

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 7 月 6 日 (06.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/124643 A1

(51) 国际专利分类号:
B03D 1/018 (2006.01) **B03D 101/02** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/133063

(22) 国际申请日: 2022 年 11 月 21 日 (21.11.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111610316.9 2021 年 12 月 27 日 (27.12.2021) CN

(71) 申请人: 中国矿业大学(CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。

(72) 发明人: 桂夏辉(GUI, Xiahui); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。 邢耀文(XING, Yaowen); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。 王钰赛(WANG, Yusiai); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。 王磊(WANG, Lei); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。 徐梦迪(XU, Mengdi); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。 夏阳超(XIA, Yangchao); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。 车涛(CHE, Tao); 中国江苏省徐州市大学路 1 号,

Jiangsu 221116 (CN)。 孟凡彩(MENG, Fancai); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。 李永改(LI, Yonggai); 中国江苏省徐州市大学路 1 号, Jiangsu 221116 (CN)。

(74) 代理人: 北京德崇智捷知识产权代理有限公司(JW IP LAW FIRM); 中国北京市朝阳区酒仙桥路 14 号 A5 楼 7 层 701, Beijing 100015 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,

(54) Title: CAPSULE SLOW-RELEASE COLLECTOR FOR COAL FLOTATION, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种煤浮选胶囊缓释捕收剂及其制备方法和应用

(57) Abstract: Disclosed in the present invention are a capsule slow-release collector for coal flotation, and a preparation method therefor and an application thereof. Components of the collector comprise a collecting agent, a functional agent, and an emulsifier; components of the collecting agent comprise diesel oil, pine oil, and an oleic acid-based ester; the functional agent is prepared by mixing a sodium silicate solution and a sulfuric acid solution in proportion; the emulsifier is a nonionic surfactant. Compared with a conventional collector, the capsule slow-release collector in the present invention has a special capsule structure and has double functions of collection and selective inhibition; when the collector capsule shell interacts with hydrophobic sites of coal molecules, the original capsule structure collapses, and the inhibitor component in the capsule core is released; when the collector does not interact with coal molecules, the inhibitor is temporarily stored in the collector. Slow release of the inhibitor avoids excessive consumption in a short time, the problem that the inhibitory effect becomes poor as the concentration of the inhibitor decreases is alleviated, the capsule slow-release collector achieves higher selectivity and has a wide application prospect.

(57) 摘要: 本发明公开了一种煤浮选胶囊缓释捕收剂及其制备方法和应用, 所述捕收剂成分包括捕收剂、功能类药剂、乳化剂; 其中捕收剂成分包括: 柴油、松油、油酸基酯类; 功能类药剂为水玻璃溶液和硫酸溶液按照比例混合; 乳化剂为非离子型表面活性剂。相比于常规捕收剂, 本发明的胶囊缓释捕收剂为胶囊特殊结构, 具有捕收和选择性抑制的双重作用; 当捕收剂胶囊外壳与煤分子疏水位点作用时, 原有胶囊结构坍塌, 胶囊内核抑制剂成分被释放, 当捕收剂未与煤分子作用时, 抑制剂被捕收剂暂时封存。抑制剂的缓慢释放避免了短时间内的过度消耗, 改善了随着抑制剂浓度降低而导致抑制效果变差的问题, 胶囊缓释捕收剂选择性更强, 具有广泛的应用前景。

PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种煤浮选胶囊缓释捕收剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于浮选药剂技术领域，具体涉及一种煤浮选胶囊缓释捕收剂及其制备方法和应用，尤其涉及一种适用于高灰难选煤泥高效分选的捕收剂及其制备方法。

背景技术

随着煤炭开采机械化程度不断提高，重介、跳汰等主要分选工艺的不断推广，大量次生煤泥产生，导致煤泥可选性变差，我国煤炭加工“贫、细、杂”问题突出。浮选是利用矿物表面疏水性的差异而实现矿物分离的方法，作为细粒煤泥有效的分选工艺在我国应用广泛。浮选过程中用到的浮选药剂通过改善煤炭表面性质，增加煤炭可浮性，并提高浮选选择性和浮选速度，对浮选效率影响很大。

