超声空化–流体剪切协同强化油团聚分选煤气化细渣

周安宁[1,2]，陈　恒[1]，韩　瑞[1]，张宁宁[1,2]，郭凯强[1]

(1. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安　710054; 2. 自然资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安　710021)

摘　要: 煤气化细渣 (CGFS) 具有较高的利用价值，但残炭回收率低极大地制约了其资源化利用。油团聚分选法在 CGFS 分选过程中具有明显优势，但炭灰共生结构严重限制了油团聚分选效率。为突破油团聚法分离富集残炭技术的瓶颈问题，考察了超声时间、超声功率、流体剪切时间及其交互作用对油团聚分选效果的影响，并结合 BET、粒度分布、FT-IR、XPS 以及 SEM-EDS 等分析手段，揭示了超声空化–流体剪切 (UC-FS) 协同预处理对油团聚分选效果的强化机理。结果表明：当超声功率为 270 W、超声处理时间 29 min、流体剪切时间 23 min 时，能分选得到灰分为 9.55% 的精矿、灰分为 91.51% 的尾矿，可燃体回收率可提高至 90.54%。超声空化作用使原本致密的炭灰结构逐渐松散，与流体剪切的冲刷作用协同促进 CGFS 的孔隙结构的发展，使炭灰颗粒解离度增加，从而降低了精矿灰分。UC-FS 协同预处理能够有效增加残炭表面 C—C、C═C 以及 C—H 等疏水基团的比例，使其接触角由 110.34°增加到 121.16°，扩大了炭和灰颗粒表面疏水性差异，提高了油团聚分选的效果。UC-FS 协同预处理使炭灰颗粒高效分离的强化作用主要归因于超声空化气泡与细粒微球耦合产生的微磨料效应。可为实现 CGFS 分质资源化利用提供理论基础和技术指导。

关键词: 煤气化细渣; 油团聚; 超声空化; 流体剪切; 炭灰结构解离

中图分类号: TQ546　　**文献标志码:** A　　**文章编号:** 0253−9993(2024)02−1083−15

Enhanced oil agglomeration separation of coal gasification fine slag by ultrasonic cavitation-fluid shear

ZHOU Anning[1,2], CHEN Heng[1], HAN Rui[1], ZHANG Ningning[1,2], GUO Kaiqiang[1]

(1. *School of Chemistry and Chemical Engineering*, *Xi'an University of Science and Technology*, *Xi'an*　710054, *China*; 2. *Key Laboratory of Coal Exploration and Comprehensive Utilization*, *Ministry of Natural Resources*, *Xi'an*　710021, *China*)

Abstract: Coal gasification fine slag (CGFS) has high utilization value, but the low recovery rate of residue carbon greatly restricts its resource utilization. The oil agglomeration separation method has obvious advantages in the CGFS separation process, but its separation efficiency is severely limited by the symbiotic structure of carbon and ash. In order to break through the bottleneck problem of residue carbon separation and enrichment technology by oil agglomeration method, the effects of ultrasonic time, ultrasonic power, fluid shear time and their interaction on oil agglomeration and separation were investigated in this paper. Combined with BET, particle size distribution, FT-IR, XPS and SEM-EDS analysis methods, the strengthening mechanism of ultrasonic cavitation and fluid shear (UC-FS) pretreatment on oil agglomeration separation was revealed. The results show that when the ultrasonic power is 270 W, the ultrasonic treatment time is 29 min, and

收稿日期: 2023−12−10　　**修回日期:** 2024−01−20　　**责任编辑:** 钱小静　　**DOI:** 10.13225/j.cnki.jccs.2023.1672

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (52374279); 陕西省重点研发计划资助项目 (2023-YBGY-055)

作者简介: 周安宁 (1962—), 男, 陕西蓝田人, 教授, 博士生导师。E-mail: psu564@139.com

引用格式: 周安宁, 陈恒, 韩瑞, 等. 超声空化–流体剪切协同强化油团聚分选煤气化细渣[J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 1083−1097.

ZHOU Anning, CHEN Heng, HAN Rui, et al. Enhanced oil agglomeration separation of coal gasification fine slag by ultrasonic cavitation-fluid shear[J]. Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 1083−1097.

移动阅读

the fluid shear time is 23 min, the concentrate with ash content of 9.55% and the tailings with ash content of 91.51% can be obtained, and the combustible recovery rate can be increased to 90.54%. Ultrasonic cavitation gradually loosens the original dense carbon ash structure, and promotes the development of the pore structure of CGFS in coordination with the scouring effect of fluid shear, which increases the dissociation degree of carbon ash particles and thus reduces the ash content of concentrate. UC-FS pretreatment can effectively increase the proportion of hydrophobic groups such as C—C, C═C and C—H on the surface of carbon residue, increase its contact angle from 110.34° to 121.16°, and further expand the difference of hydrophilic and hydrophobic properties on the surface of carbon and ash particles, thus improving the effect of oil agglomeration separation. The mechanism of UC-FS synergistic pretreatment to improve the efficient separation of carbon ash particles is mainly attributed to the micro-abrasive effect generated by the coupling of ultrasonic cavitation bubbles and fine-grained microspheres. This study can provide theoretical basis and technical guidance for the separation and utilization of CGFS.

Key words: coal gasification fine slag; oil agglomeration; ultrasonic cavitation; fluid shear; carbon ash structure dissociation

近年来，由于煤气化渣堆存量的不断增多，其引发的环境和经济问题日益显现，随着“双碳”战略的推进，探索大规模消纳与高值化利用相结合的途径已经迫在眉睫[1]。煤气化细渣 (CGFS) 主要由残炭和无机灰组成，且残炭含量较高，普遍在 20%～40%[2-4]。残炭作为能源回收或作为炭基吸附材料的原材料等进行高效利用，具有良好的资源和环境效益[5]。残炭的分离回收是实现 CGFS 资源化利用的关键。

目前，关于 CGFS 中残炭的分离回收方法已有诸多研究，主要集中在重力分选法和泡沫浮选法。董柏兵等[6]使用充气式倾斜固液流化床对 CGFS 进行重选分离，所得溢流产品的灰分为 41.3%。王磊等[7]通过 FBS 流化床分选 CGFS，得到的精矿灰分为 29.93%。李慧泽等[8]利用水介旋流器分选 CGFS，得到灰分为 25% 的溢流产品，该方法对粒径小于 74 μm 的 CGFS 分选效果十分有限。以上结果表明，重选法在一定程度上可以实现残炭的分离回收，但由于 CGFS 的粒度过细，导致重力场对于颗粒的黏滞阻力大大减弱，炭、灰之间难以产生足够的位移差，从而对分离效果产生不利影响[9]。

基于矿物表面疏水性的差异，泡沫浮选是分离细粒矿物的主要方法。何国锋等[10]使用常规浮选法分选 CGFS，所得精矿灰分高达 45.53%。吴思萍等[11]采用“一粗两精”的浮选工艺，得到了灰分为 28.23% 的精矿。于伟等[12]对高含炭 CGFS 的浮选行为进行研究，发现残炭表面氧化严重，疏水性较低，是导致浮选捕收剂效果减弱，易出现细泥夹带现象的原因之一。

针对氧化严重的细粒径炭颗粒，CAPES 等[13]认为油团聚技术具有良好的适用性。油团聚分选是一种基于物理化学分离技术去除细粒煤中无机杂质的有效方法[14]。油团聚分选过程中，疏水溶剂受剪切力作用分散成液滴，在范德华力、静电力和疏水作用力的共同作用下与疏水性矿物颗粒接触形成团聚物，之后通过浮选或者筛分等手段实现团聚物的分离，最终得到疏水产物或使水相净化[15]。SINGH 等[16]利用油团聚法分选低品位褐煤，成功从褐煤中分离出黏土矿物，提高了煤的热值。SAHINOGLU 等[17]研究了粒径小于 75 μm 的烟煤颗粒对油团聚分选的适应性，结果发现在最优条件下可燃体回收率可达到 91.38%，表明油团聚分选适用于细粒径烟煤。由上述研究结果可推断，理论上油团聚法可用于 CGFS 分选。为验证这一设想，笔者课题组前期通过大量实验证明了油团聚分选在分离回收 CGFS 残炭过程中具有较好的应用效果，但也发现残炭中夹带灰分现象严重。油团聚法回收残炭是基于 CGFS 中炭灰颗粒表面疏水性的差异，所以灰分会严重降低残炭的富集效率，为了改善这一现状，笔者从 CGFS 中炭灰的组成结构出发，寻求增强油团聚分选效果的新方法。

残炭具有丰富的孔隙结构，炭灰黏附包裹严重、解离不充分是目前分选精矿灰分高的主要原因之一[18]。鉴于此，部分学者针对炭灰的解离方法进行研究，高影等[19]采用气流粉碎–分级工艺分选 CGFS 中的残炭，发现用冲击式气流粉碎与涡轮式气流分级联合工艺可以从 CGFS 中有效分离富集残炭，得到的高炭产品烧失量为 93.76%。解维伟等[20]采用 ALC-1.5 型磨机对 CGFS 进行预先磨矿，再结合浮选的方式对 CGFS 进行炭灰分离。结果表明，经过磨机精细磨矿后，CGFS 暴露其残炭表面，可浮性大幅提高。可见，对炭灰进行解离处理，是降低精矿灰分的有效途径。然而，磨矿容易造成过粉碎现象，导致细粒级含量大幅增加，炭灰相互絮凝最终使分选效果下降[21]。与磨矿相比，超声是一种相对温和的解离手段，在矿浆预

处理、药剂预处理和浮选工艺中得到了良好应用。近年来，将超声预处理应用于 CGFS 的分选已有许多成功案例。WANG 等[22]使用超声强化浮选富集 CGFS 中的残余炭，结果发现，与常规浮选相比，精矿产率和精矿灰分分别下降 9.94% 和 16.54%，浮选指标提高 12.60%。REN 等[23]探究了超声预处理对于 CGFS 的作用机理，提出了超声波预处理浆料对紧密相连的 CGFS 颗粒具有良好的粉碎效果。此外，XUE 等[24]使用超声波预处理强化分选 CGFS，发现超声预处理有助于 CGFS 中炭灰颗粒的解离。然而，从他们的分选效果来看，引入超声处理后精矿产品中仍保留一定的灰分，这可能是因为超声处理只能清理附着在残炭外表面的灰分颗粒，而炭孔道内仍有大量的灰分残留，难以脱除。

利用流体运动产生的高剪切力对矿物中杂质进行剥离是提高分选效果的常用手段[25]。YU 等[26]研究了不同转速下煤与高岭石颗粒的相互作用行为，结果表明高强度搅拌有利于减轻煤表面的高岭石涂层，提高可燃体回收率。YANG 等[27]研究了搅拌速度对于粉煤灰浮选的影响，发现在转速为 1 500 r/min 时，可燃体回收率可提高至 83.89%，并指出搅拌处理可以提高未燃炭与内部嵌入微珠的分离度，增加可浮性颗粒与浮选气泡的碰撞效率。可见，流体剪切处理可以有效清除矿物中夹带的杂质，这一作用可以弥补超声处理难以清除 CGFS 炭孔道内灰分的不足。

