

季铵盐类捕收剂对铝土矿反浮选的作用机理

岳 彤, 孙 伟, 陈 攀

(中南大学 资源加工与生物工程学院, 长沙 410083)

摘要: 通过单矿物浮选实验、吸附量测定和分子动力学模拟分析了十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)和四丁基氯化铵(TBAC)在铝土矿反浮中浮选行为和作用机理。结果表明, 相比 DTAC 而言, TBAC 可在更低的药剂浓度和更宽的 pH 范围下有效地分离高岭石和一水硬铝石。借助分子动力学模拟构建季铵盐分子在高岭石(001)面最优吸附构型, 表明 TBAC 具有大头基短烃链的结构特点, 使其在高岭石表面的接触面为 DTAC 的 3.4 倍, 在高岭石表面产生更多的 CH···O 氢键, 吸附能更低。理论计算和浮选实验、吸附量测定结果相互一致, 可为探索新型铝土矿反浮选药剂提供理论基础。

关键词: 季铵盐; 分子结构; 动力学模拟; 反浮选

中图分类号: TD923; TD952

文献标志码: A

Mechanism of reverse flotation desilication for bauxite by quaternary ammonium salt collector

YUE Tong, SUN Wei, CHEN Pan

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The flotation behavior and interaction mechanism of dodecyl trimethyl ammonium chloride (DTAC) and tetrabutylammonium chloride (TBAC) with bauxite in the process of reverse flotation desilication were studied using single mineral flotation test, the adsorption of reagents and molecular dynamics simulation. The results show that compared with DTAC, TBAC can separate kaolinite and diaspore effectively at lower concentration and wider pH range. Based on the molecular dynamics simulation, the adsorption models of TBAC and DTAC on kaolinite (001) plane were constructed and optimized. Owing to the bigger head group and shorter hydrophobic group of TBAC, the contact area of TBAC on kaolinite (001) plane is larger and the CH···O hydrogen bond is stronger than DTAC. In addition, higher adsorption energy will be released when TBAC is adsorbed on kaolinte surface. The theoretical computations match remarkably well with the experimental results. Therefore, it can provide a theoretical basis for exploring new reagent in reverse flotation desilication for bauxite.

Key words: quaternary ammonium salt; molecular structure; dynamics simulation; reverse flotation

世界铝土矿储量集中, 产量集中度较高。我国铝土矿储量丰富, 占世界总储量的 2.8%, 居世界第 7 位(2009 年美国地质调查局统计)^[1]。但高铝、高硅、铝硅比低的一水硬铝石型铝土矿占总储量 98%, 八成以上的铝土矿资源需要进行预脱硅处理才可用于生产氧化铝^[2-3]。高岭石是一种常见的层状硅酸盐矿物^[4], 作

为铝土矿主要含硅脉石矿物之一, 高岭石的脱除对整个铝土矿浮选脱硅工艺具有重要的意义^[5-6]。目前, 脱硅方法很多, 其中以浮选方法最优。铝土矿浮选脱硅分为正浮选和反浮选。对于我国低品位铝土矿资源, 反浮选技术能克服正浮选上浮量大, 精矿产率高, 泡沫量大, 药剂消耗量大, 精矿脱水困难等缺点^[7-8]。如

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项基金资助项目(201011031)

收稿日期: 2014-02-10; 修订日期: 2014-04-16

通信作者: 孙 伟, 教授, 博士; 电话: 18691458775; E-mail: chaojianxian@163.com

今胺类捕收剂被广泛的应用于铝土矿反浮选的研究。胡岳华等^[9]、李海普等^[10]研究了十二胺(DDA)在酸性和碱性条件下在高岭石(001)表面的吸附行为。十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)在铝土矿反浮选的小型实验和扩大实验都取得良好指标,但仍存在各种问题^[11-12]。季铵盐在一水硬铝石表面主要为静电吸附,在高岭石表面主要为静电吸附和氢键作用^[6],通过研究发现通过改变季铵盐分子结构,增大季铵盐在高岭石表面的接触面积,促进CH···O氢键的生成,可以有效地增大高岭石的脱除率。

本文作者以十二烷基三甲基氯化铵和四丁基氯化铵为对象,研究了它们对铝土矿反浮选的浮选行为影响。同时,利用吸附量测定和分子动力学模拟方法分析药剂在矿物表面的作用机理以及季铵盐分子结构对铝土矿反浮选浮选行为的影响。

