]</sup>以 Span80 和 Tween80 为乳化剂, 对油水质量比、乳化剂用量、搅拌速度和搅拌时间等参数进行优化, 可制备稳定性较好的乳化柴油, 在浮选中的用量仅为柴油的 2/3。研究者将正丁醇作助表面活性剂, 与 Span80、Tween80、柴油一起经机械搅拌制备了柴油微乳液, 液滴的平均粒径为 94.2 nm, 作为捕收剂可降低煤粒表面的 Zeta 电位的绝对值, 煤粒间凝聚的可能性增大, 浮选效率提高<sup>[20]</sup>。孙冬等人<sup>[21]</sup>对比了非/阴/阳离子型的乳化剂对乳化效果的影响, 尤其是阴离子型乳化剂加入到煤油中, 通过机械搅拌可制备粒径小于 2  $\mu\text{m}$  乳化液, 稀释后的稳定性和流动性非常好, 存放 5 个月以上不分层、不破乳, 可显著提高浮选产率和降低精煤灰分。在上述研究的基础上, 胶磨机被引入到乳化工艺中, 将燃料油、乳化剂、水和调整剂按一定比例加入到乳化器中, 经高速搅拌+胶磨机处理后, 可制得粒径为 2~6  $\mu\text{m}$  的乳化液, 长期存放不分层<sup>[22]</sup>。

除了非极性烃油外, 煤焦油、轮胎热解油也是制备乳化捕收剂的重要原料, 钱梦瑶等人<sup>[23]</sup>采用机械搅拌法制备的乳化煤焦油, 具有较强的选择性, 可大大节约捕收剂用量及生产成本。闫一诺等人<sup>[24]</sup>又将氨水引入到药剂体系, 以 Tween80 为乳化剂, 制得煤焦油-氨水乳化液, 平均粒径仅为 3.93  $\mu\text{m}$ , 浮选时的捕收性能和选择性能均优于煤油。王豪<sup>[25]</sup>以 Span80、OP-10 和 Tween-20 为乳化剂, 成功制备了水包油型轮胎热解乳状液, 用于不同煤种的浮选, 精煤产率高, 可节约 40%~60% 的药剂用量。

机械搅拌法制备的乳状液, 一般属于普通乳液, 呈乳白色, 粒径在微米级别, 稳定性相对差, 但其操作简单, 易于实施, 所以在乳化捕收剂的制备过程中经常被采用。但是由于我国煤炭种类的复杂性, 常常表现为某一特定条件和参数制备的乳化液只适用于某

一选煤厂,通用性差。

## 2.2 超声乳化法制备乳状液

两种或两种以上互不混溶液体,在超声波能量作用下,使分散相液滴稳定地分布在连续相的处理过程称为超声乳化。为了增加小液珠的分散性,常常将乳化剂(表面活性剂)和助表面活性剂引入到乳液中,将最终液滴尺寸维持在较小的恒定水平,增加体系稳定性。

最初,只利用超声乳化这一种处理方法成功制备了乳化液,为此项技术的全面发展奠定了基础。康文泽等人<sup>[26]</sup>将煤油、水、乳化剂按比例混合,经超声处理后得到煤油乳液,粒径均在 100 nm 以上,作为浮选捕收剂药耗低、选择性高、浮选速度快。李昕帆<sup>[27]</sup>向药剂系统中引入非离子/阴离子型表面活性剂,利用自主设计的超声乳化器制备乳化液并实现自动化控制,成功应用于选煤厂工业化实验,不仅节油还可以提高浮选效率。

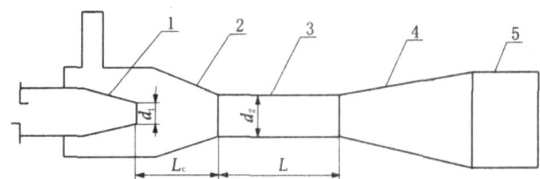
随着超声乳化的发展,机械搅拌+超声乳化制备乳状液成为了主流。李吉辉等人<sup>[28]</sup>将柴油、Tween80 和水按比例混合,搅拌后超声处理 3 min,得到乳化柴油的粒径范围是 0.01~3 500  $\mu\text{m}$ ,获得了较好的浮选效果。杨春晖等<sup>[29]</sup>利用机械搅拌+超声方法制备阴离子、阳离子和非离子乳化煤油,乳化煤油在水中的分散粒径明显减小,与煤作用后的煤-水接触角明显增大,浮选低阶煤时的精煤产率提高 15.8~28.29 百分点。研究者又考察了多种/复合乳化剂对制备乳化捕收剂的影响,制备的乳状液粒径一般在纳米级别,明显节油又能提高浮选效率。赵鸣等人<sup>[30]</sup>向煤油/水为 1:3 的混合液中加入质量分数 0.2% 的复合型乳化剂,经强力搅拌+超声波分散+磁化处理后,制得乳白色乳化液,在实验室、半工业和工业性实验中均表现出较强的捕收性能和选择性,节油 30% 左右。阮继政等人<sup>[31]</sup>选取 Span80、Tween80、三乙醇胺油酸皂、十二烷基硫酸钠等 4 种表面活性剂作为乳化剂,经机械搅拌 5 min+超声处理 5 min 后,得到的柴油乳化液浮选效率增加,节油效果明显。黄波等人<sup>[32]</sup>将三种表面活性剂(Span80、Tween80 和辛醇)按比例引入到药剂体系,将油水机械搅拌 10 min+超声处理 5 min 后,得到平均粒径为 37 nm 的微乳液,放置 7 d 无明显分层或者粒径增大。李琳等人<sup>[33]</sup>将柴油、自制的表面活性剂、助表面活性剂(正戊醇)和水按既定比例复配,采用机械搅拌预混+超声处理制备得到微乳捕收剂,最小粒径 17.24 nm,用于浮选实验节油率最高达 73.96%。

