亚油酸甲酯-烃类油捕收剂对煤亲水基团吸附与煤泥浮选的影响机理

周　伟[1,2]，李　龙[1]，王子龙[1]，王子磊[1]
（1. 安徽理工大学 材料科学与工程学院，安徽 淮南　232001；2. 安徽理工大学深部煤矿采动响应与灾害防控国家重点实验室，安徽 淮南　232001）

摘要： 适宜的捕收剂是微细粒级煤高效浮选的核心，传统表面活性剂的选用逻辑却局限了煤表面含氧官能团与药剂基团作用机制的探究．本研究耦合模拟与试验手段，系统剖析了复合捕收剂在煤表面的吸附行为及浮选强化机理．密度泛函理论（DFT）模拟显示，水分子、正十二烷、正十四烷、亚油酸甲酯与煤亲水特征单元的平均吸附能依次为－0.34，－0.36，－0.38，－0.46 eV，吸附稳定性呈亚油酸甲酯＞正十四烷＞正十二烷＞水分子的排序，说明烃类油难以取代亚油酸甲酯在煤亲水位点的吸附．3种药剂吸附能分别为－0.56 eV（正十二烷）、－0.79 eV（正十四烷）、－0.84 eV（亚油酸甲酯），证实亚油酸甲酯虽压缩烃类油吸附位点，但可通过吸附烃类油提升整体吸附稳定性，增强捕收效果．作用力上，煤与水分子、亚油酸甲酯的吸附由氢键主导并协同范德华力，与烃类油作用主要靠范德华力，该类作用力提升了药剂吸附能力与扩散性．分子动力学（MD）模拟验证亚油酸甲酯可增大体系内水分子间距，改善煤疏水性；浮选试验表明：正十四烷与亚油酸甲酯1∶1配比、总用量1 200 g/t时，精煤产率达89.20%，且尾煤灰分上升，分选选择性强化．综上，亚油酸甲酯可强化煤疏水改性与烃类油吸附，提升浮选效率，为煤泥浮选药剂调控提供理论支撑与实践方案．

关键词： 亚油酸甲酯；捕收剂；分子动力学；煤泥浮选；疏水性；煤亲水特征单元
中图分类号： TD 94　　**文献标志码：** A　　**文章编号：** 1000-1964（2026）01-0257-14

The influence mechanism of linoleic acid methyl ester-hydrocarbon oil collector on the adsorption of hydrophilic groups on coal and the coal slime flotation process

ZHOU Wei[1,2], LI Long[1], WANG Zilong[1], WANG Zilei[1]
(1. School of Materials Science and Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China; 2. State Key Laboratory of Mining Response and Disaster Prevention and Control in Deep Coal Mines, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China)

Abstract: A suitable collector is the core for efficient flotation of fine coal particles. However, the

收稿日期： 2025－07－07　　**修回日期：** 2025－10－18　　**DOI：** 10.13247/j.cnki.jcumt.20250261
基金项目： 安徽省教育厅高校科学科研项目（KJ2021A0429）；安徽省教育厅高校优秀拔尖人才培育资助项目（gxyqZD2021109）；安徽省高效协同创新项目（GXXT-2022-016）
通信作者： 周　伟（1986—），男，合肥省肥西市人，副教授，硕士生导师．E-mail：awaly@126.com
引用格式： 周　伟，李　龙，王子龙，等．亚油酸甲酯-烃类油捕收剂对煤亲水基团吸附与煤泥浮选的影响机理[J]．中国矿业大学学报，2026，55(1)：257-270.
ZHOU Wei, LI Long, WANG Zilong, et al. The influence mechanism of linoleic acid methyl ester-hydrocarbon oil collector on the adsorption of hydrophilic groups on coal and the coal slime flotation process[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2026, 55(1): 257-270.

selection logic of traditional surfactants limits the investigation into the interaction mechanism between oxygen-containing functional groups on coal surfaces and reagent groups. This study combined simulation and experimental methods to systematically analyze the adsorption behavior and flotation enhancement mechanism of composite collectors on coal surfaces. Density Functional Theory (DFT) simulations showed that the average adsorption energies of water molecules, n-dodecane, n-tetradecane, and methyl linoleate with hydrophilic characteristic units of coal were −0.34, −0.36, −0.38, and −0.46 eV, respectively. The adsorption stability followed the order: methyl linoleate > n-tetradecane > n-dodecane > water molecules, indicating that hydrocarbon oils cannot easily replace the adsorption of methyl linoleate on the hydrophilic sites of coal. The adsorption energies of the three reagents were −0.56 eV (n-dodecane), −0.79 eV (n-tetradecane), and −0.84 eV (methyl linoleate), confirming that although methyl linoleate reduces the adsorption sites of hydrocarbon oils, it can improve the overall adsorption stability by adsorbing hydrocarbon oils, thereby enhancing the collecting effect. In terms of interaction forces, the adsorption between coal and water molecules or methyl linoleate is dominated by hydrogen bonds combined with van der Waals forces, while the interaction with hydrocarbon oils mainly relies on van der Waals forces. These forces significantly improve the adsorption capacity and diffusivity of the reagent. Molecular dynamics (MD) simulations verified that methyl linoleate can increase the distance between water molecules in the system and improve coal hydrophobicity. Flotation experiments showed that when the mass ratio of n-tetradecane to methyl linoleate was 1∶1 with a total dosage of 1 200 g/t, the clean coal yield reached 89.20%, accompanied by an increase in tailings ash content and enhanced separation selectivity. In conclusion, methyl linoleate can strengthen coal hydrophobic modification and hydrocarbon oil adsorption, thereby improving flotation efficiency. This study provides theoretical support and practical solutions for reagent regulation in coal slime flotation.

Key words: methyl linoleate; collector; molecular dynamics; coal slime flotation; hydrophobicity; coal hydrophilic characteristic units

煤炭作为一种稳定、经济且自主保障程度最高的化石能源,在相当长时期内,其作为我国主体能源的地位不会改变[1-2]. 目前,重介质选煤技术的应用与推广已使粗粒级煤的分选日趋成熟,但细粒级煤的浮选仍面临严峻挑战[3-4]. 细粒级煤表面富含含氧官能团、煤泥以及裂隙孔隙,而导致其疏水性较差,浮选时不仅药剂消耗量大,且分选效率低[5-7].

传统油基捕收剂如煤油、柴油等,因在煤亲水表面扩散缓慢,常导致浮选效率不理想[8-12]. 为解决这一问题,研究者们广泛探索了通过引入异极性表面活性剂来强化浮选效果的方法[13-15]. 文献[16]发现3-苯基-1-丙醇等小分子醇类能显著提升煤表面疏水性. 文献[17]研究指出,氨基酸表面活性剂在极低用量下(50 g/t)即可达到甚至超过传统煤油(5.0 kg/t)的回收效果. 文献[18]开发了炭黑-正十二烷捕收剂,有效提升精煤产率,最优使用量(500 g/t)时精煤灰分最低. 文献[19]制备的复配捕收剂显著增加可燃体回收率,Span80-煤油复配剂分散性好. 文献[20]研究的TY4复配捕收剂粒径小,产率和回收率高. 文献[21]制备的乳化柴油捕收剂降低用量70%,减少起泡剂使用,但精煤灰分略增. 文献[22]研制的亲水亲油平衡值(HLB值)为9的复合型表面活性剂乳化柴油,能提高煤泥浮选速度和可燃体回收率. 文献[23]结合试验与模拟,发现阳离子表面活性剂DTAB与含油捕收剂混合可提高低阶煤浮选产率. 文献[24]研究采用4种表面活性剂,探究其润湿特性,发现润湿时间随活性剂浓度增大而降低,特定活性剂能与捕收剂协同作用,X射线光电子能谱(XPS)和分子动力学模拟揭示了活性剂作用机制. 文献[25]采用了蓖麻油与松节油的混合物作为桥接剂,对低煤阶煤进行了洗脱处理. 尽管现有研究取得了显著进展,但仍存在一些有待完善的方面. 多数研究

集中于表面活性剂对油相的乳化和分散作用，对其与煤表面特定亲水基团（如羟基、羧基）的微观作用机制解析不够深入；现有复配体系中，表面活性剂与油类分子间的协同作用本质尚不明确，缺乏从分子水平的系统阐释．针对上述不足，本研究选择亚油酸甲酯这一绿色环保的生物基材料作为添加剂，与烃类油复配形成新型复合捕收剂．通过试验与模拟相结合的方法，深入探究该复合体系在煤表面的吸附行为，揭示其强化煤泥浮选的微观机理，为高效、环保的煤泥浮选药剂开发提供理论依据．

