

# 取代基对十二烷基阳离子表面活性剂捕收铝硅酸盐矿物的影响

夏柳荫, 钟宏, 刘广义

(中南大学 化学化工学院, 湖南 长沙, 410083)

**摘要:**以4种连有不同取代基的阳离子表面活性剂为铝硅酸盐矿物捕收剂,研究各药剂对铝硅矿物的浮选能力及浮选特点。运用密度泛函理论(DFT)B3lyp/6-31G(d)方法,对4种捕收剂的阳离子结构进行优化,并计算原子电荷分布等量化参数和几何结构参数。研究表明:甲基的取代可增强阳离子的静电作用能力,同时,削弱它与矿物表面之间的氢键作用;苄基的取代不仅增强药剂的静电效应,而且增加氢键的结合能力;理论分析结果与浮选试验结果一致,季铵盐的浮选能力较伯胺与叔胺的强,连有苄基的季铵盐对铝硅酸盐矿物的捕收能力最强,且受pH值影响小。

**关键词:**铝硅酸盐矿物;阳离子表面活性剂;取代基;密度泛函理论

中图分类号:TD923;TD925

文献标志码:A

文章编号:1672-7207(2010)01-0083-07

## Effect of substitution in dodecyl- cationic collectors on flotation of aluminosilicates

XIA Liu-yin, ZHONG Hong, LIU Guang-yi

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

**Abstract:** Flotation behaviors of gangue aluminosilicates was studied with four dodecyl-cationic collectors, which have an N-containing polar group with different substitutions. Density functional theory (DFT) with B3lyp method at 6-31G(d) level was also employed for optimizing the geometries of collector cations and calculating the atomic charges. The results show that methyl group strengthens the electrostatic attractions, but reduces the H-bonds effect, while benzyl group can make both electrostatic and H-bond effects strong. The theoretical results are identical with the results of the collectors flotation tests. Collecting ability of the quaternary amine salts is better than that of dodecylamine and dodecyl dimethyl amine. The quaternary amine salt containing benzyl group performs best, and it is little affected by pH value. Substitution of N-containing polar group in amine collectors can impact the aluminosilicate minerals flotation.

**Key words:** aluminosilicate minerals; cationic surfactants; substitution; density functional theory

在我国低品位铝土矿的综合利用研究中,研究人员采用正浮选与反浮选的分选方法对铝土矿进行脱硅预处理<sup>[1-3]</sup>。反浮选具有“抑多浮少”的特点,一经提出就引起广泛关注,现在已经成为我国处理铝土矿的研究热点<sup>[4-5]</sup>。在反浮选脱硅的过程中,脱硅的效果主

要取决于浮选药剂对铝硅酸盐矿物与一水硬铝石的选择性分离,所用的浮选捕收剂是一些胺类阳离子表面活性剂。蒋昊等<sup>[6]</sup>将十二胺的醋酸盐作为硅酸盐矿物的浮选捕收剂。浮选试验结果表明:当十二胺(DDA)浓度为 $2 \times 10^{-4}$  mol/L时,矿浆溶液酸性(pH=2~6)有利

收稿日期:2008-11-28;修回日期:2009-03-20

基金项目:国家重点基础研究发展规划项目(2005CB623701);国家自然科学基金资助项目(50874118);全国博士学位论文作者专项基金资助项目(2007B52)

通信作者:钟宏(1961-),男,浙江龙泉人,教授,从事选矿药剂分子设计与开发研究;电话:0731-88830306;E-mail:zhongh@mail.csu.edu.cn

