

# 双酯 Gemini 季铵盐在氟磷灰石与石英界面吸附行为的研究

戴建豪<sup>1</sup>, 黄鹏<sup>2</sup>, 黄高亮<sup>1</sup>, 翁孝卿<sup>1</sup>, 刘丹章<sup>1</sup>, 赵李欣然<sup>1</sup>

(1. 武汉工程大学资源与安全工程学院, 湖北 武汉 430074; 2. 湖北省地质实验测试中心, 湖北 武汉 430034)

**摘要:** 对自制双酯 Gemini 季铵盐进行表面张力测试, 量子化学计算, 以及单矿物浮选实验, 结果表明自制双酯 Gemini 季铵盐与十二胺盐酸盐 (DDAH) 相比, 具有更低的 CMC, 更强的阳离子性, 更大的分子电负性, 并且在低浓度  $5 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  时, 双酯 Gemini 季铵盐对石英单矿物的浮选上浮率可以达到 88.89%, 磷灰石上浮率仅为 4.04%。通过接触角测试、分子动力学模拟, 研究双酯 Gemini 季铵盐在石英、磷矿界面上的吸附过程, 结果表明, 相比磷灰石, 双酯 Gemini 季铵盐更易于在石英表面吸附, 可作为石英和氟磷灰石浮选分离的捕收剂。

**关键词:** 双酯 Gemini 季铵盐; 石英; 氟磷灰石; 分子动力学模拟

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2023.02.016

中图分类号: TD97 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2023) 02-0087-07

硅质型磷矿的主要脉石是石英<sup>[1]</sup>, 常用的反浮选脱硅阳离子药剂为脂肪胺类阳离子捕收剂, 十二胺最为常用, 但该类药剂普遍存在泡沫发粘、溶解度较低、受 pH 值影响较大等问题<sup>[2-3]</sup>。磷矿双反浮选作业中, 由于前段脱镁作业需在酸性矿浆中完成, 后段脱硅作业需在弱碱性条件下完成, 需要添加大量碱性 pH 值调整剂, 增加了磷矿选矿的成本及回水的利用难度<sup>[4]</sup>。氟磷灰石与石英自然条件下在溶液中都是呈电负性<sup>[5]</sup>, 阳离子药剂仅通过静电吸附与石英作用, 分选效率较低; 而且氟磷灰石中离子成分组成较为复杂<sup>[6]</sup>, 浮选过程中影响因素较多, 给氟磷灰石与石英的分离也带来一定困难。因此开发高效的阳离子捕收剂是磷矿反浮选脱硅研究的一个重要课题。随着环境问题的日益显现, 环保型新型药剂的开发引起广大研究者的重视<sup>[7]</sup>, 研究人员发现在 Gemini 季铵盐捕收剂的结构中插入酯基官能团, 不仅具有更高的表面活性, 还使其具有较好的生物降解性<sup>[8]</sup>。

本研究制备了一种分子结构中具有两个酯基

及两个羟基的独特结构的双酯 Gemini 季铵盐作为阳离子捕收剂, 借助在浮选药剂结构与性能研究方面, 钟宣提出的 CMC 判据与分子几何大小判据<sup>[9-10]</sup>, 陈建华等提出的电负性判据<sup>[11]</sup>, 周国华提出的化学反应电子转移数判据<sup>[12]</sup>, 以及近年来通过量子化学计算和分子动力学模拟所引出的前线轨道判据、电子密度判据、相互作用能判据等<sup>[13]</sup>, 通过药剂的分子结构特点、表面物理化学性能以及量子化学参数等数据对药剂的捕收能力、选择性做出预测。本研究将自制的双酯 Gemini 季铵盐用于氟磷灰石与石英的单矿物浮选实验, 结合分子动力学模拟、接触角测试等手段对双酯 Gemini 季铵盐在氟磷灰石与石英界面的吸附行为进行研究。

## 1 实验

### 1.1 实验矿样与药剂

磷矿纯矿物选自黄梅磷矿, 化学滴定法测得  $\text{P}_2\text{O}_5$  含量为 36.1%; 石英纯矿物购买自广东河源

收稿日期: 2021-03-24

基金项目: 国家自然科学基金项目 (No.51904208); 湖北省教育厅科学研究计划项目 (No.B2018048); 武汉工程大学第十五期大学生校长基金 (No.XZJJ2020156)

