

# 长碳链烷基季铵盐在蒙脱石层间的 吸附特性及其对蒙脱石结构的影响

吕宪俊, 邱俊, 崔学奇

(山东科技大学化学与环境工程学院, 山东青岛 266510)

**摘要:** 本文以提纯的钠基蒙脱石为原料, 以十二烷基三甲基氯化铵、十六和十八烷基三甲基氯化铵三种不同碳链长度的季铵盐为改性剂, 进行了不同条件下有机蒙脱石的合成试验, 测定了不同合成条件下季铵盐在蒙脱石层间的插层吸附特性和对有机蒙脱石层间结构的影响。研究表明, 长碳链季铵盐在蒙脱石层间的吸附量与碳链长度、用量和离子交换反应时间有关, 随着烷基季铵盐碳链长度和用量的增加, 其在蒙脱石层间的吸附量逐渐增加, 其摩尔吸附量能够超过蒙脱石的离子交换容量, 表现出超量吸附的特性; 随着烷基季铵盐在蒙脱石层间的吸附量和离子交换反应时间的变化, 有机蒙脱石的层面间距 ( $d_{001}$ ) 呈现动态变化的规律, 在烷基季铵盐用量过大和反应时间较短时, 能够形成具有超大层间距的混层结构。

**关键词:** 矿物加工工程; 烷基季铵盐; 吸附特性; 有机蒙脱石; 层面间距; 结构

**中图分类号:** TD985      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1674-2850(2008)00-0705-8

## Adsorption property of long chain alkylammoniums in the interlayer space of montmorillonite and its influence on the structure of montmorillonite

LV Xianjun, QIU Jun, CUI Xueqi

(College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of  
Science and Technology, Qingdao, Shandong 266510)

**Abstract:** Organo-montmorillonite samples were prepared by intercalating alkylammoniums with different chain length (dodecyltrimethylammonium, cetyltrimethylammonium and octadecyltrimethylammonium) into a purified Na-montmorillonite, and the content of alkylammonium in the intercalated montmorillonites and the interlayer spacing ( $d_{001}$ ) of the intercalated montmorillonites were measured. According to the results, the adsorption quantity of the alkylammonium is dependent on the alkyl chain length, the dosage of the alkylammonium and the retention time. The adsorption quantity of alkylammonium increases with the chain length and the dosage, and the adsorption quantity would exceed the cation exchange capacity (CEC) of the Na-montmorillonite under the dosages of more than 1.3 CEC. The interlayer spacing of the intercalated organo-montmorillonite shows a dynamic change with the dosage and the retention time. Super interlayer spacings of the intercalated montmorillonite were observed under larger dosages and shorter retention times.

**Key words:** mineral processing engineering; alkylammonium; adsorption property; organo-montmorillonite; interlayer spacing; structure

## 0 引言

有机蒙脱石通常是以钠基蒙脱石为原料, 采用长烷基链烷基季铵盐为改性剂经过阳离子交换反应而合成一种复合粉体材料。烷基季铵盐阳离子进入蒙脱石层间将引起蒙脱石层面间距 ( $d_{001}$ ) 的改变,