于矿物浮选,平均浮选回收率约为 75%,且表现为叶腊石可浮性最好,高岭石次之,伊利石最差。随着矿浆 pH 值增加,铝硅酸盐矿物的浮选回收率下降,尤其是高岭石和伊利石,当 pH = 10,回收率低于 30%。刘晓文等<sup>[7-8]</sup>应用十二胺盐酸盐作为高岭石、叶腊石和伊利石的阳离子捕收剂,实验结果与报道的醋酸盐浮选结果基本一致<sup>[6]</sup>。彭兰等<sup>[9]</sup>研究了十二烷基叔胺(DMA)对高岭石、伊利石和叶腊石的浮选行为及作用机理,并在相同实验条件下比较研究了 DDA 和 DMA 对 3 种硅酸盐矿物的浮选效果。叔胺与伯胺对硅酸盐矿物的浮选规律相似,但浮选效果比伯胺的好,尤其是在强酸性条件下(pH=2~3),叔胺能浮选回收 65%的伊利石,而伯胺只能回收 40%。赵声贵等<sup>[10]</sup>考察了十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)对铝土矿中铝硅酸盐矿物的浮选行为。DTAC 对 3 种铝硅矿物的浮选也受 pH 值影响,随着 pH 值升高,矿物回收率略有下降。在酸性条件下,高岭石、叶腊石和伊利石的平均浮选回收率为 80%左右;在碱性条件下,它们的平均浮选回收率下降至 65%左右。使用 DTAC 时,矿物的浮选能力依高岭石—叶腊石—伊利石的顺序下降。刘水红等<sup>[11]</sup>研究了十二烷基二甲基苄基氯化铵(DBDAC)对硅酸盐矿物的浮选行为,随着 pH 值的增加。高岭石和伊利石的回收率下降明显,从 80%下降到 30%。但叶腊石仍能保持回收率在 70%左右。与相同实验条件下 DDA 对矿物的浮选相比,DBDAC 对硅酸盐矿物的捕收能力强于十二胺的捕收能力。由以上阳离子捕收剂对硅酸盐矿物浮选的研究结果可见,硅酸盐矿物捕收剂的捕收性能和浮选特点主要取决于碳链一端的极性基团。胺类捕收剂的键合原子是 N。当 N 原子上的净电荷增加时,共价半径变小,易于通过离子键的形式与电负性较小、共价半径较大的原子发生键合,或通过静电力在矿物表面双电层外层的紧密层中发生吸附,从而达到与矿物表面作用或吸附的目的。由此,长碳链阳离子表面活性剂的 N 原子上取代基的变化能够改变亲固基团的电子效应,从而改变捕收剂对矿物的浮选能力。本文作者以上述 4 种阳离子捕收剂为对象,通过量子化学计算手段考察 DDA 分子中与 N 原子相连的 H 原子被甲基或苄基取代成为 DMA,DTAC 和 DBDAC 后,分子几何结构和分子内原子电荷分布的变化。对照浮选试验中取代基对捕收剂浮选性能的影响,从理论上揭示取代基在胺类阳离子捕收剂对铝硅酸盐矿物浮选中的作用。

## 1 实验

### 1.1 矿样与试剂

高岭石单矿取自河南矿床,伊利石和叶腊石单矿分别取自浙江瓯海和青田选矿厂,各矿物纯度(质量分数)均在 90%以上,主要化学成分见表 1。矿块经破碎后,人工选出纯净的单矿物,用实验室型球磨机磨细,制成粒度小于 76  $\mu\text{m}$  的矿粉保存备用。调浆用 NaOH 和 HCl 均为分析纯,配制药剂及调浆时使用一次蒸馏水。本研究中用到的捕收剂十二胺(DDA)为上海国药集团提供的化学纯产品,十二叔胺(DMA)是由上海经纬化工有限公司提供的工业优级产品,其质量分数大于 97%。DTAC 和 DBDAC 是工业级产品,含量均在 50%左右。捕收剂分子结构如图 1 所示。DDA 阳离子的 N 原子与 3 个 H 原子相连,当其中 2 个 H 原子被甲基取代后变为 DMA。DMA 阳离子的氢原子被甲基取代后则变为 DTAC 阳离子,而被苄基取代后则变为 DBDAC 阳离子。

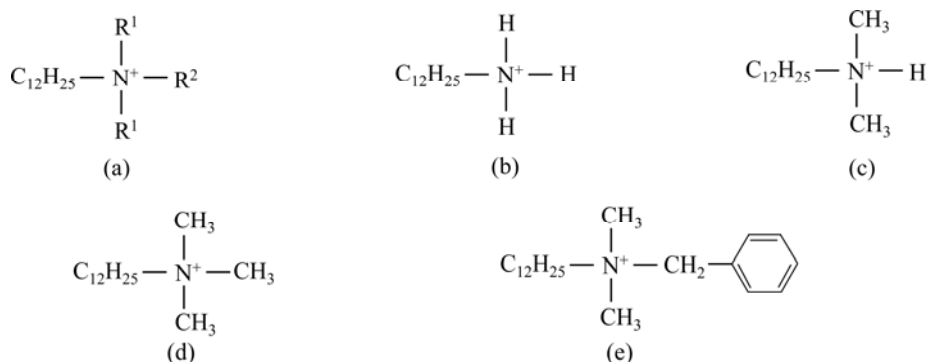
表 1 高岭石、伊利石和叶腊石的化学成分

Table 1 Chemical compositions of kaolinite, illite and pyrophyllite

主要组成	质量分数/%		
	高岭石	伊利石	叶腊石
SiO <sub>2</sub>	44.220	50.86	61.570
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.660	32.93	31.100
MgO	0.093	0.30	0.013
CaO	0.074	0.80	0.810
TFe	0.540	0.29	0.180
TiO <sub>2</sub>	0.220	0.36	0.190
K <sub>2</sub> O	0.064	7.52	0.049
Na <sub>2</sub> O	0.049	0.18	0.120
水分	1.190	0.63	0.350
烧失量	14.790	5.04	6.530

