



**ИНСТИТУТ ЗА РУДАРСТВО  
И МЕТАЛУРГИЈУ БОР  
НАУЧНО ВЕЋЕ  
Број: XIV/5.5.  
Од 26.03.2010.године**

На основу Правилника о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата истраживача, прилог 2 (Сл.гласник РС бр.38/2008), Научно веће је на XIV-ој седници одржаној дана 26.03.2010. године донело:

**ОДЛУКУ**  
*о покретању поступка за валидацијом и верификацијом  
техничког решења и именовању рецензената*

**I**

На захтев мр Радмиле Марковић, дипл.инж.техн. Института за рударство и металургију у Бору, Научно веће је покренуло поступак за валидацијом и верификацијом техничког решења под називом „*Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима*“ и донело Одлуку о именовању следећих рецензената за давање мишљења о наведеном техничком решењу:

1. др Александар М.Спасић, научни саветник, ИТНМС Београд
2. др Снежана Шербула, ванредни професор, Технички факултет Бор

**ПРЕДСЕДНИК НАУЧНОГ ВЕЋА**  
Др Миленко Љубојевић, дипл.инж.руд.  
Научни саветник

## НАУЧНОМ ВЕЋУ ИНСТИТУТА ЗА РУДАРСТВО И МЕТАЛУРГИЈУ У БОРУ

**Предмет:** Рецензија Техничког решења из категорије M85 „**НОВИ СОФТВЕР**“:

**Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима**, аутора: Радомир Стевановић, Светлана Чупић, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Миле Бугарин, Радмила Марковић, Љиљана Аврамовић, Радојка Јонович, Љубиша Обрадовић, Зоран Стевановић,  
Институт за рударство и металургију у Бору

### Мишљење рецензента

Одлуком Научног Већа Института за рударство и металургију у Бору, на XIV седници одржаној **26.03.2010.** одређен сам за рецензента техничког решења категорије M85 „нови софтвер“ под називом: **Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима** групе аутора који представља резултат рада на пројекту: TP 21008: „Интегрални третман рудничких вода и ванбилансних делова лежишта руда бакра у рудницима бакра Бор» који је финансиран од стране МНТР Србије (01. април 2008 - 31. март 2010).

На основу добијеног писаног материјала – приказа техничког решења и текста програма датог у програмском пакету MathCAD-у износим следеће мишљење. Техничко решења је уређено у складу са захтевима дефинисаних „Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата, Сл. Гласник, РС 38/2008 и по аналогији подношења патентне пријаве. Техничко решење је из области хемијске индустрије, хидрометалургије и заштите животне средине, из које је и финансирани пројекат.

Програм је урађен у MathCAD-у програмском софтверу који је дат на 17. страна са примерима израчунавања и илустрован графицима. Основни део програма је математички модел -који је урађен на основу претпостављеног хемијског модела претпостављајући димеризацију екстрагенса у органској фази и равнотежне реакције дисоцијације бакар сулфата и сумпорне киселине у воденој фази. На основу експерименталних података екстракције и реекстракције бакра са LIX984 екстрагенсом методом најмањих квадрата одређене су равнотежна екстракциона константа и константа димеризације екстрагенса. Експериментално добијене изотерме и израчунате на основу модела показале су одлично слагање. Софтвер ће бити коришћен за одређивање екстракционих констаната и константе димеризације и за друге LIX екстрагенсе и различите саставе водене фазе у секцији екстракције и реекстракције. Добијене константе ће послужити за симулацију екстракције и реекстракције у мешачима одвајачима и за избор екстрагенса.

### Закључак

Техничко решење „Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима је примењено на случај екстракције бакра са LIX984 екстрагенсом. Коришћењем нелинеарне методе најмањих квадрата одређене су екстракциона константа и константа димеризације екстрагенса. Равнотежне изотерме за екстракцију и реекстракцију се одлично слажу са моделом. Претпостављени и експериментално потврђен хемијски модел као и на основу њега урађен софтвер представљају оригиналан допринос.