**基金项目:** 高等学校博士学科点专项科研基金 (20040424003)

**作者简介:** 吕宪俊 (1965—), 男, 教授, 主要研究方向: 矿物材料、矿物资源综合利用. E-mail: luxianjun@vip.sina.com

这种结构变化通常采用小角 X 射线研究技术进行表征。一般认为,这种结构变化与烷基季铵盐的结构有关,碳链长度不同时会导致有机蒙脱石结构的差异<sup>[1~3]</sup>。还有研究者提出,有机阳离子在蒙脱石层间排列方式不同也会影响有机蒙脱石的结构和性能,并根据对产品结构的分析结果和有机阳离子的几何大小推断,有机阳离子在蒙脱石层间的排列大致有平行单层、双层、伪三层、以及斜交和正交等方式<sup>[4~7]</sup>。然而,从目前国内外的研究报道来看,有以下几个问题尚未解决。其一,采用相同改性剂制备的有机蒙脱石的结构参数有明显差异,而形成这种差异的机理目前尚无法解释,例如,以十六烷基三甲基氯化铵为改性剂,不同的研究者测定的层间距从 19 Å 到 23.97 Å 不等<sup>[4~8]</sup>;其二,有研究者合成了具有超大层间距(层面间距远大于有机改性剂的长度)的有机蒙脱石<sup>[2,5,9]</sup>,然而,对于超大层间距结构的形成机理尚不清楚,因为按照已有的有机阳离子在蒙脱石层间排列方式的推断对这种结构均无法解释;其三,对于混层型结构(不同层间距共存的结构型式)的形成研究报道很少,对其形成机理缺乏明确的认识。

本文以提纯的钠基蒙脱石为原料,以十二烷基三甲基氯化铵、十六和十八烷基三甲基氯化铵三种不同碳链长度的烷基季铵盐为改性剂,通过测定不同条件下合成的有机蒙脱石有机物含量和层间结构变化,分析烷基季铵盐在蒙脱石层间的吸附特性和对有机蒙脱石层面间距的影响规律,并对有机蒙脱石结构变化的机理进行分析。

## 1 试验原料及试验方法

### 1.1 试验原料

试验原料为取自山东莱西膨润土矿,经过提纯和钠化改性后制成的钠基蒙脱石。其主要性能参数如表 1 所示。

表 1 试验用钠基蒙脱石的主要性能指标  
Tab. 1 Properties of the Na-montmorillonite

项目	胶质价/ (mL/15 g)	膨胀容/ (mL/g)	阳离子交换容量/ (mmol/100 g)	吸蓝量/mL	蒙脱石含量/%	蒙脱石 $d_{001}$ /Å
指标	100	46.7	81.0	38.9	95.4	12.48

试验中使用的长碳链季铵盐均为市售剂,主要结构参数如表 2 所示。

表 2 长碳链烷基季铵盐阳离子的结构参数<sup>[10]</sup>  
Tab. 2 Structural parameters of the alkylammoniums<sup>[10]</sup>

季铵盐种类	十二烷基三甲基氯化铵 (1231)		十六烷基三甲基氯化铵 (1631)		十八烷基三甲基氯化铵 (1831)		
	部位	极性基	非极性基	极性基	非极性基	极性基	非极性基
理论直径 $d$ (Å)	立卧	5.19	4.5	5.19	4.5	5.19	4.5
	平卧	6.9	4.1	6.9	4.1	6.9	4.1
烷基链的长度 $L$ (Å)		20.98		26.09		28.64	
分子量		263.5		319.5		357.5	

### 1.2 试验方法

#### 1) 有机蒙脱石的合成工艺

采用悬浮液法进行烷基铵与蒙脱石的离子交换反应。首先将蒙脱石粉制成 5% 的稀矿浆,并在搅拌的条件下充分分散;然后计量加入烷基季铵盐,控制一定的反应温度和时间,在常压下进行离子交换反应。反应产物经过洗涤、过滤和恒温干燥后,用于测定蒙脱石中有机物含量和蒙脱石的层面间距。试验流程如图 1 所示。

#### 2) 有机蒙脱石烧失量的测定

将样品在 120℃ 下烘干 2 h 后准确称重 ( $W_a$ )，然后在 900℃ 的马弗炉中灼烧 2 h，冷却后称残余重量 ( $W_b$ )，计算样品的烧失量为： $S(\%) = (W_a - W_b)/W_a$ 。采用烧失量分析结果来间接表征有机蒙脱石中烷基季铵盐的含量变化。

### 3) 蒙脱石层面间距 ( $d_{001}$ ) 的测定

X 射线衍射仪 (D/max-rB)，日本理学电机 RigaKu 公司生产，cu 靶，管电压为 40 kV，管电流 100 mA，扫描速度 4 deg/min，步长为 0.02 deg，扫描范围  $2\theta = 0.8^\circ \sim 40^\circ$ 。