分子动力学（MD）模拟技术正日益广泛地应用于原子层面上探究煤的浮选机理，也被广泛应用于分析煤表面在添加捕收剂或表面活性剂后的相互作用及吸附过程[26-27]．文献[28]借助材料工作室软件，在分子层面上研究了椰油酰胺丙基甜菜碱和椰子油二乙醇酰胺2种表面活性剂对低阶煤颗粒的润湿性和吸附行为．文献[29]探究羧酸类捕收剂通过其羧基与煤表面的官能团发生相互作用，增强煤粒与气泡的附着能力，从而提高低阶煤的浮选效率；同时对低阶煤表面的水化膜如何影响十二烷捕收剂的吸附效果进行了研究，发现高岭石表面大约存在5 Å厚的水化膜，这一层膜对十二烷分子的吸附过程产生了显著的阻碍效应．文献[30]运用MD模拟技术，探讨了捕收剂作用下水分子的迁移率在煤表面降低的影响，并揭示了由于孔隙度降低而形成更加稳定的水化层的现象．密度泛函理论（DFT）计算用于分析捕收剂与煤表面之间的相互作用能，而MD模拟则用于观察分子层面的动态行为和相互作用过程，揭示了羧酸捕收剂改善低阶煤浮选的微观机制．这些实例表明，MD模拟技术能够有效地研究煤表面在添加捕收剂后的吸附变化情况，为浮选过程中的界面吸附现象提供了原子级别的分析手段，从而成为一种分析界面吸附机制的有效方法．

此外含有极性基团的长链烷烃在提升煤浮选性能方面起到主导作用．捕收剂与煤颗粒之间的有效相互作用是提高浮选性能的关键前提．尽管众多研究集中于吸附（微观尺度）与浮选（宏观尺度）之间的关联，但对于混合捕收剂与煤颗粒亲水基团之间相互作用的探讨却鲜有报道．本研究采用了正十二烷、正十四烷与亚油酸甲酯的混合物作为捕收剂，对细粒级煤进行浮选试验．研究混合捕收剂相互对照对煤浮选性能的影响，并从材料工作室（MS）模拟原子层面上探讨了加入亚油酸甲酯后烃类油在煤表面亲水特征单元吸附的变化及其机制．亚油酸甲酯因其无毒、环保等特点在工业上得到了广泛应用．选择亚油酸甲酯作为捕收剂的原因在于它含有亲水性的含氧官能团和疏水性的C_{18}烷基链．本研究利用DFT、MD模拟、X射线衍射（XRD）、红外光谱（IR）、扫描电镜（SEM）和接触角试验等方法研究了煤的性质．此外，基于分子动力学模拟，本研究详细讨论了静电势、相对浓度分布、药剂吸附的观测等，为深入理解亚油酸甲酯强化煤浮选机制提供了新的视角．

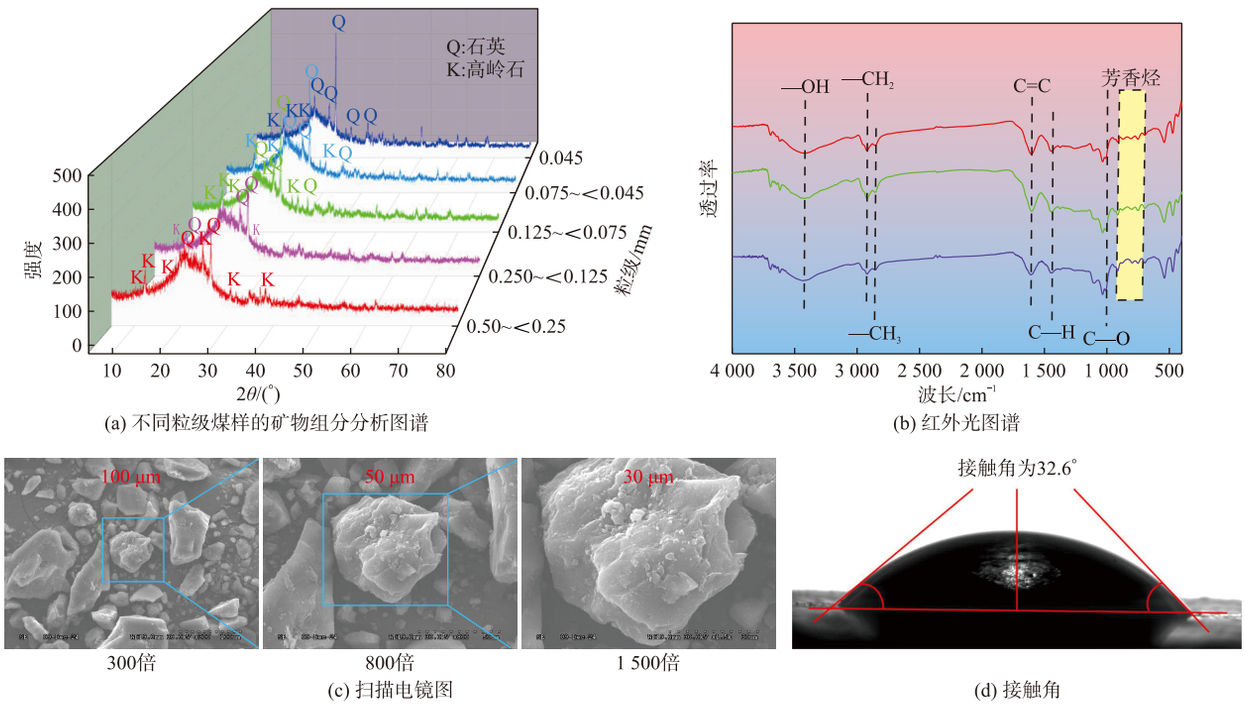
1　材料与方法

1.1　材料

1.1.1　煤样

研究选取的煤样来源于安徽淮南境内潘一东选煤厂（简称：PYD-煤样），对所获得的PYD-煤样进行了筛分分析，以探究不同粒度级别煤样的矿物组分分布状况．PYD-煤样的平均灰分为32.23%，在不同粒度级别之间呈现出显著差异，0.5～0.25 mm粒度煤样的灰分为16.45%，－0.045 mm粒度煤样的灰分达到48.41%．

图1a为不同粒级煤样PYD-煤样的XRD分析光谱图．由图可知煤样中随着粒级减小，脉石矿物中高岭石、石英等亲水性较强的矿物在组分中的占比增大．依据文献[31]的研究成果，细微的高岭石粒子附着在煤炭颗粒表面，这一过程会妨碍煤炭颗粒与气泡之间的有效接触，从而降低煤样的浮选效率．图1b为PYD-煤样的红外光谱图，在波数区域可观察到明显的—OH和C—O特征峰，表明煤样表面存在一定量的含氧亲水基团，这会影响煤的疏水性，同时存在—CH_2及—CH_3特征峰，反映煤样中含有脂肪烃类结构，这类结构具有一定的疏水性，为捕收剂吸附提供了作用位点．该煤样表面同时存在亲水的含氧官能团和疏水的烃类官能团，这种官能团组成使得煤在浮选过程中表现出一定的疏水性，但也因含氧官能团的存在增加了浮选难度．图1c为PYD-煤样不同倍数的SEM图，可看出脉石型矿物以块状、片状和鳞片状等微细颗粒覆盖在煤表面，从而降低煤样的疏水性（图1d中PYD-煤样接触角为32.6°），继而恶化浮选效果．



(a) 不同粒级煤样的矿物组分分析图谱　(b) 红外光图谱

(c) 扫描电镜图　(d) 接触角

图 1　PYD-煤样样品测试分析

Fig. 1　Test analysis of PYD-coal sample

1.1.2　捕收剂

正十二烷、正十四烷和亚油酸甲酯均采购自中国上海阿拉丁生化科技有限公司，纯度为化学纯．将正十二烷、正十四烷和亚油酸甲酯按 1∶1、3∶1 和 5∶1 的质量比混合后，复配 1(正十二烷与正十四烷复合药剂)，复配 2(正十二烷与亚油酸甲酯复合药剂)，复配 3(正十四烷与亚油酸甲酯复合药剂)．通过超声处理 3 h 以优化分散性和均匀性，最终制备的混合物被用作捕收剂．