高灰难选煤泥中细泥含量多，细泥会因静电吸引而黏附在煤粒表面，致使煤粒表面失去疏水性，当细泥吸附在气泡上时，会使气泡失去选择性，严重恶化浮选过程，同时细泥易被水流夹带，造成精煤污染。目前常用的解决方法是在浮选过程中加入抑制剂来改善浮选效果，但是传统高灰难选煤浮选抑制剂为六偏磷酸钠、水玻璃等，通常采用单独一次性加入的加药方式，此种加药方式会造成抑制剂在浮选前期过度消耗，随着浮选过程进行，矿浆中抑制剂有效浓度不断下降。而通过对高灰细泥浮选过程特性分析发现，高灰粘土在浮选后期上浮量大，需要更多的抑制剂来抑制，药剂-矿物数量不匹配会导致整体抑制效果欠佳。同时，传统方式添加抑制剂会对煤泥产生一定的抑制作用，导致精煤产率明显下降，降低选厂经济效益。因此，急需开发适合高灰难选煤浮选的新型高效药剂，改善高灰难选煤浮选效率低、难度大等问题。

发明内容

本发明的目的在于，克服现有技术中存在的一些技术问题，提供了一种胶囊缓释捕收剂及其制备方法和应用，而解决高灰难选煤浮选过程中抑制剂单独添加用量大，操作复杂，浮选降灰效果差，非选择性抑制煤泥导致精煤产率下降，不能满足各类选煤厂浮选生产要求的问题。

本发明首先提供一种胶囊缓释捕收剂，所述胶囊缓释捕收剂以质量份数计，包括：捕收类药剂 75~80%、功能类药剂 5~15%、乳化剂 5~20%；捕收类成分含量不低于功能类含量的 5 倍。

优选的，所述胶囊缓释捕收剂，以质量份数计，包括：捕收类药剂 75%、功能类药剂 15%、乳化剂 10%。

其中,所述捕收类药剂以质量分数计,包括:柴油 50~60%、松油 5~25%、油酸基酯类 15~45%,其中所述油酸基酯类包括油酸甲酯或油酸甲酯及其同系物中的一种或多种任意比例混合。

所述功能类药剂包括:质量浓度为 5%的水玻璃溶液和质量浓度为 5%的硫酸溶液按照体积比例 8~9:1 混合。

所述乳化剂为非离子型表面活性剂,优选 Span-80。

本发明还提供所述胶囊缓释捕收剂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 按质量份计称取各组分:称取捕收类药剂 75~80 份、Span-80 5~20 份,其中捕收类药剂包括柴油 50~60 份、松油 5~25 份、油酸基酯类 15~45 份。

(2) 制备混合捕收剂:将称取的 Span-80 用量的 1/3 添加到柴油中,同时将松油、油酸基酯类与加入 Span-80 的柴油混合。

步骤(2)整个操作过程在超声波清洗仪中进行,超声功率为 200~300 W,超声时间 25~30 min。

(3) 制备酸性水玻璃:首先配制质量浓度为 5%的水玻璃溶液和质量浓度为 5%的硫酸溶液,其次将质量浓度 5%的水玻璃溶液和质量浓度 5%的硫酸溶液按体积比例 8~9:1 混合。

制备过程在磁力搅拌器中进行,搅拌速度为 800r/min,混合后继续搅拌 20 min,即得。

(4) 制备功能液:将步骤(1)中所称取 Span-80 用量的 2/3 添加到步骤(3)制备的酸性水玻璃中,再用超声波清洗仪进行超声乳化,超声功率为 200~300 W,超声时间 25~30min。

本发明选择在这样的乳化条件下,目的是为了达到乳化药剂尺寸为 10 μm 左右,药剂乳化后会在体系中形成乳珠,这个尺寸大小会受乳化条件影响,同时乳珠的大小会影响药剂的效果。

(5) 制备胶囊缓释捕收剂:称取步骤(4)制备的功能液 5~15 份,加入到步骤(2)所制备的混合捕收剂中,保持温度 60~80 $^{\circ}\text{C}$,反应 30min,然后利用高剪切分散均质乳化机对反应液进行乳化,高剪切乳化功率为 500 W,剪切速率 20000~25000 r/min,乳化时间为 10~15 min。

本发明所述的或所制备的胶囊缓释捕收剂的粒径为 7-12 μm ,平均粒径为 10 μm 。

本发明还提供所述胶囊缓释捕收剂在高灰难选煤浮选中的应用。

本发明还提供一种高灰难选煤浮选的方法,采用所述胶囊缓释捕收剂浮选,包括如下步骤:

调制浮选煤泥矿浆浓度，添加胶囊缓释捕收剂，搅拌混匀后，添加起泡剂，搅拌混匀后，充气浮选。

其中，所述浮选煤泥矿浆浓度为 80 g/L，其中所述胶囊缓释捕收剂用量为每吨浮选煤泥添加 600 克。

所述胶囊缓释捕收剂添加后，调浆 2 min，使得药剂与煤分子充分作用，高效分散并铺展在煤泥表面。

所述添加起泡剂为仲辛醇，用量为每吨浮选干煤泥添加 100 克；起泡剂加入后调浆 30 s，充气浮选。

其中，所述充气量为 0.1 m³/h，搅拌转速为 1800 r/min，浮选时间约 4 min。

与现有技术相比，本发明的有益效果在于：

本发明所提出的胶囊缓释捕收剂，在煤炭浮选药剂领域是一个新概念，摒弃传统捕收剂、抑制剂单独添加的加药方式，将捕收剂与抑制剂混合，通过特殊方式进行乳化，形成一种捕收剂包裹抑制剂的类似胶囊状的特殊结构。胶囊缓释捕收剂对高灰难选煤浮选领域的进一步发展和建设资源节约型社会意义重大。

(1) 本发明中添加的酸性水玻璃水解产物主要为分散状态的硅胶体[nSiO₂]，它是水玻璃最具活性的形式，抑制作用强。高岭石、蒙脱石是高灰难选煤泥中主要的脉石矿物，因高岭石等硅酸盐矿物表面有硅氧四面体群，容易成为硅胶体聚合物的聚合中心，因此本发明制备的捕收剂可以较好地吸附活化硅胶体，展现出较强的抑制作用。

(2) 本发明中捕收类药剂包括极性成分和非极性成分，极性组分强化非极性组分吸附，产生协同吸附效应。

(3) 本发明的胶囊缓释捕收剂为胶囊状特殊结构，具有捕收和选择性抑制的双重作用，本发明的捕收剂主要成分是油、水两大类物质，在乳化剂存在下，通过乳化和反应，可以形成稳定的油包水型结构。通过激光粒度分析可知，本发明的捕收剂是微米级别的细小乳珠，当加入到矿浆中，胶囊药剂外壳捕收类成分在范德华力和疏水力作用下与煤颗粒分子疏水位点发生吸附作用，原有胶囊结构坍塌，胶囊内核抑制剂成分被释放，当捕收剂未与煤分子作用时，抑制剂被捕收剂暂时封存。抑制剂的缓慢释放避免了短时间内的过度消耗，改善了随着煤泥浮选过程进行抑制剂浓度降低而导致抑制效果变差的问题，胶囊缓释捕收剂选择性更强。

(4) 本发明采用了乳化的特殊方式制备，过程中添加了高活性成分，这类物质可以有效覆盖在煤泥表面，减弱抑制剂对煤泥的抑制作用，避免精煤产率下降。同时，本产品矿浆中分散性强，有效浓度大大提高，药耗量明显降低，节约了浮选成本。

具体实施方案

为了使本领域技术人员更好地理解本发明的技术方案，下面对本发明的较佳实施例进行详细的阐述，但是如下实施例并不限制本发明的保护范围。

本发明的实施例中，没有特殊说明具体条件的实验方法，均按照本领域的常规方法和条件进行，所用的材料若无特殊说明均为常规市售。

本发明中所述水玻璃为硅酸钠的水溶液，称为水玻璃或泡花碱。所述油酸基酯类包括油酸甲酯或油酸乙酯及其同系物中的一种或多种任意比例混合。

本发明的实施例2中所用油酸基酯类为油酸甲酯和油酸乙酯的混合物，两者体积比为1:1，其他实施例所用油酸基酯类为油酸甲酯。

实施例1：

一种胶囊缓释捕收剂，其组分以质量份计，包括：捕收类药剂75%、功能类药剂15%、Span-80 10%。其中捕收类药剂以质量份计，包括：柴油55%、松油15%、油酸基酯类30%。

所述胶囊缓释捕收剂按照以下步骤制备：

(1) 按质量份计称取各组分：称取捕收类药剂75份、Span-80 10份；其中捕收类药剂包括：柴油55份、松油15份、油酸基酯类30份。

(2) 制备混合捕收剂：将步骤(1)中所称取Span-80用量的1/3添加到步骤(1)所称取的柴油中，同时将步骤(1)中所称的松油、油酸基酯类与上述加Span-80的柴油混合，步骤(2)过程在超声波清洗仪中进行，超声功率为250 W，超声时间25 min。