近年来,有学者将集搅拌和超声于一体的高速匀浆机应用到乳化药剂的制备中,制备得到的乳化液用于褐煤浮选,可燃体回收率高达 80.24%,极大地提高了褐煤资源的利用效率<sup>[34]</sup>。学者对超声乳化选煤药剂的研究主要集中在乳化剂的种类、各成分的配比以及

乳化液的稳定性及浮选性能方面<sup>[35-36]</sup>,但是对于如何从理论上调节成分配比及确定能量输入来制备稳定高效的乳化液的研究相对较少。

## 2.3 射流乳化制备乳状液

在工业实践中,药剂乳化设备和工艺多种多样,都拥有自身特点和不足。其中,射流乳化器以体积小、结构简单、没有运动部件而著称,是选煤厂常用的药剂乳化设备之一。射流技术是以射流泵、喷射器及喷头为主体组成的各种喷射装置及流程系统方面的总称。射流乳化器的主体部件之一——射流泵的结构如图 3 所示。



1—喷嘴;2—吸气室;3—喉管;4—扩散管;5—尾管

图 3 射流器结构示意图<sup>[37-38]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of jet structure<sup>[37-38]</sup>

江明东等人<sup>[40]</sup>借助水喷射乳化设备制备了 O/W 型的白色乳状液,液珠小于 15  $\mu\text{m}$ ,成功在多个选煤厂应用,提高了浮选效率,降低了药剂成本投入。王永君团队<sup>[41]</sup>利用自有技术研制了煤用射流乳化系统,并深入研究了各种操作、结构参数对乳化效果的影响规律,最终实现了浮选效果的改善及浮选药剂使用效率的提高。邓建军等人<sup>[43]</sup>则是对风力射流乳化器对矿浆准备器进行升级改造,显著改善了涡北选煤厂矿浆准备器雾化效果,而且大大降低了药耗,为企业节约了成本,提高了经济效益。

刘焕胜和刘瑞芹介绍了团队浮选药剂乳化站的设计方案,制作了实验室射流泵式乳化器样机,并探索了相应的工作参数。此乳化站可以根据生产需要来调节乳液产量和乳液粒度,乳状液的品质稳定,性能优越,可以较大跨度地满足生产需要<sup>[39]</sup>。吕一波和李勃<sup>[42]</sup>进一步考察了影响乳化效果的常见因素,结果表明影响射流乳化效果的最重要因素是给入压力,它的大小和乳化效果呈负相关关系。

射流泵式乳化器在选煤厂药剂乳化站应用最广泛,但常常出现雾化器管路负压不足、雾化效果不理想、药剂和矿浆混合不均匀、不能达到预设浮选效果等问题,这需要研究设计者根据浮选现场实际情况对设备进行不断改造与升级。

## 2.4 乳状液制备方法比较

以上的三种方法捕收剂的乳化,成功地将烃类油的在水中的液滴粒径控制在纳米、微米级别,实现了强化煤泥浮选,无论哪一种方法都没有大规模的工业

化使用, 主要是它们自身存在一定的缺点, 限制了应用。各制备方法的特征对比见表 2。

我国入洗煤的种类复杂多样, 亟需解决的是难浮煤浮选效率的问题, 烃类油已经不能满足需要, 需要

向烃类油中加入一种或者几种含有极性基团的物质制备出乳化捕收剂来实现降本增效的目的, 所以机械搅拌和超声乳化两种方法组合使用是针对煤种设计、制备乳化捕收剂的可行途径。

表 2 制备方法的特征对比

Table 2 Characteristic comparison of preparation methods

制备方法	优点	缺点
机械搅拌	设备简单, 操作方便	乳状液液滴粒径一般为微米级, 稳定性差
超声乳化	乳状液的液滴粒径小, 稳定性好, 乳化效率高	需输入高能量, 制备成本高, 难以大规模批量制备乳状液
射流乳化	可不添加乳化剂, 节省时间和能源, 易于通过调节参数控制乳化效果, 具有高效性和可控性	对设备和操作要求高, 对要乳化液体的物理性质有要求

我国入洗煤的种类复杂多样, 急需解决的是难浮煤浮选效率的问题, 烃类油已经不能满足需要, 需要向烃类油中加入一种或者几种含有极性基团的物质制备出乳化捕收剂来实现降本增效的目的, 所以机械搅拌和超声乳化两种方法组合使用是针对煤种设计、制备乳化捕收剂的可行途径。

### 3 乳化捕收剂强化煤泥浮选理论

乳化捕收剂能降低油水界面张力, 在水中的分散度高, 可快速有选择性地吸附在煤表面, 改善煤表面亲水区域的疏水性, 在煤表面形成连续油膜, 并且乳化捕收剂液滴数量多, 液滴与煤粒之间的碰撞几率增加, 加快了浮选气泡的矿化过程, 显著提高了煤泥浮选速度, 是乳化捕收剂强化煤泥浮选的主要理论观点。

#### 3.1 提高油滴的分散度

柴油和煤油经常作为捕收剂用于煤的浮选, 然而

它们是非水溶性的, 在煤表面的粘附效率受其分散度、流动速率和界面自由能的影响。乳化捕收剂在溶液中以小液滴的形式存在, 粒径为几十纳米到几十微米并且数量多, 表面张力、表面自由能低, 油滴和煤表面发生粘附的概率增大, 煤表面的疏水性得到提高。表面活性剂(乳化剂)常作为连接水和油的介质而被用于乳化药剂的制备中。乳化剂疏水端朝向油相, 亲水段朝向水相, 油水界面张力大幅降低, 此时, 油以微细粒子的形式较容易地分散在水中, 形成水包油型(O/W)的乳状液, 如图 4 所示。乳化剂分子均匀地分布在油滴表面, 亲水基伸展到油滴的外侧, 水分在此聚集, 形成水化膜, 油类捕收剂以小液滴的形式存在于水溶液中并保持相对稳定, 乳化剂的存在可降低油水界面张力, 药剂可快速有选择性地吸附在煤表面。在乳化液中, 油滴的数目增多, 表面积增大, 和矿粒的碰撞概率增加, 黏附效率提高, 乳化药剂液滴与煤粒之间湿润时黏附过程见图 5。