1.2　方法

1.2.1　计算模型

在对 PYD-煤样的分析数据进行深入解读的基础上，结合了文献[32]中经典的烟煤模型，成功构建了一个与淮南矿区特点相契合的烟煤大分子模型，如图 2a 所示．图 2b、2c、2d 和 2e 分别展示了水、十二烷、十四烷和亚油酸甲酯的分子模型，其中，图 2e 中亚油酸甲酯因分子结构含有 1 个双键和 1 个酯基，相较氨基酸表面活性剂、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)以及其他脂肪酸甲酯等生物基捕收剂在界面吸附效率和选择性方面具有优势．构建 PYD-煤样亲水特征结构单元模型(Ph—C=O、Ph—O—和 Ph—OH)，如图 2f、2g 和 2h 所示．这些模型均采用 Material Studio 2017 软件构建，并利用 Forcite 模块进行几何优化，以确保分子结构的准确性和稳定性．

1.2.2　DFT 计算方法

在 Materials Studio 2017 的 CASTEP 模块中，对煤亲水特征结构单元的吸附过程进行了 DFT 计算．吸附位点预筛选，通过 Sorption 模块的蒙特卡洛方法，对煤亲水特征结构单元的初始吸附位点进行全局搜索，为后续精确计算提供初始构型依据[33]．

CASTEP 模块结构优化与能量计算，采用 BFGS 算法进行结构优化，选取 GGA-PBE 交换关联函数描述电子交换关联作用；为准确刻画色散相互作用，引入 TS(Tkatchenko-Scheffler)校正．平面波截断能设为 400 eV，其余计算参数参照文献[34]的设置．吸附位点精确确定，结构优化完成后，通过 Sorption 模块的 Locate 任务再次进行蒙特卡洛模拟，对吸附位点进行精准定位；对于竞争吸附体系，其初始位点通过模拟最佳吸附构型的蒙特卡洛过程确定．利用 Dmol3 模块开展能量优化和物性计算，参数设置严格参照文献[35]的方案．

吸附能计算，单一吸附时的吸附能通过式(1)计算得到．

$$E_{ads}=E_{total1}-(E_{reagent}+E_{coal}), \tag{1}$$

式中：E_{ads} 为单个吸附中吸附能的数值，eV；E_{total1}，$E_{reagent}$ 和 E_{coal} 分别为整个体系的总能量、试剂分子

的能量以及煤亲水特征结构单元的能量，eV；吸附能的数值越低，表明吸附作用越趋于稳定.

当n个吸附特征结构单元分子吸附时的吸附能通过式(2)计算得到.

$$E_{com}=E_{total}-(E_{t1}+E_{t2}+\cdots+E_{tn}),\quad(2)$$

式中：E_{com}为竞争吸附时的吸附能，eV；E_{total}为竞争吸附体系的能量，eV；E_{t1}，E_{t2}，…，E_{tn}分别为n个吸附特征结构单元分子的能量，eV.

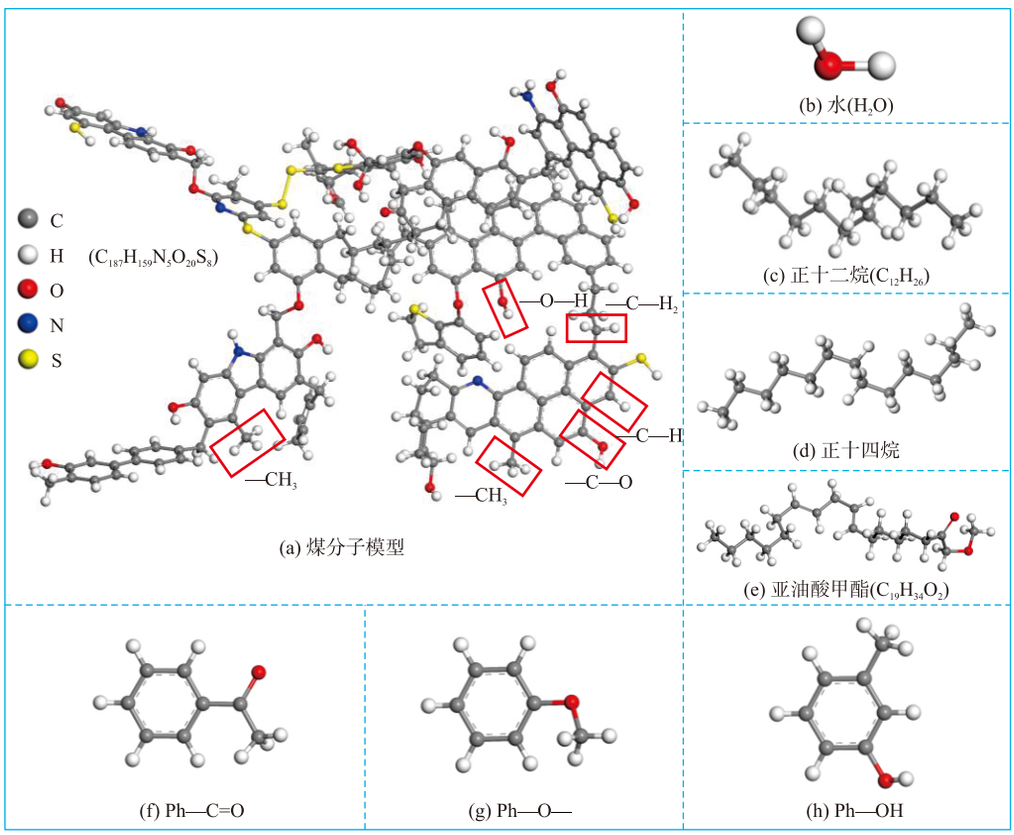
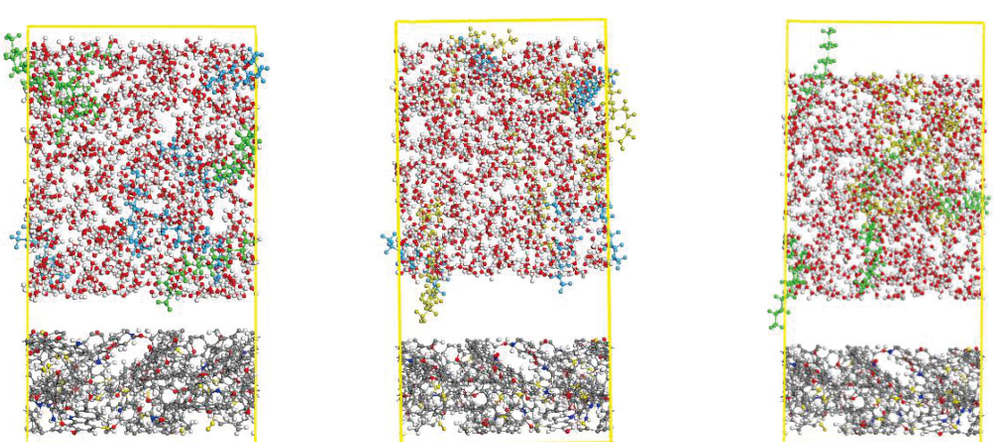


图 2　煤、水与药剂分子模型

Fig. 2　Molecular model of coal, water, and reagent

1.2.3　MD 模拟

使用AC模块创建吸附体系，蓝色、绿色和黄色结构分别代表十二烷、正十四烷和亚油酸甲酯分子，如图3所示. 本研究采用了聚合物-致力场(PCFF)来进行分子动力学模拟. 模拟过程是在NVT系综下进行的，即保持粒子数、体积和温度恒定，298 K的恒温环境.



(a) 正十二烷-正十四烷-水-煤吸附模型　(b) 正十二烷-亚油酸甲酯-水-煤吸附模型　(c) 正十四烷-亚油酸甲酯-水-煤吸附模型

图 3　复合捕收剂在水介质下的MD吸附模型

Fig. 3　MD adsorption model of the composite collector in aqueous medium

在静电和范德华相互作用的计算中，分别应用了Ewald求和法和基于原子的方法，后者的截断距离设为12.5 Å，并且计算精度控制在4.184 J/mol. 通过5 000 ps的模拟时间，系统能量达到了平衡状态，其中时间步长设定为0.5 fs. 其他相关参数参照文献[36]设置.

1.2.4 浮选试验

本研究在PYD-煤样的浮选试验中，采用十二烷、正十四烷、正十四烷与亚油酸甲酯混合物作为捕收剂，质量比为1∶1，3∶1和5∶1，固定捕收剂用量为0.8，1.2和1.6 kg/t，仲辛醇为起泡剂，矿浆质量浓度为80 g/L，其余所有条件按照国家标准GB/T 4757—2011《煤粉(泥)实验室单元浮选试验方法》进行浮选试验. 搅拌3 min，然后刮泡4 min收集精矿，之后对精矿和尾矿进行过滤、干燥、浮选. 通过式(3)计算精煤产率.

$$r_i = \frac{m_j}{m_r} \times 100\%, \tag{3}$$

式中：r_i为精煤产率，%；m_j，m_r分别为浮选精煤和浮选入料的质量，g.