(3) 制备酸性水玻璃：首先配制质量浓度为5%的水玻璃溶液和质量浓度为5%的硫酸溶液，其次将质量浓度5%的水玻璃溶液与质量浓度5%的硫酸溶液按照比例8:1混合，制备过程在磁力搅拌器中进行，搅拌速度为800 r/min，混合后继续搅拌20 min，即得。

(4) 制备功能液：将步骤(1)中所称取Span-80用量的2/3添加到步骤3制备的酸性水玻璃中，后用超声波清洗仪进行超声乳化，超声功率为200 W，超声时间27 min。

(5) 制备胶囊缓释捕收剂：称取步骤(4)制备功能液15份，加入到步骤(2)所制备的混合捕收剂中，保持温度65℃，反应30 min，后利用高剪切分散均质乳化机对反应液进行乳化，高剪切乳化功率为500 W，剪切速率22000 r/min，乳化时间为12 min。

实施例2：

一种胶囊缓释捕收剂，以质量份计，包括：捕收类药剂 80%、功能类药剂 10%、Span-80 10%；其中捕收类药剂，以质量份计，包括：柴油 50%、松油 5%、油酸基酯类 45%。

所述胶囊缓释捕收剂按照以下步骤制备：

(1) 按质量份计称取各组分：称取捕收类药剂 80 份、乳化剂 10 份；其中捕收类药剂包括：柴油 50 份、松油 5 份、油酸基酯类 45 份。

(2) 制备混合捕收剂：将步骤 (1) 中所称取 Span-80 用量的 1/3 添加到步骤 (1) 所称取的柴油中，同时将步骤 (1) 中所称的松油、油酸基酯类与上述加 Span-80 柴油混合，步骤 (2) 过程在超声波清洗仪中进行，超声功率为 250 W，超声时间 30 min。

(3) 制备酸性水玻璃：首先配置质量浓度为 5% 的水玻璃溶液和质量浓度为 5% 的硫酸溶液，其次将质量浓度 5% 的水玻璃溶液和质量浓度 5% 的硫酸溶液按比例 9:1 混合，制备过程在磁力搅拌器中进行，搅拌速度为 800 r/min，混合后继续搅拌 20 min，即得。

(4) 制备功能液：将步骤 1 中所称取 Span-80 用量的 2/3 添加到步骤 (3) 制备的酸性水玻璃中，后用超声波清洗仪进行超声乳化，超声功率为 200 W，超声时间 25 min。

(5) 制备胶囊缓释捕收剂：称取步骤 (4) 制备功能液 10 份，加入到步骤 (2) 所制备的混合捕收剂中，保持温度 80℃，反应 30 min，后利用高剪切分散均质乳化机对反应液进行乳化，高剪切乳化功率为 500 W，剪切速率 25000 r/min，乳化时间为 15 min。

实施例 3：

一种胶囊缓释捕收剂，以质量份计，包括：捕收类药剂 75%、功能类药剂 5%、Span-80 20%；其中捕收类药剂以质量份计，包括：柴油 60%、松油 25%、油酸基酯类 15%。

所述胶囊缓释捕收剂按照以下步骤制备：

(1) 按质量份计称取各组分：称取捕收类药剂 75 份、乳化剂 20 份；其中捕收类药剂质量份组分为：柴油 60 份、松油 25 份、油酸基酯类 15 份。

(2) 制备混合捕收剂：将步骤 (1) 中所称取 Span-80 用量的 1/3 添加到步骤 (1) 所称取的柴油中，同时将步骤 (1) 中所称的松油、油酸基酯类与上述加 Span-80 柴油混合，步骤 (2) 过程在超声波清洗仪中进行，超声功率为 300 W，超声时间 25 min。

(3) 制备酸性水玻璃：首先配置质量浓度为 5% 的水玻璃溶液和质量浓度为 5% 的硫酸溶液，其次将质量浓度 5% 的水玻璃溶液和质量浓度 5% 的硫酸溶液按比例 8:1 混合，制备过程在磁力搅拌器中进行，搅拌速度为 800 r/min，混合后继续搅拌 25 min，即得。