На основу изложеног, препоручујем да се Техничко решење прихвати и сврста у категорију **M 85**, „нови софтвер“, а у складу са поменутиим Правилником.

Датум: 15.04.2010.  
У Београду

РЕЦЕНЗЕНТ



Др Александар М. Спасић, дипл. инж.,  
научни саветник, Институт за технологију  
нуклеарних и других минералних сировина

**Предмет:** Рецензија Техничког решења из категорије M85 „**НОВИ СОФТВЕР**“;

**Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима**, аутора: Радомир Стевановић, Светлана Чупић, Институт за нуклеарне науке „Винча“, Миле Бугарин, Радмила Марковић, Љиљана Аврамовић, Радојка Јоновић, Љубиша Обрадовић, Зоран Стевановић, Институт за рударство и металургију у Бору

#### Мишљење рецензента

Одлуком Научног Већа Института за рударство и металургију у Бору, на XIV седници одржаној 26.03.2010. одређена сам за рецензента техничког решења категорије M85 „нови софтвер“ под називом: **Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима** групе аутора који представља резултат рада на пројекту: **ТР 21008: „Интегрални третман рудничких вода и ванбилансних делова лежишта руда бакра у рудницима бакра Бор**» који је финансиран од стране МНТР Србије (01. април 2008 - 31. март 2010).

На основу добијеног писаног материјала – приказа техничког решења и текста програма датог у програмском пакету MathCAD износим следеће мишљење. Техничко решење је уређено по аналогији подношења патентне пријаве а у складу са захтевима дефинисаних „Правилником о поступку и начину вредновања и квантитативном исказивању научноистраживачких резултата, Сл. Гласник, РС 38/2008.

Програм је урађен у MathCAD-у програмском софтверу који је дат на 17. страна са примером израчунавања константи за случај екстракције бакра са LIX984 екстрагенсом а на основу експерименталних података добијених у равнотежавањем водене и органсе фазе. Приказ техничког решења је урађен на 6 страна са два графика екстракционе изотерме за екстракцију и реекстракцију. Експериментални подаци се одлично слажу са подацима израчунатим на основу претпостављеног модела који су предствљени на истим графицима.

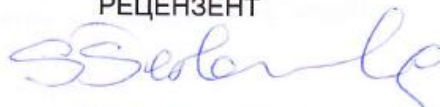
#### Закључак

Техничко решење „**Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима** је примењен на случај екстракције бакра из киселих сулфатних раствора који садрже и знатне количине гвожђа са LIX984

екстрагенсом. Коришћењем нелинеарне методе најмањих квадрата одређене су екстракциона константа и константа димеризације екстрагенса. Експериментални равнотежни подаци нацртани у облику графичке зависности концентрације бакра у органској фази у функцији концентрације бакра у воденој фази (изотерме за екстракцију и реекстракцију) се одлично слажу са моделом. Претпостављени и експериментално потврђен хемијски модел као и на основу њега урађен софтвер представљају оригиналан допринос што је и разлог да препоручујем Научном већу Института за рударство и металургију да се ово Техничко решење прихвати и сврста у категорију **М 85**, „нови софтвер“, а у складу са поменутиим Правилником.

Датум: .16. април.2010.  
У Бору

РЕЦЕНЗЕНТ



Др Снежана Шербула, дипл. инж.,  
Ванредни професор, Технички факултет у Бору



Датум:  
Date: 21.04.2010.

Наш знак: 515  
Our sign:   
Ваш знак:  
Your sign:

**Predmet:** Verifikacija Tehničkog rešenja pod nazivom “Novi softver za određivanje ekstrakcione konstante i konstante dimerizacije metodom najmanjih kvadrata iz eksperimentalnih podataka za ekstrakciju bakra sa LIX ekstragensima”

Institut za nuklearne nauke “Vinča” i Institut za rudarstvo i metalurgiju (IRM) Bor, u okviru projekta TR 21008: “Integralni tretman rudničkih voda i vanbilansnih delova ležišta ruda bakra u rudnicima bakra Bor”, period 2008-2010, čiju realizaciju finansira Ministarstvo za tehnološki razvoj Republike Srbije, izradili su i testirali novi programski softver za određivanje ekstrakcione konstante i konstante dimerizacije pod nazivom:

**“Novi softver za određivanje ekstrakcione konstante i konstante dimerizacije metodom najmanjih kvadrata iz eksperimentalnih podataka za ekstrakciju bakra sa LIX ekstragensima”**

**Autori:**

Dr Radomir Stevanović, dipl.inž.teh.  
Svetlana Čupić, dipl.inž.teh.  
Dr Mile Bugarin, dipl.inž.geol.  
Mr Radmila Marković, dipl.inž.teh.  
Ljiljana Avramović, dipl.inž.teh.  
Radojka Jonović, dipl.inž.teh.  
Ljubiša Obradović, dipl.inž.rud.  
Mr Zoran Stevanović, dipl.inž.rud.

Tehničko rešenje: “Novi softver za određivanje ekstrakcione konstante i konstante dimerizacije metodom najmanjih kvadrata iz eksperimentalnih podataka za ekstrakciju bakra sa LIX ekstragensima” je primenjeno na slučaj ekstrakcije bakra sa LIX 984 ekstragensom. Korišćenjem nelinearne metode najmanjih kvadrata određene su ekstrakciona konstanta i konstanta dimerizacije ekstragensa. Ravnotežne izoterme za ekstrakciju i reekstrakciju se odlično slažu sa modelom. Pretpostavljeni i eksperimentalno potvrđeni model kao i na osnovu njega urađen softver predstavljaju originalni doprinos. Softver će biti primenjen u Institutu za rudarstvo i metalurgiju u Boru i Institutu u Vinči, za određivanje ekstrakcione konstante i konstante dimerizacije iz rastvora nastalih nakon hidrometalurškog tretmana sirovina na bazi bakra.

Prihvataмо da Tehničko rešenje: “Novi softver za određivanje ekstrakcione konstante i konstante dimerizacije metodom najmanjih kvadrata iz eksperimentalnih podataka za ekstrakciju bakra sa LIX ekstragensima” uvrstimo u kategoriju tehničkih rešenja M85-NOVI SOFTVER, a u skladu sa Pravilnikom o postupku i načinu vrednovanja i kvantitativnom iskazivanju naučnoistraživačkih rezultata istraživača (Sl. Glasnik RS, br 38/2008).



Direktor Instituta za rudarstvo i metalurgiju Bor

Prof. Dr Vlastimir Trujić, dipl.ing.met.

1. Установа / Аутори решења:  
*Институт за нуклеарне науке „Винча“*, Радомир Стевановић, Светлана Чупић  
*Институт за рударство и металургију у Бору*,  
Миле Бугарин, Радмила Марковић, Љиљана Аврамовић, Радојка Јоновић,  
Љубиша Обрадовић, Зоран Стевановић
2. Назив и евиденциони број пројекта у коме је остварен резултат из категорије М85:  
**Пројекат ТР 21008: „Интегрални третман рудничких вода и ванбилансних делова лежишта руда бакра у рудницима бакра Бор“**
3. Назив техничког решења - софтвер - симулација:  
**„Нови софтвер за одређивање екстракционе константе и константе димеризације методом најмањих квадрата из експерименталних података за екстракцију бакра са LIX екстрагенсима**
4. Област на коју се техничко решење односи:  
Техничко решење припада области хемијске индустрије, хидрометалургије и **заштити животне средине** којој припада и финансрани пројекат.