作者简介: 戴建豪 (1999-), 男, 硕士, 研究方向为矿物加工工程。

通信作者: 翁孝卿 (1985-), 女, 博士, 副教授, 硕士生导师。研究方向为矿物加工工程。

正品粤石英砂厂，品位为 99.4%。将纯矿物分别采用三头玛瑙研磨仪研磨，选取粒径范围为-0.074+0.038 mm 的纯矿物样品进行单矿物浮选。双酯 Gemini 季铵盐捕收剂为实验室自制，pH 值调节药剂 HCl、NaOH 均为分析纯，分别购买自天津市大茂化学试剂厂和天津市北联精细化学品开发有限公司，实验用水均为蒸馏水。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 表面张力测试

表面张力测试采用 JK99 型张力自动仪。采用铂金板法在室温 (20±1) °C 条件下用蒸馏水配制不同浓度的药剂溶液，对十二胺盐酸盐 (DDAH) 与双酯 Gemini 季铵盐的表面张力进行测试。

### 1.2.2 量子化学计算

采用 Materials studio 8.0 软件包中的 DMol3 模块，在不考虑溶剂化效应、不要求对称性的条件下，分别对 DDAH 与双酯 Gemini 季铵盐药剂的离子形式进行结构优化，参考 Wenbao Liu 等文献<sup>[14]</sup>，量子化学计算的电子参数设置如下：Functional 选择 GGA(PW91)；选择 OBS 进行 DFT-D 校正；勾选 Spin unrestricted；Basis set 选择 DNP；Integration accuracy 选择 Fine；Occupation 选择 thermal 0.0050；Global orbital Cutoff 选择默认值。

### 1.2.3 单矿物浮选实验

药剂用量与矿浆 pH 值对纯矿物上浮率影响的单矿物浮选实验在 XFC-5-35 g 型挂槽浮选机中进行。实验步骤如下：2 g 的纯矿物样品与 40 mL 蒸馏水加入浮选槽内，在 1200 r/min 的转速下搅拌，加入配制好的 HCl 或者 NaOH 的溶液调节矿浆 pH 值，3 min 后再加入一定浓度的药剂，3 min 后开始充气浮选，刮泡 3 min。泡沫产品和槽内产品分别抽滤、烘干、称量，并计算浮选上浮率。

### 1.2.4 接触角测试

本实验在室温 (20±1) °C 下进行，将已经制备好的纯矿物粉末分别与不同浓度的双酯 Gemini 季铵盐和 DDAH 溶液搅拌混合静置一夜，过滤烘干后压片，使用 JC2000C1 静滴接触角测量仪，分别对与药剂作用前后的石英、磷矿进行接触角测量，最终结果取多次测量值的平均值。

### 1.2.5 分子动力学模拟

采用 Materials studio 8.0 软件构建石英和氟磷灰石表面模型，CASTEP 模块对系统自带的  $\alpha$ -石英与氟磷灰石的单晶胞进行结构优化后，参考

Lixia Li<sup>[15]</sup>、南楠<sup>[16]</sup>等文献，分别选取  $\alpha$ -石英 (101) 面、氟磷灰石 (001) 面为研究对象，切割厚度分别为：4、1.4，表面分别延伸 4×6、3×3 单元。固定石英与氟磷灰石表面层以下原子后，在 Forcite 模块中选取 Geometry Optimization 任务对石英与氟磷灰石的晶体结构不断优化，直至能量收敛。将量子化学计算优化后的双酯 Gemini 季铵盐和 DDAH 药剂分别构建在矿物表面上方，设置 20Å 的真空层，对矿物-药剂-真空层体系进行优化，直至体系达到收敛。采用 Dynamics 任务对优化后矿物-药剂-真空层体系进行分子动力学模拟，对最终模型中药剂、矿物以及药剂与矿物作用体系分别进行能量计算，通过公式 (1) 计算矿物与药剂相互作用能。Forcite 模块的具体参数设置如下：力场选择 COMPASS，系综选择 NVT，模式时间为 100 ps，步长为 0.1 fs，每 500 steps 输出图像帧。

$$\Delta E = E_{\text{药剂与矿物表面}} - (E_{\text{药剂}} + E_{\text{矿物表面}}) \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 药剂表面张力