1 实验

1.1 实验原料

实验中纯矿物选用山西孝义的一水硬铝石和高岭石矿样。人工选取块矿,经破碎、手选后,用瓷球磨磨至粒度小于0.074 mm,其粒度分布如图1(a)所示。各矿样经化学分析(见表1)和XRD图谱分析(见图1(b)),纯度都在90%以上,达到纯矿物研究要求。

浮选捕收剂四丁基氯化铵(TBAC)和十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)均为分析纯。

表1 矿样多元素分析结果

Table 1 Chemical analytical result of pure mineral samples

Sample ore	Mass fraction/%				
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO
Diaspore	80.98	0.78	0.29	2.84	0.01
Kaolinite	39.2	43.67	0.32	1.98	0.01
Sample ore	Mass fraction/%				
	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Ignition loss
Diaspore	0.046	0.007	0.025	14.06	14.500
Kaolinite	0.068	0.094	0.028	13.65	13.98

1.2 实验方法

1.2.1 浮选实验

浮选机选用XFG3-35型挂槽浮选机。每次称取2.0 g单矿物放入40 mL浮选槽中,加入33 mL一次蒸馏水,调浆1 min后,用H₂SO₄或NaOH调节pH值,再加入季铵盐类捕收剂,搅拌3 min,然后浮选4 min。

泡沫和槽内产品分别过滤、低温烘干、称量,计算矿物回收率。

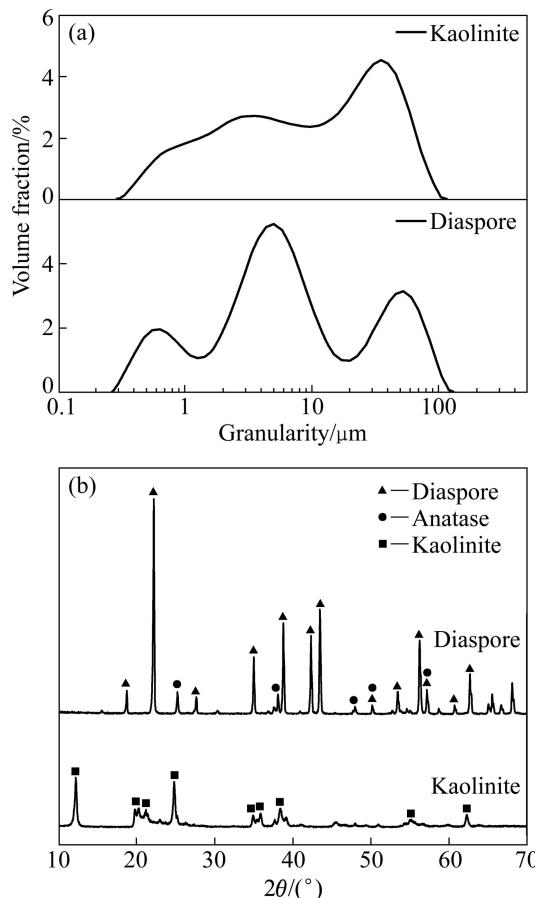


图1 一水硬铝石和高岭石矿样的粒度分布曲线(a)和XRD谱(b)

Fig. 1 Size distribution curve (a) and XRD patterns (b) of sample ore

1.2.2 吸附量的测定

通过岛津TOC(总有机碳)仪测定药剂在矿物表面的吸附量。每次称取矿样2.0 g放入200 mL锥形瓶中,加入40 mL已知浓度的季铵盐溶液,调节pH值在5.0~5.5之间,置于恒温(25 °C)空气浴振荡器震荡30 min。悬浮液离心分离(9000 r/min)15 min,取上层清液测量总有机碳(TOC)。将结果转换为摩尔浓度值,用残余浓度法计算试剂在矿物表面的吸附量。计算公式如下:

$$\Gamma = (C_{\text{agent}} - C_{\text{residual}})V/(mS_w) \quad (1)$$

式中: Γ 为单位表面积的纯矿物对季铵盐的吸附量; C_{agent} 、 C_{residual} 和 V 分别为季铵盐溶液原始浓度、残余浓度和体积, m 和 S_w 分别为单矿物质量和比表面积。