因此，笔者提出超声空化与流体剪切 (UC-FS) 协同预处理策略，以强化油团聚法分选 CGFS 过程，实现炭灰的高效分离。为此，深入探讨了 UC-FS 预处理对 CGFS 孔隙结构、微观形貌、粒度分布以及分选产品理化性质的影响规律，揭示了 UC-FS 预处理对油团聚法分选 CGFS 的强化机理。研究结果可为油团聚法回收 CGFS 中的残炭奠定理论基础，为 CGFS 中残炭的分离回收提供新方法。

1　材料性质

1.1　材料来源

CGFS 原料为陕西某煤化工企业德士古气化炉产生的水煤浆气化细渣。CGFS 的取样方法参照 GB/T 12573—2008 方法执行。CGFS 原料于空气干燥后充分混合均匀，再通过四分法缩分制取研究样品。实验用废豆油 (WSO) 取自某饭店的厨房，用孔径为 0.2 mm 的筛网过滤去除杂质后，作为实验用材料。

1.2　CGFS 性质

表 1 为 CGFS 工业分析及元素分析结果，该样品固定碳达到 44.63%，具有较高的分选回收价值。按照 GB/T 477—2008 分析 CGFS 的粒度组成，结果见表 2，可知该样品中粒径 > 0.25 mm 的颗粒产率仅为 14.03%，< 0.074 mm 颗粒产率达到 57.72%，说明该样品主要由细粒级颗粒组成，有利于发挥油团聚法对于细粒煤粒分选的优势[28]。利用 X 射线衍射分析 CGFS 的矿物组成，结果如图 1 所示，CGFS 中的矿物主要为方解石、石英等亲水性矿物，5 点法测定 CGFS 的接触角为 56.78°，呈现为亲水性表面，说明该样品表面氧化以及夹带矿物现象严重，这也是常规浮选效果差的重要原因[18]。

表 1　CGFS 的工业分析和元素分析

Table 1　Proximate analysis and ultimate analysis of CGFS　%

工业分析				元素分析				
M_{ad}	A_{ad}	V_{ad}	FC_{ad}	C_{ad}	H_{ad}	O_{ad}	N_{ad}	$S_{ad,t}$
0.78	52.58	2.01	44.63	53.79	1.76	2.14	0.71	1.61

表 2　样品粒度组成

Table 2　Sample particle size composition

粒度/mm	产率/%	灰分/%	筛上累计	
			产率/%	灰分/%
> 0.500	2.30	61.77	2.30	61.77
0.500～0.250	11.73	41.87	14.03	45.19
0.250～0.125	14.71	38.53	28.74	41.65
0.125～0.074	13.54	43.65	42.28	42.32
0.074～0.045	11.10	48.43	53.38	43.55
< 0.045	46.62	62.92	100	52.58
总计	100	52.58		

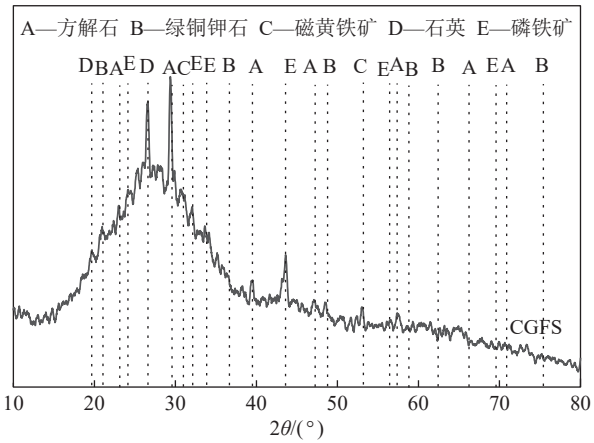


图 1　试验样品 XRD 谱图

Fig.1　XRD pattern of the test sample

1.3　WSO 性质

试验用废豆油的性质见表 3，由表 3 可知该豆油的碘值为 135(碘值为 100 g 物质中所能吸收碘的克

数), 不饱和程度高, 有利于在炭颗粒表面发生化学吸附。图 2 为 WSO 的 FT-IR 光谱, 可以看出, 2 848～2 919 cm^{-1} 附近的吸收峰分别对应于 C—H 键和 —CH_2 & —CH_3 的伸缩振动[29]; 在 1 751 cm^{-1} 附近出现第 1 强峰, 对应的是 C═O 的伸缩振动, 1 161 cm^{-1} 处的吸收峰对应 C—O 的伸缩振动[30], 说明 WSO 中不仅含有非极性烃基, 同时还存在丰富的极性含氧官能团, 这些极性分子可以与 CGFS 表面的含氧官能团形成分子间氢键, 增加团聚效率。

表 3 废弃豆油性质

Table 3 Properties of WSO

相对密度/(kg・m^{-3})	黏度/(mPa・s, 20 ℃)	碘值	硫质量分数/%
915	57	135	< 0.000 5

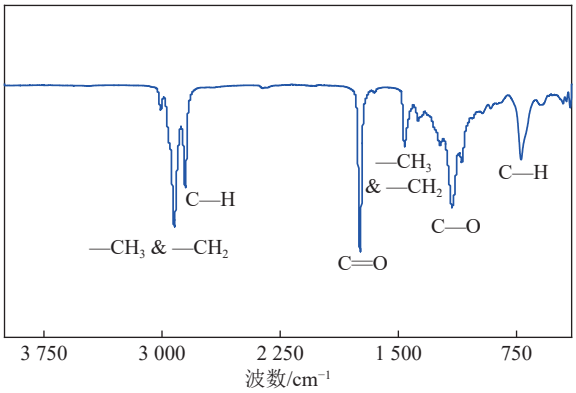


图 2 WSO 的 FT-IR 光谱分析

Fig.2 FT-IR spectral analysis of WSO

2 实 验

2.1 油团聚分选实验

2.1.1 常规油团聚分选实验

油团聚分选实验是在 500 mL 的烧杯中进行的。在烧杯中加入 250 mL 水, 按照所需矿浆质量分数, 加入相应质量的 CGFS, 混合均匀, 形成 CGFS 悬浮液。然后, 将一定量 WSO 加入悬浮液, 调节转速为 1 400 r/min, 达到预定团聚时间后, 关闭搅拌器, 利用孔径为 0.2 mm 的试验筛将团聚物从悬浮液中分离, 用丙酮洗涤除油, 再经抽滤、干燥, 得到精矿, 称重并计算产率, 测定灰分, 并根据式 (1) 计算可燃体回收率 (R_C)。同时收集滤液与悬浮液, 真空抽滤后干燥, 作为尾矿, 称重计算产率, 并测试灰分。

$$R_C = \frac{\gamma_j\left(100 - A_j\right)}{100 - A_y} \times 100\% \tag{1}$$

式中, R_C 为可燃体回收率, %; γ_j 为精矿产率, %; A_j 为精矿灰分, %; A_y 为原矿灰分, %。

2.1.2 UC-FS 协同强化油团聚法分选

UC-FS 协同强化油团聚法分选 CGFS 的过程如图 3 所示。在配置成分散矿浆后, 使用一定功率的超声波预处理器对矿浆进行预处理, 达到预定时间后, 再用分散均质机对矿浆进行高速搅拌, 设定转速为 2 000 r/min, 通过时间来控制输入总能量。经不同条件 UC-FS 预处理后的 CGFS 记为 CGFS-*X*-*Y*(其中, *X* 为超声处理时间; *Y* 为流体剪切处理时间)。完成 UC-FS 预处理后, 将废豆油加入悬浮液, 开始油团聚分选, 具体步骤与常规油团聚分选方法相同。

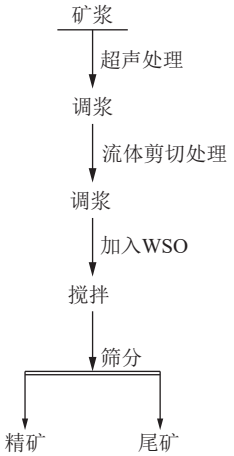


图 3 UC-FS 协同强化油团聚分选 CGFS 的工艺流程

Fig.3 Process flow chart of UC-FS synergistically enhanced oil agglomeration sorting CGFS

2.2 表征方法

2.2.1 孔结构分析

为测定 CGFS 样品的孔隙结构特征, 利用美国 Micromeritics ASAP2020 型全自动物理吸附仪进行了低温氮吸附测试。测试条件: 吸附温度为−195.8 ℃ (77.35 K), 脱气温度为 200.0 ℃, 脱气时间为 6.0 h, 比表面积分析方法为 BET 法, 孔径分析模型为 BJH 模型。

2.2.2 粒度分布和 SEM 分析

通过激光粒度分析仪 (英国 Malvern Mastersizer 2000) 测量 CGFS 的粒度分布, 分析介质为去离子水, 分散剂为乙醇。通过扫描电子显微镜 (德国 Zeiss Sigma 300) 对材料的微观结构进行了表征, 将适量的样品粘附在导电胶带的表面上, 并放置在样品支架上, 用洗耳球吹掉黏附在导电胶带上的颗粒。

2.2.3 XRD 和接触角分析

对精矿产品的矿物相组成进行分析, 利用德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射仪进行检测。检测条件: Cu 靶辐射, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描范围 10～80, 步距 0.1, 发射狭缝 1.0 mm, 接收狭缝 0.2 mm。

通过接触角分析仪 (承德鼎盛 JY-82C 视频接触角测定仪) 测量 CGFS 与精矿产品的接触角,将样品在 70 ℃恒温干燥 12 h, 使用压片机压制成块, 利用注射器注射液滴, 拍摄接触角度。

2.2.4　FT-IR 和 XPS 分析

通过傅里叶变换红外光谱 (美国 Thermo Scientific Nicolet iS20) 分析样品表面的官能团。采用压片法进行制样, 记录 500～4 000 cm^{-1} 波数内的光谱, 总共 96 次扫描的分辨率为 4 cm^{-1}。通过 X 射线光电子能谱 (XPS, 日本岛津 Axis Supra^{+}) 用 Al Kα X 射线源在 1 486.6 eV 下测试样品的表面元素分布, 使用 284.8 eV 的 C 1s 结合能作为电荷校正的参考, 以 20 eV 的通过能收集 C 1s 的高分辨率光谱, 并进行 2 次扫描。