计算尾煤灰分的公式为

$$A_{ad} = \frac{m_2 - m_1}{m} \times 100\%, \tag{4}$$

式中：A_{ad}为尾煤灰分，%；m，m_1和m_2分别为煤样的质量、灰皿的质量、煤样燃烧后的总质量，g.

2 结果与讨论

2.1 水分子/单一捕收剂与煤亲水特征单元的吸附

对吸附结构进行几何优化后，对吸附能量进行统计分析，如图4所示. 结果显示，水分子在—O—上的吸附能最高，其吸附能为−0.33 eV. 而亚油酸甲酯在—OH上的吸附能量最低，其值为−0.51 eV. 对于水分子、十二烷、正十四烷和亚油酸甲酯与煤的基本结构单元的平均吸附能量分别为−0.34，−0.37，−0.38和−0.46 eV. 正十二烷和正十四烷在—O—和—OH上的吸附能相对接近，表明这2个位置的吸附能力对于非极性烃类油差异较小，而亚油酸甲酯与煤的基本结构单元显示出最低的吸附能量，这表明亚油酸甲酯有能力排斥水分子、十二烷和正十四烷，从而更易实现与煤亲水结构单元的稳定结合.

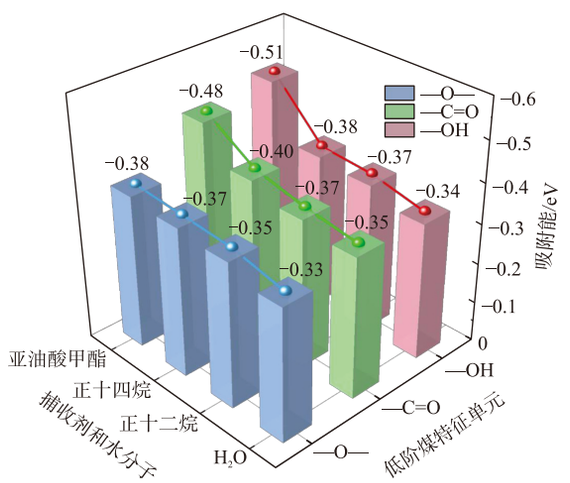


图4 水分子/单一捕收剂在煤亲水特征单元上的吸附能统计

Fig. 4 Statistical analysis of adsorption energy of water molecules/single collector on the hydrophilic characteristic unit of coal

如表1所示，通过DFT计算，获得了亚油酸甲酯与煤表面3种典型亲水官能团(—OH、—O—、—C=O)的最优吸附构型. OH基团：亚油酸甲酯的酯基氧原子与羟基氢形成强氢键；—O—基团：亚油酸甲酯的酯基氧原子与醚键附近的碳原子形成弱氢键；—C=O基团：亚油酸甲酯的酯基氧原子与羰基氧原子间存在范德华力，同时亚油酸甲酯的氢原子与羰基氧形成氢键. 亚油酸甲酯的吸附能(−0.46 eV)比文献[27]中DTAB(−0.38 eV)和十二胺(−0.35 eV)的吸附能更低. 这表明亚油酸甲酯在煤表面的吸附更稳定，不易脱附. DTAB等阳离子表面活性剂主要依赖静电引力作用，在高盐或高矿化度矿浆中效果会减弱.

表1 DFT吸附能数据分析表

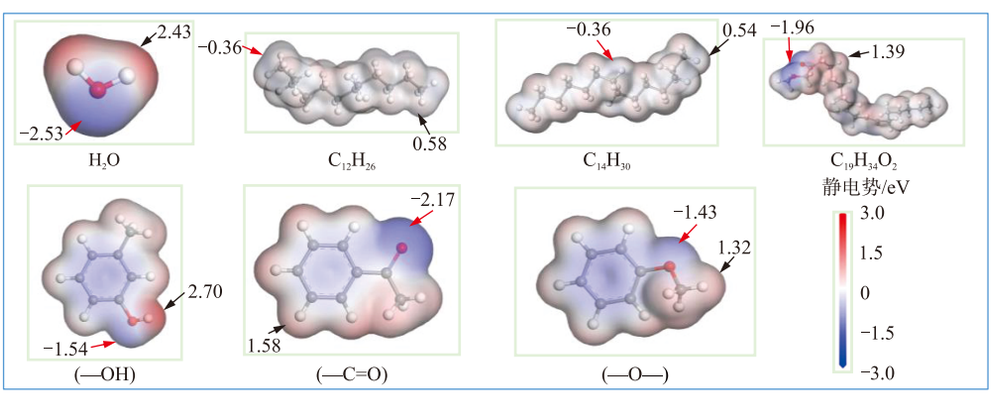
Table 1 Data analysis of DFT adsorption energy

作用体系	吸附能/eV	氢键贡献占比/%	范德华力贡献占比/%	静电引力占比/%
亚油酸甲酯 + —OH	−0.46	63.2	36.8	0
亚油酸甲酯 + —O—	−0.32	38.7	51.3	0
亚油酸甲酯 + —C=O	−0.38	55.1	34.9	0
DTAB+ —OH	−0.38	0	0	100
十二胺+ —OH	−0.35	0	0	100

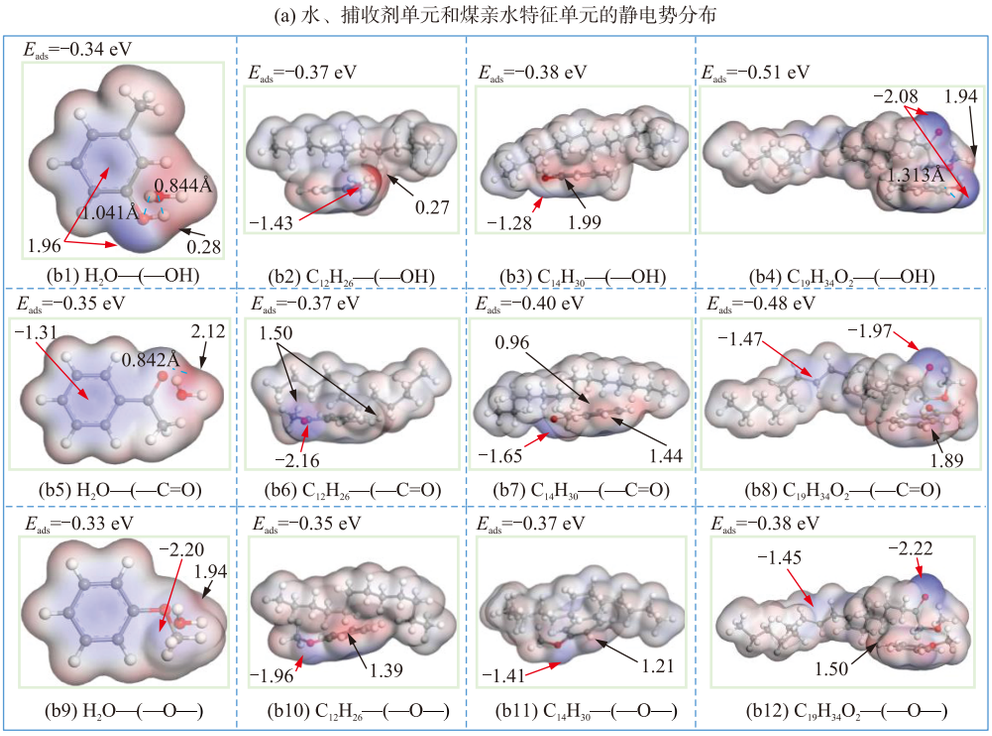
而亚油酸甲酯通过氢键和范德华力协同作用，受溶液环境影响更小，适应性更强．亚油酸甲酯能选择性地与煤表面最主要的亲水基团—OH发生强相互作用．而DTAB等药剂对煤表面多种官能团均有吸附，选择性相对较差．

2.2　捕收剂与煤亲水特征单元的协同吸附

为了深入研究3种捕收剂单元对煤浮选效果的作用机制，本研究选取了与捕收剂单元结合最为牢固的—OH官能团作为吸附质，并将3种捕收剂相互作为吸附剂，氢键键长数据是基于5次独立计算结果的平均值．研究聚焦于2种捕收剂和煤共存条件下的协同吸附现象，通过DFT方法进行了模拟计算，相关结果展示在图5和图6中．从图6a可知，在正十二烷与正十四烷复配体系对(—OH)的吸附过程中无氢键，2种烃类油与煤的吸附全部依靠范德华力．吸附能E_{com}^{5a}为－0.56 eV，相较于单一吸附能$E_{com}^{(b3)}$(－0.38 eV)提高了0.11 eV，这表明吸附体系的稳定性有所上升．图6b显示，在亚油酸甲酯与正十二烷复配体系对(—OH)的竞争吸附中，氢键强度略有增加，键长从1.313 Å减少至1.098 Å，且吸附能E_{com}^{5b}(－0.79 eV)相较于$E_{ads}^{(b4)}$(－0.51 eV)增加了0.28 eV，显示出吸附稳定性的增强．图6c揭示了亚油酸甲酯与正十四烷复配体系对(—OH)吸附时的情况，氢键强度增加，键长从1.313 Å减少至0.991 Å，吸附能E_{com}^{5c}(－0.84 eV)比$E_{ads}^{(b4)}$(－0.51 eV)减少了0.33 eV，吸附最为稳定．