## 2 结果与分析

### 2.1 季铵盐碳链长度的影响

为了考察长碳链季铵盐离子在蒙脱石层间的吸附特性和对蒙脱石结构参数的影响，对不同碳链长度的季铵盐进行了有机蒙脱石合成试验。控制改性剂的用量为 1.1 CEC (钠基蒙脱石的 CEC 为 81 mmol/100 g)，反应温度为 80℃，改性时间 2.0 h，测定了改性产物的烧失量和蒙脱石的层面间距。结果如表 3 所示。

表 3 季铵盐有机改性剂碳链长度对烧失量和层面间距的影响

Tab.3 Effect of the chain length of alkylammoniums on the L. O. I (Loss on ignition) value and the interlayer spacing

有机改性剂种类	1231	1631	1831
烧失量/%	22	34.01	40.60
$d_{(001)}/\text{Å}$	18.243	21.122	21.639
$d_{(001)} - 9.6/\text{Å}$	8.643	11.522	12.039

由表 3 可知，1) 随着烷基铵碳链长度的增加，有机蒙脱石的烧失量明显增大，表明有机蒙脱石中有机改性剂的重量含量逐渐增加。这主要是由于长碳链季铵盐的分子量较大 (如表 2 所示)，在摩尔交换量相同时，长碳链季铵盐离子吸附的重量较大；2) 烷基铵在蒙脱石层间的吸附会造成蒙脱石层面间距的明显膨胀，烷基铵插层后所合成的有机蒙脱石的  $d_{001}$  由钠基蒙脱石的 12.48Å 增加至 18~21Å (如表 3 所示)；3) 随着烷基铵碳链长度的增加，有机蒙脱石的  $d_{001}$  有增加的趋势 (如表 3 所示)。从不同碳链长度季铵盐的结构参数来看 (如表 2 所示)，三种季铵盐具有相同的直径，如果在蒙脱石层间平卧排列时 (单层或双层)，应该具有相同的层面间距。以上层面间距的差异说明三者蒙脱石层间具有不同的排列方式。

已知蒙脱石层片 (TOT) 的厚度约为 9.6 Å，测得的  $d_{001}$  值与 9.6 Å 之差即为蒙脱石相邻两个晶层面间的实际空隙距离。对于 1231 来说，该差值为 8.643 Å，约相当于其非极性基直径的两倍，可以推测 1231 在蒙脱石层间呈双层平卧的方式排列；而对于 1631 和 1831 而言，该差值分别为 11.522 Å 和 12.039 Å，介于双层平卧和三层平卧排列之间，尚无法用双层平卧的排列模式来解释。有人提出，可能是倾斜排列或假三层排列<sup>[4~8]</sup>。

可见，季铵盐的碳链长度对其在蒙脱石层间的吸附量和蒙脱石的结构具有显著影响。选择不同碳链长度的季铵盐改性剂，能够合成不同结构的有机蒙脱石。

### 2.2 季铵盐用量的影响

为了考察季铵盐用量对其在蒙脱石层间吸附量的影响，以 1831 为改性剂，控制反应温度为 80℃、

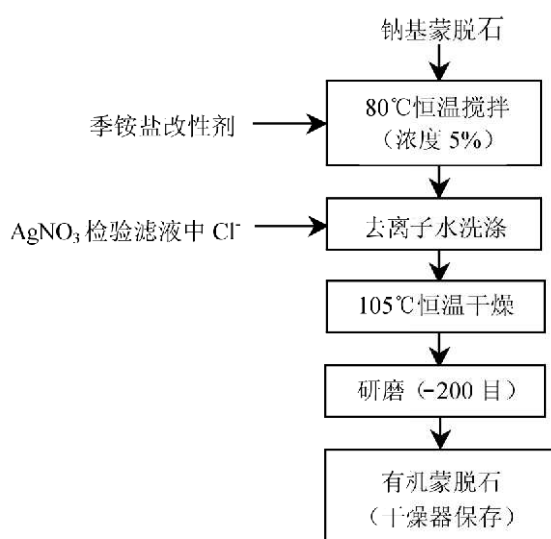


图 1 烷基季铵盐插层反应试验流程  
Fig.1 Experimental flowsheet of the alkylammonium intercalation