DDAH 与双酯 Gemini 季铵盐的表面张力 ( $\gamma$ ) 随浓度对数 (lgC) 变化见图 1。根据浮选药剂的 CMC 判据<sup>[10]</sup>可知，浮选药剂 CMC 的大小不仅可以用来预测药剂的类别和作用，还可以用来衡量其疏水-亲水性能。CMC 越小，浮选药剂的疏水性能就越强，捕收能力越强，反之，CMC 越大，亲水性越强。此外，表面活性剂溶液的各种物理化学性能如表面张力、润湿性、电导度、透光度等

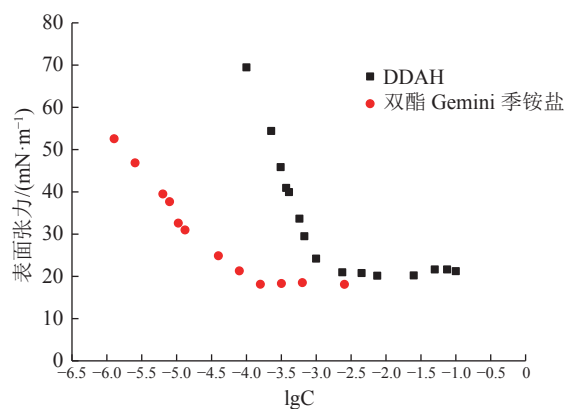


图 1 DDAH 与双酯 Gemini 季铵盐的  $\gamma$ -lgC  
Fig.1  $\gamma$ -lgC of DDAH and Diester Gemini quaternary ammonium salt

在 CMC 值前后会出现明显转折，CMC 值还可以预估药剂的用量范围。 $\gamma$ -lgC 图中曲线拐点处所对应的浓度即为药剂的 CMC 值，可以看到双酯 Gemini 季铵盐的 CMC 比 DDAH 低 1 个数量级。由公式 (2)、(3) 分别对 DDAH 与双酯 Gemini 季铵盐的表面超量 ( $\Gamma_{\max}$ )、吸附质分子横截面积 ( $A_m$ ) 进行计算，计算结果见表 1，数据对比可知，双酯 Gemini 季铵盐比 DDAH 具有更大的分子横截面积。钟宣<sup>[10]</sup>在浮选药剂分子几何大小与选择性判据中指出药剂分子断面大小主

要取决于极性基的大小，并且药剂极性基团断面越大，选择性越高。因此根据 CMC 判据、分子几何大小判据，可以推断双酯 Gemini 季铵盐比 DDAH 具有更强的捕收能力、疏水性以及更好的选择性。

$$\Gamma = -\frac{1}{2.303nRT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \lg C} \right)_T \quad (2)$$

$$A_m = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}} \quad (3)$$

表 1 DDAH 与双酯 Gemini 季铵盐表面性能计算结果  
Table 1 Results of surface properties tests of DDAH and Diester Gemini quaternary ammonium salt

药剂	CMC/(mol·L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\Gamma_{\max}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$	$A_m/\text{m}^2$
DDAH	$1.096 \times 10^{-3}$	20.31	$5.563 \times 10^{-3}$	$0.299 \times 10^{-21}$
双酯 Gemini 季铵盐	$0.912 \times 10^{-4}$	18.30	$2.649 \times 10^{-3}$	$0.627 \times 10^{-21}$