**5. Проблем који се техничким решењем решава.**

Приликом екстракције бакра из киселих сулфатних раствора насталих лужењем оксидних руда са сумпорном киселином и биолужењем сиромашних сулфидних руда екстракцијом са хелатима (кетоксимимад алдоксимима) који представљају течне јоноизмењиваче долази до промене рН воденог раствора. Равнотежне концентрације бакра у органској и воденој фази (екстракциона изотерма) зависе од активности бакарних ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и водоникових јона у воденој фази и активности хелатног комплекса бакра и екстрагенса у органској фази. Експериментални подаци (зависност равнотежних концентрација бакра у органској и воденој фази) на одређеној температури добијени експериментално уравнотежавањем водене и органске фазе, зависе од концентрације бакра у обе фазе, рН водене фазе, концентрације екстрагенса и од присуства сулфата који сузбијају дисоцијацију сумпорне киселине (дејство заједничког јона). Изражавање ове зависности преко екстракционе равнотежне константе која ће зависити само од температуре је од изузеног значаја због израчунавања броја равнотежних ступњева у екстракцији и реекстракцији бакра да би се бакар ефикасно издвојио из водене фазе добијене лужењем руда бакра која се поново враћа на лужење.

**6. Стање решености тог проблема у свету:**

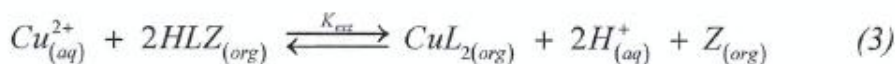
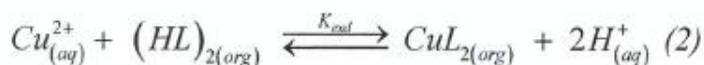
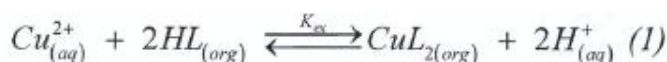
Постоје публиковано више модела за екстракцију бакра из киселих сулфатних раствора почев од најједноставнијих до врло сложених. Компаније које производе екстрагенсе за бакар Cognis (LIX екстрагенси) и Сутес (Асорга екстрагенси) поседују софтвер за симулацију екстракције бакра из сулфатних раствора чијим коришћењем се одеђује оптималан састав и врста екстрагенса на основу састава почетног раствора пре екстракције, равнотежне изотерме за екстракцију и реекстракцију, однос протока фаза, број ступњева у екстракцији и реекстракцији итд. Ови програми нису комерцијално доступни већ компаније за своје потенцијалне клијенте а на основу анализе лужног раствора изврше оптималан „избор“ састава екстрагенса и одреде параметре процеса. Компаније, које се озбиљно баве екстракцијом, имају развијене сопствене програме.

Ови програми су или прескупи или су доступни само за клијенте за које се пројектује и/или гради постројење.

7. За кога је решење рађено: **Институт за рударство и металургију, Лабораторија за хемијску динамику (060) Института за нуклеарне науке „Винча“.**
8. Година када је решење урађено и ко га је прихватио / примењује: **2009/2010. година; Институт за нуклеарне науке Винча, Лабораторија за хемијску динамику, Институт за рударство и металургију у Бору**
9. Како су резултати верификовани (од стране ког тела): **Директор и научно веће Института за рударство и металургију, а на основу поднете документације аутора и писаног мишљења два рецензента-експерта из области техничког решења.**

**10. Објашњење суштине техничког решења и детаљан опис са карактеристикама (фотографије, илустрације, технички цртежи):**

За екстракцију бакра из киселих сулфатних раствора користе се две групе екстрагенаса: Кетоксими и Алдоксими (растворени у органском разблаживачу - керозину високе тачке кључања. Алдоксими су исувише „јаки“ екстрагенси да би се користили сами пошто се бакар не може реекстраховати из органске фазе са двомоларном сумпорном киселином (која представља нормалну концентрацију киселине у истрошеном електролиту). Због тога се Алдоксими користе или у смеси са кетоксимима (као нпр. LIX984 и LIX984N) или са модификаторима као што су Acorga екстрагенси. Хемијске реакције (хетерогене), које могу да се претпоставе између екстрагенса (означен као HL) и модификатора (означен као Z) у органској фази ијона бакра  $Cu^{2+}$  у воденој фази, могу се описати следећим једначинама [1, 2]:

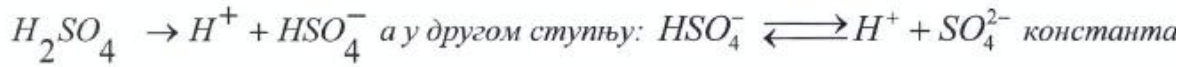


где је са HL означен неутрални екстрагенс (у органској фази) саједним водоником који може да се замени,  $(HL)_2$  представља дишеризовани екстрагенс а HLZ представља комплекс између једног молекула екстрагенса HL иједног молекула модификатора Z.  $CuL_2$  представља комплекс између бакра и екстрагенса у коме су два водоникова јона замењена са багром (у органској фази).