反应时间为 1.5 h, 进行了不同用量对比试验, 结果如表 4 所示。

表 4 1831 用量对其在蒙脱石层间吸附量及蒙脱石结构的影响  
Tab.4 Effect of the 1831 dosage on its adsorption amount and the structure of montmorillonite

1831 用量/CEC	0.6	0.85	1.1	1.3*
烧失量/%	24.75	31.37	33.3	36.54
$d_{001}/\text{Å}$	21.121	22.238	22.072	64.905 8/21.533 8
$d_{001}-9.6/\text{Å}$	11.521	12.638	12.472	55.305 8/11.933 8

\*注: 混层型结构, 具有两个显著的衍射峰值

由以上结果可以看出:

1) 随着 1831 用量的增加, 烧失量呈现不断上升趋势, 即使在季铵盐的用量超过化学计量反应所需用量的条件下 (1.1~1.3 CEC), 长碳链季铵盐离子仍然能够稳定地吸附于蒙脱石层面, 表现出超量吸附的特性。可见, 长碳链季铵盐在蒙脱石层间的吸附, 不符合等量离子交换反应。究其原因, 长碳链非极性基之间的相互作用是导致超量吸附的一个重要原因。

2) 随着 1831 用量的增加, 当用量在 1.1 CEC 以下时, 有机蒙脱石的层面间距略有变化; 当达到 1.3 CEC 时, 所合成的有机蒙脱石的结构出现急剧变化, 呈现出一种具有超大层间距的混层结构 (如图 2 所示)。其中的 64.905 8Å 超大层间距的形成, 利用传统的季铵盐在蒙脱石层间排列模型已无法解释, 因为所形成的晶层之间的距离已远远超过了 1831 本身碳链的长度, 甚至超过了 1831 本身碳链长度的 2 倍 (如表 2、表 4 所示)。这种结构的形成机理需要进一步深入研究。

上述研究结果表明, 季铵盐的用量对其在蒙脱石层间的吸附量具有显著影响, 长碳链季铵盐在蒙脱石层间的交换反应具有超量吸附特性; 季铵盐的用量对合成的有机蒙脱石的层间距能够产生显著的影响, 尤其是用量过大时, 能够形成具有超大层间距的混层结构。

### 2.3 反应时间的影响

为了考查不同改性反应时间所制备的有机蒙脱石的烧失量和结构变化特征, 采用 1831 为改性剂, 用量为 1.1 CEC, 在蒙脱石悬浮液浓度为 5%、反应温度为 80°C 的条件下, 对不同反应时间所合成的有机蒙脱石的结构参数进行了测定, 以 1831 为改性剂, 用量为 1.1 CEC, 悬浮液的矿浆浓度为 5%, 改性温度为 80°C, 进行了不同有机改性时间试验, 结果如表 5 所示。

表 5 反应时间对 1831 在蒙脱石层间的吸附量及蒙脱石结构的影响  
Tab.5 Effect of the retention time on the adsorption amount of 1831 and the structure of montmorillonite

反应时间/h	0.5	1.0	1.5	2.0
烧失量/%	32.78	34.99	35.08	34.04
$d_{001}/\text{Å}$	(1) 65.874 5 (2) 31.984 9 (3) 20.823 1	(1) 61.300 1 (2) 31.048 1 (3) 20.823 1	(1) 60.460 4 (2) 33.438 5 (3) 20.823 1	(1) 21.639 3

