

РАЗРАБОТКА ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ

УДК 622.7

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-5-16>

ФЛОТИРУЕМОСТЬ ГРАФИТА УГЛЕВОДОРОДАМИ И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Чижевский В.Б., Фадеева Н.В., Гмызина Н.В.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия

Аннотация

Извлечение углерода в концентраты при флотации графитовых руд не превышает 75–88%, что обусловлено различием качества перерабатываемых руд и непостоянством состава применяемого основного собирателя – осветительного керосина, содержащего кроме углеводородов еще и кислородсодержащие соединения. Действие его компонентов при флотации графита не изучено, малочисленны исследования и действия индивидуальных органических соединений. Это затрудняет выбор эффективных реагентов из продуктов нефтеперегонки и нефтехимических производств. Изучено действие представителей основных классов углеводородов и кислородсодержащих соединений. Для оценки взаимодействия углеводородов с поверхностью графита с использованием атом-атомного приближения рассчитана потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия как сумма потенциалов φ_{ij} межмолекулярного взаимодействия i -го количества силовых центров молекулы с j количеством атомов твердого тела. Расчет потенциалов производился по уравнению Бакингема – Корнера. В качестве силовых центров молекул приняты в случае алканов звенья CH_3 и CH_2 , алкенов и ароматических углеводородов – атомы C и H и для циклогексана – звенья CH_2 . Полученные значения потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия углеводородов с поверхностью графита и экспериментальные значения энтальпии, полученные на основе данных газодсорбционной хроматографии, достаточно близки. Рассчитаны также значения свободной энергии ($-\Delta G$) и энтропии адсорбции ($-\Delta S$). Исследования выполнялись на хроматографе ЛХМ–8МД–5 с пламенно-ионизационным детектором с использованием в качестве газа – носителя гелия при расходе 40 см³/мин. По данным хроматографии определены термодинамические характеристики адсорбции карбоновых кислот, спиртов, простых и сложных эфиров, альдегидов и кетонов. Теплота адсорбции рассчитана по аддитивной схеме с использованием инкрементов теплот для отдельных звеньев. Показано, что наличие в молекулах функциональных групп с локально сконцентрированной электронной плотностью обеспечивает возникновение специфического, но еще молекулярного, взаимодействия соединений с поверхностью графита, вызывающего увеличение термодинамических характеристик адсорбции. По мере усиления адсорбционной способности группы располагаются в ряд: $=CO$, $-O-$, $-COO-$, $-CON$, $-OH$, $-COOH$. Важнейшими параметрами, определяющими адсорбцию, являются число атомов углерода в радикалах, их состав и строение, валентное состояние атомов углерода, наличие и свойства функциональных групп. Результаты флотации графита, выполненной на беспенном аппарате, свидетельствуют о том, что при увеличении числа атомов углерода в молекулах флотационная активность всех соединений повышается. Наиболее флотоактивны алканы, алкены и ароматические углеводороды. Корреляции между адсорбционной способностью и флотационной активностью различных соединений нет. Разработана классификация изученных углеводородов и кислородсодержащих соединений по их флотационной активности, на основе которой предложено три реагента, защищенные авторскими свидетельствами на изобретения. Результаты пенной флотации графитовой руды показали, что наиболее эффективными собирателями для графита являются реагенты, содержащие, в основном, высокомолекулярные парафиновые и ароматические углеводороды.

Ключевые слова: графит, углеводороды, кислородсодержащие соединения, термодинамические характеристики адсорбции, флотация, неспецифическое и специфическое взаимодействие, межмолекулярное взаимодействие, функциональные группы.

Введение

Извлечение углерода в концентрат при флотации графитовых руд на предприятиях неста-

бильное и не превышает 75–88%, что обусловлено различием качества перерабатываемых руд и непостоянством состава основного собирателя – осветительного керосина, содержащего, кроме различных углеводородов, еще и кислородсодержащие соединения, такие как спирты, кисло-

© Чижевский В.Б., Фадеева Н.В., Гмызина Н.В., 2018

ты, альдегиды и кетоны. Действие его компонентов при флотации графита не изучено, что сдерживает подбор эффективных собирателей из продуктов нефтепереработки и нефтехимических производств. Целью исследования является определение наиболее флотоактивных для графита углеводородов и кислородсодержащих соединений для изыскания эффективных собирателей.

Материалы и методы исследования

При флотации графитовой руды из восточной Индии [1] с использованием механической и колонной флотомашин получен концентрат с выходом 7,44% и массовой долей углерода 89,65%. Использовалось сосновое масло и дизельное топливо. Отмечено, что двухстадийная схема обогащения может снизить затраты на измельчение. Оптимальный реагентный режим при флотации графитовой руды месторождения Акдагмадени (Йозгате, Турция) включал силикат-глыбу (500 г/т), керосин (250 г/т), сосновое масло (100 г/т) и обеспечил получение грубого концентрата с массовой долей углерода до 37,93% [2]. Рекомендована дальнейшая его переработка, например, кислотным выщелачиванием. Для выделения графита из графитовых сланцев предложена флотация его с использованием керосина и соснового масла [3] по схеме, включающей основную и контрольную операции флотации с тремя перемешивающими продуктами. Выход концентрата с промпродуктом составил 16,63%. Вопросу разделения графита и серицита, являющегося одним из основных загрязнителей концентрата, посвящена работа [4]. Показана возможность использования флотации, кислотной и щелочной обработки, но первый процесс является менее затратным и более экологически чистым. В работе [5] для разделения серицита и графита использовали реагент атлох4862 (formaldehyde condensate of methyl naphthalene sulfonic sodium salt) (MF). При применении целлюлозы, рН8 и реагента MF при концентрации 250 мг/дм³ извлечение серицита составило 89,7%. Для выделения слюды и кальцита из графитовой руды предложена технология, предусматривающая флотацию слюды и кальцита и химическое обогащение [6], обеспечивающая повышение массовой доли углерода в концентрате до 91%. Для получения низкзолных концентратов рекомендуется химическое рафинирование [7, 8], обеспечивающее снижение зольности концентратов до 3%.