### 1.2 实验室浮选

单矿物浮选试验在 XFG5-35 型挂槽式浮选机(吉林省探矿机械厂)上进行,主轴转速为 1 550 r/min。首先称取 3.0 g 矿物放入 40 mL 浮选槽中,加入 30 mL 蒸馏水。调浆 1 min 后,用 HCl 或 NaOH 调节 pH 值。再加入捕收剂搅拌 3 min,浮选 5 min。泡沫产品和槽底产品分别烘干称量并计算回收率。



(a) N 取代基十二烷基胺类捕收剂通式; (b) DDA; (c) DMA; (d) DTAC; (e) DBDAC

图 1 不同取代基的捕收剂结构通式及 4 种捕收剂的分子结构式

Fig.1 Structures of collector model with substitutions and molecular structures of four collectors

### 1.3 计算模型与方法

本研究采用 DFT/ B3LYP 方法进行模型优化和单点能计算。首先, 据各阳离子的初始构型, 在 6-31G(d) 基组水平上进行构型能量最小化, 再对已优化构型进行振动分析, 直至结果显示振动光谱中没有出现虚频率为止, 表明其对应势能面上极小点得到最优构型。最后, 利用最优构型计算能量、荷电分布、键长、键角等。使用 Gaussian 03 软件进行量子化学计算<sup>[12]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同捕收剂对铝硅矿物的浮选

在实验室条件下, 选用 4 种连接有不同取代基的阳离子表面活性剂为矿物捕收剂, 其分子结构式如图 1 所示, 浓度为  $2.0 \times 10^{-4}$  mol/L, 在不同 pH 条件下浮选铝硅酸盐矿物, 结果如图 2 所示。

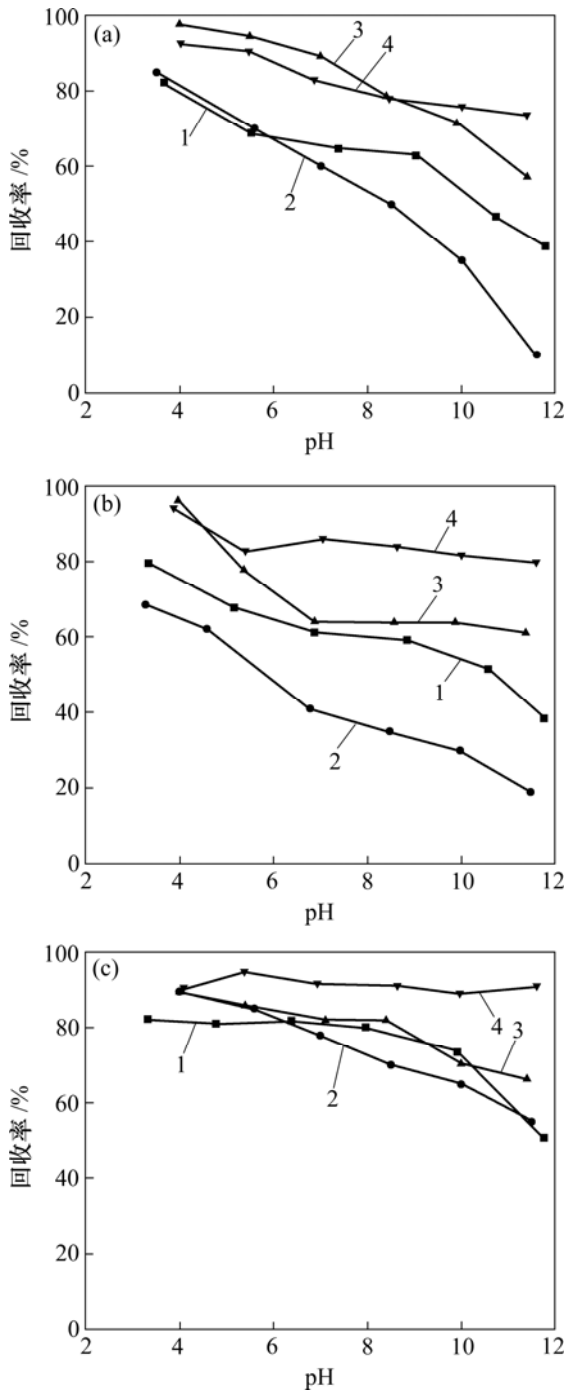
图 2(a)所示是在不同 pH 值条件下, 4 类浮选捕收剂对高岭石的浮选行为。可见: DTAC 与 DBDAC 对硅酸盐矿物的捕收能力强于 DDA 和 DMA。这与捕收剂分子的溶液化学密切相关。DDA 和 DMA 的溶解平衡常数分别为  $4.3 \times 10^{-4}$  和  $5.5 \times 10^{-5}$  mol/L, 因此, 当 pH 值分别大于伯胺和叔胺的酸度系数  $pK_a$  时, DDA 和 DMA 对矿物的捕收能力下降。据文献<sup>[13-14]</sup>报道, DDA 在 pH 值为 5.5~8.5 时, 主要以阳离子形式存在, 因此, DDA 在 pH < 8.5 时能保持高岭石的浮选回收率在 60% 以上; DMA 的阳离子主要在 pH 值为 3.0~4.5 时存在, 因此, 只有在强酸性条件下, DMA 才能保持较好的浮选回收率; 当 pH 值大于 4.5 时, 高岭石的浮选回收率急剧下降。在强碱性条件下, 当溶液中 DDA 和 DMA 的阳离子含量均较小时, DDA 对高岭