(4) 制备功能液：将步骤 (1) 中所称取 Span-80 用量的 2/3 添加到步骤 (3) 制备的酸性水玻璃中，后用超声波清洗仪进行超声乳化，超声功率为 300 W，超声时间 25 min。

(5) 制备胶囊缓释捕收剂：称取步骤(4)制备功能液 5 份，加入到步骤(2)所制备的混合捕收剂中，保持温度 70℃，反应 30 min，后利用高剪切分散均质乳化机对反应液进行乳化，高剪切乳化功率为 500 W，剪切速率 20000 r/min，乳化时间为 10 min。

实施例 4：

一种胶囊缓释捕收剂，以质量份计，包括：捕收类药剂 80%、功能类药剂 15%、Span-80 5%；其中捕收类药剂以质量份计，包括：柴油 50%、松油 15%、油酸基酯类 35%。

所述胶囊缓释捕收剂按照以下步骤制备：

(1) 按质量份计称取各组分：称取捕收类药剂 80 份、乳化剂 5 份；其中捕收类药剂质量份组分为：柴油 50 份、松油 15 份、油酸基酯类 35 份。

(2) 制备混合捕收剂：将步骤(1)中所称取 Span-80 用量的 1/3 添加到步骤(1)所称取的柴油中，同时将步骤(1)中所称的松油、油酸基酯类与上述加 Span-80 柴油混合，步骤(2)过程在超声波清洗仪中进行，超声功率为 300 W，超声时间 25 min。

(3) 制备酸性水玻璃：首先配置质量浓度为 5%的水玻璃溶液和质量浓度为 5%的硫酸溶液，其次将质量浓度 5%的水玻璃溶液和质量浓度 5%的硫酸溶液按比例 8：1 混合，制备过程在磁力搅拌器中进行，搅拌速度为 800 r/min，混合后继续搅拌 25 min，即得。

(4) 制备功能液：将步骤(1)中所称取 Span-80 用量的 2/3 添加到步骤(3)制备的酸性水玻璃中，后用超声波清洗仪进行超声乳化，超声功率为 300 W，超声时间 25 min。

(5) 制备胶囊缓释捕收剂：称取步骤(4)制备功能液 15 份，加入到步骤(2)所制备的混合捕收剂中，保持温度 70℃，反应 30 min，后利用高剪切分散均质乳化机对反应液进行乳化，高剪切乳化功率为 500 W，剪切速率 20000 r/min，乳化时间为 10 min。

实施例 1~4 均制备出了性能良好的胶囊缓释捕收剂，对实施例 1~4 制备出的胶囊缓释捕收剂进行应用并测试，以说明实施例 1~4 的效果。

本发明所述的或所制备的胶囊缓释捕收剂的粒径采用激光粒度分析，得到的捕收剂粒径为 7-12 μm ，平均粒径为 10 μm 。

采用本发明所制备得到的所述胶囊缓释捕收剂对高灰难选煤浮选，包括如下步骤：

调制待浮选煤矿浆浓度为 80 g/L，添加胶囊缓释捕收剂，搅拌混匀后，等待 2 min，再添加起泡剂，搅拌混匀后，等待 30 s，充气浮选。其中，所述充气量为 0.2 m³/h，搅拌转速为 1800 r/min，浮选时间约 4 min。

需要说明的是，测试中所用煤样为焦煤，入料灰分为 43.03%。原煤经破碎、筛分、掺合和缩分后按照《煤样的制备方法》(GB474-1984)制备出粒径小于 0.5 mm 分析煤样。试验方法

按照《选煤实验室单元浮选实验方法》(GB4758-1984)进行性能检测,矿浆浓度为 80 g/L,浮选机搅拌转速为 2300 r/min,充气量为 0.2 m³/(m²·min),浮选时间为 5 min,药剂用量 600 g/t。

进一步需要说明的是,实验中对照样 1、对照样 2 分别选用常规浮选药剂柴油和松油,用量为 600 g/t,起泡剂固定仲辛醇,用量 100 g/t。

具体测试结果见表 1。

表 1. 性能测试结果

检测项目	精煤产率/%	精煤灰分/%	浮选完善指标/%	可燃体回收率/%
实施例 1	52.50	18.21	52.75	75.08
实施例 2	53.01	18.49	52.26	75.27
实施例 3	54.76	18.82	53.55	77.65
实施例 4	52.88	18.87	51.99	75.22
对照样 1	52.38	20.38	48.45	73.24
对照样 2	48.05	18.03	48.00	68.42