3　结果与讨论

3.1　常规油团聚法分选实验结果

常规油团聚法分选 CGFS 时, 在矿浆质量分数为 5%、团聚时间为 25 min 条件下, 探讨用油量 (油质量/CGFS 质量) 对分选的结果的影响规律, 结果如图 4(a) 所示。随着用油量的增加, 精矿灰分和可燃体回收率先增加后减小。当用油量由 5% 增加到 30% 时, 精矿灰分由 13.97% 升至 26.71%, 可燃体回收率由 52.01% 提高至 70.34%; 当用油量超过 35% 时, 团聚体结构强度减弱, 由粒状团聚体变为结构松散的油性糊状物, 进而在筛分过程中出现较高的炭损失。此结果与 CAPES、VENKATADRI 以及 YAVUZ 等[31-33]的研究结果一致。图 4(b) 为在用油量为 30%, 团聚时间为 25 min 条件下, 矿浆质量分数对油团聚分选结果的影响, 随着矿浆质量分数的增加, 精矿灰分先略微降低, 然后又开始升高, 可燃体回收率先略微增加后显著降低。在矿浆质量分数为 10%、用油量为 30% 的条件下, 油团聚时间对分选结果的影响如图 4(c) 所示, 可以看出, 当团聚时间达到 20 min 后, 分选的各项指标基本稳定。由此, 确定常规油团聚法分离 CGFS 的较佳条件为: 矿浆质量分数 10%、团聚时间 20 min、油剂量 30%, 所得的精矿灰分为 25.09%, 尾矿灰分为 74.83%, 可燃体回收率达到 71.57%。可见, 油团聚法可以克服 CGFS 粒度细和氧化程度高的分选难点。但同时也发现, 分选所得到的精矿产品中仍保留一定灰分。鉴于此, 在油团聚分选之前增加 UC-FS 协同预处理过程, 以降低油团聚分选精矿的灰分并进一步提高可燃体回收率。

3.2　UC-FS 协同强化油团聚分选实验结果

3.2.1　单因素实验

在常规油团聚法的最佳分选工艺条件下, 进一步增加 UC-FS 协同预处理过程, 以实现油团聚法高效分选 CGFS 中的残炭。综合前期探索性实验结果可知, 超声功率、超声时间以及流体剪切时间对于分选效果具有显著影响。因此, 通过单因素实验, 重点讨论这 3 个因素对精矿灰分、尾矿灰分以及可燃体回收率的影响规律, 结果如图 5 所示。

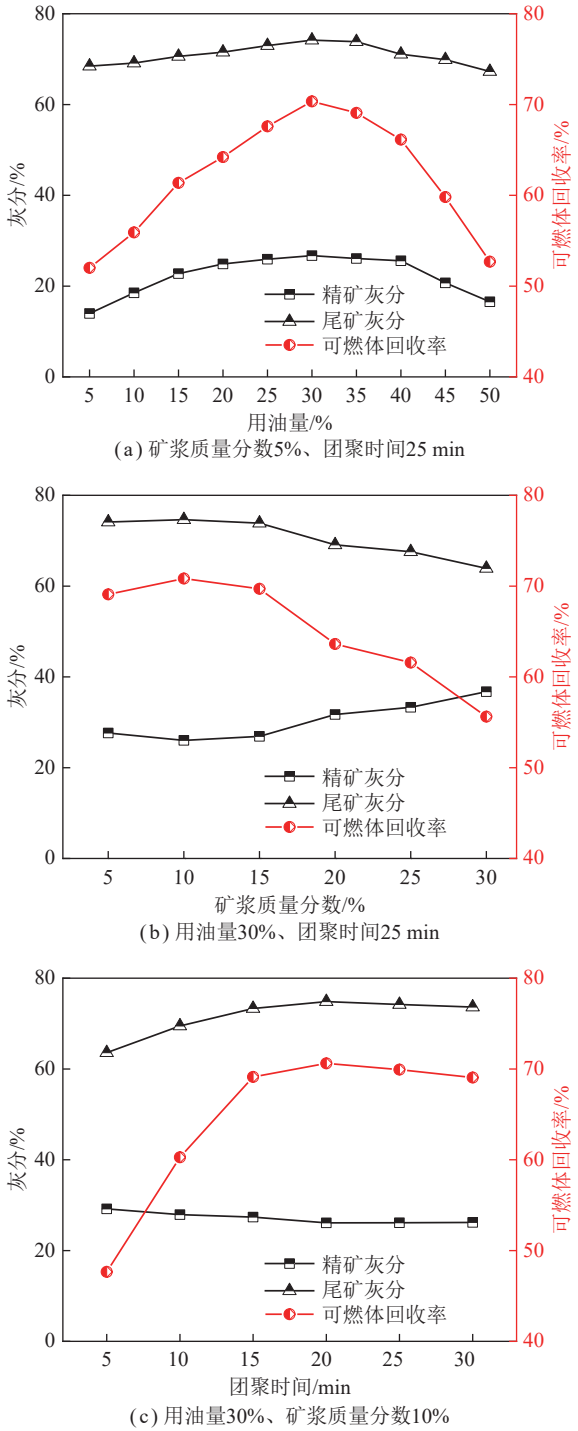
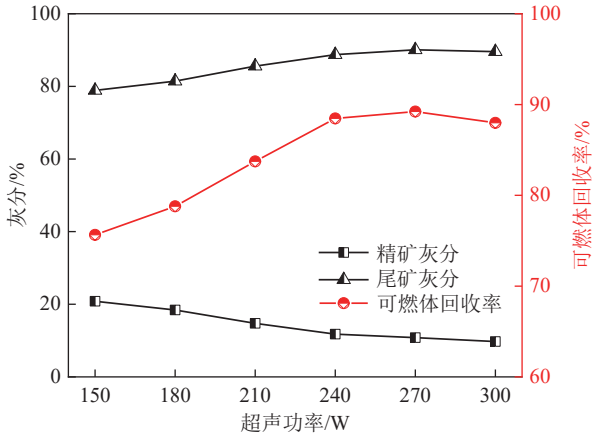


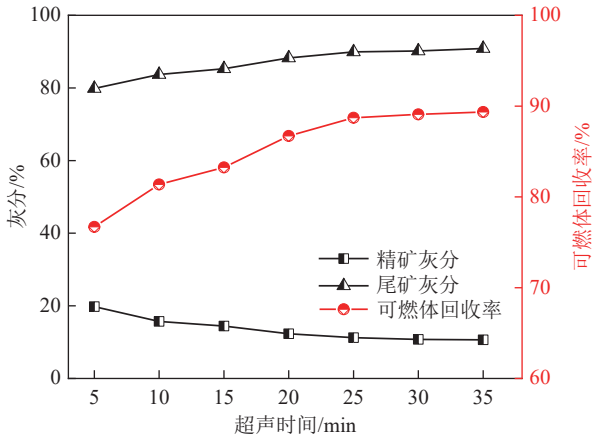
图 4　常规油团聚法分选 CGFS 的结果

Fig.4　Conventional oil agglomeration separation results

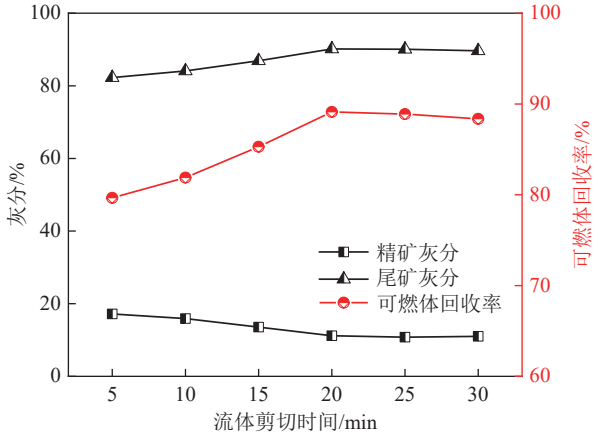
由图 5(a) 可知, 在超声时间为 20 min、流体剪切时间为 20 min 的条件下, 当超声功率低于 180 W 时,



(a) 超声时间20 min、流体剪切时间20 min



(b) 超声功率270 W、流体剪切时间20 min



(c) 超声功率270 W、超声时间25 min

图 5 UC-FS 协同强化油团聚分选 CGFS 的结果

Fig.5 Results of UC-FS pretreatment enhanced oil agglomeration separation CGFS

UC-FS 预处理的强化效果并不显著。随着超声功率的不断增大，精矿灰分逐渐降低，可燃体回收率不断提高。当功率达到 270 W 时，得到精矿的灰分为 10.21%，尾矿灰分为 90.91%，可燃体回收率达到最大值 89.83%。继续加大功率至 300 W，精矿灰分可降低至 8.72%，同时，尾矿灰分也降低至 89.77%，可燃体回收率降低至 88.95%。由此可知，在流体剪切处理时间与超声处理时间确定时，超声功率需要达到一定值，UC-FS 预处理才能表现出良好的强化作用。此外，在实验过程中还发现，收集的尾矿中含有少量的微细炭颗粒。分析可能是因为超声功率较大时，会使部分炭颗粒解离成细小碎片，被灰分包裹难以收集，导致精矿产率与可燃体回收率降低。

由图 5(b) 可知，在超声功率 270 W、流体剪切时间 20 min 的条件下，当超声时间达到 15 min 时，强化效果逐渐显著，25 min 时精矿灰分降至 9.74%，可燃体回收率达到最大值 90.15%，继续延长超声处理时间为 35 min 时，得到的精矿灰分降低至 8.87%，可燃体回收率降至 88.63%。实验发现超声处理时间过长时会出现与功率过大时相同的现象，部分细小炭颗粒难以发生团聚，保留在水相进入尾矿，使精矿灰分与精矿产率同时下降，最终导致可燃体回收率降低，这也说明了超声时间与超声功率之间存在明显的交互作用。

由图 5(c) 可知，在超声功率 270 W、超声时间 25 min 条件下，当流体剪切时间小于 10 min 时，UC-FS 预处理对于油团聚分选过程的强化效果并不显著，当流体剪切时间达到 20 min 时，精矿灰分降至 9.67%，此时可燃体回收率达到最大值 90.65%，继续延长处理时间，发现各项分选指标保持稳定。这可能是因为流体剪切处理是在超声处理使炭灰共生结构产生裂隙的基础上进行的，利用湍流以及剪切作用可进一步扩大裂隙，最终产生解离效果。因此，当超声阶段的总输入能量与流体剪切作用时间互相匹配时，才能达到预期的协同作用效果。

3.2.2 曲面响应实验

由单因素实验结果可知，UC-FS 预处理对油团聚法分选 CGFS 的强化效果显著，同时发现，精矿灰分最低点与可燃体回收率最高点对应的工艺参数不一致，且各因素之间存在明显的交互影响。

为确定最佳工艺参数及各因素的交互影响规律，进一步开展了曲面响应实验研究。以超声功率 (A)、超声时间 (B) 以及流体剪切时间 (C) 为影响因子，以精矿灰分 (Y_1)、尾矿灰分 (Y_2) 以及可燃体回收率 (Y_3) 为响应考察指标，利用 Design-Expert 软件建立起 3 因素 3 水平的 Box-Behnken 响应面实验，实验结果见表 4。

通过 Design-Expert 软件对实验结果 (表 4) 进行多元回归拟合，建立该模型的二次多项式回归方程，可表达响应预测值 Y_1、Y_2、Y_3 与自变量影响因子之间的关系，分别见式 (2)～(4)。