(a) 水、捕收剂单元和煤亲水特征单元的静电势分布



(b) 水、捕收剂单元与煤亲水特性单元的协同静电势分布

图5　水、捕收剂单元与煤亲水特征单元吸附构型及静电势分布(等值面为0.017 e/Å^3)

Fig. 5　Adsorption configuration and electrostatic potential distribution of water, collector unit, and hydrophilic characteristic unit of coal (isopotential surface set at 0.017 e/Å^3)

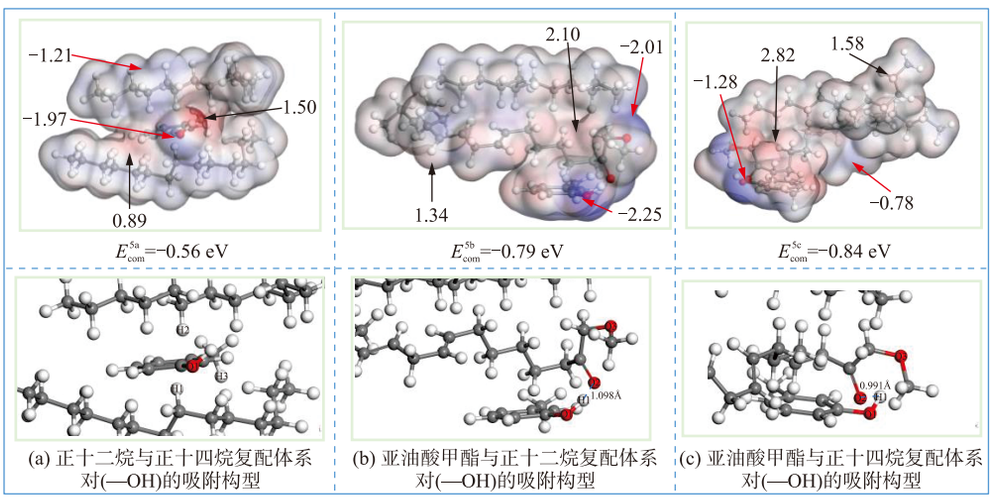


图 6 捕收剂吸附结构单元—OH煤单元上的吸附稳定构型

Fig. 6 Adsorption stable configuration of the collector adsorption structural unit —OH on the coal unit

总之,亚油酸甲酯的介入使得吸附体系的稳定性显著上升,氢键的生成削弱了正十二烷和正十四烷分子与煤表面之间的吸附力度,使得正十二烷和正十四烷分子更容易从煤表面脱附,但优先与亚油酸甲酯通过范德华力吸附,将水分子排除在体系外,增强了疏水性,从而导致浮选效果增强.

2.3 MD模拟

通过MD模拟,本研究探讨了正十二烷、正十四烷和亚油酸甲酯的混合物对煤浮选过程的促进作用及其机理. 图7为复合药剂作用下煤与水分子的疏水性模拟. 当水分子相对浓度达到0.5时,不同复合捕收剂体系中水分子与煤分子表面的距离数据如下:仅采用正十二烷与正十四烷作为捕收剂时,水分子与煤分子表面的距离为14.73 Å,这表明该体系下煤表面疏水性相对最低;而在亚油酸甲酯的协同作用下,正十二烷、正十四烷复合捕收剂对应的水分子与煤分子表面距离分别增至16.88和19.02 Å,显著大于未添加亚油酸甲酯时的数值. 水分子与煤颗粒间的距离区域明显增加,这一现象与亚油酸甲酯在煤颗粒表面的吸附作用密切相关,亚油酸甲酯在煤亲水表面的吸附降低了水分子渗透进入煤颗粒的流动性. 由于疏水链的排斥作用,水分子被排斥在煤颗粒表面之外. 这些数据表明,在捕收剂体系中引入亚油酸甲酯后,煤样的疏水性得到了明显增强,这种疏水性的增强可归因于亚油酸甲酯分子与煤表面的亲水性组分之间形成了氢键.

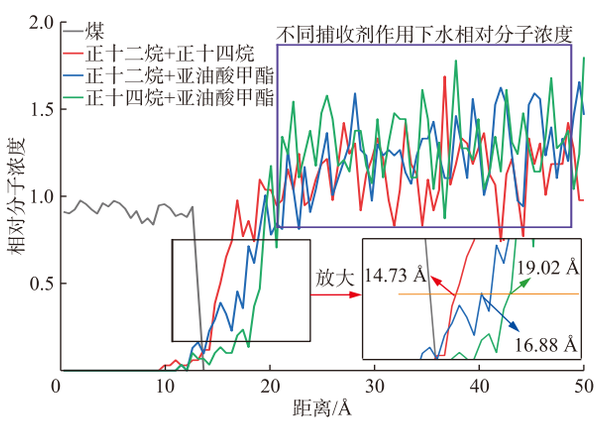


图 7 复合药剂作用下煤与水分子的疏水程度模拟

Fig. 7 Simulation of the hydrophobicity of coal and water molecules under the action of complex chemicals

复合药剂作用下煤与水分子的MD模拟结果如图8所示. 图8b、8c较图8a可以观测到疏水性的增强,间接展示了亚油酸甲酯显著提高了烷烃类在煤粒表面的吸附效率.

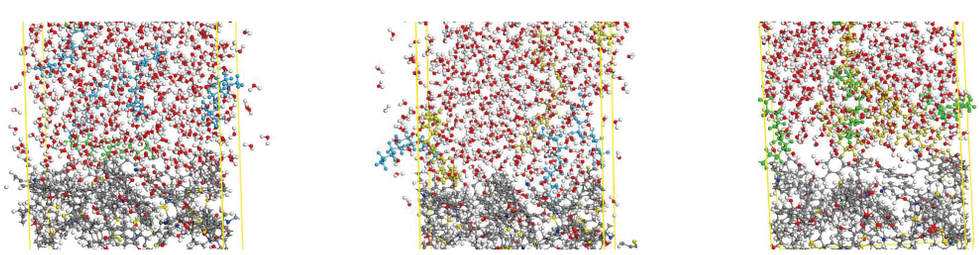
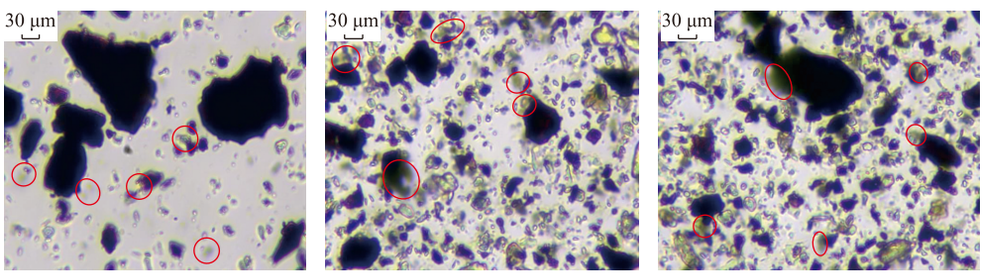


图 8 复合药剂作用下煤与水分子的MD模拟结果

Fig. 8 MD simulation results of coal and water molecules under the action of the composite reagen

2.4　复合捕收剂对煤表面的吸附效果

利用图像法探究矿物颗粒液滴吸附面积分布试验研究．在正十二烷与正十四烷混合药剂作用下的矿浆液滴分布如图 9a 所示，由于该混合药剂对 PYD-煤样的吸附效果差，故只能在较大的煤颗粒表面上观察到少量油滴吸附，通过软件观测到油滴数量为 93 个，油滴的大小差异较大，液滴出现了自黏附现象．在正十二烷与亚油酸甲酯混合药剂作用下的矿浆液滴分布如图 9b 所示，当亚油酸甲酯加入后明显发现小颗粒煤上可以观察到煤吸附．观测到油滴数量为 137 个，液滴面积平均值为 224.70 μm^2，可以发现其混合药剂的分散性较图 9a 得到了提高，减少了药剂的自黏附现象．在正十四烷与亚油酸甲酯混合药剂作用下的矿浆液滴分布如图 9c 所示，观测到油滴数量为 205 个，液滴面积平均值为 203.00 μm^2，分散性进一步提高．