1.2.3 动力学模拟

基于COMPASS力场,模拟主要在材料工作站

(Material studio 6.0)的 Modules—discover 模块下进行。矿物表面模型由晶胞模型沿解理面切面得到, 对一给定的矿物, 切面的选择是根据文献数据(实验观察到的解理面)或通过表面能值确定(表面能最低的表面视为解理面)。由于高岭石主要解离面的相关数据在文献资料中已有充分的报道^[13], 本论文在此选择高岭石的(001)面为捕收剂分子的吸附面。对矿物表面模型进行能量优化, 优化过程中固定底层原子, 只对表面两层原子进行驰豫, 并将优化后的表面晶胞扩展到 2.68 nm×2.57 nm 的超晶胞, 真空层厚度设为 5.0 nm。将优化好的药剂分子放置到矿物表面, 考虑药剂官能团原子与矿物表面原子的可能作用, 建立药剂分子在矿物表面吸附的初始构型, 先进行能量优化以寻找吸附平衡位置, 能量收敛后, 用 discover 分子动力学模拟方法模拟药剂在矿物表面的吸附行为。通常, 由于分子动力学(MD)方法使用了由实验或计算获得的力场参数及以经典的牛顿运动方程为基本原理, 所以它们较量子力学(QM)方法有更小的计算量而适用于更大的体系^[14-15]。

动力学模拟过程采用正则系统(NVT), 温度控制为 298 K, 时间步长为 0.75 fs, 动力学模拟时间为 7.5 ps, 用 vdw & Coulomb 计算非键合作用(静电力和范德华作用力), smart 最小化法优化几何构型, 能量收敛精度为 fine。为减小计算的复杂程度和节约计算时间, 动力学模拟在理想的真空环境下进行。计算完成后, 动力学模拟输出 200 个轨迹结构, 其中能量最低的构型视为吸附最优模型, 对此模型进行相互作用能^[16]计算:

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - (E_{\text{surface}} + E_{\text{reagent}}) \quad (2)$$

式中: E_{complex} 、 E_{reagent} 和 E_{surface} 分别是优化后吸附络合模型、吸附剂模型和被吸附表面模型的能量。相互作用能(ΔE)的负值表示吸附体系的稳定性, ΔE 越负, 吸附体系越稳定, 吸附越容易发生, ΔE 为 0 或正值, 吸附难于发生。

2 结果与讨论

2.1 季铵类捕收剂对高岭石和一水硬铝石浮选行为的影响

图 2(a)所示为 DTAC 为捕收剂时矿浆 pH 值对一水硬铝石和高岭石浮选回收率的影响。由图 2(a)可知, 在 pH=2 左右的强酸性条件下, DTAC 对高岭石的捕收能力明显大于对一水硬铝石的捕收能力。随着 pH 值的升高, 高岭石的回收率呈下降趋势, 一水硬铝石

的回收率则逐渐上升, 两者的差值逐渐减小, 而在 pH 值大于 7.5 时, DTAC 对一水硬铝石的捕收能力大于对高岭石的捕收能力。因此, 以 DTAC 为捕收剂用于铝土矿反浮选脱硅时, 需要在强酸性条件下, 但强酸性环境对设备腐蚀严重。

图 2(b)为 TBAC 为捕收剂时, 矿浆 pH 值对一水硬铝石和高岭石浮选回收率的影响。在 pH 值小于 7 时, TBAC 对高岭石的捕收能力明显高于对一水硬铝石的捕收能力, 在 pH 值大于 7 时, 两者的差距逐渐缩小。在 pH 值 5.5 时, 高岭石的回收率为 72%, 一水硬铝石的回收率为 21%, 回收率差异达到 50%以上。

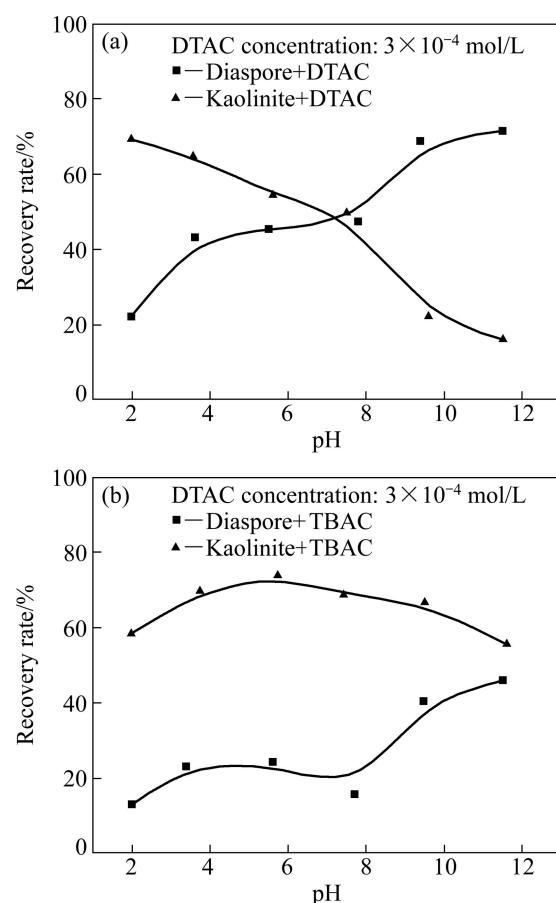


图 2 DTAC 和 TBAC 为捕收剂时矿浆 pH 值对一水硬铝石和高岭石浮选回收率的影响

Fig. 2 Effect of pH value on flotation recovery rates of kaolinite and diaspore with DTAC (a) and TBAC (b)