表 4　响应面 Box-Behnken 实验结果

Table 4　Results of response surface Box-Behnken experiment

编号	A	B	C	Y_1	Y_2	Y_3
1	270	15	30	11.98	88.41	87.17
2	300	15	20	9.76	88.60	86.94
3	270	15	10	15.31	84.51	82.63
4	300	25	30	9.36	87.69	85.19
5	270	35	30	9.86	88.26	86.35
6	240	35	20	10.09	91.07	89.16
7	300	35	20	9.57	86.05	84.03
8	270	25	20	9.78	90.95	90.97
9	240	15	20	15.15	86.03	84.08
10	270	35	10	13.06	87.42	85.38
11	270	25	20	10.59	90.57	90.56
12	270	25	20	9.73	91.09	90.72
13	270	25	20	9.75	90.97	91.01
14	270	25	20	10.06	90.85	90.93
15	240	25	30	13.12	88.69	87.12
16	300	25	10	13.71	85.21	82.73
17	240	25	10	15.33	86.13	83.70

$$Y_1 = 118.371\,37 - 0.559\,233A - 1.430\,75B - 0.551\,85C + 0.004\,058AB - 0.001\,783AC + 0.000\,325BC + 0.000\,827A^2 + 0.004\,165B^2 + 0.021\,540C^2 \tag{2}$$

$$Y_2 = -101.499\,94 + 1.091\,8A + 2.608\,50B + 1.280\,2C - 0.006\,325AB - 0.000\,067AC - 0.007\,65BC - 0.001\,76A^2 - 0.013\,642B^2 - 0.023\,718C^2 \tag{3}$$

$$Y_3 = -209.683\,25 + 1.805\,82A + 3.049\,5B + 1.946\,1C - 0.006\,658AB - 0.000\,8AC - 0.008\,925BC - 0.003\,046A^2 - 0.020\,44B^2 - 0.034\,115C^2 \tag{4}$$

通过求解式 (2)～(4), 确定各影响因素对于分选指标的最优水平。以精矿灰分最低、尾矿灰分与可燃体回收率最高为目标, 获得最优参数的预测值见表 5, 其中超声功率为 268.41 W, 超声时间为 28.72 min, 流体剪切时间为 22.51 min。考虑到实际工艺条件, 将预测工艺中超声功率调整为 270 W, 超声时间 29 min, 流体剪切时间 23 min, 在此条件下进行实验, 实际可得到灰分分别为 9.55% 和 91.51% 的精矿和尾矿, 可燃体回收率可以达到 90.54%。另外, 在此条件下进行 3 组平行实验, 发现平均值与预测值的相对误差小于 5%, 证明预测值准确。

表 5　最佳工艺条件实验结果

Table 5　Experimental results of optimal process conditions

项目	A/W	B/min	C/min	Y_1/%	Y_2/%	Y_3/%
预测值	268.41	28.72	22.51	9.38	91.09	90.87
实际值	270	29	23	9.55	91.51	90.54

为了验证模型的可靠性, 对模型进行相关性评价和方差分析, 分析结果见表 6。在精矿灰分、尾矿灰

表 6　响应值回归模型方差分析

Table 6　Variance analysis of response regression model

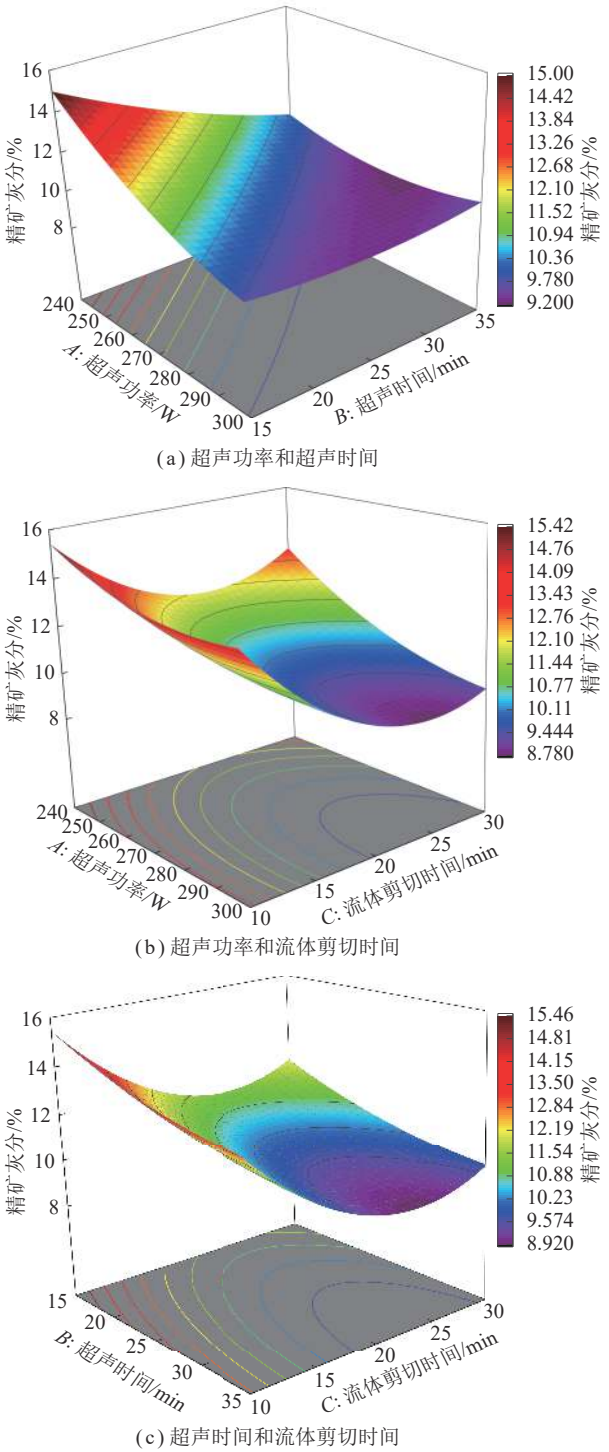
	方差来源	平方和	均方	F	P	显著性
Y_1	模型	80.05	8.89	93.50	< 0.000 1	显著
	A	15.93	15.93	167.49	< 0.000 1	
	B	11.57	11.57	121.60	< 0.000 1	
	C	21.42	21.42	225.15	< 0.000 1	
	AB	5.93	5.93	62.33	< 0.000 1	
	AC	1.14	1.14	12.04	0.010 4	
	BC	0.004 2	0.004 2	0.044 4	0.839 1	
	A^2	2.33	2.33	24.50	0.001 7	
	B^2	0.730 4	0.730 4	7.68	0.027 7	
	C^2	19.54	19.54	205.36	< 0.000 1	
	失拟差	0.132 0	0.044 0	0.329 7	0.805 6	不显著
	R^2= 0.991 7	R^2_{adj}= 0.981 1	R^2_{pred}= 0.963 5	C_V= 2.67%	P_{adeq}= 25.897 8	
Y_2	模型	81.18	9.02	301.53	< 0.000 1	显著
	A	2.39	2.39	79.80	< 0.000 1	
	B	3.45	3.45	115.18	< 0.000 1	
	C	11.96	11.96	399.69	< 0.000 1	
	AB	14.40	14.40	481.45	< 0.000 1	
	AC	0.001 6	0.001 6	0.053 5	0.823 7	
	BC	2.34	2.34	78.26	< 0.000 1	
	A^2	10.57	10.57	353.28	< 0.000 1	
	B^2	7.84	7.84	261.97	< 0.000 1	
	C^2	23.69	23.69	791.78	< 0.000 1	
	失拟差	0.055 5	0.018 5	0.480 6	0.713 3	不显著
	R^2= 0.997 4	R^2_{adj}= 0.994 1	R^2_{pred}= 0.986 1	C_V= 0.195 7%	P_{adeq}= 49.236 4	
Y_3	模型	150.17	16.69	529.46	< 0.000 1	显著
	A	3.34	3.34	106.02	< 0.000 1	
	B	2.10	2.10	66.67	< 0.000 1	
	C	16.22	16.22	514.56	< 0.000 1	
	AB	15.96	15.96	506.43	< 0.000 1	
	AC	0.230 4	0.230 4	7.31	0.030 5	
	BC	3.19	3.19	101.10	< 0.000 1	
	A^2	31.65	31.65	1 004.14	< 0.000 1	
	B^2	17.59	17.59	558.19	< 0.000 1	
	C^2	49.00	49.00	1 554.93	< 0.000 1	
	失拟差	0.073 9	0.024 6	0.672 0	0.612 5	不显著
	R^2= 0.998 5	R^2_{adj}= 0.996 6	R^2_{pred}= 0.990 6	C_V= 0.204 1%	P_{adeq}= 60.844 2	

分以及可燃体回收率的回归模型中，F 分别为 93.50、301.53 和 529.46，P 均小于 0.000 1，说明 3 个模型回归效应极为显著，能够反映各自变量对于响应预测值的影响程度。Y_1 模型中，单因素自变量的显著性排序为：$C > A > B$，因素交互作用的显著性排序为：$AB > AC > BC$；Y_2 模型中，单因素自变量的显著性排序为：$C > B > A$，因素交互作用的显著性排序为：$AB > BC > AC$；Y_3 模型中，单因素自变量的显著性排序为：$C > A > B$，因素交互作用的显著性排序为：$AB > BC > AC$。

在 R^2 检验中，3 个模型的复相关系数 R^2 均大于 0.99，接近于 1，可见拟合方程可信度高。此外，3 个模型的校正相关系数 R^2_{adj} 分别为 0.981 1、0.994 1 和 0.996 6，说明模型的预测范围广，校正相关系数 R^2_{adj} 与方程预测相关系数 R^2_{pred} 的差值均小于 0.2，说明模型的精确度高。变异系数 C_V 均小于 10%；信噪比 P_{adeq} 均大于 10，证实了该模型离散程度小，具有较高的重现性。

图 6 为各因素交互作用对于精矿灰分的影响，其中，图 6(a) 的响应曲面具有更加陡峭的下降坡度，对应的等高线也较为致密，说明超声时间与超声功率的交互作用对于精矿灰分的影响更为显著。在图 6(a) 中，超声功率对应的坡面更加陡峭，等高线也多交于超声功率对应轴线，说明超声功率的显著性要大于超声时间。这可能是因为在 UC-FS 处理过程中，对炭灰共生结构产生的解离效果主要是依靠于空化气泡溃灭形成的射流作用，基于空化阈值理论[34-35]，在已确定超声频率为 40 kHz 的情况下，空化气泡聚集能量的强度主要取决于超声频率。在不考虑过度粉碎造成炭损失的情况下，解离越完全，得到的精矿灰分也就越低，因此，在精矿灰分模型中，超声功率的显著性要高于超声时间。此外，由图 6(b)、(c) 可看出，响应曲面随流体剪切时间增大而产生的下降坡度明显更为陡峭，等高线多交于流体剪切时间对应轴线，说明单因素中流体剪切时间显著性最高，这与方差分析的结果一致。

各因素交互作用对尾矿灰分的影响如图 7 所示，由三维响应曲面可以看出，图 7(a) 的响应面顶点凸起程度最为严重，走势也更加陡峭，其对应的等高线椭圆化程度最高，因此超声功率与超声时间的交互作用对于尾矿灰分的影响最为显著。由图 7(a) 可知，当超声功率与超声时间较大时，会使尾矿灰分降低，分析原因可能是超声处理过程中，增加输入能量会使空化效应产生的解离效果增强，这意味着超声波对于炭颗粒的侵蚀、破碎效果也在变强，由于 CGFS 中含有大量亲水性矿物，破碎产生的细小炭颗粒极易被这部分亲水性矿物包围，难以与油滴接触，因此滞留在尾矿中，从而导致尾矿的灰分比例降低，最终使超声时间与超声功率的显著性降低。此外，由图 7(b)、(c) 可看出，当流体剪切时间较小时，尾矿灰分始终处于较低值，在这种情况下增加超声功率不能使尾矿灰分升高，反而会因为过粉碎效应使尾矿灰分降低，但延长超声