石的浮选能力仍然比 DMA 的强。DMA 的 H 原子被甲基和苯基取代后变成 DTAC 和 DBDAC, 成为季铵盐, 在水溶液中完全解离呈阳离子态。即使在强碱性条件下, 溶液中的阳离子也能够发挥较强的静电吸引作用, 使矿粒疏水上浮。2 种季铵盐对高岭石的浮选能力相当, 但 DBDAC 受 pH 值影响更小, 在强碱性条件下依然能保持对高岭石较强的浮选能力。

图 2(b)所示是不同 pH 值条件下, 连接不同取代基的浮选捕收剂对伊利石的浮选行为。与高岭石的浮选类似, 2 种季铵盐的浮选能力均比伯胺和叔胺的浮选能力强。DDA 在当 pH > 8.5 时, DMA 在当 pH > 4.5 时, 伊利石的浮动性显著下降。pH 值对季铵盐捕收剂也有一定的影响, 在酸性条件下对伊利石浮选效果好, 当 pH < 5.0 时, DTAC 与 DBDAC 对伊利石的浮选能力基本相当。这是由于阳离子大量存在, 静电作用是药剂与矿物之间作用的主要方式。随着矿浆 pH 值增大, DTAC 对伊利石的浮选回收率略有下降, 为 65%, 而 DBDAC 的浮选回收率仍保持在 80% 左右。

图 2(c)所示是不同 pH 值条件下, 连接不同取代基的浮选捕收剂对叶腊石的浮选行为。可见: DDA, DMA 和 DTAC 对叶腊石的浮选效果相当, 平均浮选回收率约为 70%。DBDAC 对叶腊石浮选效果最好, 平均浮选回收率为 90%。4 种捕收剂对叶腊石的浮选规律与图 2(a)和图 2(b)中的浮选规律一致。

综上所述, 通过比较 N 上连接不同取代基的十二烷基阳离子捕收剂对高岭石、伊利石和叶腊石的浮选行为, 可以看出: DBDAC 对硅酸盐矿物的浮选能力最强, 受 pH 值影响最小。DTAC 对 3 种硅酸盐矿物的捕收能力比十二烷基伯胺和叔胺的强, 但这 3 种捕收剂受 pH 值影响较大, 这与文献<sup>[6-11, 15]</sup>中结果基本一致。



1—DDA; 2—DMA; 3—DTAC; 4—DBDAC

(a) 高岭石; (b) 伊利石; (c) 叶腊石

图 2 连接不同取代基的十二烷基胺类阳离子捕收剂 ( $2 \times 10^{-4}$  mol/L) 对铝硅酸盐矿物的 pH 值与浮选回收率关系

Fig.2 pH effect on flotation behaviors of aluminosilicate minerals with  $2 \times 10^{-4}$  mol/L dodecyl-cationic collectors containing different substitutions