## 2.2 药剂阳离子性与极性

通过 Dmol3 模块进行几何优化后药剂分子的

较优构型见图 2。药剂与矿物的前线轨道能量以及原子 Mulliken 电荷分布的计算结果见表 2。

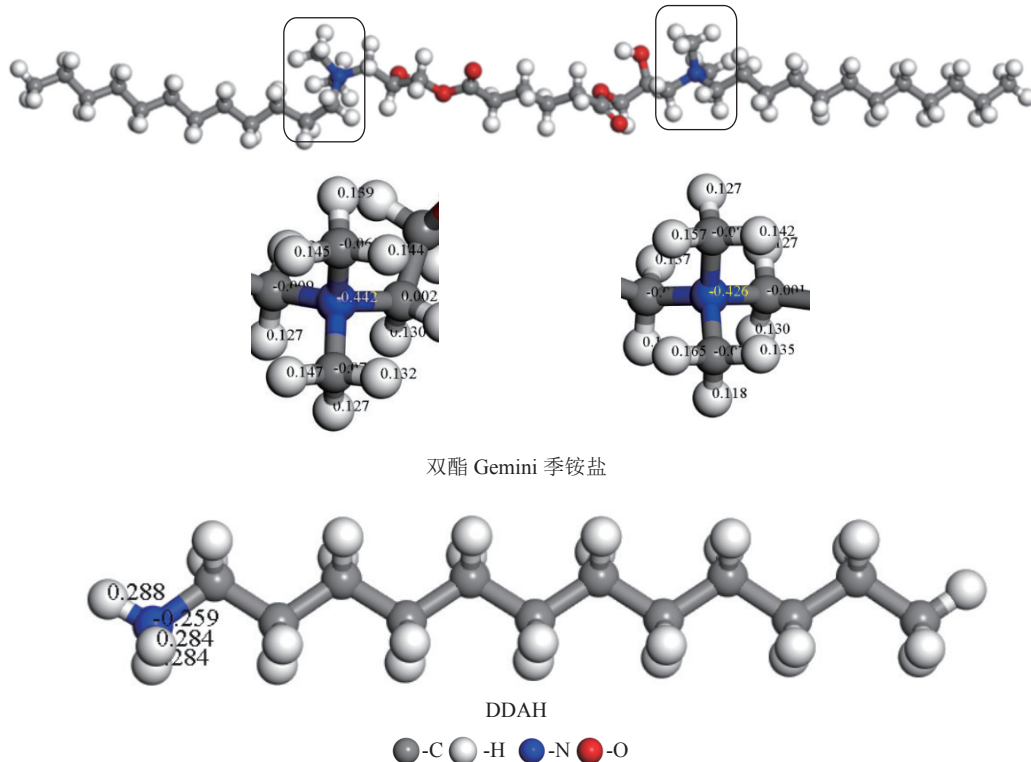


图 2 双酯 Gemini 季铵盐与 DDAH 药剂的较优构型

Fig.2 Optimized ionic structure of Diester Gemini quaternary ammonium salt and DDAH

电子密度判据指出基团电荷密度越大，净电荷越多，捕收能力越强<sup>[17]</sup>。双酯 Gemini 季铵盐极性基团的两个季铵基团荷电分别为 0.780 a.u.、0.795 a.u.，而 DDAH 的铵基荷电为 0.597 a.u.，可

以推断双酯 Gemini 季铵盐具有更强的阳离子性和更强的捕收能力。前线轨道判据指出最低空轨道与最高占据轨道的能级差  $\Delta E_{(\text{LUMO-HOMO})}$  的大小反应了电子从最高占据轨道向最低空轨道跃迁需

表 2 药剂与矿物的前线轨道能与原子 Mulliken 布局计算结果/a.u.  
Table 2 Frontier orbital eigenvalues and some selected Mulliken charges of reagents and minerals

药剂、矿物	原子Mulliken电荷	基团电荷	LUMO	HOMO	$ \Delta E_{\text{药剂-石英}} $	$ \Delta E_{\text{药剂-磷矿}} $	分子绝对电负性
DDAH	N: -0.259	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> : 0.597	-0.195	-0.318	0.108	0.103	0.257
双酯Gemini季铵盐	N: -0.442; -0.426 O: -0.471; -0.484	CH <sub>2</sub> N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> : 0.780; 0.795 OH: -0.180; -0.197	-0.201	-0.334	0.102	0.097	0.268
石英			-0.077	-0.303			
磷矿			-0.080	-0.298			

要的能量大小， $E_{\text{HOMO}}$  能量越高，该轨道中的电子越不稳定，越容易给出电子； $E_{\text{LUMO}}$  能量越低，该轨道越容易接受电子，对于阳离子捕收剂与荷负电性矿物吸附而言，阳离子捕收剂的 LUMO 轨道易得电子，荷负电矿物的 HOMO 轨道易失电子，当荷负电 HOMO 轨道和阳离子捕收剂的 LUMO 轨道能量越接近，即  $|E_{\text{HOMO}}(\text{矿物}) - E_{\text{LUMO}}(\text{阳离子药剂})|$  越小时，则二者之间相互作用越强。由表 2 可知，基于本次实验的模拟预测，相较于 DDAH，双酯 Gemini 季铵盐与两种矿物之间的  $|\Delta E|$  更小，即双酯 Gemini 季铵盐与两种矿物之间更容易发生相互作用。根据周国华<sup>[12]</sup> 提出的化学反应电子转移数判据可知：分子绝对电负性  $x$  是前线轨道 HOMO 和 LUMO 的能量平均值（式（4））。DDAH 与双酯基 Gemini 季铵盐的分子绝对电负性分别为 0.257 a.u.，0.268 a.u.。陈建华在浮选药剂亲固基团的设计中指出对于极性较强的氧化矿和离子型矿而言，需要电负性大于 0.129 a.u. 的基团作为捕收剂，且药剂的电负性越大，则与氧化矿表面作用越强<sup>[11]</sup>，由此可以推断双酯基 Gemini 季铵盐更易与矿物表面作用。