因此, 相对于传统阳离子捕收剂 DTAC, TBAC 可以在较宽的 pH 值范围内分选一水硬铝石和高岭石, 并取得更大的回收率差异。

图 3 所示分别为 pH 5.0~5.5 时捕收剂 DTAC 和 TBAC 浓度对两种单矿物浮选回收率的影响。从图 3(a)可以看出, 随着 DTAC 用量增加, 高岭石和一水硬铝

石的浮选回收率都在逐渐增大。DTAC 的用量大于 $4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 高岭石的回收率达到 80%以上, 但一水硬铝石的回收率也达到 50%以上, 不能有效地分选两种单矿物。图 3(b)中, TBAC 的用量不超过 $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 随着 TBAC 的用量增加, 高岭石和一水硬铝石的浮选回收率都逐渐增加; 在 TBAC 的用量大于 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, 高岭石和一水硬铝石的回收率基本保持恒定, 此时两者的浮选回收率分别约为 80% 和 25%。

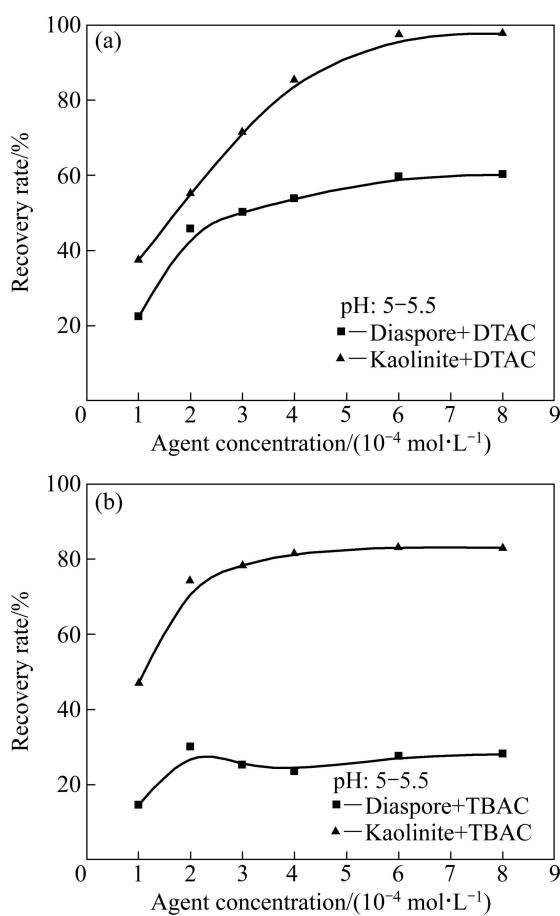


图 3 pH=5.0~5.5 时, DTAC 和 TBAC 浓度对一水硬铝石和高岭石回收率的影响

Fig. 3 Effect of DTAC(a) and TBAC (b) concentrations on flotation recovery rates of kaolinite and diaspore in range of pH 5.0~5.5

从图 3 可以看出, TBAC 对高岭石和一水硬铝石的分选效果明显优于 DTAC 的, 且 TBAC 在更低的药剂用量时就能达到 50%以上的浮选回收率差异。

2.2 季铵类捕收剂在高岭石和一水硬铝石表面的吸附行为

吸附等温线就是在特定温度下表面活性剂的吸附

量随表面活性剂的平衡浓度变化的关系曲线, 吸附等温线对研究表面活性剂的吸附平衡有重要作用。表面活性剂浓度在低于临界聚集浓度(C_C)时, 吸附等温线能够提供很多重要的信息, 如表面活性剂与矿物表面的静电作用和探究特定溶液环境下表面荷电机理和吸附机理^[17]。