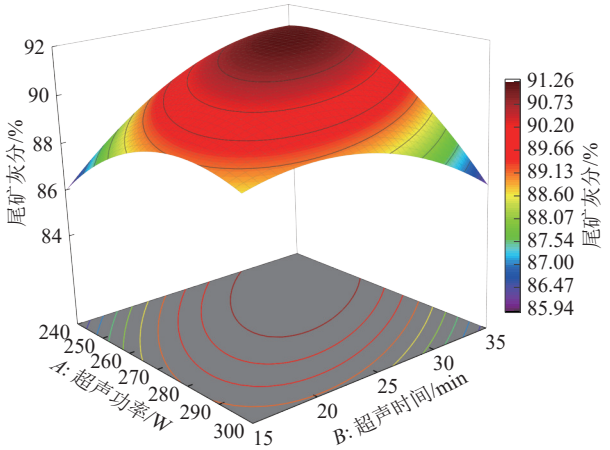
(a) 超声功率和超声时间

(b) 超声功率和流体剪切时间

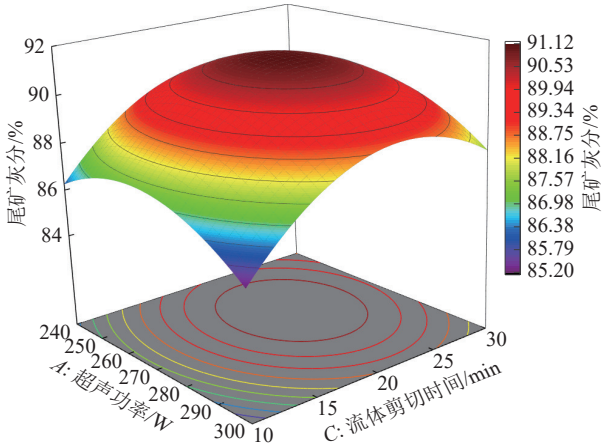
(c) 超声时间和流体剪切时间

图 6 各因素交互作用对精矿灰分的影响

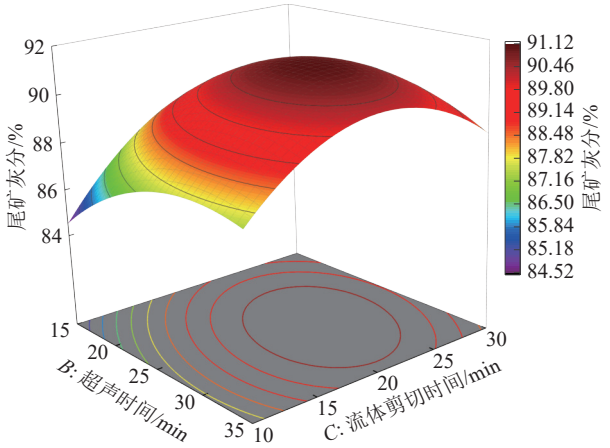
Fig.6 Influence of interaction of various factors on ash content of concentrate



(a) 超声功率和超声时间



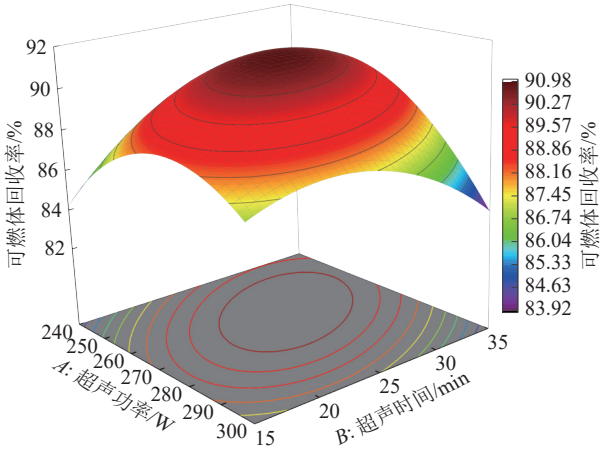
(b) 超声功率和流体剪切时间



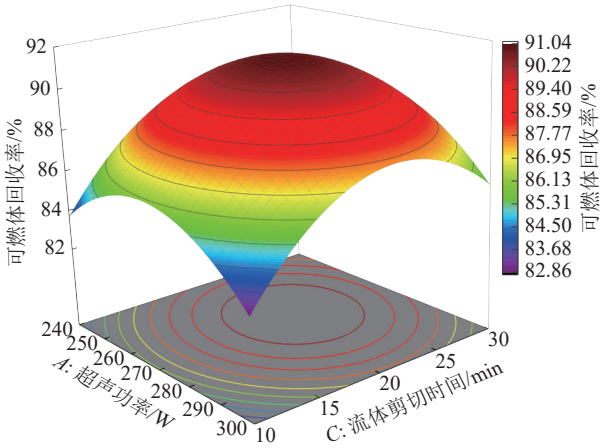
(c) 超声时间和流体剪切时间

图 7　各因素交互作用对尾矿灰分的影响

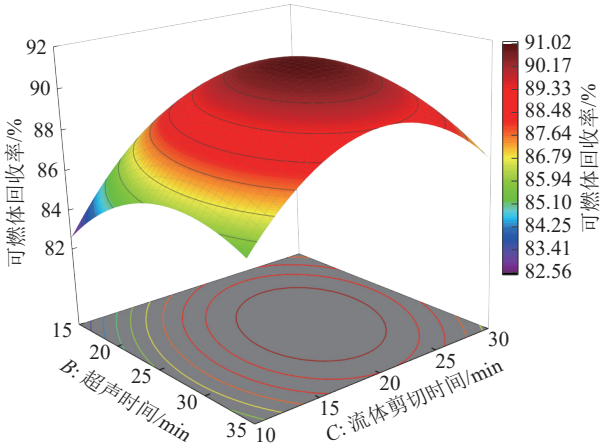
Fig.7　Influence of interaction of various factors on tailings ash content



(a) 超声功率和超声时间



(b) 超声功率和流体剪切时间



(c) 超声时间和流体剪切时间

图 8　各因素交互作用对可燃体回收率的影响

Fig.8　Influence of the interaction of various factors on the recovery rate of combustible materials

时间可以弥补流体剪切时间的不足，这也说明了延长超声时间可以加深炭灰共生结构的解离程度，使流体剪切处理过程中灰分颗粒更易脱落。图 7(b)、(c) 中等高线多交于流体剪切时间对应轴线，表明在单因素中，流体剪切时间的影响最为显著，上述分析与方差分析结果一致。

图 8 为各因素交互作用对于可燃体回收率的影响，在响应曲面图 8 中，图 8(a) 的响应面走势最为陡峭，对应的等高线椭圆化程度最高，说明超声时间与超声功率的交互作用最为显著。图 8(b) 和 (c) 中等高线多交于流体剪切时间对应轴，说明了在单因素中流体剪切时间的显著性最高，这与方差分析结果一致。此外，该结果与上述 2 个模型相同，这主要是因为超声处理与流体剪切处理是完全独立的两部分，从单因

素角度分析，流体剪切时间作为流体剪切处理过程中的唯一控制因素，其代表整个流体剪切工艺对于模型的影响程度，因此流体剪切时间要显著于其他单个因素。本研究利用超声波空化效应，在不过度粉碎炭颗粒的情况下使炭灰共生结构松散，再利用流体剪切工艺产生的湍流、剪切作用，使已经松散的炭灰共生结构彻底解离。所以，超声空化作用对于炭灰共生结构解离的范围与深度决定了可燃体回收效率以及其他分选指标。超声时间与超声功率作为控制输入能量的主要因素，其交互作用的显著性要高于其他因素的交互作用。因此，上述 3 个模型的分析结果均符合预期。

3.3 UC-FS 对 CGFS 孔隙结构的影响

UC-FS 处理过程中 CGFS 比表面积及孔结构变化情况如图 9、10 所示 (其中，V 为孔容；D_p 为孔径)。由图 9 可知 CGFS 中孔隙组成主要为微孔和中孔，结合图 11(a) 扫描电镜照片可知，CGFS 中炭颗粒呈现出发达的孔隙结构，但孔隙中矿物颗粒以及絮状残炭堆积严重，由图 11(b) 可知，这些堵塞在炭颗粒孔道中的炭灰共生体会形成一定的堆积结构，进而将大的孔道结构分割为诸多小孔隙，导致 CGFS 中大孔和中孔体积减少，微孔体积增大，这与 GUO[36]和 MONSON[37]

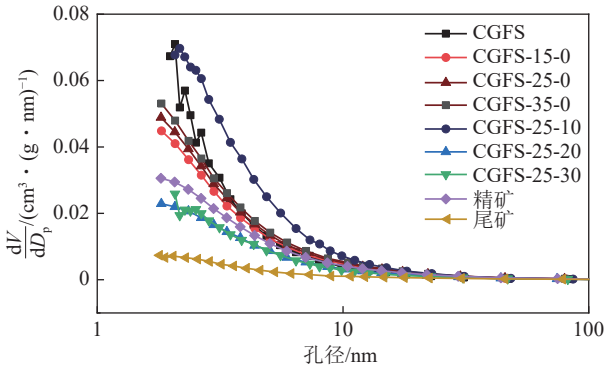


图 9 UC-FS 对 CGFS 孔结构的影响

Fig.9 Influence of UC-FS on the pore structure of CGFS

等提出的结论相似。由图 10 可知，随着超声处理时间延长至 25 min，CGFS 中微孔的比表面积和孔容逐渐缩小，样品总比表面积、平均粒径和孔容不断增大，结合图 11(c) 可知，超声处理一定时间可以有效促进 CGFS 中的孔隙发育，使炭颗粒孔道内堆积结构之间的缝隙不断扩大，导致原本结合紧密的炭、灰共生体开始松散。当超声处理时间达到 35 min 时，总比表面积和微孔比表面积同时增大，结合图 11(d) 可知，由于超声波对于炭颗粒的侵蚀作用，导致裂缝和点蚀孔道出现。