连接不同取代基的十二烷基胺类捕收剂对叶腊石的浮选效果最好, 其次是高岭石, 最后是伊利石, 这

与 3 种层状硅酸盐矿物晶体结构有关。高岭石是二层结构的铝硅酸盐, 层与层之间是通过公共的氧原子共价结合在一起, 形成一个层状结构的重复单元, 八面体氢氧化铝的羟基离子和四面体硅酸盐的氧原子之间的氢键使两层重复单元聚于一起。叶腊石则是一种三层铝硅酸盐, 它是由四面体硅酸盐的两层之间夹层结构的一个八面体铝氢氧化物层组成, 而且这种三层是由公共的氧原子共价结合而成, 形成一个三层夹层结构, 这些夹层则由相对弱的范德华力聚集在一起。伊利石具有与叶腊石类似的晶体结构, 也是一种三层硅酸盐。然而, 在伊利石中, 随着水对晶格氢氧化物取代程度的变化, 铝类质同象取代了四面体硅酸盐的一些晶格硅, 补偿离子通常是钾和钠, 它们桥键连结了 2 个邻近的夹层结构, 因此, 伊利石层间有离子键存在。当硅酸盐矿物被破碎时, 粒子沿弱结合的(001)基面裂开, 伊利石有  $25 \text{ 个/nm}^2$  的 Al—O 键被破坏, 高岭石和叶腊石则仅有  $13 \text{ 个/nm}^2$  氢键和分子键断裂。因此, 从矿物晶体学角度来说, 叶腊石的可浮性最好, 其次是高岭石, 最后是伊利石<sup>[16-17]</sup>。

## 2.2 理论计算

### 2.2.1 取代基对分子几何结构的影响

通过量子化学构型优化计算, 得到了 4 种捕收剂阳离子的最优几何构型, 如图 3 所示。具体得到的捕收剂阳离子几何参数见表 2。不同取代基与 N 原子相连, 导致 4 种捕收剂阳离子的几何参数有一定的变化。甲基在  $R^1$  位置取代 H 原子后, DDA 变成 DMA, 甲基中的 C 较 H 原子电负性强, 因此, N—C 之间的距离较 N—H 之间距离增加, 由  $0.1028 \text{ nm}$  增加到  $0.1506 \text{ nm}$ , 而 N— $R^2$  之间的距离则由  $0.1028 \text{ nm}$  减小到  $0.1026 \text{ nm}$ , 说明甲基的取代会使与之相邻的 N—H 键加强。当捕收剂为 DTAC 和 DBDAC 时,  $R^1$  位置均被甲基取代,  $R^2$  位置则分别被甲基和苄基取代, 因此, N 与取代基  $R^2$  相连的键长分别增加到  $0.1509 \text{ nm}$  和  $0.1558 \text{ nm}$ 。比较 DMA, DTAC 和 DBDAC, 当  $R^2$  位 H 被甲基取代后, N— $R^1$  之间的距离由  $0.1506 \text{ nm}$  增加到  $0.1507 \text{ nm}$ ; 当  $R^2$  位 H 被苄基取代后, N— $R^1$  之间的距离则由  $0.1506 \text{ nm}$  减小到  $0.1503 \text{ nm}$ 。说明甲基的取代对相邻 N—C 键的影响很小, 而苄基的取代使得相邻的 N—C 键增强。

### 2.2.2 取代基对原子电荷分布的影响

静电吸引是阳离子捕收剂浮选铝硅酸盐矿物的最主要的作用方式, 因此, 阳离子捕收剂中原子电荷分布至关重要。本文作者在得到各捕收剂阳离子的最优化构型后, 对 Mulliken 电荷分布进行分析, 考察键合 N 原子的电荷变化、取代基团的电荷变化以及取代基