Важным свойством собирателей, определяющим их флотационную активность, является адсорбционная способность. При этом адсорб-

ционное равновесие углеводородов определяется потенциальной функцией Φ межмолекулярного взаимодействия молекул с твердым телом [9–11]. С использованием атом-атомного приближения потенциальную функцию можно представить в виде суммы потенциалов ϕ_{ij} межмолекулярного взаимодействия i -го количества силовых центров молекулы с j количеством атомов твердого тела, т.е.

$$\Phi = \sum_i \sum_j \phi_{ij} = \sum_i \Phi_i,$$

где Φ_i – потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия i -го атома молекулы со всеми атомами j твердого тела. Для расчета потенциалов при взаимодействии молекул с графитом принимаем уравнение Бакингема – Корнера, предусматривающее экспоненциальную функцию для сил отталкивания и два члена степенного ряда для энергии дисперсионного притяжения [9, 11].

$$\phi = -c_1 r^{-6} - c_2 r^{-8} + B \exp(-qr),$$

где c_1 и c_2 – параметры сил притяжения, определяемые по значениям массы электрона, скорости света, константы Планка, поляризуемости и магнитной восприимчивости силовых центров;

B – параметр сил отталкивания, определяемый из условия равновесия сил притяжения и отталкивания через параметры взаимодействующих тел и равновесное расстояние r_0 ;

q – параметр сил отталкивания в экспоненте, равный при адсорбции на графите 35,7 нм;

r – расстояние между взаимодействующими силовыми центрами, нм.

Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия молекулы с графитом, состоящим из атомов одного сорта, будет равна

$$\Phi_i = \sum_j \phi_{ij} = -c_{1ij} \sum_j r_{ij}^{-6} - c_{2ij} \sum_j r_{ij}^{-8} + B_{ij} \sum_j \exp(-q_{ij} r_{ij}),$$

где r_{ij} – расстояние между i -м атомом молекулы и j -м атомом твердого тела.

При расчете потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия алканов с поверхностью графита в качестве силовых центров молекулы приняты звенья CH_3 и CH_2 . Расчет выполнялся для транс-конформеров, имеющих место при невысоких температурах, и учитывалось взаимодействие звеньев CH_2 и CH_3 с 24 ближайшими атомами углерода. Равновесное расстояние принято равным сумме радиуса действия звеньев CH_2 и CH_3 , равным 0,2 нм [11], и половины межплоскостного расстояния кри-

сталлической решетки графита 0,3366 нм, определенным в работе [12]. После определения C_1 , C_2 и B [9, 11] потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия звеньев CH_2 и CH_3 с поверхностью графита будет равна

$$\Phi_{CH_3-C[z]} = -3,56 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 6,11 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 8,54 \cdot 10^5 \exp(-35,7r),$$

$$\Phi_{CH_2-C[z]} = -2,86 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 4,97 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 6,87 \cdot 10^5 \exp(-35,7r).$$

После определения значения степенных сумм $\sum_j r_{ij}^{-6}$, $\sum_j r_{ij}^{-8}$ и $\sum \exp(-q \cdot r_{ij})$ рассчитаны по вышеприведенным формулам $\Phi_{CH_3-C[z]}$ и $\Phi_{CH_2-C[z]}$, которые составили соответственно – 7,217 и – 5,802 кДж/моль. Потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия молекул алканов, имеющих n атомов углерода, с поверхностью графита определялась по формуле

$$\Phi = (n-2)\Phi_{CH_2-C[z]} + 2\Phi_{CH_3-C[z]}.$$

Величина потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия молекулы циклогексана с поверхностью графита определялась через потенциальную функцию межмолекулярного взаимодействия звеньев CH_2 с поверхностью графита $\Phi_{CH_2-C[z]}$, равную – 5,802 кДж/моль, и составила – 34,81 кДж/моль.

Расчет потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия молекул алкенов с поверхностью графита выполнялся при использовании в качестве силовых центров атомов C и H молекул. Атомные потенциальные функции взаимодействия атомов углерода и водорода с атомами углерода графита определялись по формулам [10, 11]:

$$\Phi_{C(sp^2)-C[z]} = -1,48 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,30 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 2,026 \cdot 10^5 \exp(-35,7r),$$

$$\Phi_{C(sp^3)-C[z]} = -1,386 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 2,148 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 1,89 \cdot 10^5 \exp(-35,7r),$$

$$\Phi_{H-C[z]} = -0,498 \cdot 10^{-3} r^{-6} - 0,95 \cdot 10^{-5} r^{-8} + 3,60 \cdot 10^4 \exp(-35,7r).$$

С учетом установленного увеличения межплоскостного расстояния у графита расстояние

атомов C и H до плоскости графита принято равным 0,3823 и 0,3413 нм. При расчетах учитывалось взаимодействие атомов C и H с 12 ближайшими атомами углерода.

После расчета степенных сумм $\sum r_{ij}^{-6}$, $\sum r_{ij}^{-8}$ и $\sum \exp(-qr_{ij})$ определены значения атомных потенциальных функций взаимодействия углерода и водорода с атомами графита, которые составили

$$\Phi_{C(sp^2)-C[z]} = -2,666, \quad \Phi_{C(sp^3)-C[z]} = -2,498$$

$$\text{и } \Phi_{H-C[z]} = -2,039 \text{ кДж/моль.}$$

Потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия алкенов с поверхностью графита определялась по формуле

$$\Phi = 2\Phi_{C(sp^2)-C[z]} + (n-2)\Phi_{C(sp^3)-C[z]} + 2n\Phi_{H-C[z]}.$$

Расчет потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия молекул полиметил- и моно- n -алкилбензолов выполнялся с использованием трех атом-атомных потенциалов $\Phi_{C(sp^2)-C[z]}$,

$\Phi_{C(sp^3)-C[z]}$ и $\Phi_{H-C[z]}$ по вышеприведенным формулам и их величинам. Потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия ароматических углеводородов определялась по формуле

$$\Phi = 6\Phi_{C(sp^2)-C[z]} + n\Phi_{C(sp^3)-C[z]} + (2n+6)\Phi_{H-C[z]}.$$

Результаты расчета потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия углеводородов с поверхностью графита приведены в табл. 1.