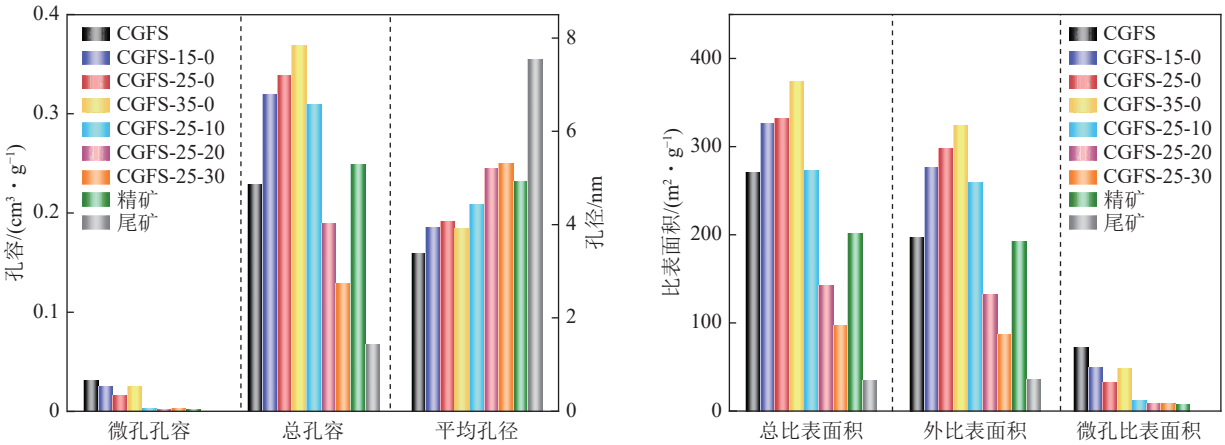


图 10 UC-FS 处理过程中 CGFS 孔隙结构参数变化

Fig.10 Changes of pore structure parameters of CGFS during UC-FS treatment

在超声处理 25 min 后加入流体剪切处理，由图 9 可知，流体剪切 10 min 时 2～10 nm 的孔径分布曲线上升，说明在流体剪切作用下 CGFS 中出现了大量中孔，结合图 11(e) 可知，在湍流作用下部分炭颗粒孔道内及外表面的灰分颗粒被冲刷干净，出现了连通性较好的孔隙结构。但是，图 10 中显示在流体剪切处理过程中 CGFS 总比表面积、孔容以及微孔比表面积同时减小，结合图 11(f) 可知，在剪切力作用下，虽然有部分炭颗粒保留了完整的孔隙结构，但是也有大量炭颗粒的孔隙结构被破坏，导致总体比表面积和孔容缩小，平均孔径不断扩大，这 2 种作用形式都使原本藏匿在孔道中的灰分裸露出来，有利于油团聚法分选 CGFS。

3.4 UC-FS 对 CGFS 粒度组成的影响

UC-FS 处理过程中 CGFS 的粒度组成变化如图 12 所示。由图 12 可知 CGFS 原样粒度分布范围较广，结合扫描电镜照片图 13(a) 可知，CGFS 中残炭互相粘连形成的大颗粒结构是灰分的主要藏匿场所。在超

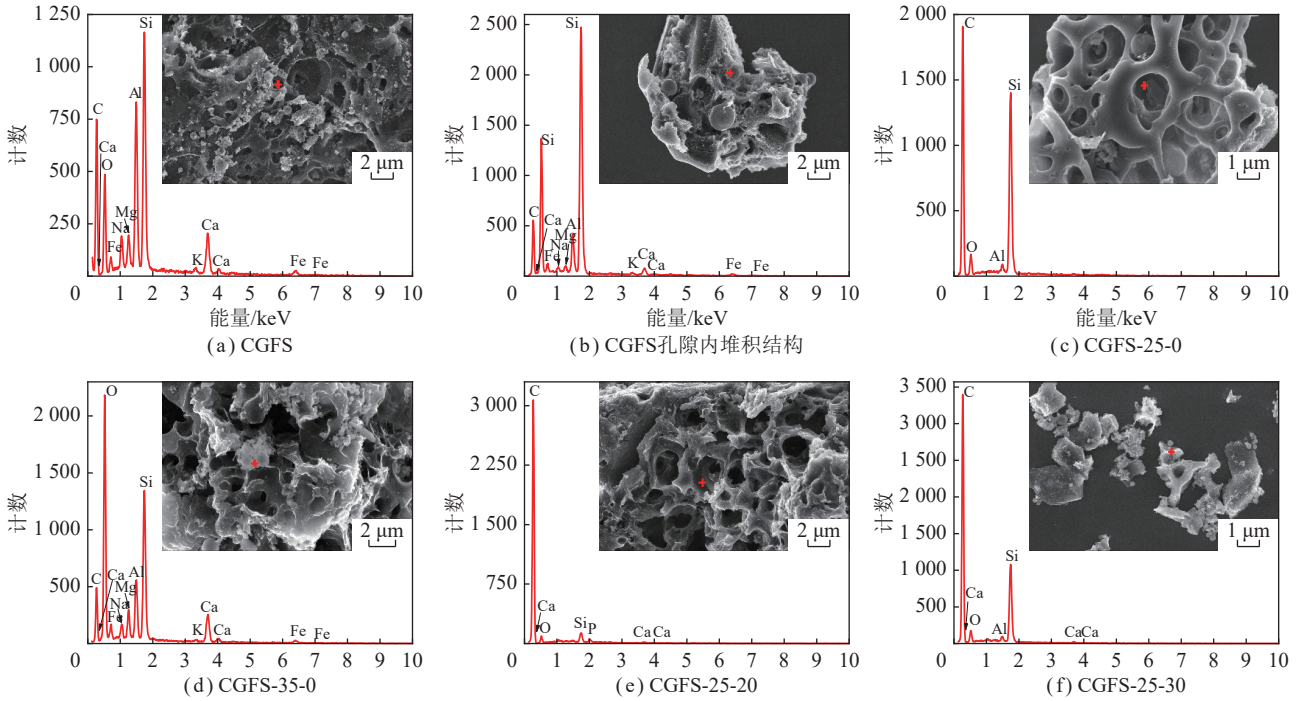


图 11　UC-FS 处理过程中 SEM-EDS 图像

Fig.11　SEM-EDS image during UC-FS processing

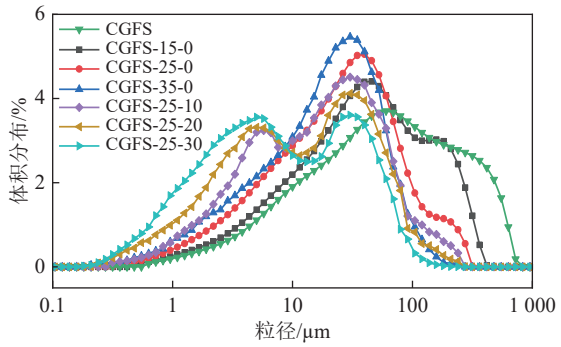


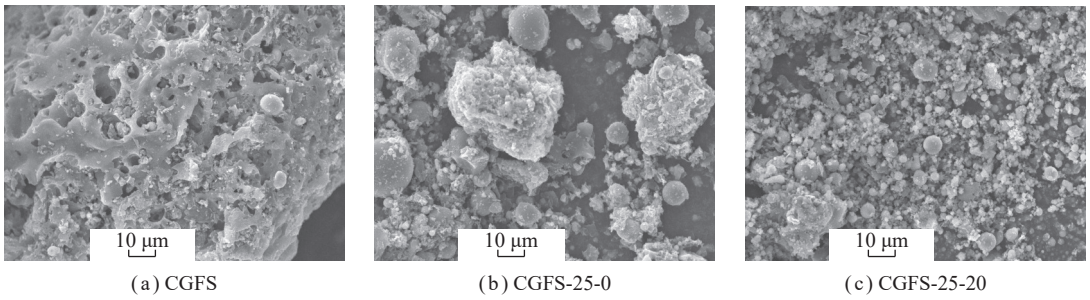
图 12　UC-FS 处理过程中 CGFS 粒度分布曲线

Fig.12　CGFS particle size distribution curves in UC-FS process

声处理过程中, +100 μm 颗粒大幅减少, 粒度分布曲线向小粒级方向移动, 结合图 13(b) 可知, 超声处理可有效破碎大颗粒残炭, 并剔除了玻璃相球体上附着的絮状残炭。由图 13(c) 可知, 在流体剪切处理过程中, 残炭颗粒被破碎成粒度较小的片状结构, 同时释放出了大量的球形小颗粒, 导致图 12 中的原本集中在 40 μm 附近的粒度分布曲线逐渐分散, 随着流体剪切处理时间的不断延长, 粒径小于 10 μm 的颗粒逐渐增加, 由于流体剪切无法破碎大粒级的玻璃相球体, 最终导致粒度分布曲线出现双峰结构。在流体剪切处理完成后, 球形颗粒表面未见絮状残炭粘连, 残炭碎片单独存在, 残炭与灰分充分解离, 为油团聚法分选 CGFS 创造了有利条件。

3.5　UC-FS 对 CGFS 表面润湿性的影响

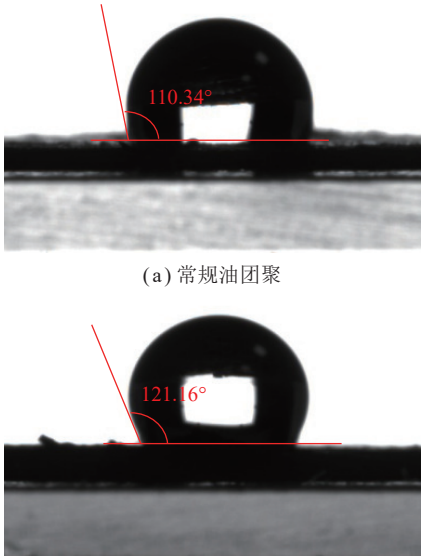
油团聚法分选 CGFS 的本质是利用炭颗粒疏水亲油的特点, 使用桥接油从水相中收集炭颗粒, 因此炭颗粒表面的疏水性对于分选效果具有重要影响。分别对常规油团聚法分选 CGFS 得到的精矿, 以及加入 UC-FS 处理后得到的精矿进行接触角测定, 结果如图 14 所示。由图 14(b) 可知, 经过 UC-FS 处理后, 油团聚分选得到精矿的接触角可以达到 121.16°, 相比于



(a) CGFS　　(b) CGFS-25-0　　(c) CGFS-25-20

图 13　UC-FS 处理过程中 CGFS 的 SEM 图像

Fig.13　SEM image of CGFS in UC-FS process



(a) 常规油团聚

(b) UC-FS处理后

图 14 精矿产品的接触角

Fig.14 Water contact angle of concentrate product

常规油团聚得到的精矿，其接触角增加了 10.82°，具有更强疏水性能。结合图 15 两种精矿产品矿相组成的分析结果，可以发现经过 UC-FS 处理后，油团聚分选所得精矿中亲水性矿物方解石、磷铁矿以及绿铜钾石基本消失，说明 UC-FS 处理可以使夹带在残炭颗粒中的亲水矿物脱落，提高残炭表面的疏水性。

3.6 UC-FS 对 CGFS 表面化学性质的影响

为了进一步分析 UC-FS 处理对于 CGFS 颗粒表面化学性质的影响，采用 FT-IR 和 XPS 对有无 UC-FS 处理的 2 种精矿产品表面官能团组成和元素化学状态进行了分析，结果如图 16、17 所示。由图 16 可知，2 种精矿产品都有大量的含氧官能团，在经过 UC-FS 处理后，1 028 cm^{-1} 处 C—O 键对应峰强度减弱[38]，但官能团组成并无显著区别。图 17 为 2 种精矿产品的 XPS 高分辨率 C 1s 光谱图，其中结合能为 284.1、284.8、285.5、286.1 和 288.9 eV 的峰分别对应于 C—C、C—H、C═C、C═O 和 C—O[39]，通过 Casa XPS 软件基于各个基团对应结合能的峰面积相对含量进行计算其相对含量。由图 17 可知，与常规油团聚分选得到精矿相比，UC-FS 处理后精矿中疏水性基团 C—C、C—H 和 C═C 的含量增加到 88.53%，C═O 和 C—O