图 4 所示为 DTAC 和 TBAC 在高岭石和一水硬铝石表面上较低浓度的吸附等温线。高岭石表面对季铵类捕收剂的吸附量明显大于一水硬铝石, 这是由高岭石、一水硬铝石的晶体化学性质和其表面电性决定。高岭石为三斜晶系层状结构, 一个 $[\text{SiO}_4]$ 四面体片与一个 $[\text{AlO}_2(\text{OH})_4]$ 八面体片连结组成单元层; 一水硬铝石为斜方晶系链状结构基型。一水硬铝石和高岭石的等电点分别为 6.1 和 3.8, 在 pH 5.0~5.5 一水硬铝石表面荷正电, 高岭石表面荷负电^[6, 15]。DTAC 在两种单矿物表面上的吸附量大于 TBAC 在两种单矿物表面上的吸附量。由分子动力学模拟可以看出, 这由季铵盐分子结构决定, 也与单矿物浮选实验中 TBAC 药剂用量小于 DTAC 用量相符。

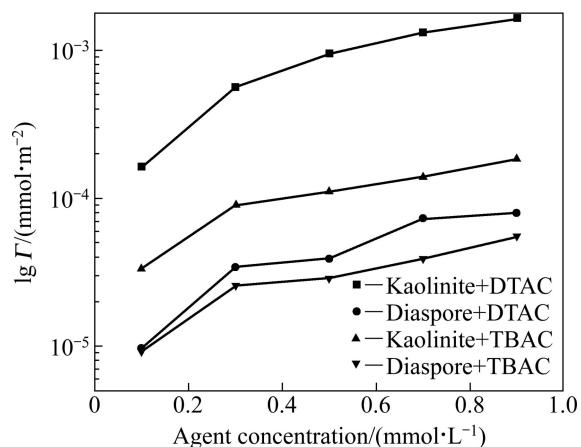


图 4 DTAC 和 TBAC 在高岭石和一水硬铝石表面上的吸附等温线(25 °C, pH 5.5)

Fig. 4 Adsorption isotherms of DTAC and TBAC on kaolinite and diaspore surface at pH 5.5 and 25 °C

2.3 季铵类捕收剂在高岭石(001)表面吸附的动力学模拟

分子动力学模拟已成为研究固液界面性质的一种强有力工具, 能在分子水平上提供实验中难以观察和检测到的吸附结构和动力学过程^[18~22]。在选矿新药剂的筛选和开发过程中, 分子动力学方法已经成为一种快捷的工具, 新的原子层面的分析技术也将为研究矿物晶体表面-药剂-水溶液体系的界面物理化学变化提供微观图像^[19, 23]。

借助动力学模拟构建阳离子捕收剂的结构模型对两种季铵盐捕收剂在高岭石表面的吸附行为进行研究，并根据静电作用力模拟计算两种药剂分子在高岭石(001)面上的吸附差异。经能量优化和动力学模拟优化，系统中温度和能量逐渐趋于稳定，最终得到DTAC和TBAC分子于高岭石(001)面吸附的最低能量构象(见图5)。

图5(a)和(b)所示分别为单个DTAC和TBAC分子在高岭石(001)面的最佳吸附模型。药剂分子在高岭石(001)面发生吸附作用后，DTAC分子距高岭石表面的最小距离为1.871 Å；TBAC分子距高岭石表面的最小距离为2.019 Å。

从图5所示的最佳吸附构象中看：DTAC分子基本垂直于矿物表面，DTAC分子头基较小，这决定DTAC分子与高岭石(001)面的接触面积十分有限；TBAC分子在高岭石(001)面上最终吸附时，疏水基与高岭石(001)面形成一定的夹角，头基的3条支链均平铺在矿物表面，大大增加了TBAC分子与高岭石(001)面的接触面积。如表2所示，DTAC分子与高岭石(001)面的接触面积为0.3398 nm²；TBAC分子与矿物表面的接触面积为1.1642 nm²。

虽然TBAC分子距高岭石(001)面的最小距离大于DTAC分子距高岭石表面的最小距离，但是TBAC分子与矿物表面的接触面积是DTAC的3.4倍。这使较DTAC分子，TBAC分子中的H原子能与高岭石(001)面上更多O原子发生氢键作用。

表2 DTAC和TBAC与高岭石(001)面接触面积及氢键键长

Table 2 Contacted area of DTAC and TBAC on kaolinite (001) plane and hydrogen bond length