研究发现, 有机改性的反应时间对季铵盐离子在蒙脱石层间的吸附量影响不大, 但对于有机蒙脱石的结构则具有至关重要的影响。

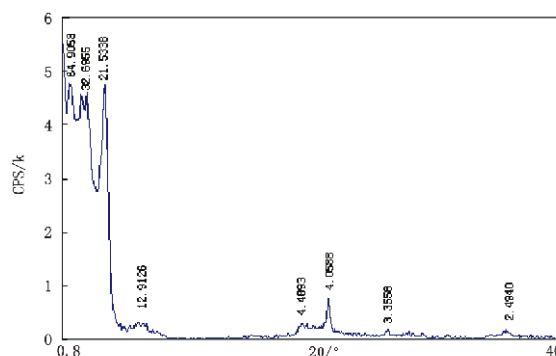


图 2 1831 用量为 1.3 CEC 时合成的有机蒙脱石的 XRD 图谱

Fig.2 XRD spectrum of the organo-montmorillonite with a 1831 dosage of 1.3 CEC

随着反应时间的延长，有机蒙脱石的烧失量基本保持不变。从 0.5 h 增加到 1.0 h 时，烧失量略有增加，从 32.78% 增加到 34.99%；而当反应时间从 1.0 h 延长至 2.0 h 时，烧失量基本保持在 34~35%。

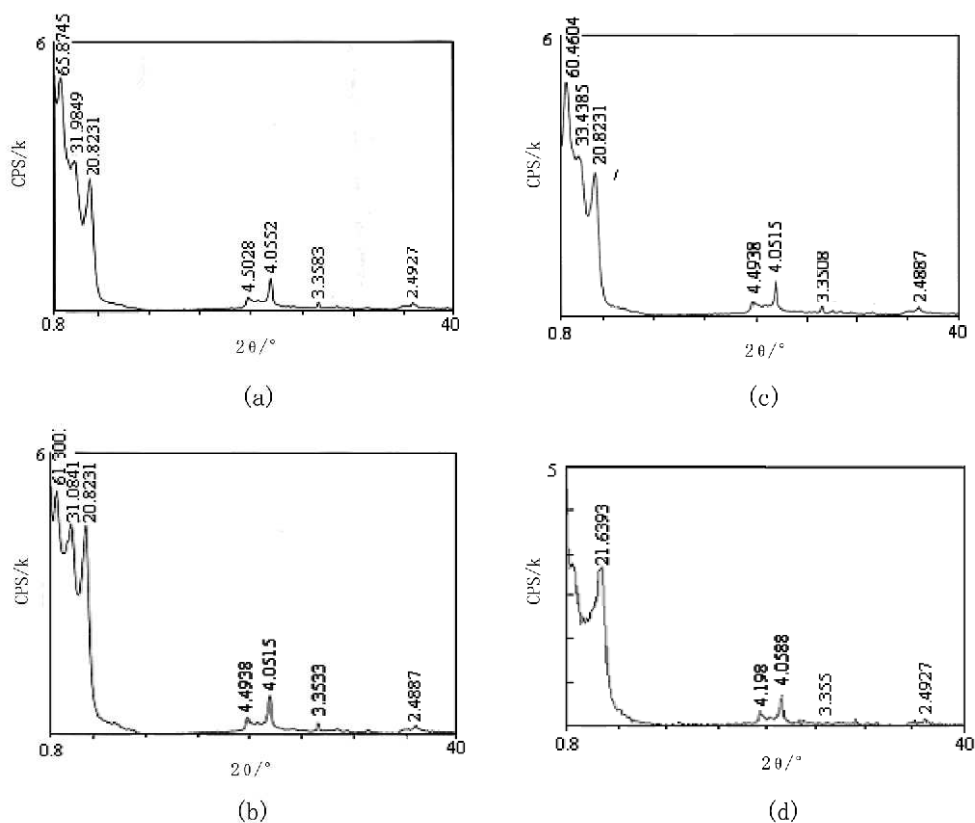


图 3 不同反应时间制备的有机蒙脱石的 X 射线衍射图谱  
Fig. 3 XRD spectrums of the organo-montmorillonite prepared under different retention times  
(a) -0.5 h; (b) -1.0 h; (c) -1.5 h; (d) -2.0 h