$$x = \frac{(-E_{\text{HOMO}}) + (-E_{\text{LUMO}})}{2} \quad (4)$$

### 2.3 浮选性能

将自制双酯 Gemini 季铵盐用于石英与氟磷灰石的单矿物浮选，并与 DDAH 进行对比。药剂用量对石英和氟磷灰石上浮率的影响结果见图 3。在中性条件下，石英的浮选上浮率随着药剂用量的增加而显著提高，且始终高于氟磷灰石的浮选上浮率。双酯 Gemini 季铵盐对石英的浮选上浮率明显高于 DDAH，在药剂浓度为  $5 \times 10^{-6}$  mol/L 时，双酯 Gemini 季铵盐对石英的浮选上浮率可以达到 88.89%，氟磷灰石上浮率为 4.04%，而 DDAH 对石英的浮选上浮率为 72.13%，氟磷灰石上浮率为 1.71%。由此可见双酯 Gemini 季铵盐对石英的捕收能力大于 DDAH。

药剂浓度为  $5 \times 10^{-6}$  mol/L 时，矿浆 pH 值对石英和氟磷灰石上浮率的影响结果见图 4，双酯 Gemini 季铵盐和 DDAH 在中性 pH 值条件下，对于石英的上浮率都较为明显，且相同条件下，双酯 Gemini 季铵盐对石英的上浮率比 DDAH 更高。而双酯 Gemini 季铵盐和 DDAH 对于磷矿的上浮率均较小（<40%）。当 pH 值在碱性或酸性条件时，DDAH 对于石英的上浮率均较低，而双酯 Gemini 季铵盐对石英的浮选上浮率虽略有下降但

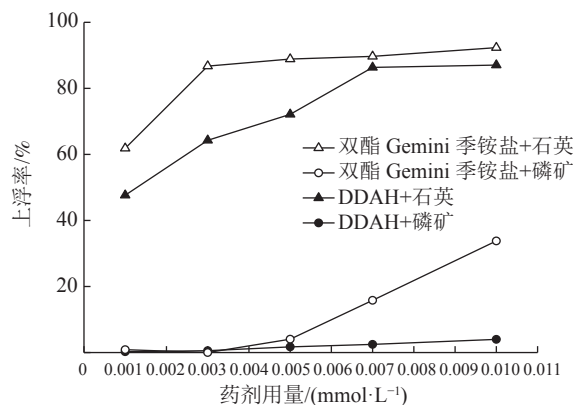


图 3 药剂用量与石英、磷矿上浮率的关系  
Fig.3 Flotation behavior of quartz and fluorapatite as a function of collector concentration

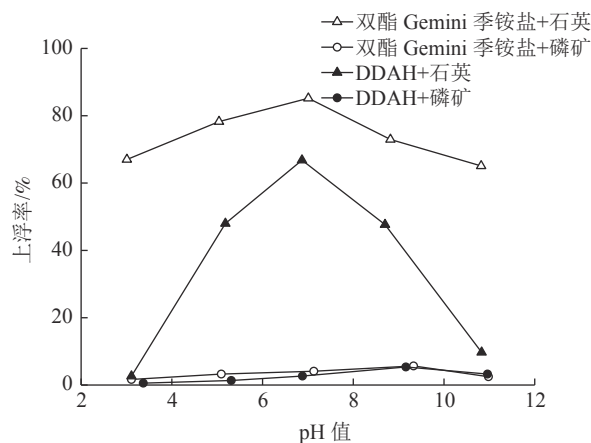


图 4 矿浆 pH 值与石英、磷矿上浮率的关系  
Fig.4 Flotation behavior of quartz and fluorapatite as a function of pulp pH value