Collector	Contacted area/nm ²	Interaction distance of dipole/Å					
		H···O	H···Si	C···O	C···Si	N···O	N···Si
DTAC	0.3398	1.871	3.072	2.584	3.317	—	3.387
		1.939	2.941	2.883	3.44	—	—
		2.004	2.889	2.314	3.197	—	—
		2.118	2.984	2.904	3.761	—	—
		—	3.096	—	—	—	—
		—	2.963	—	—	—	—
TBAC	1.1642	—	2.651	—	—	—	—
		2.019	3.157	2.826	3.689	—	—
		2.26	3.007	3.065	3.521	—	—
		2.275	2.854	3.075	3.676	—	—
		2.285	3.031	2.833	3.783	—	—
		2.346	3.026	—	3.783	—	—
		2.391	2.883	—	3.763	—	—
		—	3.092	—	3.77	—	—

由于两种药剂分子在高岭石表面的吸附距离较小，这有利于形成CH···O氢键。CH···O氢键是一种非传统意义上的氢键^[24~25]，最近得到广泛的关注，研究结果表明，该类氢键的形成及键能强弱对于稳定的物质构型具有重要的意义。从图6可以看出，TBAC分子在高岭石(001)面上比DTAC分子形成更多的CH···O氢键。

从表3中的计算结果可知，DTAC和TBAC对高岭石(001)面的吸附作用能分别为-1899.6 kJ/mol和-2217.14 kJ/mol，说明该两种药剂均能够稳定地吸附在高岭石表面。同时也可看出，TBAC在高岭石(001)表面的吸附作用能比DTAC的更低，所以TBAC更优

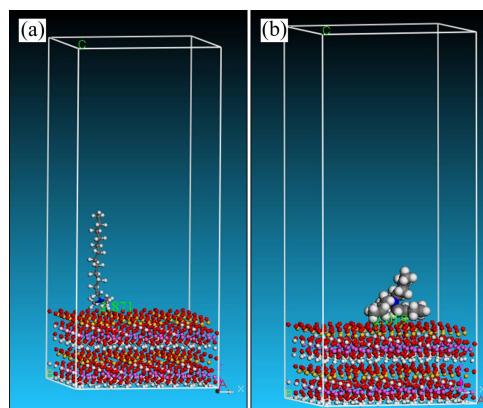


图5 DTAC和TBAC在高岭石(001)表面吸附的最优模型

Fig. 5 Optimized adsorption models of DTAC (a) and TBAC (b) molecules on kaolinite (001) plane

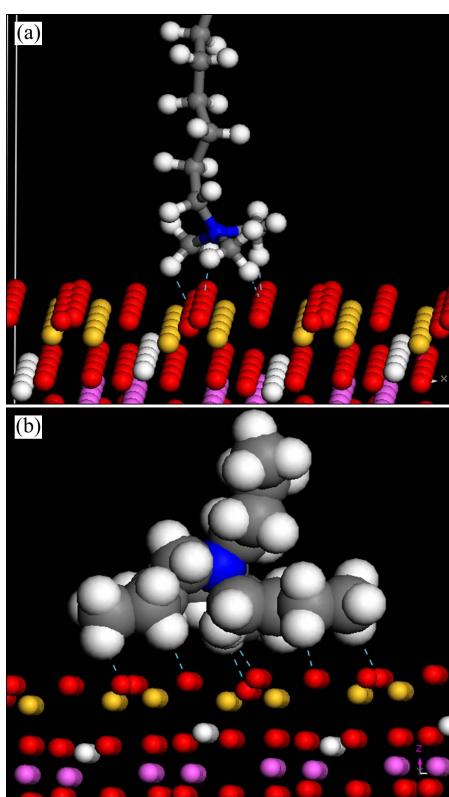


图6 DTAC 和 TBAC 在高岭石(001)面形成的 $\text{CH}\cdots\text{O}$ 氢键作用

Fig. 6 Hydrogen bonding interaction of DTAC (a) and TBAC (b) on kaolinite (001) plane

表3 DTAC 和 TBAC 对高岭石(001)面的吸附作用能

Table 3 Interaction energies DTAC and TBAC on kaolinite (001) plane

Collector	$E_{\text{complex}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{reagent}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$E_{\text{surface}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
DTAC	-242271	-179.451	-243991	-1899.6
TBAC	-241892	-118.335	-243991	-2217.14

E_{complex} , E_{reagent} and E_{surface} stand for energies of surfactant-mineral system, surfactant molecular and mineral, respectively, and ΔE is interaction adsorption energy of collectors on mineral surface in energy becomes stable condition.