У воденој фази могу да се претпоставе следеће реакције:

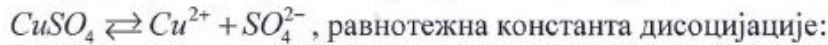
Сумпорна киселина у првом ступњу потпуно дисосује према једначини:



дисоцијације другог ступња дисоцијације износи:

$$K_H = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]}, K_H = 7,7 \cdot 10^{-3}$$

Бакар сулфат такође дисосује према следећој једначини :



$$K_{Cu} = \frac{[Cu^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]}{[CuSO_4]}, K_{Cu} = \frac{1}{500},$$

У воденом раствору добијеним лужењем руда налазе се и сулфати других метал којих је ферисулфат у највећој концентрацији. У овом моделу претпостављено је ферисулфат у потпуности дисосује а присуство других сулфата је занемарено.

На основу горе наведених реакција и на основу закона о дејству маса могу се написати равнотежне зависности између концентрација у органској и воденој фази. Ако екстрагенс није додат модификатор, као нпр. за LIX84 и LIX 984 и усвајају бакар само реагује са HL тј. да се одигравају само реакције (1) и (4) на основу зак дејству маса могу се написати следеће једначне од којих се свака односи на одговарајућу хемијску реакцију:

$$X \cdot Y_M^2 \cdot K_{ex} - Y \cdot X_H^2 = 0$$

$$Y_M^2 \cdot K_D = Y_D$$

Материјални биланс за екстрагенс даје:

$$Y_L = 2 \cdot Y_D + Y_M + 2 \cdot Y$$

Зависност концентрација мономера и димера у органској фази и равнотежна зависност између концентрација бакра у органској и воденој фази дати су следећ једначинама (у имплицитном облику):

$$Y_M(Y, K_d, HL) := \frac{1}{(4 K_d)} \cdot (-1 + \sqrt{1 - 16 K_d \cdot Y + 8 K_d \cdot HL})$$

$$F(X, Y, X_H, K_{ex}, K_d, HL) := K_{ex} \cdot X \cdot Y_M(Y, K_d, HL)^2 - Y \cdot (X_H)^2$$

На основу експерименталних података равнотежних изотерми за екстракцију и реекстракцију за екстрагенс LIX984 израчунате су молске равнотежне концентрације бакра у воденој и органској фази и водоникових јона у воденој фази. Методом најмањих квадрата одређене су равнотежна екстракциона константа  $K_{ex}$  и константа дгшеризације екстрагенса у органској фази  $K_d$ . За израчунавање је коришћен програм MathCAD ver. 14. Део програма за нелинеарну методу најмањих квадрата је дат ниже:

Zj := 0 + i-Оуведена једначина да би број променљивих био једнак броју једначина

$$Y_M(Y, K_d, HL) := \frac{1}{(4 \cdot K_d)} \cdot (-1 + \sqrt{1 - 16 \cdot K_d \cdot Y + 8 \cdot K_d \cdot HL})$$

$$F(X, Y, X_H, K_{ex}, K_d, HL) := K_{ex} \cdot X \cdot Y_M(Y, K_d, HL)^2 - Y \cdot (X_H)^2$$

$$sse(K_{ex}, K_d) := \sum_i (Z_i - F(X_i, Y_i, X_{H_i}, K_{ex}, K_d, HL))^2 \text{ сума квадрата која је имплицитно минимизирана}$$