都>60%，由此可见双酯 Gemini 季铵盐具有更广泛的 pH 值适应性。

#### 2.4 药剂与矿物作用前后的接触角

磷矿和石英分别与双酯 Gemini 季铵盐、DDAH 作用的表面接触角测定结果见图 5。当药剂用量为 0 时，石英表面的亲水性大于磷矿。与双酯 Gemini 季铵盐作用后，石英接触角显著增加，在 0.01 mmol/L 时较大（79.50°），随后石英接触角有略微减小，这是由于药剂浓度过大后双酯 Gemini 季铵盐在石英表面发生反向吸附。DDAH 在较低浓度时与石英作用后，石英表面接触角增大的幅度较小，在较高的浓度时，石英表面接触角增大明显，疏水性得到较大提升。磷矿与双酯 Gemini 季铵盐或 DDAH 作用，其接触角增加均并不明显。说明阳离子捕收剂双酯 Gemini 季铵盐或 DDAH 更易与石英表面作用，且与 DDAH 相比，双酯 Gemini 季铵盐在较低浓度时即可使石英疏水性得到较大提升。

#### 2.5 吸附模拟

双酯 Gemini 季铵盐、DDAH 与石英（101）

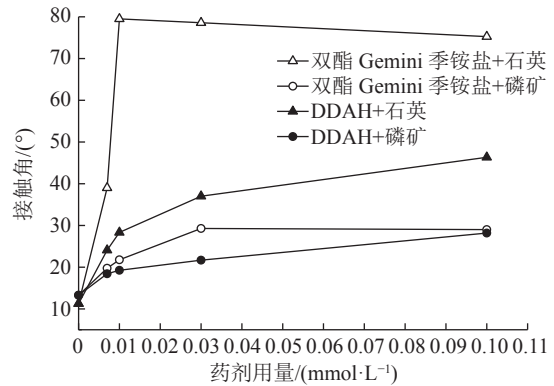


图 5 双酯 Gemini 季铵盐、DDAH 与石英和磷矿作用接触角

Fig.5 Contact angle of Diester Gemini quaternary ammonium salt and DDAH with quartz and fluorapatite

面、氟磷灰石（001）面的吸附模型的最终模型见图 6。从图 6(c) 和 (d) 可见，磷灰石的动力学模拟后最终模型中表面的钙离子与氟离子分散在真空，这与李冬莲等<sup>[6]</sup>的分析结果一致，这是由于磷灰石是一种半可溶盐类矿物，不仅在水中会发生简单离解，还会在不同程度上参与水解和络合反应。

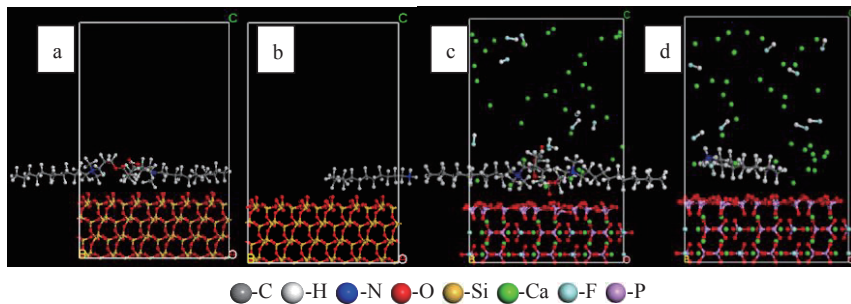


图 6 双酯 Gemini 季铵盐/DDAH 分别在矿物表面的动力学模拟最终模型 (a.双酯 Gemini 季铵盐-石英; b.DDAH-石英; c.双酯 Gemini 季铵盐-氟磷灰石; d.DDAH-氟磷灰石)

Fig.6 Final model of Diester Gemini quaternary ammonium salt/DDAH absorbed on minerals after dynamic simulation (a.Diester Gemini quaternary ammonium salt-quartz; b.DDAH-quartz; c.Diester Gemini quaternary ammonium salt-fluorapatite; d.DDAH-fluorapatite)

DDAH 与双酯 Gemini 季铵盐分别与石英、磷灰石的相互作用能计算结果见表 3。相互作用能  $\Delta E$  为负值时表示二者能够发生吸附作用，为正值