(a) 正十二烷-正十四烷-水-煤吸附　(b) 正十二烷-亚油酸甲酯-水-煤吸附　(c) 正十四烷-亚油酸甲酯-水-煤吸附

图 9　复合捕收剂吸附煤表面的微观图

Fig. 9　Microscopic image of the composite collector adsorbed on the coal surface

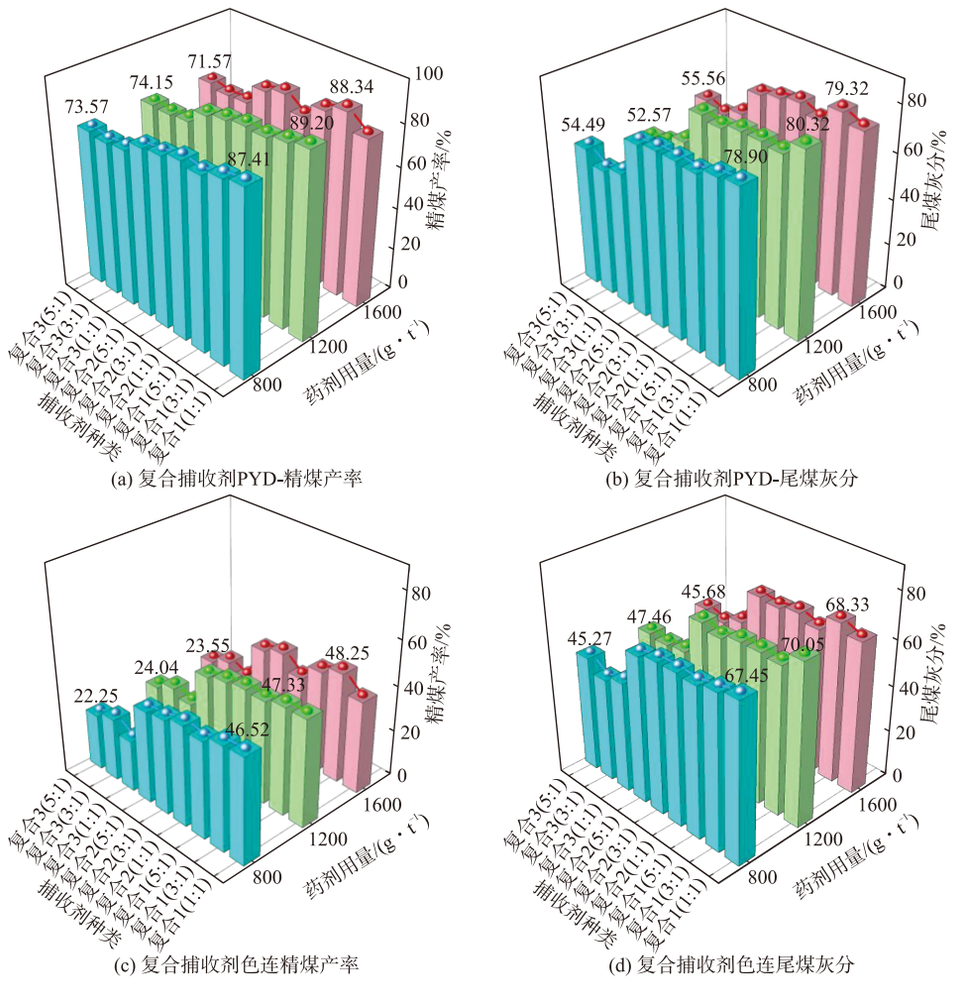
2.5　复合捕收剂浮选效果

图 10 展示了不同复合捕收剂用量下煤泥的浮选结果．添加了色连低阶煤样以证明复合药剂的普适性，色连低阶煤原煤灰分为 39.23%．针对 PYD-煤样，添加亚油酸甲酯能够显著提升精煤产率（从最低的 73.57% 增至最高的 89.20%），精煤灰分无明显上升，但能够显著提高尾煤灰分（从最低的 52.57% 增至最高的 80.32%），间接反映出浮选效果得到了提高，在 1 200 g/t 的药剂用量下精煤产率达到最高值 89.20%，尾煤灰分达到 80.32%．色连低阶煤因变质程度低，表面含氧官能团更丰富，疏水性更差，浮选难度更大，未添加亚油酸甲酯时最低精煤产率为 22.25%，最低尾煤灰分为 45.27%．添加亚油酸甲酯能够显著提升精煤产率，从最低的 22.25% 增至最高的 48.25%；尾煤灰分从最低的 45.27% 增至最高的 70.05%．该复合捕收剂体系不仅适用于中变质烟煤，对低阶煤也具有显著的浮选强化效果，验证了结论的普适性．

结合密度泛函理论与上述文献中氨基酸表面活性剂主要依靠静电吸引作用吸附于煤表面；乳化柴油主要通过改善油相分散性来提高效率，本研究揭示了亚油酸甲酯通过"锚定-铺展"机制与烃类油产生分子级协同作用．这种协同作用不仅提高了吸附效率，更强化了煤表面的疏水选择性．氨基酸表面活性剂和乳化柴油虽能减少用量，但通常需要与其他表面活性剂复配使用．本研究推荐的正十四烷与亚油酸甲酯（3∶1）复合体系，总用量仅为 1 200 g/t．且亚油酸甲酯可部分替代昂贵的烃类油，具有显著的成本优势．

2.6　含氧官能团定量分析

不同复合捕收剂的 XPS 含氧官能团定量如图 11 所示．由图 11 可知，原煤的 O 1s 谱图呈现多峰叠加特征，经分峰拟合可识别出羟基、醚键和羧基等亲水官能团，其中羟键（—OH）占比最高，是煤表面亲水性的主要贡献者，也为捕收剂提供了关键作用位点．正十二烷、正十四烷作用后，煤样的含氧官能团分峰与原煤相比无显著变化（如图 11a、11b 所示）．这表明单纯烃类油仅通过范德华力在煤表面铺展，未与亲水官能团形成强相互作用，对煤表面亲水性的改性能力有限，也解释了其浮选效率提升幅度较低的原因．亚油酸甲酯-烃类油复合体系的协同改性效果分别为：1）正十二烷＋亚油酸甲酯，煤样中羟基对应的分峰强度显著降低，说明亚油酸甲酯的酯基可与—OH 形成氢键，实现选择性吸附，从而减少煤表面亲水位点．2）正十四烷＋亚油酸甲酯，羟基和羧基的分峰占比进一步下降，且醚键的贡献也有所削弱．这表明亚油酸甲酯不仅与强亲水基团结合，还通过分子间协同作用促进正十四烷在煤表面的铺展，从分子层面强化了煤的疏水化．

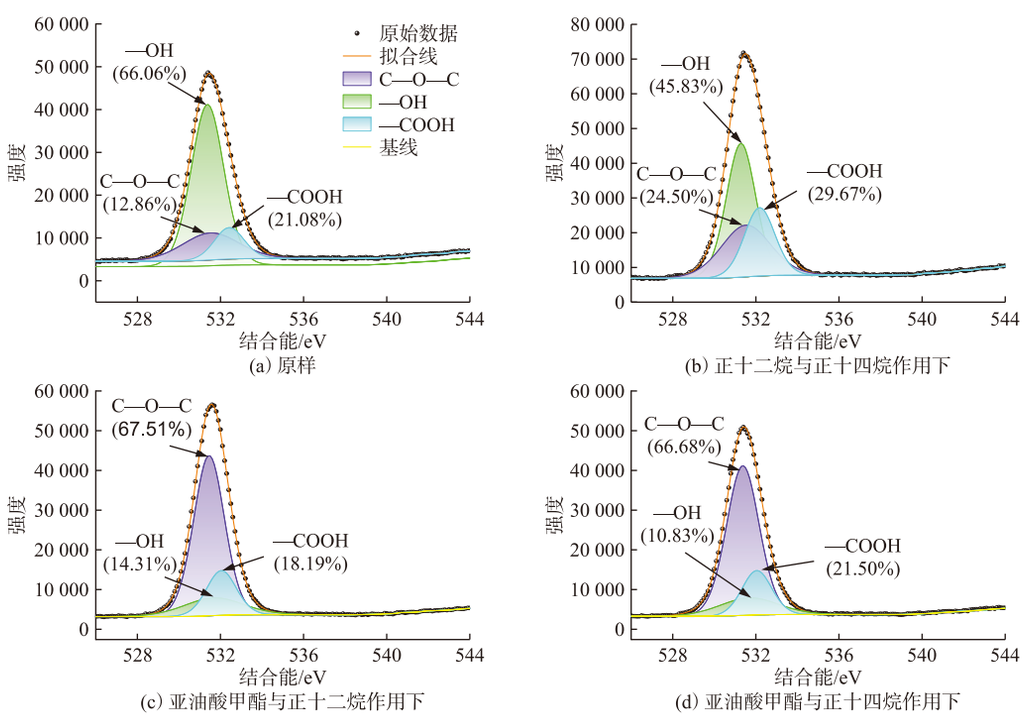


(a) 复合捕收剂PYD-精煤产率 (b) 复合捕收剂PYD-尾煤灰分

(c) 复合捕收剂色连精煤产率 (d) 复合捕收剂色连尾煤灰分

图 10 不同复合捕收剂的浮选结果

Fig. 10 Flotation results with different composite collectors



(a) 原样 (b) 正十二烷与正十四烷作用下

(c) 亚油酸甲酯与正十二烷作用下 (d) 亚油酸甲酯与正十四烷作用下

图 11 不同复合捕收剂的 XPS 含氧官能团含量

Fig. 11 The XPS content of oxygen-containing functional groups in various composite collectors