然而，随着反应时间的变化，蒙脱石的结构则发生了极为显著的改变。在反应时间较短的有机改性初期，形成了具有超大层间距的混层型结构。反应时间为 0.5 h 时，形成了层间距分别为 65.874 5 Å、31.984 9 Å 和 20.823 1 Å 的混层型结构 [如图 3 (a) 所示]；随着改性时间从 0.5 h 延长至 1.5 h，所合成的有机蒙脱石仍为混层结构，但超大层间距有逐渐减小的趋势 [如图 3 (b)、图 3 (c) 所示]；继续延长反应时间至 2 h 时，有机蒙脱石的结构转化为单层面间距结构，且层面间距缩小为 21.639 3 Å [如图 3 (d) 所示]。

上述现象说明，在有机改性反应过程中，有机蒙脱石的结构呈现随时间动态变化的特征。而产生这种动态变化的机理需要进行深入研究。

#### 2.4 有机蒙脱石结构动态变化机理探讨

从以上研究结果可以发现，长碳链季铵盐与蒙脱石的反应是一个复杂的过程，利用长碳链季铵盐合成的有机蒙脱石的结构具有不确定性，不仅受制于碳链长度，而且季铵盐离子的用量和反应时间均可对所合成的有机蒙脱石的结构产生显著影响。随着季铵盐用量的不同和反应时间的不同，有机蒙脱石的结构呈现动态变化的特性。

基于长碳链季铵盐的性能，本文认为有机蒙脱石的结构动态变化主要与长碳链季铵盐在溶液中的存在状态有关。

##### 1) 表面活性剂的临界胶束浓度

有机改性剂作为长碳链阳离子表面活性剂，其在水中为了使其憎水基不被排斥，它的分子不停转动，通过两个途径以寻求成为稳定分子。第一个途径是把亲水基留在水中，憎水基伸向空气。另一个途径是让憎水基互相靠在一起，尽可能减少憎水基和水的接触面积。前者使表面活性剂被吸附在水面（一般是界面），形成单向排列的单分子膜，后者形成了胶团。当长碳链表面活性剂在介质中的浓度超过一定的浓度值（临界胶束浓度 CMC）后，就趋向于形成胶束。在同系物中，每增加一个 CH<sub>2</sub>，CMC 约下降一半，即 CMC 与改性剂的碳原子有关<sup>[11~13]</sup>。不同碳链长度表面活性剂的临界胶束浓度可采用下式计算

$$\lg \text{CMC} = A - BNc \quad (1)$$

式中，CMC 为临界胶束浓度，mol/L；Nc 为长烃基中的碳原子数目；A 为常数，其值为 0.29；B 为与温度有关的特性函数。

对于季铵盐，在 80℃ 时，A=0.77，B=0.292。据此，计算几种长碳链季铵盐的临界胶束浓度如表 6 所示。

表 6 几种长碳链烷基季铵盐的临界胶束浓度  
Tab. 6 The CMC values of the long chain alkylammoniums

季铵盐	1831	1631	1231
临界胶束浓度/ (mol/L)	$3.27 \times 10^{-5}$	$1.25 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-3}$

可见，1831 的临界胶束的浓度（CMC）为  $3.27 \times 10^{-5}$  mol/L。在浓度略超过 CMC 值时，没有其它添加物或者增溶物的溶液中，胶束大致呈球形；在浓度较高的情况下，胶束形状是不对称的，可以是扁圆形或者盘状的胶束。表面活性剂形成的胶束形状如图 4 所示<sup>[12~13]</sup>。

### 2) 长碳链季铵盐离子在溶液中的存在状态

在有机改性试验中，当长碳链季铵盐改性剂的用量为 1.1 CEC（钠基蒙脱石的 CEC 为 81 mmol/100 g 土），蒙脱石悬浮液浓度为 5% 时，季铵盐在溶液中的摩尔浓度约为 0.046 mol/L，远大于其 CMC（如表 6 所示）。可见，在有机改性反应的初期，改性剂主要是以胶束状态存在的。