时则表示不能发生吸附作用， $\Delta E$  数值越负，则表示二者吸附作用越强。从表 3 结果可以看出，双酯 Gemini 季铵盐在石英（101）面作用的吸附能

表 3 双酯 Gemini 季铵盐对石英（101）面、氟磷灰石（001）面的吸附作用能/（kcal·mol<sup>-1</sup>）

Table 3 Interaction energies on quartz (101) surface and fluorapatite (001) surface

矿物-药剂	$E_{\text{药剂与矿物}}$	$E_{\text{药剂}}$	$E_{\text{矿物}}$	$\Delta E$
石英-双酯 Gemini 季铵盐	11483.295	373.321	11162.002	-52.028
磷矿-双酯 Gemini 季铵盐	2989.222	351.211	2679.216	-41.205
石英-DDAH	1923.619	101.229	1838.613	-16.223
磷矿-DDAH	48.992	87.104	-24.003	-14.109

与 DDAH 相比, 负值方向更大, 说明双酯 Gemini 季铵盐相比于 DDAH, 与石英 (101) 面具有更强的亲和性, 与二者对石英单矿物的浮选结果一致。此外, 双酯 Gemini 季铵盐在石英 (101) 面作用的吸附能负值方向大于其在氟磷灰石 (001) 面的吸附能, 说明与磷灰石相比, 双酯 Gemini 季铵盐更易于在石英表面进行吸附, 与双酯 Gemini 季铵盐对石英、磷灰石单矿物的浮选结果一致。

### 3 结 论

(1) 自制双酯 Gemini 季铵盐具有更低的 CMC 值, 更大的分子截面积, 结合 CMC 判据与分子几何大小判据可以推断双酯 Gemini 季铵盐具有更强的捕收能力和更好的选择性。

(2) 自制双酯 Gemini 季铵盐对石英的浮选上浮率远大于氟磷灰石, 对石英具有较强的捕收能力。与 DDAH 相比, 自制的双酯 Gemini 季铵盐具有更广泛的 pH 值适应性。

(3) 相比磷灰石, 自制双酯 Gemini 季铵盐与石英吸附作用更大, 更易与石英吸附作用, 且可以显著提高石英表面的疏水性。

### 参考文献:

- [1] 石天宇, 卯松, 李先海, 等. 调整剂对胶磷矿和石英矿浆表面张力的影响研究[J]. *化工矿物与加工*, 2016(5):2-4+11.  
SHI T Y, MAO S, LI X H, et al. Study on the effect of adjusters on the surface tension of phosphate rock and quartz slurry[J]. *Chemical Minerals and Processing*, 2016(5):2-4+11.
- [2] 曾小波, 葛英勇. 胶磷矿阳离子反浮选泡沫行为调控研究[J]. *化工矿物与加工*, 2008, 1: 1-3.  
ZENG X B, GE Y Y. Study on the regulation of foam behavior in cationic reverse flotation of phosphate rock [J] *Chemical Minerals and Processing*, 2008, 1: 1-3.
- [3] 张富青, 王巍, 潘志权, 等. 一种新型磷矿反浮选硅酸盐捕收剂机理研究[J]. *中国矿业*, 2013, 22(8):108-111.  
ZHANG F Q, WANG W, PAN Z Q, et al. Study on the mechanism of a new type of silicate collector for reverse flotation of phosphate rock[J]. *China Mining*, 2013, 22(8):108-111.
- [4] 吴中贤, 姜效军, 陶东平. 新型胶磷矿反浮选脱硅阳离子捕收剂试验研究[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):115-119.  
WU Z X, JIANG X J, TAO D P. Experimental study on a novel cationic collector for reverse flotation of collophane for silica removal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):115-119.
- [5] 叶军建. 微细粒磷灰石浮选的界面调控研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2019.  
YE J J. Study on interface control of fine apatite flotation [D]. Guiyang: Guizhou University, 2019.
- [6] 李冬莲, 卢寿慈, 谢恒星. 磷灰石常温浮选溶液化学的研究[J]. *矿冶工程*, 1999(1):35-37.  
LI D L, LU S C, XIE H X. Study on the chemistry of apatite flotation solution at room temperature[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 1999(1):35-37.
- [7] 朱一民. 2019 年浮选药剂的进展[J]. *矿产综合利用*, 2020(5):1-17.  
ZHU Y M. Development of flotation reagent in 2019[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(5):1-17.
- [8] Jacek Luczyński, Frackowiak R, Wloch A, et al. Gemini ester quat surfactants and their biological activity[J]. *Cellular & Molecular Biology Letters*, 2013, 18(1):89-101.
- [9] 钟宣. 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂性能的 CMC 算法[J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 1977(6):25-28.  
ZHONG X. Structure and performance of flotation reagent - CMC calculation method of flotation reagent performance[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 1977(6):25-28.
- [10] 钟宣. 浮选药剂的结构与性能——浮选药剂分子几何大小与选择性[J]. *有色金属 (冶炼部分)*, 1977(10):13-20.  
ZHONG X. Structure and performance of flotation reagents - molecular geometric size and selectivity of flotation reagents[J]. *Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy)*, 1977(10):13-20.
- [11] 陈建华, 冯其明, 卢毅屏. 浮选药剂亲固基团的设计[J]. *有色金属工程*, 1999(2):19-23.  
CHEN J H, FENG Q M, LU Y P. Design of solid group of flotation reagent[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 1999(2):19-23.
- [12] 周国华, 孙伟, 薛玉兰, 等. 化学反应电子转移数判据在浮选捕收剂结构与性能关系的应用研究[J]. *有色金属工程*, 2001, 53(1):19-22.  
ZHOU G H, SUN W, XUE Y L, et al. Study on the application of chemical reaction electron transfer number criterion in the relationship between structure and performance of flotation collectors[J]. *Nonferrous Metal Engineering*, 2001, 53(1):19-22.
- [13] 王国芝, 徐刚, 徐盛明, 等. 浮选药剂结构与性能关系的研究进展[J]. *矿产保护与利用*, 2012(1):53-58.