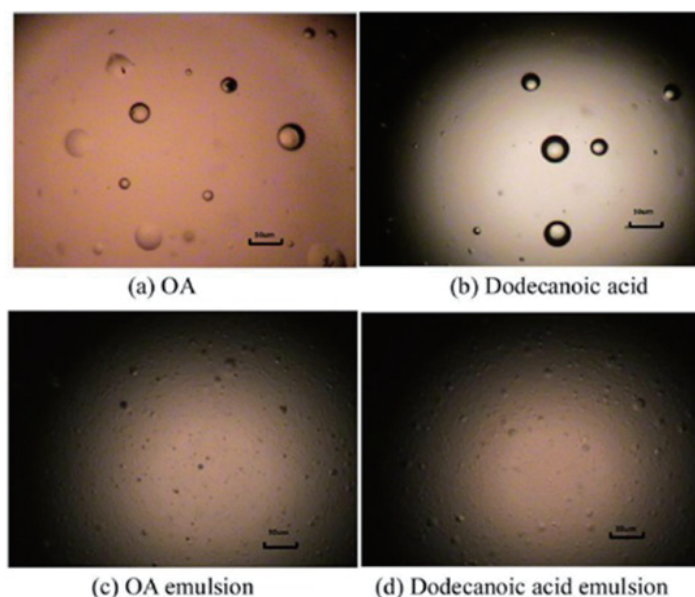


图 4 光学显微镜图像<sup>[44]</sup>(a)纯油酸; (b)十二酸; (c)乳化油酸; (d)乳化十二酸

Fig. 4 Optical microscopy images of (a) pure OA, (b) pure dodecanoic acid, (c) OA emulsion, and (d) dodecanoic acid emulsion<sup>[44]</sup>

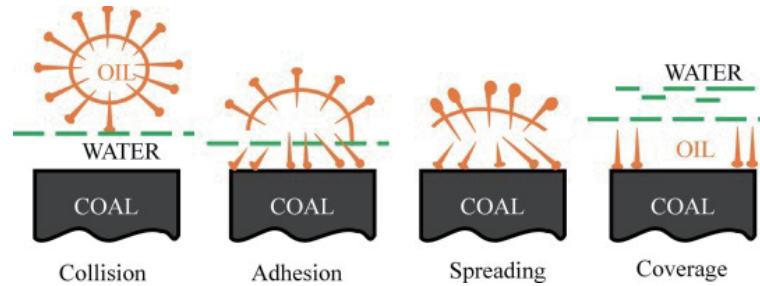


图5 非离子表面活性剂乳化药剂液滴在煤/水界面的润湿过程示意图<sup>[45]</sup>  
Fig. 5 Schematic showing the wetting of the coal/water interface by a nonionic surfactant/oil emulsion droplet<sup>[45]</sup>

### 3.2 提高煤表面亲水性区域的疏水性

煤的基本结构单元中不同缩合程度的芳香环及烷基侧链是疏水的,而煤中的含氧、含硫、含氮官能团及无机矿物质则是亲水的,所以煤的表面具有复杂性、多样性和不均一性。以上特性使得油滴在煤表面的铺展不具有连续性,疏水性区域可以铺展,而亲水性区域则不铺展,最终形成不连续的较厚的油膜。

药剂乳化前后与煤粒的作用机理见图6,乳化液中油类液滴表面带有表面活性剂的极性基团,较容易与煤表面的含氧官能团( $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{C}=\text{O}$ 和 $-\text{O}-$ )发生相互作用形成氢键,油类及乳化剂的非极性基取代了煤表面的极性基团。部分表面活性剂活性官能团不止一个,可同时与煤粒表面的几个亲水位点发生氢键吸附作用,此时的吸附强度足以抵消煤表面因含氧官能团引起的亲水性,煤表面的双电层被压缩,水化层变薄甚至破裂。在表面活性剂非极性基及油类分子的作用下,煤的表面亲水区域覆盖一层非极性基团,疏水性增强,变为疏水区,可浮性增加<sup>[46]</sup>。此时,乳化捕收剂在煤表面可形成薄的连续性油膜,节约了油类捕收剂的用量。

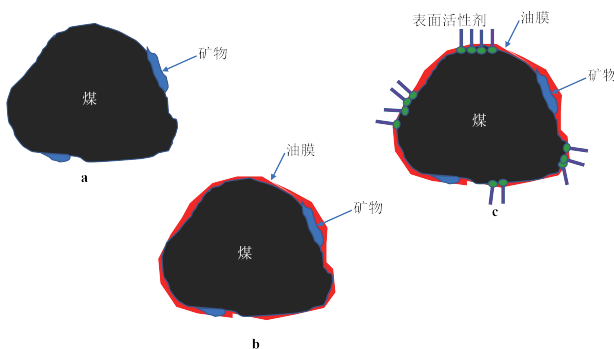


图6 药剂与煤的作用机理<sup>[32]</sup>(a—未加捕收剂的煤粒; b—加油类捕收剂的煤粒; c—加乳化药剂的煤粒)  
Fig. 6 Action mechanism between coal and collector<sup>[32]</sup> (a: no collector; b: with oily collector; c: with emulsifying collector)

### 3.3 提高浮选速率

乳化药剂的分散性能好,油滴数量多,油滴与煤粒之间的碰撞概率增加,加快了浮选气泡的矿化过程,

显著提高了煤泥浮选速度。在选煤厂煤泥浮选预处理过程中,捕收剂和煤泥水混合时间短,提高浮选速度,对于改善煤泥浮选效果意义重大<sup>[47]</sup>。

研究中常对不同煤样进行浮选速度实验,利用一级动力学方程计算相应的浮选速率常数,结果表明以乳化药剂为捕收剂的浮选速率常数均大于柴油为捕收剂的速率常数,乳化药剂的浮选速度大于柴油的浮选速度<sup>[36]</sup>。