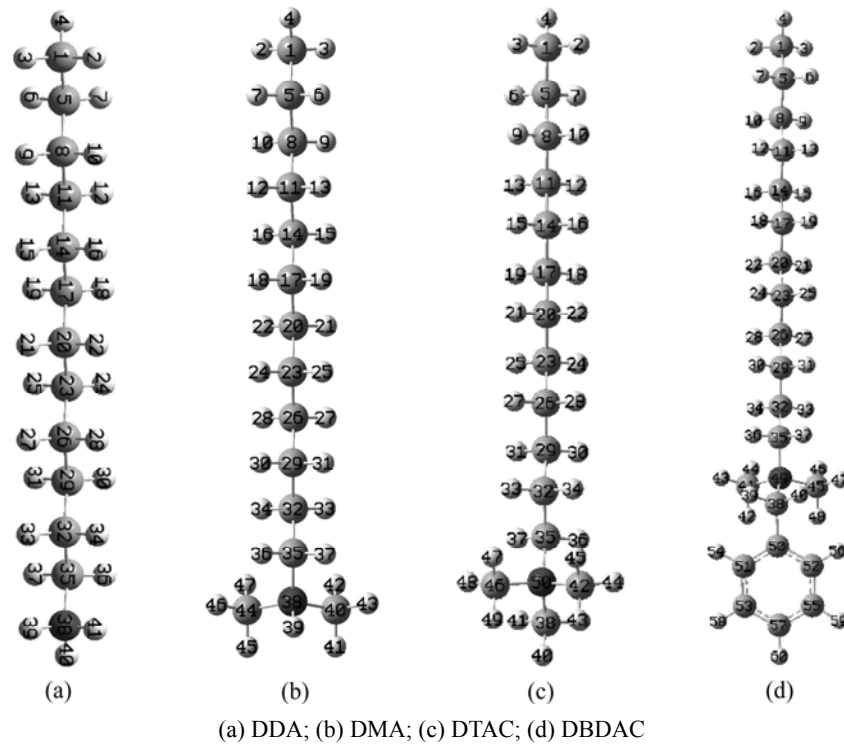


图 3 用 B3lyp 方法在 6-31G(d) 基组下进行量化计算的捕收剂优化构型

Fig.3 Optimization geometries of four collectors with B3lyp method at 6-31G(d) level

表 2 4 种捕收剂分子几何结构参数

Table 2 Optimized geometries of four collectors' molecules

键长/nm

捕收剂	N 原子与碳链及取代基之间的键长			取代基中与 H 原子相连的键长	
	N— <sup>35</sup> C	N—R <sup>1</sup>	N—R <sup>2</sup>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>
DDA	0.153 5	0.102 8	0.102 8		
DMA	0.153 5	0.150 6	0.102 6	<sup>40</sup> C— <sup>41</sup> H: 0.109 1	
				<sup>40</sup> C— <sup>42</sup> H: 0.108 9	
DTAC	0.153 9	0.150 7	0.150 9	<sup>40</sup> C— <sup>43</sup> H: 0.109 1	<sup>38</sup> C— <sup>39</sup> H: 0.109 1
				<sup>42</sup> C— <sup>43</sup> H: 0.109 1	<sup>38</sup> C— <sup>40</sup> H: 0.109 1
				<sup>42</sup> C— <sup>44</sup> H: 0.108 9	<sup>38</sup> C— <sup>41</sup> H: 0.108 9
				<sup>42</sup> C— <sup>45</sup> H: 0.109 1	<sup>38</sup> C— <sup>41</sup> H: 0.108 9
DBDAC	0.153 4	0.150 3	0.155 8	<sup>38</sup> C— <sup>39</sup> H: 0.109 3	<sup>51</sup> C— <sup>54</sup> H: 0.108 8
				<sup>41</sup> C— <sup>42</sup> H: 0.109 2	<sup>51</sup> C— <sup>54</sup> H: 0.108 8
				<sup>41</sup> C— <sup>43</sup> H: 0.108 9	<sup>53</sup> C— <sup>58</sup> H: 0.108 6
				<sup>41</sup> C— <sup>44</sup> H: 0.108 9	<sup>57</sup> C— <sup>60</sup> H: 0.108 6
				<sup>52</sup> C— <sup>56</sup> H: 0.108 8	

中某些 C 和 H 的电荷变化, 结果如表 3 所示。由表 3 可见: R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 位置的 H 原子被取代后, 阳离子头基(亲固基)的净电荷变化明显, 净电荷数量递增顺序为: DDA, DMA, DTAC, DBDAC, 说明表面活性剂与矿物之间的静电作用能力也依此次序递增。分析各取代基或取代基上的原子电荷可知: 随着 R<sup>1</sup> 和 R<sup>2</sup> 位置

逐渐被甲基和苄基取代, DDA 先变为 DMA, R<sup>1</sup> 位置的官能团电荷由 0.428 9 减小到 0.338 1, 同时, R<sup>2</sup> 位置的 H 原子电荷由 0.433 4 减小到 0.408 5; N 原子电荷由 0.731 8 减小到 0.483 1, 与 N 原子相连的 <sup>35</sup>C 及与 <sup>35</sup>C 相连的 <sup>36</sup>H 的电荷都相应地减少, 说明甲基在 R<sup>1</sup> 位的取代使得与甲基相近原子的电荷分布更均匀,