### 3) 有机蒙脱石结构的动态变化机理

在有机改性反应过程中，随着季铵盐离子在蒙脱石层间的吸附，其在溶液中的摩尔浓度逐渐降低，相应的季铵盐离子在溶液中的存在状态也会发生“胶束—半胶束—单个离子”的动态变化。这种长碳链季铵盐在溶液中存在状态的动态变化，必然造成其在蒙脱石层间吸附形式的动态变化。因此，随着反应进程的不同，有机蒙脱石的结构也将呈现动态变化特点，长碳链季铵盐阳离子在蒙脱石层间的排布方式，也是一个动态演变的过程。这种有机蒙脱石结构的动态变化规律可概括为有机阳离子与蒙脱石层间离子交换反应的“三个阶段、三种状态”。

(1) 初期阶段—季铵盐离子的胶束吸附状态。在离子交换反应初期，1831 阳离子在介质中主要以胶束的形式存在，伴随有部分半胶束形式和单个离子形式。在静电力和扩散力的驱动下，1831 能够以胶束的形式被交换到蒙脱石层间，从而形成具有超大层间距的混层型结构 [如图 3 (a) 所示]。

(2) 中期阶段—季铵盐离子的过渡吸附状态。随着反应时间的增长，溶液中的季铵盐离子的浓度逐渐降低，其存在状态逐渐由胶束状态向半胶束状态和单个离子状态过渡；而且已经吸附在蒙脱石层

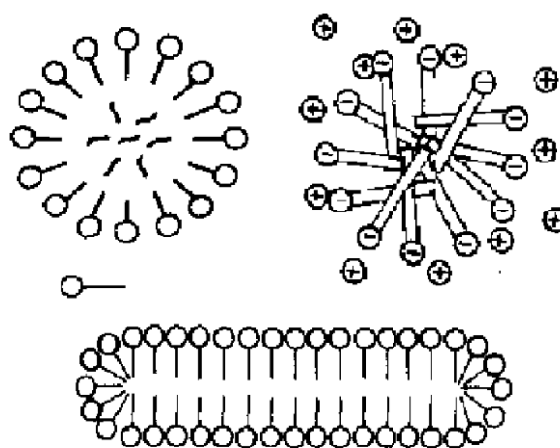


图 4 表面活性剂形成的球形胶束和棒状胶束  
Fig. 4 The sphere micelles and the rod micelles of surfactants

间的季铵盐离子胶束，由于浓度差的存在而逐渐向溶液中扩散，产生由胶束状态向单个离子状态的转化。相应地，在该阶段有机阳离子会以胶束、半胶束、单个离子的过渡形式进入蒙脱石层间，有机蒙脱石的结构仍是一种混层型结构，但超大层间距的衍射强度逐渐降低，而具有较小层间距的衍射强度逐渐增加 [如图 3 (b)、3 (c) 所示]。

(3) 交换反应平衡阶段—季铵盐单个离子的定向吸附状态。当反应时间进一步延长到季铵盐离子达到交换平衡阶段，也就是说，当季铵盐离子在蒙脱石层间的吸附和在溶液中的扩散之间处于动态平衡状态时，季铵盐离子在溶液中的浓度将会进一步降低。在该阶段，季铵盐离子主要以单个离子的形式进入蒙脱石层间（季铵盐改性剂的用量适中），形成单层倾斜或多层平卧排列状态，有机蒙脱石的结构也由混层结构向单一层结构转变，超大层间距衍射峰逐渐消失 [如图 3 (d) 所示]。

### 3 结论

长碳链季铵盐在蒙脱石层间的吸附量与碳链长度和用量有关，随着碳链长度和用量的增加，长碳链季铵盐在蒙脱石层间的吸附量也逐渐增加；而且长碳链季铵盐在蒙脱石层间的吸附，不符合等量离子交换反应，即使在季铵盐的用量超过化学计量反应所需的用量时，季铵盐离子仍然能够稳定地吸附于蒙脱石层面，表现出超量吸附的特性。

季铵盐碳链长度和用量对合成的有机蒙脱石的结构具有一定影响。在相同反应条件下，随着季铵盐碳链长度的增加，有机蒙脱石的层面间距有逐渐增大的趋势；对于同一种季铵盐而言，用量较低时 ( $\leq 1.1$  CEC)，有机蒙脱石的结构变化不大，当用量过高 ( $\geq 1.3$  CEC) 时，能够形成具有超大层间距的混层结构。