Величина потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия при невысоких температурах и малом заполнении поверхности соответствует теплоте адсорбции Q , определяемой на основе данных хроматографии и равной величине энтальпии с обратным знаком [11, 13]. Газоадсорбционная хроматография имеет высокую селективность по отношению к различным типам углеводородов и их структурным изомерам, являясь точным и быстрым методом физико-химического исследования адсорбционных процессов [9, 14], позволяет определять дополнительно величины свободной энергии ($-\Delta G$) и энтропии адсорбции ($-\Delta S$), а также хроматографические параметры удерживания – время удерживания молекул на поверхности графита (τ) и коэффициент асимметрии хроматографического пика (K_s). Исследования выполнялись на хроматографе ЛХМ–8МД–5 с пламенно-ионизационным детектором. Диаметр хроматографической колонки – 4 мм, длина – 0,2 м. В качестве газа-носителя использовался гелий, расход которого

го составлял 40 см³/мин [13]. Величина энтальпии адсорбции определялась по формуле

$$\Delta H = -2,3R \frac{\Delta \lg \Gamma}{\Delta (1/T)},$$

где R – универсальная газовая постоянная;

$\Delta \lg \Gamma$ – разность логарифмов коэффициентов адсорбции, измеренных при двух температурах хроматографической колонки T_1 и T_2 ;

$\Delta (1/T)$ – разность обратных температур T_1 и T_2 .

Величина свободной энергии адсорбции рассчитывалась по формуле [13]

$$\Delta G = -RT \ln \Gamma.$$

Расчет величины энтропии адсорбции выполнялся по формуле

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T}.$$

Полученные величины термодинамических характеристик и хроматографических параметров удерживания углеводородов приведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает, что рассчитанные величины потенциальной функции межмолекулярного взаимодействия углеводородов с поверхностью графита и экспериментальные величины энтальпии достаточно близки. При увеличении числа атомов углерода в молекулах алканов все величины, определяющие адсорбцию, повышаются, что является результатом усиления неспецифического дисперсионного взаимодействия. Величина свободной энергии изменяется при этом с –0,37 до –13,32 кДж/моль и указывает на уменьшение поверхностной активности чешуек графита, а величина энтропии адсорбции изменяется с –0,106 до –0,15232 кДж/моль, что свидетельствует об упорядочении системы графит – углеводород по мере формирования адсорбционного слоя. При повышении молекулярной массы углеводородов увеличивается время удерживания их молекул на поверхности графита (τ) и коэффициент асимметрии хроматографического пика (K_s). В случае циклогексана термодинамические характеристики адсорбции и хроматографические параметры удерживания меньше, чем у гексана, так как молекула содержит меньшее число атомов водорода и имеет неплоское строение, когда одна или несколько групп CH_2 приподняты на поверхности графита [11], что уменьшает величину энергии дисперсионного взаимодействия.

Таблица 1

Потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия, термодинамические характеристики и хроматографические параметры удерживания молекул углеводородов при адсорбции на графите (363К)

Адсорбат	Φ , кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	$-\Delta S$, кДж/(моль·град)	τ , мин	K_s
Гексан	37,64	38,85	0,37	0,106	0,78	1,08
Гептан	43,44	42,73	1,71	0,113	1,13	1,27
Октан	49,24	46,64	3,44	0,119	1,32	1,63
Изооктан	–	46,17	3,34	0,118	1,21	1,57
Нонан	55,04	51,19	4,73	0,128	3,09	2,74
Декан	60,84	54,15	6,23	0,132	4,28	3,27
Додекан	72,45	61,30	10,84	0,139	8,15	4,88
Тридекан	78,25	65,02	12,75	0,144	11,32	7,95
Тетрадекан	84,05	68,50	13,32	0,152	13,81	10,31
Циклогексан	34,81	34,05	0,31	0,093	0,75	1,00
Ундецен	72,67	59,02	9,65	0,136	4,78	3,02
Додецен	79,24	62,39	11,57	0,140	9,11	5,71
Тридецен	85,81	67,10	13,38	0,148	12,52	8,24
Бензол	28,23	42,11	0,73	0,114	0,80	1,11
Толуол	34,80	45,91	1,62	0,122	0,92	1,27
Этилбензол	41,37	49,22	3,48	0,126	1,41	2,04
Триметилбензол	47,94	53,91	5,27	0,134	1,65	2,39
Пропилбензол	47,94	53,36	5,08	0,133	1,63	2,40
Изопропилбензол	–	52,71	4,79	0,132	1,58	2,30
Изоамилбензол	–	58,37	9,37	0,135	6,19	6,94
Диизопропилбензол	–	61,23	11,14	0,138	6,74	8,35
Гексилбензол	67,68	63,93	12,75	0,141	7,98	11,24

Алкены имеют более высокие значения термодинамических характеристик адсорбции и хроматографические параметры удерживания по сравнению с алканами за счет наличия в них двойной связи, исключаяющей вращение групп атомов вокруг углеродной оси σ -связи, и конфигурация алкенов является устойчиво плоской [15]. Радикалы при углеродных атомах, связанных двойной связью, обладают способностью отталкивать от себя электронное облако, в результате электроны двойной связи смещаются к конечному углеродному атому. Наличие локально сконцентрированной электронной плотности на периферии двойной связи молекулы алкена создает возможность проявления специфического, но еще молекулярного взаимодействия.

Адсорбционные свойства ароматических углеводородов определяются энергетическим состоянием молекул, зависящим от состава, количества и строения заместителей. Алкилирование и полиметилирование бензола повышает термодинамические характеристики адсорбции и хроматографические параметры удерживания за счет усиления дисперсионного взаимодействия углеводородов с поверхностью графита. В случае полиметилбензолов этот эффект выше, чем у их изомерных аналогов моно-*n*-алкилбензолов вследствие неодинакового распределения электронной плотности около остова бензольного кольца и различия равновесных расстояний между звеньями молекул и поверхностью графита.

Определение термодинамических характеристик адсорбции и хроматографических параметров удерживания для карбоновых кислот и спиртов производилось при температуре 373 К, а для простых и сложных эфиров, альдегидов и кетонов – при температуре 363 К (табл. 2). Значения теплот адсорбции рассчитывались по аддитивной схеме с использованием инкрементов теплот для отдельных звеньев [16].

В карбоновых кислотах кислород карбонильной группы смещает π -электронную плотность таким образом, что на углеродном атоме карбонила появляется частичный положительный заряд. Это вызывает смещение неподеленных электронных пар атома кислорода гидроксильной группы в сторону атома углерода, что, в свою очередь, приводит к перемещению электронной плотности от связи кислород – водород к атому кислорода. Атом водорода гидроксильной группы спиртов имеет большую подвижность за счет связи с электроотрицательным атомом кислорода, имеющим неподеленные электронные пары. Связанный с таким атомом

протон мало экранирован и легко взаимодействует с другим атомом с образованием водородной связи. Смещение электронной плотности происходит и в молекулах сложных эфиров, со-

держащих группу $-\text{C}(=\text{O})_2-$, альдегидах и кетонах,

имеющих группы $-\text{C}(=\text{O})\text{H}$ и $-\text{C}(=\text{O})$. В молекулах

кетонов у атома кислорода имеется свободная электронная пара. Отмеченные особенности состава и строения функциональных групп с локально сконцентрированной электронной плотностью обеспечивают возникновение специфического, но еще молекулярного взаимодействия соединений с поверхностью графита, вызывая увеличение термодинамических характеристик адсорбции. Важнейшими параметрами, определяющими адсорбцию реагентов на графите, являются число атомов углерода в радикалах, их состав и строение, валентное состояние атомов углерода, наличие и свойства функциональных групп.