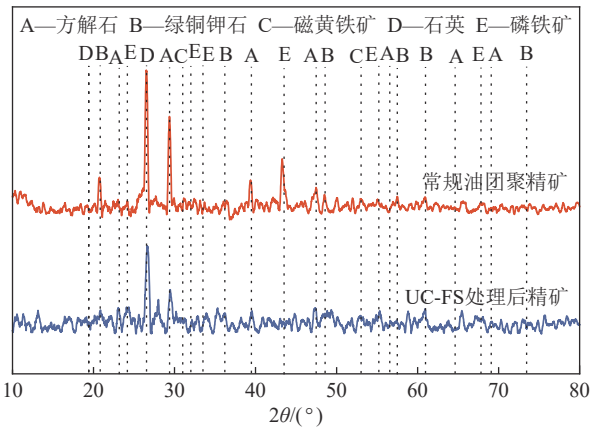


图 15 精矿产品的 XRD 图谱

Fig.15 XRD pattern of concentrate product

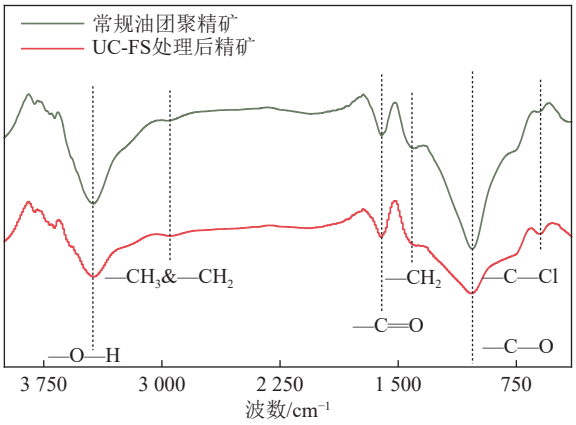
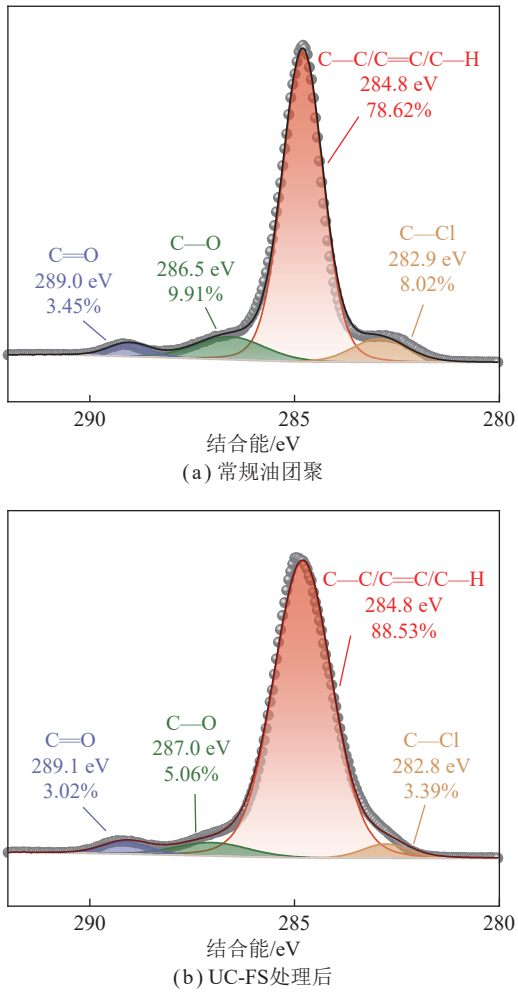


图 16 精矿产品 FT-IR 图谱

Fig.16 FT-IR spectrum of concentrate products



(a) 常规油团聚

(b) UC-FS处理后

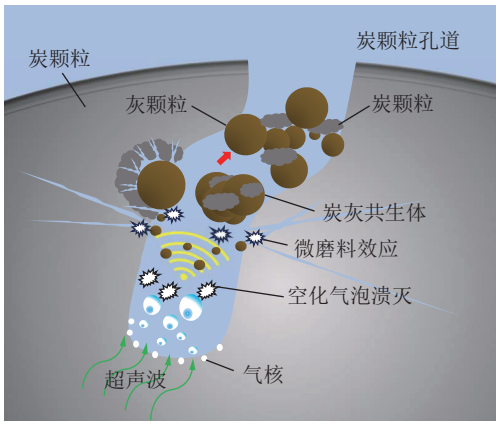
图 17 精矿产品的 XPS 高分辨率 C 1s 光谱

Fig.17 Deconvoluted XPS spectra of C 1s in concentrate product

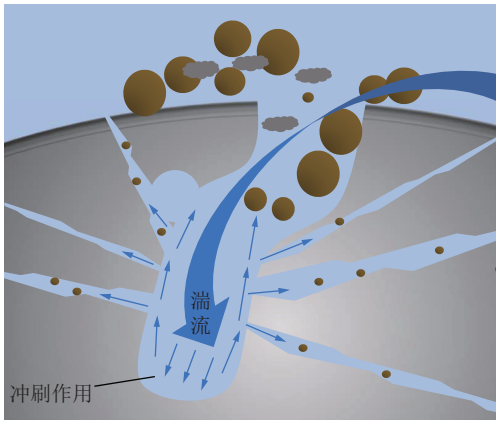
含量减少到 8.08%, 这说明 UC-FS 协同预处理可以显著增加精矿产品表面疏水性基团比例, 降低含氧官能团含量, 有利于提高油团聚法对残炭的富集效率。

4　UC-FS 对油团聚分选的强化机理

根据前文 UC-FS 对 CGFS 粒度组成、孔结构、微观形貌、表面化学性质和润湿性的影响结果, 总结出图 18 所示的 UC-FS 强化油团聚法分选机理。如图 18(a) 所示, 在 CGFS 润湿过程中, 一方面由于残炭表面粗糙度及疏水性的影响, 在炭颗粒壁面会存在的微小气泡, 也就是所谓的“气垫效应”[40], 这些微小气泡就充当了空化效应的“气核”, 是空化气泡的主要来源[34]。另一方面由于炭灰颗粒表面的亲水性不同, 其表面会形成一层稳定存在但厚度不均的水化膜, 这种不均匀的孔隙水结构会导致空化气泡在近壁区域内发生溃灭[41]。同时会释放出高速冲击波和微射流, 这部分能量会带动孔隙内的细粒微球沿着能量传递方向高速运动, 最终与周围结构发生碰撞, 使动能转化为破碎能[42]。此时, 这部分易被带动的自由微球就充当了微磨料的作用[43]。如图 18(b) 所示, 流体剪切过程中湍流产生的冲刷作用使灰颗粒脱离炭颗粒孔道, 同时, 高速运动的水流也会裹挟细粒微球反复摩擦炭颗粒内外壁面, 从而延长微磨料的作用过程。由此可见, 在超声空化和流体剪切相结合的作用下, 充分发挥了细小灰颗粒的微磨料作用。



(a) 超声处理阶段



(b) 流体剪切处理阶段

图 18　UC-FS 预处理对油团聚法分选效果的强化机理示意

Fig.18　Schematic diagram of strengthening mechanism of UC-FS pretreatment on the separation effect of oil agglomeration

首先, 在微磨料的作用下, 由于炭灰之间黏连体及炭颗粒壁面的强度远小于微磨料, 所以微磨料的撞击极易在炭灰黏结部位和炭颗粒表面产生裂隙, 这是炭灰解离度增加和 CGFS 粒度减小的主要原因。其次, 在 UC-FS 协同作用下, 微磨料作用过程延长, 超声空化过程中微磨料的刻蚀作用一方面在炭颗粒表面形成新的孔结构, 另一方面使原有微孔扩大; 流体剪切过程中微磨料作用增强了水流对 CGFS 孔结构的冲刷强度, 使得松散堆积在残炭孔结构中的细灰颗粒得以更充分分离。因此 UC-FS 使 CGFS 的孔结构进一步发育, 平均孔径增大, 油团聚分选精矿灰分显著降低。第 3, 由于微磨料在残炭表面的撞击和摩擦, 残炭表面不仅产生含氧官能团低的新鲜面, 而且旧表面的氧化层脱落, 使得残炭表面含氧官能团减少, 疏水性进一步增加。因此, UC-FS 能够有效促进油团聚过程的发生, 显著提高 CGFS 油团聚分选的可燃体回收率。

5　结　　论

(1) UC-FS 强化油团聚法分选 CGFS 的新方法可以得到灰分为 9.55% 的精矿和灰分为 91.51% 的尾矿, 与常规油团聚法相比精矿灰分降低了 15.54%, 可燃体回收率由 71.57% 提高至 90.54%。

(2) 流体剪切过程能达到的解离效果依赖于超声过程中对于炭灰结构的分解程度。流体剪切时间对油团聚法分选产品指标的影响最大, 超声功率与超声时间的交互作用对分选效果的影响显著性最高。

(3) 超声空化作用可以促进 CGFS 中微孔向中孔发育, 而流体剪切处理会破坏部分炭颗粒的多孔结构。加入 UC-FS 预处理后, 油团聚分选得到精矿表面 C—C、C═C 以及 C—H 等疏水基团的比例由 78.62% 增加至 88.53%, 接触角由 110.34°增加到 121.16°。

(4) UC-FS 强化油团聚法分选的机理是细粒灰颗粒产生的微磨料作用, 超声空化过程中空化气泡为微磨料作用的发生提供了动能, 同时也是微磨料作用的主要阶段, 流体剪切过程是微磨料作用过程的强化和延伸。因此, 超声空化和流体剪切的结合使细小灰颗粒的微磨料作用得到充分发挥。

参考文献(References):

[1] 高海洋, 梁龙, 靳开宇, 等. 煤气化渣资源化利用综述[J/OL]. 煤炭科学技术: 1–20. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20231108.1153.001.html.
GAO Haiyang, LIANG Long, JIN Kaiyu, et al. Review on resource utilization of coal gasification slag [J/OL]. Coal Science and Technology: 1–20. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2402.TD.20231108.1153.001.html.

[2] 王对雨, 陈要平, 杨科, 等. 基于煤气化渣特性的环境功能材料制备与应用研究进展[J]. 化学通报, 2024, 87(1): 67–77.
WANG Duiyu, CHEN Yaoping, YANG Ke, et al. Research progress on preparation and application of environmental functional materials based on characteristics of coal gasification slag [J]. Chinese Chemical Bulletin, 2018, 87(1): 67–77.

[3] 刘斌, 王庆云, 柴禛, 等. 气流床煤气化细渣的形成机理及综合利用研究: 进展与前景[J/OL]. 洁净煤技术: 1–12. http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20231205.1007.005.html.
LIU Bin, WANG Qingyun, CHAI Zhen, et al. Study on the formation mechanism and comprehensive utilization of fine slag from gas-bed coal gasification: Progress and prospect [J/OL]. Clean Coal Technology:1–12.http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.3676.TD.20231205.1007.005.html.