$$TOL := 10^{-9} \text{ толеранција}$$

Given

$$sse(K_{ex}, K_d) = 0$$

$$1 = 1$$

$$K_{ex} > 0$$

$$K_d > 0$$

Блок за решавање система једначина

$$S := \text{Find}(K_{ex}, K_d)$$

$$S = \begin{pmatrix} 188.917 \\ 5.176 \end{pmatrix}$$

$$ERR = 1.554 \times 10^{-10}$$

$$K_{ex} := S_0$$

$$HL = 0.145$$

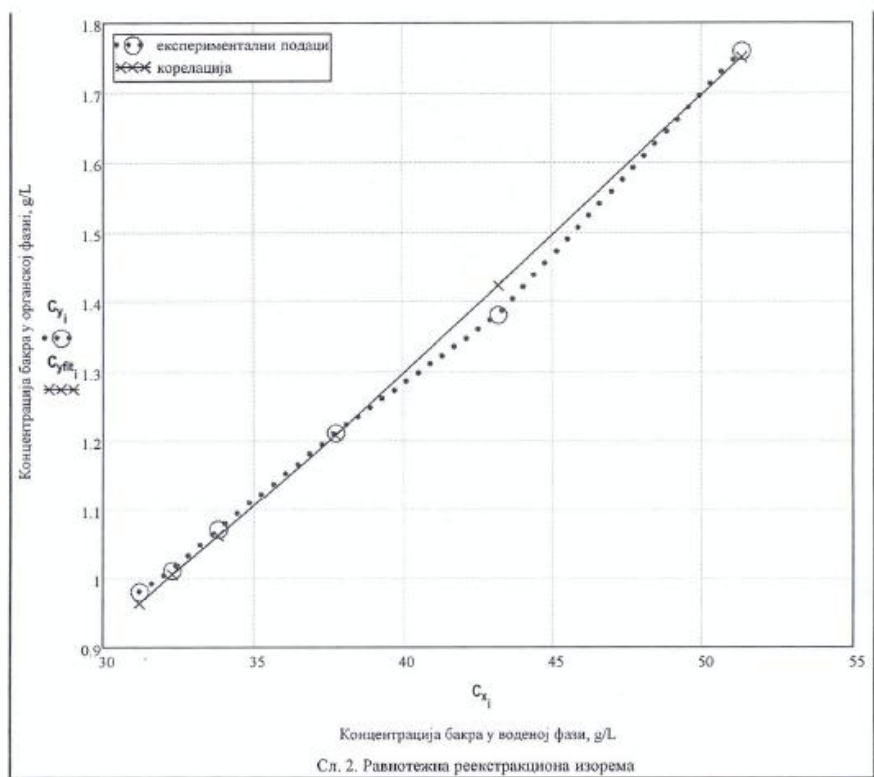
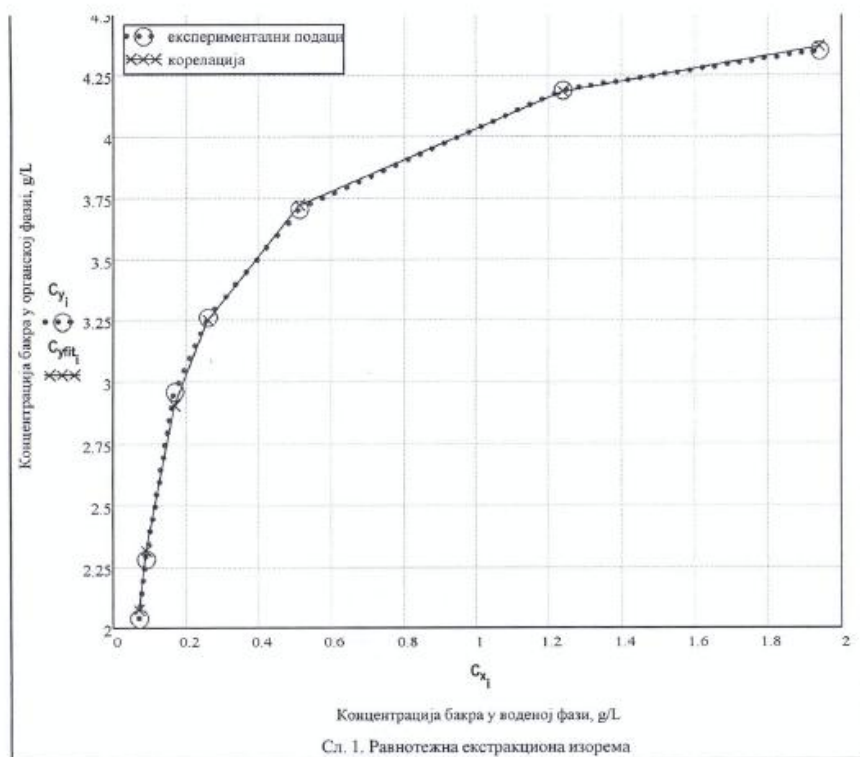
$$K_d := S_1$$