先于 DTAC 吸附于高岭石(001)面。因此, TBAC 对高岭石的捕收能力强于 DTAC。

在动力学模拟中, TBAC 在高岭石表面的吸附比 DTAC 更为牢固, 在单矿物浮选实验中表现为 TBAC 在较宽的 pH 范围内对高岭石有较强的捕收能力。并且 TBAC 分子头基较大, 在高岭石表面的接触面积为 DTAC 的 3.4 倍且有空间位阻的影响, 所以 TBAC 在矿物表面的吸附量小于 DTAC 在矿物表面的吸附量。

而 TBAC 对一水硬铝石的浮选回收率较 DTAC 的更低, 这是由于 TBAC 小于 DTAC 在一水硬铝石表面的吸附量, 且其疏水基的长度仅为 DTAC 的 1/3。

3 结论

1) 单矿物浮选中, TBAC 的选择性优于 DTAC 的。TBAC 能在更宽的 pH 范围下有效地分离高岭石和一水硬铝石, 且其药剂用量更低。

2) 两种季铵盐 DTAC 和 TBAC 在高岭石表面的吸附量都大于在一水硬铝石; TBAC 在两种单矿物表面的吸附量要明显小于 DTAC 的, 所以 TBAC 的浮选药剂用量相对较低。

3) 在高岭石(001)表面, 新型季铵盐 TBAC 的吸附能较 DTAC 的低, 且其头基较大, 接触面积为 DTAC 的 3.4 倍, 使 TBAC 与高岭石表面产生更多的氢键作用。因此, 虽然 TBAC 在高岭石表面较 DTAC 在高岭石表面的吸附量小, 但是 TBAC 具有更强的捕收能力和更好的浮选效果。

REFERENCES

- [1] 徐国栋, 敖 宏, 余元冠. 可持续发展背景下世界铝工业发展现状、趋势及我国的对策[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2040–2051.
XU Guo-dong, AO Hong, YU Yuan-guan. Current status and development trend of aluminum industry in world and strategy suggestions in China under background of sustainable development[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2040–2051.
- [2] 曹学锋, 杨耀辉, 刘长淼, 孙 磊, 高志勇. N, N-二乙基-N-十六烷基胺的合成及其对铝硅矿物浮选性能的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(4): 599–602.
CAO Xue-feng, YANG Yao-hui, LIU Chang-miao, SUN Lie, GAO Zhi-yong. Synthesis of N, N-diethyl-N-hexadecyl amine and its effect on flotation performance of bauxite[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(4): 599–602.
- [3] ZHONG Hong, LIU Guang-yi, XIA Liu-yin. Flotation separation of diaspore from kaolinite, pyrophyllite and illite using three cationic collectors[J]. Minerals Engineering, 2008, 21: 1055–1061.
- [4] 孙 伟, 陈 攀, 张丽敏. 十二烷基三甲氧基硅烷对十二胺浮选铝硅矿物的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2010, 39(4): 550–556.
SUN Wei, CHEN Pan, ZHANG Li-min. Effect of dodecyl-trimethoxysilane on flotation behavior of aluminum-silicate minerals using dodecylamine as collector[J].