上述理论都是基于实验研究基础上对乳化捕收剂强化煤泥浮选的理论推断,而分子动力学模拟是一种可从分子水平上解释药剂与煤作用的微观机理,可作为设计乳化药剂及研究实时作用机理的重要工具。

## 4 乳化捕收剂在煤泥浮选中的应用

### 4.1 普通乳状液在选煤中的应用

普通乳状液制备简单,只需将油类物质和水加入到乳化器中,有的需要加入少量的乳化剂,经机械搅拌制备得到粒度较小的乳状液,乳状液在矿浆中的分散速度快,和细粒煤的碰撞概率增大,可大大提高浮选速率和效率,在细粒煤的浮选中得到应用。

普通乳状液使选煤浮选效率和节油率不断提高。廖寅飞等<sup>[48]</sup>将乳化剂、煤油混合均匀,加入一定量的水,分别制成质量浓度为30%~60%的乳状液,相比同一用量的煤油,精煤产率提高23.02%。周弘文等<sup>[49]</sup>利用传统机械搅拌制备得到烃类油乳化捕收剂,浮选中不仅将孙村选煤厂精煤产率提高2~5百分点,还可以节油60%以上。沈正义等<sup>[50]</sup>制备出水包油型的乳状液,应用中的浮选速度提高了1倍,药剂用量仅为原来的2/3,精煤产率显著提高,精煤灰分略有提高,浮选完善程度得到改进。药剂乳化后与煤粒的接触角变大。符东旭等<sup>[51]</sup>制备了ZFC乳化捕收剂(柴油为基液),用于东庞煤泥的浮选,可大幅提高精煤产率和可燃体回收率,用油仅为柴油的30%。

除煤油和柴油外,煤焦油常用来制备乳化液用于煤炭浮选。线梦瑶等<sup>[24]</sup>以煤焦油为原料,加入少量的乳化剂,制备出微米级别的乳化煤焦油,用于煤泥的浮选,它的浮选性能和煤油相当,但选择性优于煤油。

黄汉富等<sup>[52]</sup>也研究了乳化煤焦油在煤泥浮选中应用,和煤油相比,精煤产率提高了 30%,浮选完善指标提高了 15%,并且煤焦油价格低廉,所以可大大降低浮选成本。

上述研究制备的乳化捕收剂为一般类型乳状液,为了实现煤炭浮选降本增效的目的,近年来,高内相水包油型(HIP-W/O)乳液在煤炭分选中的应用研究逐渐增多。唐云敏<sup>[53]</sup>制备的 HIP 乳液,煤油和 Span80 的最佳体积比为 3:5, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液的最佳浓度为 0.3 mol/L,作为捕收剂用于浮选时,与煤油相比,节约 90% 的捕收剂用量。Zhao 等<sup>[54]</sup>将煤油:Span80:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液体积比设在 6.3:3.8:89.9,经高速搅拌后成功制备了 HIP 乳液,水相液滴在 500 nm~10 μm 之间,应用于超细高灰煤的浮选,浮选性能优于煤油,主要是由于 HIP 乳液具有更强的絮凝能力。申世钰<sup>[55]</sup>制备了 FDJ-HIP 与煤油-HIP 两种高内向油包水乳液,应用于高灰细粒煤泥的浮选,采用“一粗一精”浮选工艺,与常规浮选相比,FDJ-HIP 乳液、煤油-HIP 可分别节省 80%、90% 以上的有机液体用量。高内相水包油型乳液的研发及在煤炭浮选中的应用,为进一步实现降低药剂成本,提高浮选效率指明了新的方向。

乳状液应用于煤泥浮选的研究还有很多<sup>[7-11,24,43,56-59]</sup>,但大部分集中在制备煤油或者柴油乳状液,在浮选实验研究中,均有不同程度的节油率,浮选速度加快,但是这种乳状液稳定性不好,不能长时间放置或者长距离运输。对于乳状液如何促进煤泥浮选的机理研究不够深入,根据煤泥性质来制备乳状液的研究几乎没有。

## 4.2 微乳液在选煤中的应用

为了增加捕收剂在水中的分散性能,提高与煤粒的碰撞概率,普通乳状液虽然在一定程度上改善了上述问题,起到了节油的效果,但还是不能满足煤泥分选的需求。微乳液可以使非水溶性药剂在水中分散成更小、更均匀、更稳定的纳米级油滴,成为了近年来研究的重点之一。

张峰和王怀法<sup>[60]</sup>以 CTAB 和 Span80 为混合乳化剂、正丁醇为助乳化剂,在机械搅拌的条件下,制备的柴油乳液平均粒径仅为 65 μm。用作捕收剂时在精煤产率相同条件下,用量仅为柴油用量的 57.8%,并且煤泥浮选速度更快。李涵<sup>[61]</sup>将表面活性剂 OPES(OP-10 改性)、助表面活性剂(正戊醇)引入到微乳液系统,以 0#柴油为油相,制成 O/W 型微乳液,平均粒径为 57.95 nm,可以大幅提高可燃体回收率,节油效果明显。为了制备性能更好的微乳捕收剂,学者在表面活性剂/助表面活性剂方面进行了卓有成效的探索。王运来等<sup>[62]</sup>自主研制了表面活性剂 LYS,并将其引入到柴油、正戊醇和水的体系中,通过机械搅拌可得到 O/W 型微乳捕收剂 LY,平均粒径为 57.95 nm。用于煤泥的浮选