При закреплении капли аполярного реагента на поверхности частиц, находящихся в воде, степень ее гидрофобности определяется по формуле [17]

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{2-3} - \sigma_{1-3}}{\sigma_{1-2}},$$

где σ_{1-2} , σ_{2-3} и σ_{1-3} – удельные свободные поверхностные энергии на поверхности раздела вода – углеводород, углеводород – твердое и вода – твердое.

Величина σ_{1-3} постоянная при закреплении любых реагентов. В случае гексана $\sigma_{1-2}^g = 51,1$, а для бензола $\sigma_{1-2}^g = 34,1$ мДж/м². Значения σ_{2-3} для гексана и бензола близкие, так как термодинамические характеристики их адсорбции отличаются незначительно (см. табл. 1). Поэтому в соответствии с вышеприведенной формулой значение $\cos\theta$ для гексана меньше. Большее значение $\cos\theta$ для бензола и меньшая протяженность молекулы обуславливают меньшую его гидрофобизирующую способность.

Важным условием успешной флотации частиц является сохранность комплекса пузырька-частица, которая, в свою очередь, зависит от устойчивости пузырька и величины капиллярного давления. Сохранность пузырька определяется, в значительной степени, способностью его оболочки изменять величину поверхностного натяжения и отвечать таким образом на воздействия внешней среды.

Термодинамические характеристики и хроматографические параметры удерживания
кислородсодержащих реагентов при адсорбции на графите

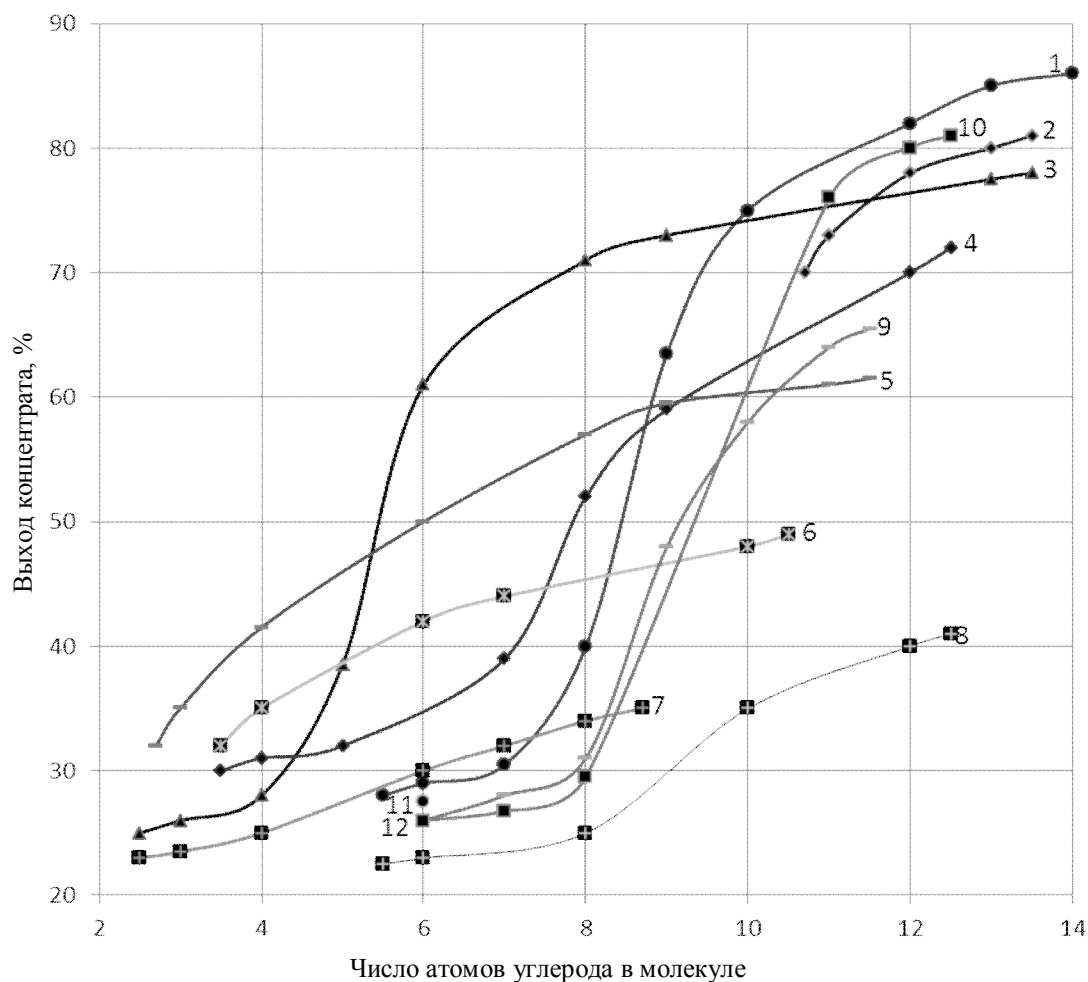
Адсорбаты	Q_a , кДж/ моль	$-\Delta H$, кДж/ моль	$-\Delta G$, кДж/ моль	$-\Delta S$, кДж/ (моль.град)	τ , мин	K_s
Кислоты						
Пропионовая	37,20	40,13	5,44	0,093	1,96	3,24
Масляная	43,89	46,73	6,07	0,109	3,38	5,44
Капроновая	57,27	60,21	8,36	0,139	6,36	8,93
Каприловая	70,65	70,90	11,97	0,158	10,52	11,81
Пеларгоновая	77,34	77,89	14,85	0,169	12,49	13,10
Спирты						
Пропиловый	30,93	38,43	5,23	0,089	2,75	3,41
Изопропиловый	–	37,28	4,46	0,088	1,98	3,58
Бутиловый	37,62	44,64	5,85	0,104	3,28	4,81
Изобутиловый	–	43,19	5,14	0,102	2,39	4,21
Амиловый	44,31	51,54	6,78	0,120	4,58	4,93
Изоамиловый	–	48,68	6,16	0,114	3,83	5,09
Циклогексано́л	46,82	52,90	7,02	0,123	4,11	5,13
Гексиловый	51,00	57,90	7,55	0,135	5,34	7,24
2-этилгексано́л	64,37	60,88	8,28	0,141	7,52	6,82
Октиловый	64,37	63,93	9,85	0,145	8,83	7,18
Нониловый	71,06	69,09	11,27	0,155	10,11	8,13
Тридециловый	97,81	79,23	16,20	0,169	14,65	12,75
Сложные эфиры						
Этилацетат	43,89	41,60	1,67	0,110	0,83	1,92
Бутилформиат	50,56	45,74	4,72	0,113	1,58	1,98
Изобутилформиат	–	41,89	3,05	0,107	1,25	1,60
Этилвалерат	59,77	51,74	6,01	0,126	1,87	4,90
Амилацетат	59,77	52,84	6,38	0,128	1,90	4,89
Бутилбутират	70,64	55,11	6,47	0,133	2,26	6,73
Бутилизобутират	–	50,94	5,20	0,126	2,13	5,97
Изобутилбутират	–	52,15	5,69	0,128	2,25	6,05
Изобутиллизобутират	–	49,00	4,35	0,123	2,02	5,70
Амилбутират	77,33	57,76	8,03	0,137	4,97	7,11
Октилбутират	97,39	63,11	11,20	0,143	12,92	9,44
Альдегиды, кетоны и простые эфиры						
Ацетон	30,50	26,58	0,44	0,072	0,69	1,00
Метилэтилкетон	37,20	37,62	0,59	0,102	0,86	1,31
Циклогексоно́н	–	45,95	4,30	0,115	1,41	2,22
Масляный альдегид	37,20	41,98	2,78	0,108	3,14	3,94
Изомасляный альдегид	–	40,33	2,22	0,105	2,01	3,05
Бензальдегид	–	46,95	5,20	0,115	2,74	2,70
1,4-диоксан	–	37,33	0,67	0,101	0,72	1,35
Пропиловый эфир	49,74	46,89	4,79	0,116	1,23	1,43
Бутиловый эфир	63,12	52,34	6,60	0,126	1,61	2,05