[4] 杨进进, 樊盼盼, 樊晓婷, 等. 煤气化细渣碳灰分离技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(7): 51–64.
YANG Jinjin, FAN Panpan, FAN Xiaoting, et al. Research progress on carbon ash separation technology of coal gasification fine slag [J]. Clean Coal Technology, 2019, 29(7): 51–64.

[5] HAN R, ZHANG N, ZHOU A, et al. Enhancing flotation recovery of residual carbon from gasification waste by mixing hydrophobic powder with diesel as collector[J]. Particuology, 2024, 89: 211−217.

[6] 董柏兵, 蔡天瑞, 赵泽亚, 等. 基于 Box-Behnken 试验设计优化煤气化细渣中残余炭的重选回收工艺[J]. 煤炭技术, 2023, 42(5): 273–277.
DONG Baibing, CAI Tianrui, ZHAO Zeya, et al. Optimization of recycling process of residual carbon from coal gasification fine slag based on Box-Behnken test design [J]. Coal Technology, 2019, 42(5): 273–277.

[7] 王磊, 王建, 孔令斌. 采用 FBS 分选机分选煤气化渣的可行性研究[J]. 煤炭加工与综合利用, 2020(9): 6−10.
WANG Lei, WANG Jian, KONG Lingbin. Feasibility study on the separation of coal gasification slag by FBS separator[J]. Coal Processing and Comprehensive Utilization, 2020(9): 6−10.

[8] 李慧泽, 董连平, 鲍卫仁, 等. 基于视密度的煤气化渣水介质旋流炭灰分离[J]. 化工进展, 2021, 40(3): 1344−1353.
LI Huize, DONG Lianping, Bao Weiren, et al. Separation of coal gasification slag from water medium by swirling flow based on apparent density[J]. Progress in Chemical Industry, 2021, 40(3): 1344−1353.

[9] 张宁宁, 赵富强, 韩瑞, 等. 煤气化细渣炭灰分离研究进展[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(12): 11−18.
ZHANG Ningning, ZHAO Fuqiang, HAN Rui, et al. Research progress of coal gasification fine slag carbon ash separation[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(12): 11−18.

[10] 何国锋, 柳金秋, 徐彤, 等. 水煤浆气化细灰炭灰分布特性及其分离试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(4): 82−89.
HE Guofeng, LIU Jinqiu, XU Tong, et al. Distribution features of the coal water slurry gasification fine ash carbon ash and its separation test study[J]. Journal of Coal Science and Technology, 2021, 49(4): 82−89.

[11] 吴思萍, 赵凯, 董永胜, 等. 气化细渣浮选脱炭研究进展[J]. 华电技术, 2020, 42(7): 81–86.
WU Siping, ZHAO Kai, DONG Yongsheng, et al. Research progress of decarburization by flotation of gasification fine slag [J]. Huadian Technology, 2019, 42(7): 81–86.

[12] 于伟, 王学斌, 刘莉君, 等. 高含炭煤气化细渣浮选行为研究[J]. 煤炭学报, 2022, 47(S1): 265−275.
YU Wei, WANG Xuebin, LIU Lijun, et al. Study on flotation behavior of fine slag from gasification with high carbon content[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(S1): 265−275.

[13] CAPES C E, DARCOVICH K. A survey of oil agglomeration in wet fine coal processing[J]. Powder Technology, 1984, 40(1-3): 43−52.

[14] DUZYOL S. Investigation of oil agglomeration behaviour of Tuncbilek clean coal and separation of artificial mixture of coal-clay by oil agglomeration[J]. Powder Technology, 2015, 274: 1−4.

[15] Z・沙多夫斯基, 汪镜亮, 雨田. 细粒氧化物的团聚浮选[J]. 国外金属矿选矿, 2005(6): 30−32, 9.
SCHADOWSKI Z, WANG Jingliang, YU Tian. Agglomeration flotation of fine oxides[J]. Metal Ore Processing Abroad, 2005(6): 30−32,9.

[16] SINGH A V, BHARGAVA P K, SINGH R, et al. The selective oil agglomeration of combustibles in fines of low grade lignite of Barmer Rajasthan(India) [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2012, 34(16): 1491–1496.

[17] SAHINOGLU E, USLU T. Amenability of Muzret bituminous coal to oil agglomeration[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(12): 3684−3690.

[18] HAN R, ZHOU A, ZHANG N, et al. Structural properties of residual carbon in coal gasification fine slag and their influence on flotation separation and resource utilization: A review[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2024, 31(2): 217−230.

[19] 高影, 赵伟, 周安宁, 等. 水煤浆气化细渣的组成结构特征及干法脱炭研究[J]. 燃料化学学报, 2022, 50(8): 954−965.
GAO Ying, ZHAO Wei, ZHOU Anning, et al. Study on the composition and structure of fine slag from coal water slurry gasification and dry decarburization[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2022, 50(8): 954−965.

[20] 解维伟, 张子洞, 李梓赫, 等. 煤气化细渣磨矿及浮选脱炭研究[J]. 能源环境保护, 2023, 37(6): 138−146.
XIE Weiwei, ZHANG Zidong, LI Zihe, et al. Research on coal gasification fine slag grinding and flotation decarburization[J]. Energy and Environmental Protection, 2023, 37(6): 138−146.

[21] 任盼力. 煤气化细渣磨矿浮选法脱灰试验研究[D]. 西安: 西安科技大学, 2022.
REN Panli. Experimental study on coal gasification fine slag grinding flotation de-ashing [D]. Xi'an : Xi'an University of Science and

Technology, 2022.

[22] WANG W, LIU D, TU Y, et al. Enrichment of residual carbon in entrained-flow gasification coal fine slag by ultrasonic flotation[J]. Fuel, 2020, 278: 118195.

[23] REN L, GONG Y, GUO Q, et al. Enhanced flotation of coal gasification fine slag based on ultrasonic pretreatment pulp and composite collector[J]. Powder Technology, 2023, 424: 118530.

[24] XUE Z, GAO F, DONG L, et al. Promotion of hydrophobic-hydrophilic separation of coal gasification fine slag through ultrasonic pretreatment[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 110653.

[25] XUE Z, YANG C, DONG L, Recent advances and conceptualizations in process intensification of coal gasification fine slag flotation [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 304: 122394.

[26] YU Y, CHENG G, MA L, et al. Effect of agitation on the interaction of coal and kaolinite in flotation[J]. Powder Technology, 2017, 313: 122−128.

[27] YANG L, LI D, ZHU Z, et al. Effect of the intensification of preconditioning on the separation of unburned carbon from coal fly ash[J]. Fuel, 2019, 242: 174−183.

[28] GARCIA A B, VEGA JOSé M G, MARTINEZ-TARAZONA M R. Effects of oil concentration and particle size on the cleaning of Spanish high-rank coals by agglomeration with n-heptane[J]. Fuel, 1995, 74(11): 1692−1697.

[29] 屈进州, 陶秀祥, 唐龙飞, 等. 神东低阶煤浮选前后表面性质的表征研究[J]. 中国煤炭, 2014, 40(8): 88−92.
QU Jinzhou, TAO Xiuxiang, TANG Longfei, et al. God east characterization of low rank coal surface properties before and after flotation research[J]. China Coal, 2014, 40(8): 88−92.

[30] 赵元成, 沙杰, 管雯瑞, 等. 废弃植物油团聚法分选微细难浮煤泥的试验研究[J]. 中国煤炭, 2018, 44(8): 110−113,135.
ZHAO Yuancheng, SHA Jie, GUAN Wenrui et al. Experimental study on separation of fine refractory slime by agglomeration method of waste vegetable oil[J]. China Coal, 2018, 44(8): 110−113,135.

[31] CAPES C E, GERMAIN R J, COLEMAN R D. Binding liquid requirements for agglomeration by tumbling[J]. Ind Eng Chem Proc Des Dev, 1977, 16(4): 517−518.

[32] VENKATADRI R, MARKUSZEWSKI R, WHEELOCK T D. Oil agglomeration of weakly hydrophobic coals and coal/pyrite mixtures[J]. Energy Fuels, 1988, 2(2): 145−150.

[33] YAVUZ M, USLU T. Desulphurizatıon and deashıng of fine coal by selective oil agglomeration using waste motor oil [J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2015;37(18): 1996–2003.

[34] 冯若, 黄金兰. 超声清洗及其物理机制[J]. 应用声学, 1994(1): 42−47.
FENG Ruo, HUANG Jinlan. Ultrasonic cleaning and its physical Mechanism[J]. Applied Acoustics, 1994(1): 42−47.

[35] BARMA S D. Ultrasonic-assisted coal beneficiation: A review[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2019, 50: 15−35.

[36] GUO F, ZHAO X, GUO Y, et al. Fractal analysis and pore structure of gasification fine slag and its flotation residual carbon[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 585: 124148.

[37] MONSON P A. Understanding adsorption/desorption hysteresis for fluids in mesoporous materials using simple molecular models and classical density functional theory[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2012, 160: 47−66.

[38] LI M, LI P, WU J, et al. Directly application of waste cooking oil on the flotation of coal gasification fine slag[J]. Fuel: A Journal of Fuel Science, 2023, 331: 125666.

[39] 薛中华, 董连平, 刘安, 等. 气化细渣疏水–亲水双液分离可行性与机理分析[J]. 煤炭学报, 2022, 47(6): 2472−2482.
XUE Zhonghua, DONG Lianping, LIU An, et al. Gasification fine slag hydrophobic to hydrophilic double fluid separation feasibility and the mechanism analysis[J]. Journal of China Coal Society, 2022, 47(6): 2472−2482.

[40] 张凯, 文邦伟, 谭勇. 超疏水膜层防腐蚀机理及气相法制备技术研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2018, 30(4): 441−448.
ZHANG Kai, WEN Bangwei, TAN Yong. Research progress on anti-corrosion mechanism of superhydrophobic film and preparation technology by vapor phase method[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2018, 30(4): 441−448.

[41] 李琛, 袁牧, 许庆铎, 等. 超声空化对细微流道中固体颗粒的运动特性研究[J]. 机械工程学报, 2022, 58(23): 218–226.
LI Chen, YUAN Mu, XU Qingduo, et al. Study on the motion characteristics of solid particles in fine flow channels by ultrasonic cavitation [J]. Chinese Journal of Mechanical Engineering, 2019, 58(23): 218–226.

[42] 孙毅, 黄韶炜, 毛亚郎, 等. 近壁面超声空化微射流对微细颗粒的破碎作用[J]. 中国机械工程, 2019, 30(24): 2953−2960.
SUN Yi, HUANG Shaowei, MAO Yalang, et al. Effect of near-wall ultrasonic cavitation microjets on the fragmentation of fine particles[J]. China Mechanical Engineering, 2019, 30(24): 2953−2960.

[43] CHI P, CHAOYUE Z, QINFENG L, et al. Erosion characteristics and failure mechanism of reservoir rocks under the synergistic effect of ultrasonic cavitation and micro-abrasives[J]. Advanced Powder Technology, 2021, 32(11): 4391−4407.