时,精煤的产率提高 4.85 百分点、灰分略有升高,实际柴油的节油率达到 73%。李琳等人<sup>[63]</sup>采用相似的方法,制备出微乳液的平均粒径为 30.71 nm,获得的最佳浮选完善指标和柴油相似,综合成本比柴油节约 0.23 元/t 煤泥。贺兰鸿等<sup>[64]</sup>选择柴油、表面活性剂、醇和水按一定的比例制备了新型微乳捕收剂,用于西曲瘦煤的浮选,和柴油相比,在选择性不变的情况下,产率可提高 4~9 百分点。王驰和崔广文<sup>[65]</sup>以厨余废油和 Gemini 阳离子表面活性剂为原料制备了新型高效微乳捕收剂,微乳液滴的粒径在 13.54 nm 附近呈正态分布,用于低阶煤的浮选,其浮选性能及成本均优于 0#柴油,这主要是由于微乳液中表面活性剂有效地覆盖了煤表面的含氧官能团,提高了煤表面的疏水性。

除了利用传统药剂之外,环境友好型药剂——生物可降解的腰果酚衍生物(CDS-1)也被引入微乳体系,制备出微乳液的平均粒径为 37.28 nm,稳定性好,应用于煤炭的浮选节油且不用添加起泡剂,简化了药剂制度<sup>[66]</sup>,是今后微乳捕收剂发展的方向之一。

无论是普通乳状液还是微乳液,在实验室水平都能有效地促进煤泥浮选,表面活性剂稳定性和价格限制了其工业规模的应用,未来可寻找来源广、价格低、环境友好乳化捕收剂原料,实现乳化捕收剂的有效工业应用。

## 5 结论与展望

乳化捕收剂分为普通乳状液和微乳液两种,前者粒径大、稳定性差,形成过程必须有能量输入,后者粒径小、稳定性好且可以自发形成。目前,选煤工业中常用的乳化方法主要有机械搅拌、超声乳化和射流乳化三种,机械搅拌的操作简单且易于实施,应用最为广泛。学者对普通乳液和微乳液捕收剂在选煤中的应用均有研究,乳化捕收剂的使用能提高精煤的产率,和普通油类捕收剂相比,可节约用油 30%~70%,但是精煤灰分也稍有提高。

乳化捕收剂节油效果好,浮选效率高,主要有三个方面的原因:乳化捕收剂在水中的油滴粒径小,分散度高,和煤粒之间的接触面积和接触概率大,黏附效率高;乳化捕收剂中含有乳化剂,它的极性端和煤粒表面的亲水位点作用,使这部分区域向疏水性改变,促进油类捕收剂在煤粒表面形成连续性油膜,疏水性持续扩大;乳化捕收剂中含有大量的小而分散的油滴,可增加油滴和煤粒之间的碰撞概率,缩短气泡的矿化时间和提高矿化效率。

乳化药剂应用于煤泥浮选的研究大都集中在制备及实验方面,对于乳化和煤粒之间作用的机理研究相对较少。未来的研究应针对煤泥的性质,设计及制备不同性质的乳化捕收剂,摸清乳化捕收剂和煤泥之间的相互作用机理,增加其在工业规模上的应用验证。

微乳捕收剂一般需要加入大量的表面活性剂及助表面活性剂,导致乳化捕收剂的捕收性能提高,选择性降低,是限制微乳捕收剂应用的主要瓶颈之一,可通过联合微泡浮选、改变浮选工艺等方法克服这一问题。