Величина поверхностного натяжения гексана и бензола на границе с воздухом составляет 18,41 и 28,87 мДж/м². Поэтому в случае гексана диапазон изменения величины поверхностного натяжения при деформации оболочки пузырька шире и вероятность его сохранения выше.

Одновременно поверхностное натяжение определяет величину капиллярного давления, влияющего на отрыв пузырька от частицы. Значимость поверхности раздела жидкость-газ показана и при флотации графитовых руд [18–20]. В работе [18] изучена флотированность графита и определено поверхностное натяжение в зависимости от концентрации ацетата натрия. Установлено, что для гидрофобных минералов, каким является графит, флотированность определяется, в значительной степени, величиной поверхностного натяжения. Указаны гипотезы, рассматривающие дегидратацию гидрофобных поверхностей, снижение коалесценции пузырьков и повышение прочности их закреп-

ления на гидрофобных поверхностях. Дополнительное использование метилизобутилкетона (МИБК) в смеси с этиловым спиртом в соотношении 9:1 позволило перерабатывать низкосортные графитовые руды месторождения Тамилнаду [19]. Массовая доля углерода во флотационном концентрате составила 96,24% при извлечении 89%. Влияние поверхностно-активных свойств реагентов установлено и при флотации сульфидов [20]. В работе показано, что изменение поверхностной активности реагентов на границе раздела жидкость-газ позволяет регулировать селективность разделения минералов.

Результаты исследований по флотации графита различными реагентами, выполненные на беспенном аппарате, исключающем механический вынос частиц в концентрат [12], свидетельствуют о том, что при увеличении числа атомов углерода в молекулах флотационная активность всех реагентов повышается (см. рисунок).



Влияние числа атомов углерода в молекулах реагентов на выход концентрата:

1 – алканы; 2 – алкены; 3 – спирты; 4 – сложные эфиры; 5 – карбоновые кислоты; 6 – альдегиды; 7 – кетоны; 8 – простые эфиры; 9 – полиметилбензолы; 10 – алкилбензолы; 11 – циклогексан; 12 – бензол

Из рисунка видно, что в каждом диапазоне значений числа атомов углерода наиболее эффективны определенные соединения. Так, при числе атомов углерода 3–4 наиболее эффективны карбоновые кислоты, а при 6–10 атомах углерода лучшие показатели флотации обеспечивают спирты, которые в первом диапазоне числа атомов углерода являются вместе с кетонами самыми неэффективными [21]. При числе атомов 12 и более наиболее эффективны алканы, алкены и алкилбензолы. Приведенные данные свидетельствуют о том, что между адсорбционной способностью реагентов на поверхности графита и их флотационной активностью корреляции нет. Это указывает на то, что действие изученных реагентов проявляется не только на поверхности раздела твердое-жидкость, но и на поверхности раздела жидкость-газ.

При выборе аполярных реагентов рекомендуется использовать их вязкость, которая отражает особенности, связанные с длиной молекул, энергией взаимодействия их с поверхностью и прочностью закрепления [21]. Действительно, при увеличении числа атомов углерода в молекулах реагентов каждого гомологического ряда термодинамические характеристики адсорбции и хроматографические параметры удерживания (см. табл. 1 и 2) и флотационная активность повышаются [12]. Но вязкость не является одним критерием для определения флотационной активности реагентов. При использовании вязкости для выбора реагентов не рассматривается влияние величины дипольного момента молекул, их структуры, валентного состояния атомов углерода, поляризуемости и действие на поверхности раздела жидкость-газ.

Влияние молекулярной массы реагентов на их флотационную активность рассмотрено в работе [12]. При одинаковой молекулярной массе на показатели флотации влияет валентное состояние атомов углерода. Так, бензол, имеющий sp^2 -гибридизацию атомов углерода, и его низшие производные имеют несколько меньшую флотационную активность по сравнению с алканами с

равной молекулярной массой. При значительной длине углеводородных радикалов, имеющих sp^3 -гибридизацию атомов углерода, флотационная активность ароматических углеводородов приближается к флотационной активности алканов. С увеличением молекулярной массы реагентов каждого гомологического ряда флотационная активность повышается.

Проведенные исследования позволили классифицировать изученные реагенты по эффективности их действия при флотации графита (табл. 3). При флотации графита из руд необходимо учитывать избирательность закрепления реагентов на минералах, содержащихся в рудах.