WANG G Z, XU G, XU S M, et al. Research progress on the relationship between structure and performance of flotation reagents[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2012(1):53-58.

[14] Liu W, Liu W, Zhao B, et al. Novel insights into the adsorption mechanism of the isopropanol amine collector on magnesite ore: A combined experimental and theoretical computational study[J]. *Powder Technology*, 2019, 343:366-374.

[15] Li L, Hao H, Yuan Z, et al. Molecular dynamics simulation of siderite-hematite-quartz flotation with sodium oleate[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 419(15):557-563.

[16] 南楠, 朱一民, 韩跃新, 等. 基于 CASTEP 模拟的氟磷灰石与十二烷基磷酸酯作用机理研究 [J]. *金属矿山*, 2020, 528(6):105-109.

NAN N, ZHU Y M, HAN Y X, et al. Study on the interaction mechanism of fluoroapatite and dodecyl phosphate based on CASTEP simulation[J]. *Metal Mines*, 2020, 528(6):105-109.

[17] 刘凤霞. 氧化铅浮选黄药分子结构与性能研究 [D]. 南宁: 广西大学, 2007.

LIU F X. Study on the molecular structure and properties of xanthate in lead oxide flotation [D]. Nanning: Guangxi University, 2007.

## Study on the Interface Adsorption Behavior of Diester Gemini Quaternary Ammonium Salt on the Fluorapatite and Quartz

Dai Jianhao<sup>1</sup>, Huang Peng<sup>2</sup>, Huang Gaoliang<sup>1</sup>, Weng Xiaoqing<sup>1</sup>, Liu Danzhang<sup>1</sup>, Zhao Lixinran<sup>1</sup>  
(1.School of Resources & Safety Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan, Hubei, China;  
2.Hubei Geological Research Laboratory, Wuhan, Hubei, China)

**Abstract:** Surface tension tests, quantum chemical computation and flotation tests were carried on the self-synthesized Diester Gemini quaternary ammonium salt. The results indicated that Diester Gemini quaternary ammonium salt has lower CMC, stronger cationic, larger molecular electro negativity, and at the low concentration of  $5 \times 10^{-6}$  mol/L, resulting in quartz recovery at 88.89%, fluorapatite recovery at 4.04%. According to the results of contact angle tests and molecular dynamics simulations, Diester Gemini quaternary ammonium salt prefer to adsorb on quartz surface than fluorapatite. Thus, the Diester Gemini quaternary ammonium salt can be used as a cationic collector for quartz from fluorapatite.

**Keywords:** Diester Gemini quaternary ammonium salt; Quartz; Fluorapatite; Molecular dynamics simulations