从表 1 中可以看出,与对照样试验结果比较,使用本发明实施例 1~4 制备出的胶囊缓释捕收剂后得到的精煤灰分下降 1.5~2%,同时精煤产率、浮选完善度指标及可燃体回收率与对照样比较有所提高,说明本发明的胶囊缓释捕收剂对高灰难选煤选择性更强,能够显著提高高灰难选煤的浮选效率。

权 利 要 求 书

1. 一种胶囊缓释捕收剂，其特征在于，所述捕收剂按照质量份计，包括：捕收类药剂 75~80%、功能类药剂 5~15%、乳化剂 5~20%；

所述捕收类药剂包括：柴油、松油和油酸基酯类；所述功能类药剂包括水玻璃溶液和硫酸溶液；所述乳化剂为非离子型表面活性剂。

2. 根据权利要求 1 所述的胶囊缓释捕收剂，其特征在于，所述胶囊缓释捕收剂按照质量份计，包括：捕收类药剂 75%、功能类药剂 15%、乳化剂 10%。

3. 根据权利要求 1 所述的胶囊缓释捕收剂，其特征在于，所述捕收类药剂按照质量份计，包括柴油 50~60%、松油 5~25%、油酸基酯类 15~45%；所述油酸基酯类包括油酸甲酯或油酸甲酯及其同系物中的一种或多种任意比例混合。

4. 根据权利要求 1 所述的胶囊缓释捕收剂，其特征在于，所述功能类药剂中水玻璃溶液和硫酸溶液的体积比为 8-9:1；所述水玻璃溶液和硫酸溶液的质量浓度均为 5%；所述乳化剂包括 Span-80。

5. 权利要求 1-4 任一项所述的胶囊缓释捕收剂的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

(1) 按质量份计，称取各组分：称取捕收类药剂 75~80 份、乳化剂 5~20 份，其中捕收类药剂包括柴油 50~60 份、松油 5~25 份、油酸基酯类 15~45 份；

(2) 制备混合捕收剂：将步骤 (1) 中所称取的乳化剂用量的 1/3 添加到称取的柴油中，同时将松油、油酸基酯类与加入乳化剂的柴油混合；

(3) 制备酸性水玻璃：将水玻璃溶液和硫酸溶液按体积比例混合；

(4) 制备功能液：将步骤 (1) 中所称取乳化剂用量的 2/3 添加到步骤 (3) 制备的酸性水玻璃中，再进行乳化；

(5) 制备胶囊缓释捕收剂：称取步骤 (4) 制备的功能液 5~15 份，加入到步骤 (2) 所制备的混合捕收剂中，保持温度 60~80℃，反应 30 min，然后对反应液进行乳化。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (4) 中所述乳化在超声条件下进行，超声功率为 200~300 W，超声时间 25~30 min。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (5) 中所述乳化采用高剪切分散均质乳化机对反应液进行乳化，高剪切乳化功率为 500 W，剪切速率 20000~25000 r/min，乳化时间为 10~15 min。

8. 权利要求 1-4 任一项所述胶囊缓释捕收剂或采用权利要求 5-7 任一项方法所制备的胶囊缓释捕收剂的粒径为 7-12 μm ，优选的，平均粒径为 10 μm 。

9. 权利要求 1-4 任一项所述胶囊缓释捕收剂或采用权利要求 5-7 任一项方法所制备的胶囊缓释捕收剂在高灰难选煤浮选中的应用。

10. 一种高灰难选煤浮选的方法，其特征在于，采用权利要求 1-4 任一项所述的胶囊缓释捕收剂或采用权利要求 5-7 任一项方法所制备的胶囊缓释捕收剂浮选。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/133063

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B03D1/018(2006.01)i;B03D101/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B03D; B03B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 中国矿业大学, 捕收剂, 胶囊, 微囊, 乳珠, 乳液, 油包水, W/O, 壳核, 缓释, 控释, 柴油, 煤油, 油酸基, 油酸甲酯, 油酸乙酯, 水玻璃, 乳化, 表面活性剂, flotation, collector, reagent, emulsi+, surfactant, oil