На основе классификации предложены эффективные собиратели для графита, защищенные авторскими свидетельствами на изобретения. Основные компоненты реагентов и технологические показатели приведены в табл. 4. Флотировалась графитовая руда Тайгинского месторождения на флотомашине ФМЛ-3 с объемом камеры 2 дм³.

Предложенные реагенты обеспечивают повышение извлечения углерода в концентрат на 1,03–7,64% при некотором снижении зольности концентратов.

Для флотации графита предложен реагент ВКП, являющийся кубовым остатком ректификации продуктов синтеза 2-этилгексанола из масляного альдегида (а.с. 1015914). Реагент кроме 2-этилгексанола (14,12%) содержит 85,24% более высококипящих компонентов, в том числе 38,48% его димеров и тримеров [12].

Использование реагента ВКП на фабриках при флотации графитовых руд Тайгинского, Завальевского и Ботогольского месторождений позволило исключить из процесса Т-80, снизить расход керосина с 0,23 до 0,12 кг/т, с 0,396 до 0,197 кг/т и с 2,45 до 1,53 кг/т и повысить извлечение углерода в концентратах на 2,5 и 0,71% в случае переработки руд Тайгинского и Ботогольского месторождений. Одновременно зольность Тайгинского концентрата снизилась с 10,1 до 9,3%, а Ботогольского с 6,96 до 5,84%.

Таблица 3

Классификация углеводородов и кислородсодержащих соединений по эффективности их действия при флотации графита

Очень эффективные	Эффективные	Низкоэффективные
Алканы $C_{12}-C_{14}$ Алкены $C_{11}-C_{13}$ Алкилбензолы $C_{11}-C_{12}$	Алифатические спирты C_6-C_{13} Сложные эфиры C_9-C_{12} Алканы C_9-C_{11} Карбоновые кислоты C_8-C_{11} Полиметилбензолы $C_{10}-C_{11}$ Алкилбензол C_{10}	Карбоновые кислоты C_3-C_7 Сложные эфиры C_4-C_8 Альдегиды C_4-C_{10} Алифатические спирты C_3-C_5 Кетоны C_3-C_8 Алканы C_6-C_8 Алкил-и-полиметилбензолы C_7-C_9 Простые эфиры C_6-C_{12}

Таблица 4

Наименование, состав предложенных реагентов и технологические показатели

Наименование реагента и номер авторского свидетельства	Основные компоненты и их массовая доля, %	Расход, $\times 10^{-3}$, кг/т		Извлечение углерода в концентрат, %	Зольность концентрата, %
		собира-теля	Т-80		
Циркуляционный газойль (продукт очистки пирогаза). А.с. 1256792	1. Высокомолекулярные парафиновые углеводороды $C \geq 10$, 33–37. 2. Полициклические парафиновые углеводороды, 13–16. 3. Алкилзамещенные ароматические углеводороды $C \geq 12$, 14–17	230	120	90,28	39,61
Раствор крекинг-остатка (продукт переработки нефти). А.с. 1162494	1. Высококипящие предельные углеводороды, 16,2–28,2. 2. Высокомолекулярные ароматические углеводороды, 32,0–41,8. 3. Высокомолекулярные нафтенновые углеводороды, 18,0–25,4	230	160	86,15	42,22
Кубовый остаток ректификации полиалкилбензолов. А.с. 1273167	1. Тяжелые продукты замещения в бензольном кольце $C_6H_mR_1R_2$, 73–84, где $m=2-5$, $R_1=CH_3$, C_2H_5 , R_2 – углеводородный радикал нормального строения, до 80. 2. Бутил и дибутилбензол, 14–19	250	100	83,67	37,83

Примечание. При использовании керосина (0,25 кг/т) и реагента Т-80 (0,16 кг/т) извлечение углерода в концентрат составляет 82,64% при его зольности 43,72%.

Заключение

1. Теоретические и экспериментальные исследования особенностей действия при флотации графита различных углеводородов и кислородсодержащих соединений показали, что их флотационная активность определяется молекулярной массой в гомологическом ряду, составом и строением молекул, валентным состоянием атомов углерода, наличием и свойствами функциональных групп, которые по усилению адсорбционной способности реагентов располагаются в ряд $=CO$, $-O$, $-COO-$, $-CON$, $-OH$, $-COOH$. Наиболее эффективными собирателями из изученных реагентов являются алканы $C_{12}-C_{14}$.

2. Рассчитана потенциальная функция межмолекулярного взаимодействия различных углеводородов с поверхностью графита и определены

на основе результатов газоадсорбционной хроматографии термодинамические характеристики адсорбции реагентов, величина которых увеличивается при переходе от молекул с изолированной системой σ -связей к молекулам с локальным распределением электронной плотности и способным к образованию водородной связи.

3. Составлена классификация изученных реагентов по их флотационной активности, позволяющая осуществлять научно обоснованный выбор эффективных собирателей для графита из продуктов нефтеперегонки, нефтехимических и других производств. Предложены более эффективные, чем осветительный керосин, собиратели для графита.