- Journal of China University of Mining & Technology, 2010, 39(4): 550–556.
- [5] 孙德四, 陈晔, 曹飞. 细菌-矿物接触方式对铝土矿降解的影响[J]. 中国矿业大学学报, 2013, 42(1): 122–128.
- SUN De-si, CHEN Ye, CAO Fei. Influence of microbe-mineral contact model on decomposition of bauxite[J]. Journal of China University of Mining& Technology, 2013, 42(1): 122–128.
- [6] 刘晓文, 胡岳华, 蒋昊, 曹学锋, 邱冠周. 硬质和软质高岭石的晶体结构与浮选行为[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 684–687.
- LIU Xiao-wen, HU Yue-hua, JIANG Hao, CAO Xue-feng, QIU Guan-zhou. Crystal structure and surface property of kaolinite in hard kaolins and soft kaolins[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 684–687.
- [7] 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 欧乐明. 油酸钠对一水硬铝石和高岭石的捕收机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(2): 298–301.
- ZHANG Guo-fan, FENG Qi-ming, LU Yi-ping, OU Le-ming. Mechanism on diaspore and kaolinite collected by sodium oleate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 298–301.
- [8] 黄传兵, 王毓华, 陈兴华, 兰叶, 胡业民, 于福顺. 铝土矿反浮选脱硅研究综述[J]. 金属矿山, 2005(6): 21–24.
- HUANG Chuan-bing, WANG Yu-hua, CHEN Xing-hua, LAN Ye, HU Ye-min, YU Fu-shun. Review of research on desilication of bauxite ores by reverse flotation[J]. Metal Mine, 2005(6): 21–24.
- [9] HU Yue-hua, SUN Wei, JIANG Hao. The anomalous behaviors of kaolinite flotation with dodecyl amine collector as explained from crystal structure considerations[J]. International Journal of Mineral Processing, 2005, 76: 163–172.
- [10] 李海普, 胡岳华, 王淀佐, 徐兢. 阳离子表面活性剂与高岭石的相互作用机理[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2004, 35(2): 228–233.
- LI Hai-pu, HU Yue-hua, WANG Dian-zuo, XU Jing. Mechanism of interaction between cationic surfactant and kaolinite[J]. Journal of Central South University: Natural Science, 2004, 35(2): 228–233.
- [11] WANG Yu-hua, HU Yue-hua, HE Ping-bo. Reverse flotation for removal of silicates from diasporic-bauxite[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(1): 63–68.
- [12] 赵声贵, 钟宏, 刘广义. 季铵盐捕收剂对铝硅矿物浮选行为的研究[J]. 金属矿山, 2007(2): 45–47.
- ZHAO Sheng-gui, ZHONG Hong, LIU Guang-yi. Quaternary ammonium salts collector for flotation of aluminosilicate minerals[J]. Metal Mine, 2007(2): 45–47.
- [13] 余新阳, 钟宏, 刘广义. 阳离子反浮选脱硅捕收剂研究现状[J]. 轻金属, 2008(6): 6–10.
- YU Xin-yang, ZHONG Hong, LUI Guang-yi. Current research status on cationic collector of reverse flotation desilication[J]. Light Metals, 2008(6): 6–10.
- [14] WANG Yu-hua, HU Yue-hua, CHEN Xing-qing. Aluminum-silicates flotation with quaternary ammonium salts[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2003, 13(3): 715–719.
- [15] 刘晓文. 一水硬铝石和层状硅酸盐矿物的晶体结构与表面性质研究[D]. 长沙: 中南大学, 2003: 6.
- LIU Xiao-wen. Crystal structure and surface property of diaspore and phyllosilicate minerals[J]. Changsha: Central South University, 2003: 6.
- [16] PRADIP RAI B. Design of tailor-made surfactants for industrial applications using a molecular modeling approach[J]. Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002, 205: 139–148.
- [17] ATKIN R, CRAIG V S J, WANLESS E J, et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 103: 219–304.
- [18] 罗思岗, 王福良. 分子力学在研究浮选药剂与矿物表面作用中的应用[J]. 矿冶, 2009, 18(1): 1–4.
- LUO Si-gang, WANG Fu-liang. Application of molecular mechanics in studying on flotation reagents interacting with minerals[J]. Mining and Metallurgy, 2009, 18(1): 1–4.
- [19] REIMER U, WAHAB M, SCHILLER P, MOGEL H J. Monte-Carlo study of surfactant adsorption on heterogeneous solid surfaces[J]. Langmuir, 2005, 21(4): 1640–1646.
- [20] TAREK M, BANDYOPADHYAY S, KLEIN M L. Molecular dynamics studies of aqueous surfactants systems[J]. Journal of Molecular Liquids, 1998, 78: 1–6.
- [21] LEERMAKERS F A M, KOOPAL L K, GOLOUB T P, VERMEER A W P, KIJLSTRA V. Confinement induced symmetry breaking of interfacial surfactant layers[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(17): 8756–8763.
- [22] 宋其圣, 郭新利. 十二烷基苯磺酸钠在 SiO_2 表面聚集的分子动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2009, 25(6): 1053–1058.
- SONG Qi-sheng, GUO Xin-li. Molecular dynamics simulation of sodium dodecyl benzene sulfonate aggregation on silica surface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(6): 1053–1058.
- [23] 孙伟, 王丽, 曹学锋, 刘润清, 徐龙华, 韩海生. 石煤提钒的浮选工艺及吸附机理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(7): 2069–2074.
- SUN Wei, WANG Li, CAO Xue-feng, LIU Rui-qing, XU Long-hua, HAN Hai-sheng. Flotation technology and adsorption mechanism of vanadium extraction from stone coal[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2012, 22(7): 2069–2074.
- [24] VIBHUTE A M, GONNADE R G, SWATHI R S, SURESHAN K M. Strength from weakness: Opportunistic $\text{CH}\cdots\text{O}$ hydrogen bonds differentially dictate the conformational fate in solid and solution states[J]. Chemical Communications, 2012, 48: 717–719.
- [25] SCHEINER S. Effect of $\text{CH}\cdots\text{O}$ hydrogen bond length on the geometric and spectroscopic features of the peptide unit of proteins[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2010, 11: 2775–2783.

(编辑 龙怀中)