### 参考文献:

- [1] 王东岳. 极性复配捕收剂对低阶煤浮选的研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2018.  
WANG D Y. Compound polar collector in low rank coal flotation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [2] JENA M S, BISWAL S K, RUDRAMUNJYAPPA M V. Study on flotation characteristics of oxidised Indian high ash sub-bituminous coal[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2008, 87(1/2): 42-50.
- [3] BOYLU F, LASKOWSKI J S. Rate of water transfer to flotation froth in the flotation of low-rank coal that also requires the use of oily collector[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2007, 83(3/4): 125-131.
- [4] CEBECI Y. The investigation of the floatability improvement of yozgat ayndam lignite using various collectors[J]. *Fuel*, 2002, 81: 281-89.
- [5] QU J Z, TAO X X, HE H, et al. Synergistic effect of surfactants and a collector on the flotation of a low-rank coal[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2015, 35(1): 14-24.
- [6] XING Y W, GUI X H, CAO Y J, et al. Clean low-rank-coal purification technique combining cyclonic-static microbubble flotation column with collector emulsification[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2017, 153: 657-72.
- [7] ZHANG R, XIA Y C, GUO F Y, et al. Effect of microemulsion on low-rank coal flotation by mixing DTAB and diesel oil[J]. *Fuel*, 2020, 260: 116321.
- [8] 安茂燕. 脂肪酸-烃类油浮选低阶煤协同作用机理研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2019.  
AN M Y. Study on synergistic mechanism of fatty acid-hydrocarbon oil for low rank coal flotation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2018.
- [9] 王钰赛, 赵俊吉, 刘晓康, 等. 新型复合捕收剂强化细粒低阶煤浮选机理研究[J]. *矿业研究与开发*, 2022, 42(5): 48-53.  
WANG Y S, ZHAO J J, LIU X K, et al. Study on flotation mechanism of fine low rank coal enhanced by new composite collector[J]. *Mining Research and Development*, 2022, 42(5): 48-53.
- [10] 斯培东. 药用乳剂和乳化剂[M]. 上海: 上海科技卫生出版社, 1958.  
SPALTON L M. Medicinal emulsions and emulsifiers[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Health Press, 1958.
- [11] 王晓焯, 刘丽梅. 乳状液稳定性分析[J]. *福建茶叶*, 2020, 42(2): 4-5.  
WANG X Y, LIU L M. Emulsion stability analysis[J]. *Tea in Fujian*, 2020, 42(2): 4-5.
- [12] 韩冰, 郑野, 徐嘉, 等. 微乳体系的制备及其稳定性研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2020, 46(24): 284-291.  
HAN B, ZHENG Y, XU J, et al. Research progress on preparation and stability of microemulsion system[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2020, 46(24): 284-291.
- [13] 崔正刚, 殷福珊. 微乳化技术及应用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.  
CUI Z G, YIN F S. Microemulsification technology and application[M]. Beijing: China Light Industry Press Ltd, 1999.
- [14] SOLANS C, MORALES D, HOMS M. Spontaneous emulsification[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2016, 22: 88-93.
- [15] SCHULMAN J H, STOECKENIUS W, PRINCE L M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(10): 1677-1680.
- [16] 吕玉庭, 王劲草, 吕一波. DR煤油乳化液的制备与应用[J]. *选煤技术*, 2003(6): 76-78.  
LV Y T, WANG J C, LV Y B. Preparation and application of DR kerosene emulsion[J]. *Coal Preparation Technology*, 2003(6): 76-78.
- [17] 吕玉庭, 刘慧莹, 高美. PAM对煤油乳化及煤泥浮选的影响[J]. *黑龙江科技学院学报*, 2009, 19(6): 420-422+438.  
LV Y T, LIU H Y, GAO M. Influence of PAM on oil emulsified and slurry flotation[J]. *Journal of Heilongjiang University of Science*, 2009, 19(6): 420-422+438.
- [18] LIU J, ZHANG R, BAO X, et al. New insight into the role of the emulsified diesel droplet size in low rank coal flotation[J]. *Fuel*, 2023, 338: 127388.
- [19] 张峰, 王怀法. 乳化捕收剂稳定性的探索及应用的研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(6): 55-59.  
ZHANG F, WANG H F. Research and application of stability of emulsifying collector[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(6): 55-59.
- [20] 虞必阳, 杜瑞康, 顾点发, 等. ST-柴油微乳液捕收剂强化煤泥浮选的机理研究[J]. *矿产保护与利用*, 2023, 43(4): 24-32.  
TUO B Y, DU R K, GU D F, et al. Enhanced flotation of coal slime with ST-diesel microemulsion[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2023, 43(4): 24-32.
- [21] 孙冬, 段旭琴, 章剑. 捕收剂乳化提高浮选性能研究[J]. *太原理工大学学报*, 1998(5): 3-5.  
SUN D, DUAN X Q, ZHANG J. Study on improving selectivity of collecting agent emulsified[J]. *Journal of Taiyuan University of Technology*, 1998(5): 3-5.
- [22] 王建平, 郭志斌, 万忠东. 乳化捕收剂的浮选效果分析[J]. *选煤技术*, 2009(5): 44-45.  
WANG J P, GUO Z B, WAN Z D. Flotation effect analysis of emulsified collector[J]. *Coal Preparation Technology*, 2009(5): 44-45.
- [23] 线梦瑶, 郭晓滨, 高瑞, 等. 低温焦油乳化制备煤炭浮选剂的实验研究[J]. *煤炭技术*, 2016, 35(12): 308-310.  
XIAN M Y, GUO X B, GAO R, et al. Experimental study on emulsion of low temperature tar to prepare coal flotation agent[J]. *Coal Technology*, 2016, 35(12): 308-310.
- [24] 闫一诺, 曹珂珂, 安可心, 等. 焦油-氨水乳化制备煤炭捕收剂研究[J]. *山西化工*, 2021(6): 22-24.  
YAN Y N, CAO K K, AN K X, et al. Study on preparation of coal collector by tar ammonia emulsification[J]. *Shanxi Chemical Industry*, 2021(6): 22-24.
- [25] 王豪. 轮胎热解油及其乳液作为新型煤用浮选捕收剂的试验研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.  
WANG H. Experimental study on tire pyrolysis oil and emulsions as new coal flotation collector[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.
- [26] 康文泽, 王慧, 孔小红, 等. 超声乳化煤油的浮选性能研究[J]. *煤炭学报*, 2008(1): 89-93.  
KANG W Z, WANG H, KONG X H, et al. Study of flotation performance of kerosene after ultrasonic emulsified[J]. *Journal of China Coal Society*, 2008(1): 89-93.
- [27] 李昕帆. 煤浮选捕收剂的超声乳化研究及其自动化设计[D]. 太原: 太原理工大学, 2010.  
LI X F. Supersonic emulsifying coal flotation collector and its automatic design[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.
- [28] 李吉辉, 马力强, 吴伦, 等. 高剪切调浆和捕收剂乳化处理对煤泥浮选效果的影响研究[J]. *选煤技术*, 2009(1): 67-71.  
LI J H, MA L Q, WU L, et al. Study of effect of high-shear pulp conditioning and collector emulsification on fine coal flotation