$$K_d = 5.176$$

$$K_{ex} = 188.917$$

На основу одређених константи израчунате су равнотежне изотерме и представљене на истом графику за екстракцију и реекстракцију (Сл.1 и2.)-

Пошто је вредност константе димеризације мала пробано је да се занемари димеризација екстрагенса у органској фази а да се посебно рачуна екстракциона константа за секцију екстракције а посебно за секцију реекстракције, пошто су јонске јачине раствора у екстракцији и реекстракцији различите. Пробане су различите комбинације. Програм је урађен у четири варијанте. Најбоље слагање је добијено када се константе посебно рачунају за секцију екстракције и реекстракције. За овај случај резултати су илустровани на Сл.1. и 2. Добијено је одлично слагање између експерименталних података и модела.





### 11. Како је решење реализовано и где се примењује / могућности примене техничког решења, тј на који начин се користи:

Овај програм за израчунавање равнотежне екстракционе константе и константе димеризације екстрагенса је примењен на случај екстракције бакра из сулфатних раствора у којима је присутно и гвожђе са екстрагенсом LIX984 компаније Cognis (раније Henkel). Претпостављени хемијски модел је потврђен јер су слагања са експерименталним подацима одлична. Добијене константе и изведени хемијски модел је коришћен за симулацију екстракције бакра у мешачима-одвајачима као екстракционим уређајима. Добијени резултати су приказани у облику Mc-Cabe Thiel-овог дијаграма за екстракцију и реекстракцију ако се екстракција одвија у два мешача-одвајача а реекстракција у једном мешачу-одвајачу узимајући да је ефикасност мешача-одвајача 100%. Програм ће бити примењен и на екстракцију са LIX84 екстрагенсом који је нарочито погодан за екстракцију бакра из раствора са вишњим рН вредностима. Добијене константе равнотеже тј. екстракционе изотерме ће бити коришћене за различите комбинације броја ступњева (мешача-одвајача) у секцији екстракције и реекстракције узимајући у обзир ефикасност мешача-одвајача. Развој таквог модела је у току и предвиђен је као резултат на пројекту у току наставка пројекта.

### 12. Коришћена литература:

1. *MCT Redbook*, Solvent Extraction Reagents and Applications, Copyright© 2007 by Cognis Group, Cognis Corporation.
2. *Rassel, J.H. Modeling Cu Extraction from Acidic Solutions using P5100, PT5050, and LIX84, Solvent Extraction & Ion Exchange*, 8(6), 855-873(1990).
3. *Stevanović, R.V., Čokeša, Đ.M., Mitrović, A.A., Simulation and Comparison of Various Phase Flow Arrangements for Copper by LIX64 Extraction Process, J. Serb. Chem. Soc.*, 61, 505-515(1996).
4. *Lo, Teh C., Baird, Malcolm H. I., Hanson, Carl, Handbook of Solvent Extraction*, Wiley, New York, 1983.
5. *V. Rod, Chem. Eng. J.*, 29, 77(1984).
6. *G.M. Ritcey and A.W. Ashbrook, Solvent extraction : principles and applications to process metallurgy, Elsevier/North-Holland, 1984.*