上述结果从表面化学层面直接验证了亚油酸甲酯的“锚定-协同铺展”作用机制：亚油酸甲酯通过氢键优先吸附煤表面强亲水官能团（—OH 为主），形成“锚点”；同时其长链结构与烃类油（正十四烷）通过范德华力协同，在煤表面构建连续疏水膜．这一机制区别于传统烃类油的单纯铺展或阳离子捕收剂的静电吸附，为生物基复合捕收剂的高效性提供了微观化学证据．

2.7　机理分析

根据模拟与试验结果，本文绘制了亚油酸甲酯混合药剂对浮选影响的机理图（图 12）．亚油酸甲酯作为一种生物基极性组分，其分子结构兼具极性酯基与长链非极性烃基，这种结构特性使其在煤泥浮选中展现出独特的“双功能”作用机制．从分子相互作用层面分析，亚油酸甲酯可通过氢键、静电作用等强相互作用，选择性地吸附于煤表面的亲水基团（如—OH、—COOH、—C═O 等）．其中，其酯基中的氧原子能与煤表面羟基的氢原子形成稳定氢键，极性基团与煤亲水位点紧密结合，形成牢固的吸附“锚点”，这一“锚定效应”为后续烃类油（十四烷）在煤表面的铺展提供了关键的分子级基础．

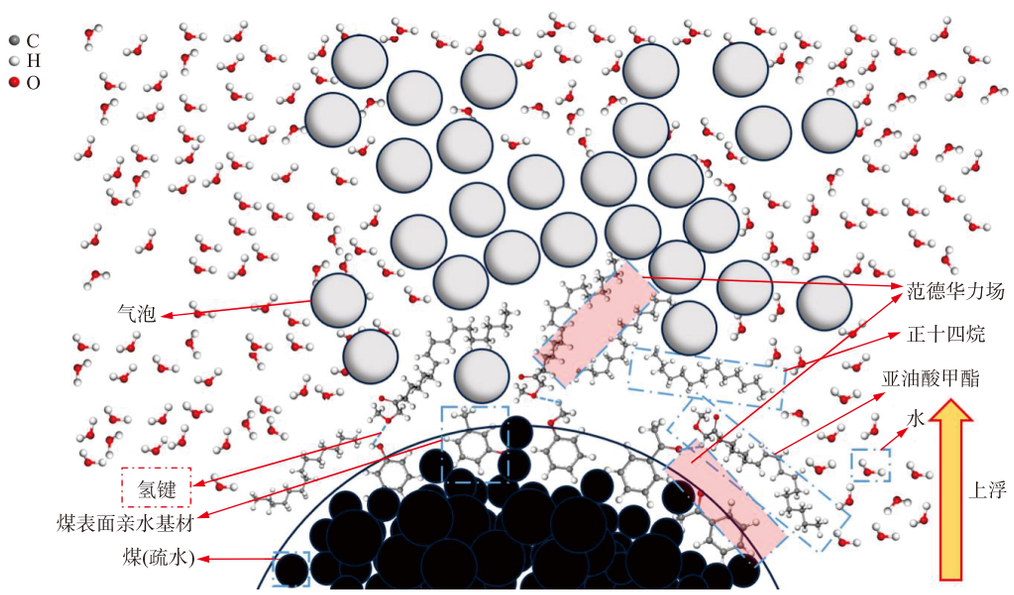


图 12　亚油酸甲酯的混合药剂对浮选的影响机理

Fig. 12　Mechanism of the effect of the mixed reagent of methyl linoleate on flotation

在“锚定”的基础上，亚油酸甲酯的长链烃基与十四烷分子间通过范德华力发生协同吸附．十四烷分子以亚油酸甲酯的烃基链为“桥梁”，在煤表面实现均匀铺展，最终形成连续的疏水膜．这种膜结构显著提升了煤粒整体疏水性，充分验证了疏水化效果的强化．

从宏观浮选效果来看，该复合体系通过选择性强化机制，使煤与脉石矿物的疏水性差异进一步扩大．煤粒因疏水化程度大幅提升而优先上浮，精煤产率可提高至 89.20%；反观脉石矿物，由于亚油酸甲酯对煤亲水基团的选择性吸附，使其缺乏有效捕收剂作用而保持亲水性，最终沉降进入尾矿，尾煤灰分显著增加（最高可达 80.32%），从而实现煤与脉石的高效分选．

亚油酸甲酯并非简单替代或削弱烃类油的作用，而是通过“锚定-协同铺展”的分子级协同机制，从 2 个维度放大了烃类油的疏水强化效果．一方面通过强相互作用占据煤表面亲水位点，减少煤粒与水的结合；另一方面借助分子间范德华力促进烃类油的铺展，增强疏水膜的连续性与稳定性．这种协同效应突破了传统烃类油单纯物理铺展的局限，为煤泥浮选效率的提升提供了全新的生物基解决方案，也为绿色高效浮选药剂的研发提供了理论与实践参考．

2.8　展望

本研究通过 DFT 模拟与浮选试验结合，系统揭示了亚油酸甲酯-烃类油复合捕收剂强化煤泥浮选的作用机制，但亚油酸甲酯与烃类油协同作用的原子级电子转移细节解析仍有待深入研究．

后续会进一步解析亚油酸甲酯与烃类油协同作用的电子转移机制及对煤表面官能团的选择性改性规律，为生物基复合捕收剂的工业化应用提供更全面的理论支撑．

3 结 论

1) DFT计算表明,亚油酸甲酯对煤亲水特征结构单元的吸附能(-0.46 eV)高于正十二烷(-0.36 eV)、正十四烷(-0.38 eV)及水分子(-0.34 eV),可优先竞争吸附;且其与烃类油的复合体系吸附能进一步降低(如与正十四烷复合达-0.84 eV),虽减少了烃类油的直接吸附位点,但通过分子间协同作用间接强化了整体吸附稳定性.

2) 静电势分析显示,煤与水分子、亚油酸甲酯的作用以氢键为主并辅以范德华力,而煤与烃类油的作用以范德华力为主;这种多作用力的协同增强了复合捕收剂在煤表面的吸附与扩散能力.

3) 浮选试验表明,正十四烷与亚油酸甲酯以3∶1复配时,精煤产率达89.20%,尾煤灰分显著提升.结合XPS可知,亚油酸甲酯通过"锚定-协同铺展"作用,一方面选择性吸附煤亲水基团强化其疏水化,另一方面通过分子间作用力促进烃类油在煤表面的吸附,最终实现煤泥高效分选.

参考文献:

[1] 华凯敏,季轩宇,陈志强,等."碳中和"战略背景下制氢技术与"绿氢"还原CO_2转化利用技术的进展、挑战及前景[J].中国矿业大学学报,2025,54(3):680-697.
HUA Kaimin, JI Xuanyu, CHEN Zhiqiang, et al. Progress, challenges, and prospects of hydrogen production technologies and CO_2 reduction and utilization with "greenhydrogen" under the "carbon neutrality" strategy[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2025, 54(3): 680-697.

[2] 翟 成,丛钰洲,陈爱坤,等.中国煤矿瓦斯突出灾害治理的若干思考及展望[J].中国矿业大学学报,2023,52(6):1146-1161.
ZHAI Cheng, CONG Yuzhou, CHEN Aikun, et al. Reflection and prospect on the prevention of gas outburstdisasters in China's coal mines[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(6): 1146-1161.