表 3 捕收剂阳离子中官能团和原子净电荷

Table 3 Atomic charges on substitutions and some selected atoms

捕收剂	阳离子头基	官能团		原子		
		R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	N	C	H
DDA	0.559 4	0.428 9	0.433 4	-0.731 8	<sup>35</sup> C: -0.226 5	<sup>36</sup> H: 0.231 4
DMA	0.601 6	0.338 1	0.408 5	-0.483 1	<sup>35</sup> C: -0.177 3	<sup>36</sup> H: 0.206 8
					<sup>40</sup> C: -0.348 5	<sup>42</sup> H: 0.234 2
DTAC	0.610 4	0.325 7	0.328 2	-0.369 2	<sup>35</sup> C: -0.153 3	<sup>36</sup> H: 0.198 9
					<sup>42</sup> C: -0.335 2	<sup>45</sup> H: 0.225 3
					<sup>38</sup> C: -0.330 7	<sup>39</sup> H: 0.220 4
DBDAC	0.623 8	0.307 8	0.382 2	-0.374 0	<sup>35</sup> C: -0.144 6	<sup>36</sup> H: 0.193 7
					<sup>38</sup> C: -0.254 5	<sup>39</sup> H: 0.206 1
					<sup>41</sup> C: -0.339 8	<sup>42</sup> H: 0.224 6
					<sup>57</sup> C: -0.116 6	<sup>60</sup> H: 0.175 2

离子半径更大。同时结合键长变化：<sup>38</sup>N—<sup>39</sup>H 的键长由 0.102 8 nm 缩小至 0.102 6 nm，并且取代基中的 C—H 键键长为 0.109 1 nm，比直链烷基中 C—H 键长要短(计算结果为 0.109 8 nm)，因此，DMA 与矿物表面发生氢键作用的能力较 DDA 的能力弱<sup>[18]</sup>。

DMA 变为 DTAC 后，R<sup>2</sup> 位置的 H 被甲基取代，这导致与 R<sup>2</sup> 相邻的 R<sup>1</sup> 基团和 N 原子净电荷减少；同时，与 N 原子相连的 C 原子及与 C 原子相连的 H 原子上的净电荷也都不同程度地减少，说明 R<sup>2</sup> 位置引入的甲基能使原子电荷分布更均匀。DMA 变为 DBDAC 后，R<sup>2</sup> 位置的 H 原子被苄基取代，与被甲基取代的情况类似，苄基的引入也在一定程度的导致分子内原子净电荷减少。比较 DTAC 与 DBDAC 的阳离子结构，即苯环取代了 DTAC 中一个甲基上的 H 原子，导致与此苯环相连的 C 原子及与此苯环相邻的 H 原子的净电荷均有一定减少，从键长分析可见：<sup>38</sup>C—<sup>39</sup>H 从 0.109 1 增加到 0.109 3 nm，说明苯环使得邻位 H 更活泼。同时，R<sup>2</sup> 位置甲基到苄基的变化，使得键合 N 原子上净电荷增加，更有利于氢键的形成。

R<sup>1</sup> 位置甲基的引入使得阳离子捕收剂的静电作用能力增强，但氢键作用能力减弱。因此，当溶液 pH 值增大时，表面活性剂的捕收能力显著下降。R<sup>2</sup> 位置甲基、苄基的引入使叔胺变为季铵盐，静电作用能力均得到加强，同时，表面活性剂的捕收能力比伯胺、叔胺的捕收能力有所提高。DBDAC 中苯环的存在活化了相邻的 H 原子，增加了键合原子的净电荷，因此，DBDAC 较 DTAC 有更强的静电作用能力，也具有更强的氢键作用能力。

### 3 结论

(1) 以甲基、苄基为取代基对十二胺分子模型进行化学修饰，得到工业上常见的 4 种胺类阳离子捕收剂。以这 4 种表面活性剂为铝土矿中铝硅酸盐矿物捕收剂，在相同实验条件下对高岭石、伊利石和叶腊石进行了浮选实验。DDA 与 DMA 受溶解平衡的影响，在 pH 值大于 pK<sub>a</sub> 时阳离子数量急剧下降，浮选能力减弱。季铵盐浮选能力比伯胺与叔胺的浮选能力强，尤其是连接苄基的季铵盐捕收剂对矿物捕收能力最强，受 pH 值影响最小。

(2) 运用密度泛函理论研究了取代基对表面活性剂分子几何参数及电荷分布的影响。阳离子头基(亲固基)的净电荷变化明显，净电荷数量递增顺序为：DDA，DMA，DTAC，DBDAC。因此，表面活性剂与矿物之间的静电作用能力依此次序递增。甲基、苄基的引入增强了药剂的静电作用能力，苄基的取代还增加了药剂分子与矿物之间形成氢键的可能。