Список литературы

1. Vasumathi, N. Flotation studies on low grade graphite ore from eastern India / N. Vasumathi, T.V. Vijaya Kumar,

- S. Ratchambigai, S. Subba Rao, G. Bhaskar Raju // International Journal of Mining Science and Technology. Volume 25, Issue 3. 2015. P. 415–420.
2. Kaya, Ö.M. A study on the floatability of graphite ore from yozgat akdağmadeni (turkey) / Ö. Kaya, M. Canbazoğlu // The Journal of ORE DRESSING. 2007. Vol. 9. Is. 17.
3. Графитовые сланцы как перспективный источник благородных металлов на Дальнем Востоке России / А.И. Ханчук, А.Н. Диденко, И.Ю. Рассказов, Н.В. Бердников, Т.Н. Александрова // Вестник ДВО РАН. 2010. № 3. С. 3–12.
4. Hongqiang, L.I. Recovery mechanisms of sericite in microcrystalline graphite flotation / Hongqiang L.I., Leming O.U., Qiming FENG, Ziyong CHANG // Physicochem. Probl. Miner. Process. 51(2). 2015. P. 387–400.
5. Yangshuai, Qiu An Investigation of Reverse Flotation Separation of Sericite from Graphite by Using a Surfactant: MF / Yangshuai Qiu, Yongfu Yu, Lingyan Zhang, Yupeng Qian, Zhijun Ouyang // Minerals. 2016. 6, 57. doi:10.3390/min6030057.
6. Брагина В.И., Бакшеева И.И. Разработка технологии обогащения графитовых руд // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 9. С. 133–137.
7. Dmitriev, A. Chemical Purification of Flakelike Cryptocrystalline Graphite Powder / Dmitriev A., Basharin I., Bocharnikov V. // Annual World Conference on Carbon 2011, Shanghai, China. Vol.1. P. 180–182.
8. Химическое рафинирование чешуйчатого скрытокристаллического графита / А.В. Дмитриев, В.А. Бочарников, Е.Д. Великоднева, И.А. Башарин // Вестник Югорского государственного университета. 2014. Вып. 2 (33). С. 24–26.
9. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 272 с.
10. Киселев, А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М.: Высш. шк., 1987. 335 с.
11. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 384 с.
12. Чижевский В.Б. Физико-химические основы и интенсификация процесса флотации графитовых руд: дис. ... д-ра техн. наук: 05.15.08. Магнитогорск, 1990. 416 с.
13. Вяхирев Д.А., Шушунова А.Ф. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии. Л.: Химия, 1988. 338 с.
14. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия, 1979. 228 с.
15. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М.: Химия, 1974. Т.1. 624 с.
16. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газоадсорбционная хроматография. М.: Наука, 1967. 256 с.
17. Глембоцкий, В.А. К теоретическим основам действия аплярных реагентов // Обогащение руд. 1980. С. 13–27.
18. Grabowski, B. Graphite flotation in the presence of sodium acetate / B. Grabowski and J. Drzymala // Annales universitatis Mariae Curie - Skłodowska Lublin – Polonia Wrocław Technical University, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50–370 Wrocław, Poland VOL. LXIII, 6 SECTION AA 2008. P. 68–72.
19. Ravichandran, V. Beneficiation of low grade graphite ore deposits of Tamilnadu (India) / V. Ravichandran, C. Eswaraiyah and P. Manisankar // Ultra Chemistry. 2012. Vol. 8(2). P. 159–168.
20. Ryaboy, V.I. Influence of the surface-active properties of the reagents containing sodium di-alkyl-dithiophosphates on the flotation of sulfides // V.I. Ryaboy, E.D. Shepeta, V.P. Kretov, S.E. Levkovets, I. V. Ryaboy. Balkan Mineral Processing Congress 16th; 2015. Belgrade. June 17–19, 2015. Vol. 1. P. 321–326.
21. Чижевский, В.Б. Флотационные свойства спиртов // Обогащение руд. 1988. №3. С. 16–19.
22. Глембоцкий, В.А. Основы физико-химии флотационных процессов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Недра, 1980. 471 с.

Поступила 07.05.18

Принята в печать 25.06.18

INFORMATION ABOUT THE PAPER IN ENGLISH

<https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-5-16>

FLOATABILITY OF GRAPHITE WITH HYDROCARBONS AND OXYGEN CONTAINING COMPOUNDS

Vladimir B. Chizhevsky – DSc (Eng.), Professor

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Distinguished Worker of Higher Education of Russia, Inventor of the USSR. Magnitogorsk, Russia. E-mail: magtu_opi@mail.ru.

Natalia V. Fadeeva – PhD (Eng.), Associate Professor

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: magtu_opi@mail.ru.

Natalia V. Gmyzina – PhD (Eng.), Associate Professor

Nosov Magnitogorsk State Technical University, Magnitogorsk, Russia. E-mail: magtu_opi@mail.ru.

Abstract

The extraction of carbon into concentrates during flotation of graphite ores does not exceed 75–88 %, which is due to

the inconsistent quality of the processed ores and the inconsistent composition of the main collecting agent – i.e. burning kerosene, which, apart from hydrocarbons, also contains oxygen containing compounds. The effect of its

components in the flotation of graphite has not been studied, and the findings regarding the effect produced by individual organic compounds are scarce. This makes it a more challenging job to identify which reagents among oil refinery and petrochemical products would be more effective.

The authors looked at the effect produced by hydrocarbons representing the main classes, as well as by oxygen containing compounds. To analyse how hydrocarbons interact with the graphite surface, using the atom-atom approximation, a potential function of the intermolecular interaction was calculated as the sum of the potentials ϕ_{ij} in the intermolecular interaction between the i number of molecular force centres and the j number of solid state atoms. Buckingham-Corner equation was used for the potential calculations. The following bonds were taken as the molecular force centres: CH₃ and CH₂ for alkanes, C and H atoms for alkenes and aromatic hydrocarbons, and CH₂ for cyclohexane. The obtained values of the potential function of the intermolecular interaction between hydrocarbons and the graphite surface are fairly close to the enthalpy values obtained through gas adsorption chromatography. The values of free energy ($-\Delta G$) and entropy of adsorption ($-\Delta S$) were also calculated. An LKhM-8MD-5 chromatograph equipped with a flame ionization detector was used in the study, with helium used as the carrier gas at a flow rate of 40 cm³/min. The thermodynamic characteristics of the adsorption of carboxylic acids, alcohols, ethers and esters, aldehydes and ketones were determined based on chromatography data. The adsorption heat was calculated based on an additive scheme and using heat increments for individual bonds. It is shown that the functional groups with locally concentrated electron density that are present in the molecules stimulate a specific (however, still molecular) interaction between the compounds and the graphite surface, which enhances the thermodynamic characteristics of adsorption. As the adsorption capacity intensifies, the groups create the following row: =CO, -O-, -COO-, -COH, -OH, -COOH. The most important parameters defining adsorption include the number of carbon atoms in the radicals, their composition and structure, valence state, the presence and the properties of functional groups. The results of a graphite flotation test, which was performed on a non-frothing unit, indicate that the flotation activity of all compounds increases with the increase in the number of carbon atoms in the molecules. Alkanes, alkenes and aromatic hydrocarbons proved to have the highest flotation activity. There is no correlation between the adsorption capacity and the flotation activity of various compounds. A classification of the studied hydrocarbons and oxygen containing compounds was developed based on their flotation activity. On the basis of the above mentioned classification, the authors proposed three reagents, which are protected with certificates of authorship. The results of the froth flotation test conducted for graphite ore showed that the reagents that mainly contain high molecular weight paraffins and aromatic hydrocarbons offered the most effective graphite collecting agents.

Keywords: Graphite, hydrocarbons, oxygen containing compounds, thermodynamic characteristics of adsorption,

flotation, non-specific and specific interaction, intermolecular interaction, functional groups.