- performance[J]. *Coal Preparation Technology*, 2009(1): 67-71.
- [29] 杨春晖,侯艺,童美,等.不同类型表面活性剂乳化煤油对低阶煤浮选的影响研究[J]. *煤炭工程*, 2023, 55(9): 158-164.  
YANG C H, HOU Y, TONG M, et al. Impacts of kerosene emulsified by different surfactant on low rank coal flotation[J]. *Coal Engineering*, 2023, 55(9): 158-164.
- [30] 赵鸣,皇甫京华,刘冀州. RP乳化剂在煤泥浮选中的作用[J]. *煤炭转化*, 1998(1): 94-96.  
ZHAO M, HUANGFU J H, LIU J Z. Effects of RP emulsifier in slime flotation[J]. *Coal Conversion*, 1998(1): 94-96.
- [31] 阮继政,冯莉,宋俊华,等. 超声乳化柴油捕收剂制备及应用[J]. *煤炭技术*, 2011, 30(6): 147-149.  
RUAN J Z, FENG L I, SONG J H, et al. Preparation and application of ultrasonic emulsified diesel collector[J]. *Coal Technology*, 2011, 30(6): 147-149.
- [32] 黄波,徐宏祥,李旭林. 微乳型捕收剂的稳定性和浮选性能的试验研究[J]. *煤炭学报*, 2019, 44(9): 2878-2885.  
HUANG B, XU H X, LI X L. Experimental study on stability and flotation performance of micro-emulsion collector[J]. *Journal of China Coal Society*, 2019, 44(9): 2878-2885.
- [33] 李琳,崔广文,刘惠杰,等. 超声微乳捕收剂的制备及煤泥浮选性能研究[J]. *洁净煤技术*, 2016, 22(4): 68-72.  
LI L, CUI G W, LIU H J, et al. Preparation and flotation performance of ultrasonic microemulsified collector for slime[J]. *Clean Coal Technology*, 2016, 22(4): 68-72.
- [34] 王志东. 基于柴油乳化的褐煤浮选提质试验[J]. *洁净煤技术*, 2021, 27(S2): 134-139.  
WANG Z D. Experimental study on lignite flotation upgrading based on diesel oil emulsification[J]. *Clean Coal Technology*, 2021, 27(S2): 134-139.
- [35] 解维伟. 煤乳化浮选药剂的制备与应用机理研究[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2009.  
XIE W W. Research on the preparation and application mechanism of the emulsified coal flotation agent[D]. Beijing: China University of Mining and Technology (Beijing), 2009.
- [36] 王慧. 煤油超声乳化及其性能研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江科技学院, 2007.  
WANG H. Study on ultrasonic emulsified kerosene and properties[D]. Harbin: Heilongjiang University of Science and Technology, 2007.
- [37] 江明东,同锐敏,于一栋. 浮选剂乳化系统在选煤厂的推广应用[J]. *煤质技术*: 2006(4): 7-10.  
JIANG M D, YAN R M, YU Y D, et al. The popularization and application of the flotation emulsion system in coal preparation plants[J]. *Coal Quality Technology*, 2006(4): 7-10.
- [38] 王永君,刘文礼,符东旭,等. 喷射技术乳化浮选药剂的规律研究[J]. *选煤技术*, 2008(4): 7-10.  
WANG Y J, LIU W L, FU D X, et al. Study on the law of emulsion flotation reagent by jet technology[J]. *Coal Preparation Technology*, 2008(4): 7-10.
- [39] 邓建军,郭崇涛,王传真. 基于射流原理的风力射流乳化器在湖北选煤厂的应用实践[J]. *选煤技术*, 2016(5): 63-66.  
DENG J J, GUO C T, WANG C Z. Application of the pneumatic emulsifier working on getting principle at Wobei coal preparation plant[J]. *Coal Preparation Technology*, 2016(5): 63-66.
- [40] 陆宏圻. 喷射技术理论及应用[M]. 武汉: 武汉大学出版社, 2004.  
LU H Q. Theory and application of jet technology[M]. Wuhan: Wuhan University Press, 2004.
- [41] 王铁成. 射流泵流场计算[J]. *水泵技术*, 2003(6): 3-6+39.  
WANG T C. Flow field calculation of jet pump[J]. *Pump Technology*, 2003(6): 3-6+39.
- [42] 刘焕胜,刘瑞芹. 浮选药剂连续乳化法的研究与试验[J]. *煤炭加工与综合利用*, 2003(4): 17-20+61.  
LIU H S, LIU R Q. Research and experiment of the continuous emulsification of flotation reagent[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2003(4): 17-20+61.
- [43] 吕一波,李勃. 浮选药剂射流乳化参数的试验研究[J]. *选煤技术*, 2009(6): 6-9+1.  
LV Y B, LI B. Experimental study on fluidic emulsification parameters of flotation reagents[J]. *Coal Preparation Technology*, 2009(6): 6-9+1.
- [44] SHEN L, WANG H F, GUO B L, et al. The application of fatty acids emulsions in thermal coal reverse flotation[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2015, 36(3): 163-173.
- [45] YU X, YE Y, MILLER J D. Advances in fine particles processing[M]. Boston: Springer, 1990: 345-355.
- [46] 吕玉庭,王劲草,周国江,等. 煤油乳化捕收剂作用机理与应用[J]. *矿产综合利用*, 2003(6): 33-35.  
LV Y T, WANG J C, ZHOU G J, et al. The mechanism of kerosene emulsifier and its application as collector[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2003(6): 33-35.
- [47] 李志斌,杨康,李小乐,等. 柴油乳化及其对浮选影响的研究[J]. *选煤技术*, 2017(2): 6-9.  
LI Z B, YANG K, LI X L, et al. A study of the effect on flotation performance produced by diesel oil emulsification[J]. *Coal Preparation Technology*, 2017(2): 6-9.
- [48] 廖寅飞,安茂燕,夏文成. 煤油乳化捕收剂在细粒煤浮选中的研究[J]. *洁净煤技术*, 2010, 2010,16(2): 17-19.  
LIAO Y F, AN M Y, XIA W C. Research on kerosene emulsifier as collector in fine coal flotation[J]. *Clean Coal Technology*, 2010, 2010,16(2): 17-19.
- [49] 周弘文,亓欣,刘丙顺,等. 乳化浮选药剂处理孙村细粒煤的试验研究[J]. *选煤技术*, 2007(6): 12-15.  
ZHOU H W, QI X, LIU B S, et al. Experimental research on the treatment of Suncun fine coal by emulsion flotation reagent[J]. *Coal Preparation Technology*, 2007(6): 12-15.
- [50] 沈正义,卓金武,匡亚莉,等. 乳化浮选药剂浮选性能的研究[J]. *煤炭科学技术*, 2017(2): 6-9.  
SHEN Z Y, ZHUO J W, KUANG Y L, et al. Research on flotation performances of emulsified flotation agent[J]. *Coal Preparation Technology*, 2017(2): 6-9.
- [51] 符东旭,朱书全,贺兰鸿,等. ZFC乳化油对东庞煤泥浮选效果的研究[J]. *选煤技术*, 2010(5): 9-11+17.  
FU D X, ZHU S Q, HE L H, et al. Study on the flotation effect of ZFC emulsified oil on Dongpang slime [J]. *Coal Preparation Technology*, 2007(6): 2010(5): 9-11+17.
- [52] 黄汉富,杨颀,李国洲,等. 乳化煤焦油在细粒煤浮选中的作用[J]. *选煤技术*, 2007(6): 10-12.  
HUANG H F, YANG T, LI G Z, et al. The role of emulsified coal tar in the fine coal flotation[J]. *Coal Preparation Technology*, 2007(6): 10-12.
- [53] 唐云敏. 微纳HIP乳液对矿物颗粒表面改性作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2020.  
TANG Y M. Surface modification of mineral particles via micro-nano high internal phase(HIP) emulsion[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2020.
- [54] ZHAO X M, TANG Y M, ZHAO B L, et al. Collecting behaviors of high internal phase (HIP) emulsion in flotation of ultrafine high-ash content coal slime[J]. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, 2021(11): 1-21.
- [55] 申世钰. 高内相油包水型乳液制备及其在浮选中的应用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.  
SHEN S Y. Preparation of high internal phase water-in-oil emulsion and its application in flotation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [56] 杨远雄. 一种新型的煤油基选煤浮选剂研究[J]. *化学工程与装*