随着反应时间和季铵盐离子在溶液中存在状态的不同，有机蒙脱石的结构呈现出动态变化的规律。在反应初期阶段，季铵盐离子能够以胶束的形式被交换到蒙脱石层间，从而形成具有超大层间距的混层型结构；在反应中期阶段，季铵盐离子逐渐由胶束状态向半胶束状态和单个离子状态转变，所形成的有机蒙脱石的超大层间距的衍射强度逐渐降低，而具有较小层间距的衍射强度逐渐增加；当季铵盐离子在蒙脱石层间的吸附和在溶液中的扩散之间达到平衡状态时，季铵盐离子主要以单个离子的形式进入蒙脱石层间，有机蒙脱石的结构由混层结构向单一层结构转变，超大层间距结构逐渐消失。

#### [参考文献] (References)

- [1] LV X J, CUI X Q, SONG M N. Study on the alteration of chemical composition and structure parameters of modified montmorillonite[J]. Minerals Engineering, 2003(16): 1303~1306.
- [2] 宋美宁, 吕宪俊. 有机改性蒙脱石结构变化的研究[J]. 有色矿冶, 2004 (20): 66~71.  
SONG M N, LV X J. Study on the structure of organically modified montmorillonites[J]. Non-ferrous Mining and Metallurgy, 2004(20): 66~71. (in Chinese)
- [3] 栾文楼, 李明路. 膨润土的开发利用[M]. 北京: 地质出版社, 1998.  
LUAN W L, LI M L. Exploitation and application of bentonite[M]. Beijing: Geology Press, 1998. (in Chinese)
- [4] KHATIB K, PONS C H, BOTTERO J Y, et al. Study of the structure of dimethyldioctadecylammonium montmorillonite by small angle X-ray scattering[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1995(172): 317~323.
- [5] MORARU V N. Structure formation of alkylammonium montmorillonites in organic media[J]. Applied Clay Science, 2001(19): 11~26.
- [6] 翁祖华, 黄双路, 郑玉婴, 等. 季铵盐表面活性剂烷链数目对改性蒙脱石结构的影响[J]. 日用化学工业, 2001 (5): 8~9, 23.  
WENG Z H, HUANG S L, ZHENG Y Y, et al. Effect of the hydrocarbon chain number of ammonium surfactants on the structure of montmorillonite[J]. Daily Chemical Industry, 2001(5): 8~9, 23. (in Chinese)
- [7] 陈德芳, 王重, 李运康. 有机膨润土的性能与结构关系的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34 (8): 92~95.

- CHEN D F, WANG Z, LI Y K. Study on the relation between the property and structure of organo-montmorillonites [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2000, 34(8): 92~95. (in Chinese)
- [8] 徐传云, 余敏, 方旋. 蒙脱石——十八烷基三甲基胺络合物的合成与特性研究[J]. 矿产综合利用, 1997 (4): 20~24.
- XU C Y, YU M, FANG X. Synthesis and properties of montmorillonite/octadecyltrimethylammonium complexes [J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1997(4): 20~24. (in Chinese)
- [9] 宋美宁. 有机蒙脱石制备工艺优化及结构变化规律研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2005.
- SONG M N. Study on the preparation and structure of the organo-montmorillonite[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2005. (in Chinese)
- [10] 邱俊. 有机蒙脱石的结构、凝胶性能及应用研究[D]. 青岛: 山东科技大学, 2006.
- QIU J. Study on the structure, gelating properties and applications of the organo-montmorillonite[D]. Qingdao: Shandong University of Science and Technology, 2006. (in Chinese)
- [11] 胡熙庚. 浮选理论与工艺[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991.
- HU X G. Theory and process of flotation[M]. Changsha: Southeastern Industry University Press, 1991. (in Chinese)
- [12] 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- XIAO J X, ZHAO Z G. Application principles of surfactants[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003. (in Chinese)
- [13] 朱领地. 表面活性剂清洁生产工艺[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- ZHU L D. Clean production process of surfactants[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)