References

1. Vasumathi N. Vijaya Kumar T.V., Ratchambigai S., Subba Rao S., Bhaskar Raju G. Flotation studies on low grade graphite ore from eastern India. *International Journal of Mining Science and Technology*. Vol. 25, iss. 3, 2015, pp. 415–420.
2. Kaya Ö.M., Canbazoglu M. A study on the floatability of graphite ore from yozgat akdagmadeni (turkey). *The Journal of ORE DRESSING*. 2007, vol. 9, iss. 17.
3. Khanchuk A.I., Didenko A.N., Rasskazov I.Yu., Berdnikov N.V., Aleksandrova T.N. Graphite schists as a prospective source of precious metals in Russia's Far East. *Vestnik DVO RAS* [Vestnik of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences], 2010, no. 3, pp. 3–12. (In Russ.)
4. Hongqiang, L.I., Leming O.U., Qiming FENG, Ziyong CHANG. Recovery mechanisms of sericite in microcrystalline graphite flotation. *Physicochem. Probl. Miner. Process.* 51(2), 2015, pp. 387–400.
5. Yangshuai Qiu, Yongfu Yu, Lingyan Zhang, Yupeng Qian, Zhijun Ouyang. An Investigation of Reverse Flotation Separation of Sericite from Graphite by Using a Surfactant: MF. *Minerals*. 2016. 6, 57; doi:10.3390/min6030057.
6. Bragina V.I., Baksheeva I.I. Development of a beneficiation process for graphite ores. *Gonyi informatsionno-analitichesky byulleten* [Mining Information and Analytical Bulletin], 2012, no. 9, pp. 133–137. (In Russ.)
7. Dmitriev A. Chemical Purification of Flakelike Cryptocrystalline Graphite Powder. Basharin I., Bocharnikov V. *Annual World Conference on Carbon 2011*, Shanghai, China. Vol.1, pp. 180–182.
8. Dmitriev A.V., Bocharnikov V.A., Velikodneva E.D., Basharin I.A. Chemical refining of flaked crypto-crystalline graphite. *Vestnik Yugorskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Yurga State University], 2014, no. 2 (33), pp. 24–26. (In Russ.)
9. Kiselev A.V., Poshkus D.P., Yashin Ya.I. *Molekulyarnye osnovy adsorbtsionnoy khromatografii* [Molecular basis of adsorption chromatography]. Moscow: Khimiya, 1986, 272 p. (In Russ.)
10. Kiselev A.V. *Mezhmolekulyarnye vzaimodeystviya v adsorbtsii i khromatografii* [Intermolecular interactions in adsorption and chromatography]. Moscow: Vysshaya shkola, 1987, 335 p. (In Russ.)
11. Avgul N.N., Kiselev A.V., Poshkus D.P. *Adsorbtsiya gazov i parov na odnorodnykh poverkhnostyakh* [Adsorption of gases and vapors on homogeneous surfaces]. Moscow: Khimiya, 1975, 384 p. (In Russ.)
12. Chizhevsky V.B. *Fiziko-khimicheskie osnovy i intensifikatsiya protsessa flotatsii grafitovykh rud: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Physical and chemical basis and process intensification in graphite ore flotation: Doctoral dissertation]. Magnitogorsk, 1990, 416 p. (In Russ.)
13. Vyakhirev D.A., Shushunova A.F. *Rukovodstvo k prakticheskim rabotam po gazovoy khromatografii* [A guide to practical work on gas chromatography]. Leningrad: Khimiya,

- 1988, 338 p. (In Russ.)
14. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. Adsorbtsionnaya gazovaya i zhidkostnaya khromatografiya [Gas and liquid adsorption chromatography]. Moscow: Khimiya, 1979, 228 p. (In Russ.)
15. Nesmeyanov A.N., Nesmeyanov N.A. *Nachala organicheskoy khimii* [Principles of organic chemistry]. Moscow: Khimiya, 1974, vol. 1, 624 p. (In Russ.)
16. Kiselev A.V., Yashin Ya.I. *Gazoadsorbtsionnaya khromatografiya* [Gas adsorption chromatography]. Moscow: Nauka, 1967, 256 p. (In Russ.)
17. Glembofsky V.A. On the theoretical basis of apolar reagents and their action. *Obogashchenie rud* [Beneficiation of ores], 1980, pp.13–27. (In Russ.)
18. Grabowski, B. Graphite flotation in the presence of sodium acetate. B. Grabowski and J. Drzymala. *Annales universitatis Mariae Curie - Skłodowska Lublin – Polonia Wrocław Technical University, Wybrzeze Wyspińskiego 27, 50-370 Wrocław*, Poland VOL. LXIII, 6 SECTIO AA 2008, pp. 68–72.
19. Ravichandran V. Eswaraiyah C., Manisankar P. Beneficiation of low grade graphite ore deposits of Tamilnadu (India). *Ultra Chemistry*. 2012. Vol. 8(2), pp. 159–168.
20. Ryaboy V.I., Shepeta E.D., Kretov V.P., Levkovets S.E., Ryaboy I.V. Influence of the surface-active properties of the reagents containing sodium dialkyl-dithiophosphates on the flotation of sulfides. *Balkan Mineral Processing Congress 16th*; 2015. Belgrade. June 17-19, 2015. Vol. 1, pp. 321–326.
21. Chizhevsky V.B. Flotation properties of alcohols. *Obogashchenie rud* [Beneficiation of ores], 1988, no. 3, pp. 16–19. (In Russ.)
22. Glembofsky V.A. *Osnovy fiziko-khimii flotatsionnykh protsessov. 2-e izd., pererab. i dop.* [Fundamental physics and chemistry behind flotation processes. 2nd revised edition]. Moscow: Nedra, 1980, 471 p. (In Russ.)

Received 07/05/18

Accepted 25/06/18

Образец для цитирования

Чижевский В.Б., Фадеева Н.В., Гмызина Н.В. Флотуемость графита углеводородами и кислородсодержащими соединениями // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2018. Т.16. №3. С. 5–16. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-5-16>

For citation

Chizhevsky V.B., Fadeeva N.V., Gmyzina N.V. Floatability of graphite with hydrocarbons and oxygen containing compounds. *Vestnik Magnitogorskogo Gosudarstvennogo Tekhnicheskogo Universiteta im. G.I. Nosova* [Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University]. 2018, vol. 16, no. 3, pp. 5–16. <https://doi.org/10.18503/1995-2732-2018-16-3-5-16>