- 备, 2018(11): 50–52.
- [ 57 ] LU Y, WANG X M, LIU W P, et al. Dispersion behavior and attachment of high internal phase water-in-oil emulsion droplets during fine coal flotation[J]. Fuel, 2019, 253: 273–282.
- [ 58 ] LI B, ZHANG L, LIU S Y, et al. The effects of surfactant headgroups on oil-in-water emulsion droplet formation: an experimental and simulation study[J]. Journal of surfactants and detergents, 2019, 22(1): 85–93.
- [ 59 ] CUI H R, ZHU S Q, XU D F, et al. Preparation and impact on coal flotation of octanol emulsion[J]. Arabian Journal of Geosciences, 2017, 10(15): 320.
- [ 60 ] 张峰, 王怀法. 柴油微乳及其在煤泥浮选中的应用[J]. 矿业研究与开发, 2018, 38(10): 106–110.  
ZHANG F, WANG H F. The micro-emulsification of diesel and its application in the flotation of coal[J]. Mining Research and Development, 2018, 38(10): 106–110.
- [ 61 ] 李涵. MECC煤泥微乳捕收剂的制备与性能研究[J]. 煤炭技术, 2015, 34(7): 315–317.  
LI H. Research on preparation and property of MECC coal slime microemulsion collector[J]. Coal Technology, 2015, 34(7): 315–317.
- [ 62 ] 王运来, 李琳, 韩瑞, 等. 煤泥微乳捕收剂浮选性能试验研究[J]. 选煤技术, 2014(6): 9–11+29.  
WANG Y L, LI L, HAN R, et al. Experimental research on micro-emulsion collector on coal flotation[J]. Coal Preparation Technology, 2014(6): 9–11+29.
- [ 63 ] 李琳, 刘炯天, 王运来, 等. 阴-非离子表面活性剂微乳捕收剂的制备及应用[J]. 煤炭学报, 2014, 39(11): 2315–2320.  
LI L, LIU J T, WANG Y L, et al. Preparation and application of anionic-nonionic surfactant microemulsified[J]. Journal of China Coal Society, 2014, 39(11): 2315–2320.
- [ 64 ] 贺兰鸿, 解维伟, 王佳, 等. 新型微乳液在煤泥浮选中的应用研究[J]. 煤炭工程, 2011(12): 97–99.  
HE L H, XIE W W, WANG J, et al. Applied study on new micro-emulsion to smile flotation[J]. Coal Engineering, 2011(12): 97–99.
- [ 65 ] 王驰, 崔广文. Gemini表面活性剂在地沟油制备微乳捕收剂中的应用[J]. 煤炭工程, 2019, 51(3): 130–135.  
WANG C, CUI G W. Application of Gemini surfactant in preparation of micro-emulsion collector made from swill-cooked dirty oil[J]. Coal Engineering, 2019, 51(3): 130–135.
- [ 66 ] 李琳, 贺萌, 李晓腾, 等. 生物基微乳捕收剂的制备及其在煤泥浮选中的应用[J]. 中国矿业大学学报, 2022, 51(4): 779–790.  
LI L, HE M, LI X T, et al. Preparation of bio-based microemulsion collector and its application in coal smile flotation[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2022, 51(4): 779–790.

## Research Progress of the Emulsified Collector in Enhancing Coal Slime Flotation

AN Maoyan<sup>1,3</sup>, LIAO Yinfei<sup>2</sup>, XIE Hengshen<sup>3</sup>, ZHAO Meixia<sup>3</sup>

1. School of Transportation Engineering, Jiangsu Vocational Institute of Architectural and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China;

3. Jiangsu Biomass Resources Comprehensive Utilization Engineering Laboratory, Jiangsu Vocational Institute of Architectural Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu, China

**Abstract:** Compared with traditional reagents (hydrocarbon oil), the emulsified collector has high dispersion in water due to reduce the interfacial tension between oil and water. It can be quickly and selectively adsorbed on the coal surface for improving the hydrophobicity of the coal surface to enhance the flotation efficiency. The problems of poor collection performance, poor selectivity and high fuel consumption in coal flotation can be effectively solved. The structure and formation mechanism of emulsified collector (common emulsion and microemulsion) are introduced. The advantages and disadvantages of mechanical stirring, ultrasonic emulsifying and jet emulsifying methods for preparing emulsified collector are analyzed. The relationship between the dispersibility, surface modification, flotation rate of emulsified collector and the improvement of coal slime flotation efficiency is described. The current research types and applications of emulsified collectors are summarized. It is pointed out that the design and preparation of emulsified collectors with different characteristics according to the properties of coal slime will be beneficial to promote the efficient recovery of coal slime on industrial scale.

**Keywords:** emulsification collector; emulsified method; formation mechanism; fine coal; flotation

引用格式: 安茂燕, 廖寅飞, 解恒参, 赵美霞. 乳化捕收剂强化煤泥浮选研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2024, 44(1): 105–114.

AN Maoyan, LIAO Yinfei, XIE Hengshen, ZHAO Meixia. Research progress of the emulsified collector in enhancing coal slime flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2024, 44(1): 105–114.