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114471956 A (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY) 13 May 2022 (2022-05-13) claims 1-10	1-10
Y	CN 110142143 A (GUANGDONG INSTITUTE OF RESOURCES COMPREHENSIVE UTILIZATION) 20 August 2019 (2019-08-20) description, paragraphs 0006-0029	1-10
Y	CN 109804051 A (THE UNIVERSITY OF NEWCASTLE) 24 May 2019 (2019-05-24) description, paragraphs 0028-0046, and figures 1-2	5-7
A	CN 103056033 A (SHANDONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 24 April 2013 (2013-04-24) entire document	1-10
A	CN 101722111 A (SHANXI MEDICAL UNIVERSITY) 09 June 2010 (2010-06-09) entire document	1-10
A	US 4222861 A (NALCO CHEMICAL CORPORATION) 16 September 1980 (1980-09-16) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 February 2023

Date of mailing of the international search report

10 February 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/133063

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	任聰 (REN, Cong). "Research on coal slime flotation compound collecting agent based on methyl oleate" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑 (<i>China Master's Theses Full-Text Database, Engineering Science and Technology I</i>), No. 08, 15 August 2019 (2019-08-15), ISSN: 1674-0246, pages 18-19, section 2.2	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/133063

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114471956	A	13 May 2022	None			
CN	110142143	A	20 August 2019	CN	110142143	B	29 October 2021
CN	109804051	A	24 May 2019	EP	3497188	A1	19 June 2019
				EP	3497188	A4	01 April 2020
				AU	2017310255	A1	21 March 2019
				AU	2017310255	B2	27 May 2021
				US	2019201915	A1	04 July 2019
				US	11471895	B2	18 October 2022
				CA	3032864	A1	15 February 2018
				WO	2018027260	A1	15 February 2018
				CN	109804051	B	25 February 2022
CN	103056033	A	24 April 2013	CN	103056033	B	14 May 2014
CN	101722111	A	09 June 2010	CN	101722111	B	28 November 2012
US	4222861	A	16 September 1980	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/133063

A. 主题的分类 B03D1/018(2006.01)i;B03D101/02(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: B03D; B03B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 中国矿业大学, 捕收剂, 胶囊, 微囊, 乳珠, 乳液, 油包水, W/O, 壳核, 缓释, 控释, 柴油, 煤油, 油酸基, 油酸甲酯, 油酸乙酯, 水玻璃, 乳化, 表面活性剂, flotation, collector, reagent, emulsi+, surfactant, oil		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 114471956 A (中国矿业大学) 2022年5月13日 (2022 - 05 - 13) 权利要求1-10	1-10
Y	CN 110142143 A (广东省资源综合利用研究所) 2019年8月20日 (2019 - 08 - 20) 说明书第0006-0029段	1-10
Y	CN 109804051 A (纽卡斯尔大学) 2019年5月24日 (2019 - 05 - 24) 说明书第0028-0046段, 图1-2	5-7
A	CN 103056033 A (山东科技大学) 2013年4月24日 (2013 - 04 - 24) 全文	1-10
A	CN 101722111 A (山西医科大学) 2010年6月9日 (2010 - 06 - 09) 全文	1-10
A	US 4222861 A (NALCO CHEMICAL CO.) 1980年9月16日 (1980 - 09 - 16) 全文	1-10
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年2月3日		国际检索报告邮寄日期 2023年2月10日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 董瑞倩 电话号码 (+86) 010-53961011

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	任聪. “基于油酸甲酯的煤泥浮选复配捕收剂研究” 中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑, 第08期, 2019年8月15日 (2019 - 08 - 15), ISSN: 1674-0246 , 第18-19页中第2.2节	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/133063

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	114471956	A	2022年5月13日	无	
CN	110142143	A	2019年8月20日	CN	110142143 B 2021年10月29日
CN	109804051	A	2019年5月24日	EP	3497188 A1 2019年6月19日
				EP	3497188 A4 2020年4月1日
				AU	2017310255 A1 2019年3月21日
				AU	2017310255 B2 2021年5月27日
				US	2019201915 A1 2019年7月4日
				US	11471895 B2 2022年10月18日
				CA	3032864 A1 2018年2月15日
				WO	2018027260 A1 2018年2月15日
				CN	109804051 B 2022年2月25日
CN	103056033	A	2013年4月24日	CN	103056033 B 2014年5月14日
CN	101722111	A	2010年6月9日	CN	101722111 B 2012年11月28日
US	4222861	A	1980年9月16日	无	