[3] 马子龙,潘文峰,李树磊,等.正十二硫醇与煤油协同强化细粒辉钼矿浮选机理研究[J].中国矿业大学学报,2023,52(6):1231-1240.
MA Zilong, PAN Wenfeng, LI Shulei, et al. Study on the flotation mechanism of molybdenite fines by synergistic enhancement of n-dodecanethiol and kerosene[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(6): 1231-1240.

[4] 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,2010,16(2):17-19.
LIAO Yanfei, AN Maoyan, XIA Wencheng, et al. Reaserch on kerosene emulsifier as collector in fine coal flotation[J]. Clean Coal Technology, 2010, 16(2): 17-19.

[5] 程万里,张秀梅,邓政斌,等.基于EDLVO理论的浮选药剂对煤泥颗粒间的相互作用[J].煤炭学报,2020,45(10):3563-3572.
CHENG Wanli, ZHANG Xiumei, DENG Zhengbin, et al. Interaction between slime particles affected by flotation reagentsbased on EDLVO theory[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(10): 3563-3572.

[6] 张秀梅,郭 德,王 露,等.煤泥自载体浮选[J].煤炭学报,2018,43(4):1127-1133.
ZHANG Xiumei, GUO De, WANG Lu, et al. Autogenous-carrier flotation of coal slime[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(4): 1127-1133.

[7] 韩有理,王 星,朱金波,等.射流-搅拌耦合式浮选装置强化煤泥调浆浮选[J].中国矿业大学学报,2023,52(2):380-388.
HAN Youli, WANG Xing, ZHU Jinbo, et al. Enhancement of coal slurry conditioning flotation using jet-stirring coupling flotation device[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(2): 380-388.

[8] XIA W C, YANG J G, LIANG C. A short review of improvement in flotation of low rank/oxidized coals by pretreatments[J]. Powder Technology, 2013, 237: 1-8.

[9] AHAMED M A A, PERERA M S A, MATTHAI S K, et al. Coal composition and structural variation with rank and its influence on the coal-moisture interactions under coal seam temperature conditions: A review article[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 180: 901-917.

[10] LIU X Y, LIU S Y, FAN M Q, et al. Decrease of hydrophilicity of lignite using CTAB: Effects of adsorption differences of surfactant onto mineral composition and functional groups[J]. Fuel, 2017, 197: 474-481.

[11] ZHANG N N, PANG T, HAN R, et al. Interactions between bubble and particles of key minerals of diasporic bauxite through the extended DLVO theory[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(1): 201-214.

[12] JAISWAL S, SUNILKUMAR T, BANERJEE P K. An overview of reverse flotation process for coal [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 134: 97-110.

[13] CHEN S J, TANG L F, TAO X X, et al. Exploration on the mechanism of oily-bubble flotation of long-flame coal[J]. Fuel, 2018, 216: 427-435.

[14] XIA W C, XIE G Y, PENG Y L. Recent advances in beneficiation for low rank coals[J]. Powder Technology, 2015, 277: 206-221.

[15] LUO L P, XU L H, SHI X Z, et al. Microscale insights into the influence of grinding media on spodumene micro-flotation using mixed anionic/cationic collectors[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2022, 32(1): 171-179.

[16] VILASÓ-CADRE J E, ÁVILA-MÁRQUEZ D M, REYES-DOMÍNGUEZ I A, et al. Coal flotation in a low-rank carbonaceous mineral using 3-phenyl-1-propanol as a collector reagent[J]. Fuel, 2021,304: 121363.

[17] NIU C K, XIA W C, LI Y J, et al. Insight into the low-rank coal flotation using amino acid surfactant as a promoter[J]. Fuel, 2022, 307: 121810.

[18] 夏文成,李懿江,彭耀丽,等.炭黑-烃类油捕收剂强化炼焦煤浮选效果的机理研究[J].煤炭科学技术,2018,46(7):152-156.
XIA Wencheng, LI Yijiang, PENG Yaoli, et al. Mechanism of enhanced flotation of difficult-to-float coking coal withsoot-hydrocarbon oil collector [J]. Coal Science and Technology, 2018,46(7):152-156.

[19] 赵俊吉,王钰赛,刘晓康,等.新型复配捕收剂强化低阶煤泥浮选机理研究[J].矿业研究与开发,2022,42(5):33-39.
ZHAO Junji, WANG Yusai, LIU Xiaokang, et al. Study on the mechanism of enhanced flotation of low rank coal slime with new compound collector[J].Mining Research and Development, 2022, 42(5): 33-39.

[20] 任　聪,樊民强,李志红,等.复配药剂浮选低阶煤泥的效能研究[J].煤炭科学技术,2020,48(增1):242-247.
REN Cong, FAN Minqiang, LI Zhihong, et al. Efficiency of compound reagents flotation of low-rank coal slime[J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(Sup 1): 242-247.

[21] LI L, LU X, QIU J. Effect of microemulsified collector on froth flotation of coal [J]. Journal of the South African Institute of Mining Metallurgy, 2013, 113(11): 877-880.

[22] 张　峰,亓　欣,吕发奎.柴油乳化与微乳化及其在煤泥浮选中的应用[J].选煤技术,2017(6):18-22.
ZHANG Feng, QI XIN, LYU Fakui, et al. Preparation and application of emulsified andmicro-emulsified collectors in coal slime flotation[J]. Coal Preparation Technology, 2017(6): 18-22.

[23] XIA Y, YANG Z, ZHANG R, et al. Enhancement of the surface hydrophobicity of low-rank coal by adsorbing DTAB: An experimental and molecular dynamics simulation study [J]. Fuel, 2019, 239: 145-152.

[24] 杜常博,程传旺,易　富,等.复配表面活性剂对烟煤润湿性影响及微观机理研究[J].煤炭科学技术,2024,52(11):346-355.
DU Changbo, CHENG Chuanwang, YI Fu, et al. Study on effect of compound surfactants on wettability of bituminous coal and its microscopie mechanism [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(11): 346-355.

[25] CHAKLADAR S, MOHANTY A, PATAR P, et al. Demineralization of high ash non-coking coal fines of Indian origin using castor oil: Implications of wet milling[J]. International Journal of Coal Preparation and Utilization, 2022, 42(11): 3213-3234.

[26] DARCOVICH K, CAPES C. A hydrodynamic simulation of mineral flotation. Part II: Surface chemical effects for coal-oil agglomerate flotation[J]. Powder Technology, 1995, 83(3): 225-232.

[27] SEN K, DASH P. Quantum chemical perspective of coal molecular modeling: A review[J]. Fuel, 2020, 279: 118539.

[28] LIU L Y, QIAO E, SHEN L, et al. Effect of hydration layer on the adsorption of dodecane collector on low-rank coal: A molecular dynamics simulation study[J]. Processes, 2020, 8(10): 1207

[29] SHEN L, WANG C Z, MIN F F, et al. Effect of pores on the flotation of low rank coal: An experiment and simulation study [J]. Fuel, 2020, 271: 117557.

[30] YUAN M Y, NIE W, YU H, et al. Experimental and molecular dynamics simulation study of the effect of different surfactants on the wettability of low-rank coal [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(5): 105986.

[31] ZHANG L, GUO J Y, XIE Z X, et al. Micro-mechanism of improving low-rank coal flotation by using carboxylic acid collector: A DFT calculation

and MD simulation study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 622: 126696.

[32] 陈 军,闵凡飞,刘令云,等.微细煤与高岭石颗粒间的分子动力学模拟研究[J].煤炭学报,2019,44(6):1867-1875.
CHEN Jun, MIN Fanfei, LIU Lingyun, et al. Molecular dynamics simulation on interactions between fine particles of coal and kaolinite[J]. Journal of China Coal Society, 2019,44(6):1867-1875.

[33] 崔 馨,严 煌,赵培涛.煤分子结构模型构建及分析方法综述[J].中国矿业大学学报,2019,48(4):704-717.
CUI Xin, YAN Huang, ZHAO Peitao. A review on the model construction andanalytical methods of coal molecular structure[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2019, 48(4): 704-717.

[34] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1996, 77(18): 3865-3868.

[35] XU F, WANG S W, KONG R J, et al. Synergistic effects of dodecane-castor oil acid mixture on the flotation responses of low-rank coal: A combined simulation and experimental study[J]. International Journal of Mining Science and Technology, 2023, 33(5): 649-658.

[36] KHALIL R M A, HUSSAIN F, HUSSAIN M I, et al. The investigation of optoelectronic, magnetic and dynamical properties of Ce and Ti doped 2D blue phosphorene: A dispersion corrected DFT study[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2020, 827: 154255.

(责任编辑 沈 菊 仝 腾)