#### 参考文献：

- [1] Xu Z H, Plitt V, Liu Q. Recent advances in reverse flotation of diasporic ores: A Chinese experience[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(9/10): 1007-1015
- [2] 卢毅屏, 谭燕葵, 冯其明, 等. 8-羟基喹啉在微细粒铝硅矿物分离中的作用[J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(8): 1353-1359  
LU Yi-ping, TAN Kui-yan, FENG Qi-ming, et al. Effect of 8-hydroxyquinoline on flotation separation of ultrafine

- aluminum-silicate minerals[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(8): 1353-1359.
- [3] 张国范, 冯其明, 卢毅屏, 等. 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, et al. Mechanism on diasporite and kaolinite collected by sodium oleate[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(2): 298-301.
- [4] 郭键, 任爱军, 方启学, 等. 一水硬铝石与高岭石反浮选分离研究[J]. 有色金属: 选矿部分, 2003(3): 1-5.  
GUO Jian, REN Ai-jun, FANG Qi-xue, et al. A study on aeparation diasporite and kaolinite by reverse floatation[J]. Nonferrous Metals: Mineral Processing, 2003(3): 1-5.
- [5] Wang Y, Hu Y, He P, et al. Reverse flotation for removal of silicates from diasporic-bauxite[J]. Minerals Engineering, 2004, 17(1): 63-68.
- [6] 蒋昊, 胡岳华, 覃文庆, 等. 直链烷基胺浮选铝硅矿物机理[J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(4): 688-692.  
JIANG Hao, HU Yue-hua, QIN Wen-qing, et al. Mechanism of flotation for diasporite and aluminum-silicate minerals with alkylamine collectors[J]. Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(4): 688-692.
- [7] 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]. 中南大学资源加工与生物工程学院, 2003.  
LIU Xiao-wen. Crystal structure and surface property of diasporite and phyllosilicate minerals[D]. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, 2003.
- [8] Hu Y, Liu X, Xu Z. Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(3): 219-227.
- [9] 彭兰, 曹学峰, 杜平. 胺类捕收剂对铝硅矿物的浮选性能研究[J]. 广西民族学院学报: 自然科学版, 2006, 12(1): 68-74.  
PENG Lan, CAO Xue-feng, DU Ping. Structures, physiochemical properties of amine-collectors and their flotation on diasporite and main gangue of bauxite[J]. Journal of Guangxi University for Nationalities: Natural Science Edition, 2006, 12(1): 68-74.
- [10] 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.
- [11] 刘水红, 郑桂兵, 任爱军, 等. 一水硬铝石和含铝硅酸盐在胺类捕收剂作用下的浮选行为[J]. 有色金属, 2007, 59(4): 127-130.  
LIU Shui-hong, ZHENG Gui-bing, REN Ai-jun, et al. Flotation behavior of diasporite and aluminosilicate by using amine collectors[J]. Nonferrous Metals, 2007, 59(4): 127-130.
- [12] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel L B, et al. Gaussian 03[M]. Revision B.01. Pittsburgh PA: Gaussian Inc, 2003.
- [13] 王淀佐, 胡岳华. 浮选溶液化学[M]. 长沙: 湖南科技出版社, 1998.  
WANG Dian-zuo, HU Yue-hua. Solution chemistry of flotation[M]. Changsha: Hunan of Science and Technology Press, 1998.
- [14] 曹学峰. 铝硅酸盐矿物捕收剂的合成及结构-性能研究[D]. 中南大学资源加工与生物工程学院, 2003.  
CAO Xue-feng. Synthesis of collectors to catch alumin silicate minerals and studies on structure-activity relationship[D]. School of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, 2003.
- [15] HU Yue-hua, OUYANG Kui, CAO Xue-feng, et al. Flotation of kaolinite and diasporite with hexadecyl dimethyl benzyl ammonium chloride[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15(3): 378-381.
- [16] Tourmassat C, Gailhanou H, Crouzet C, et al. Two cation exchange models for direct and inverse modelling of solution major cation composition in equilibrium with illite surfaces[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(5): 1098-1114.
- [17] Zhou J M, Huang P M. Kinetics of potassium release from illite as influenced by different phosphates[J]. Geoderma, 2007, 138(3): 221-228
- [18] Zhong H, Liu G Y, Xia L Y, et al. Flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite using three cationic collectors[J]. Minerals Engineering, 2008, 21(11/14): 1055-1061.

(编辑 陈爱华)