

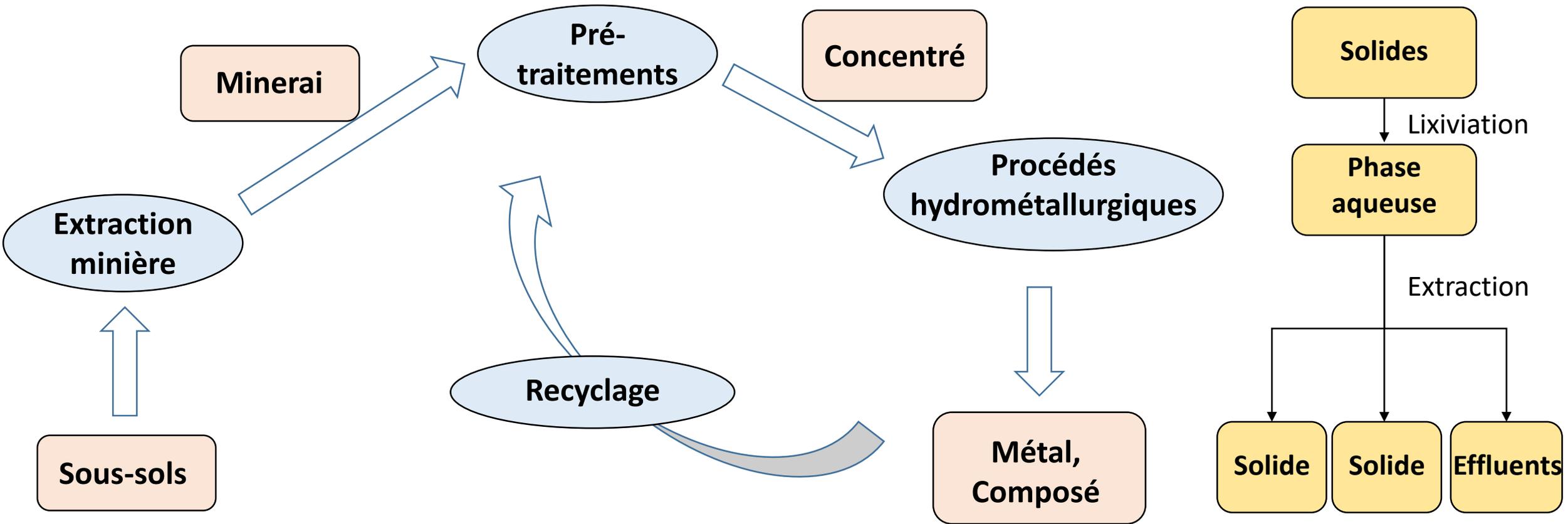
Équilibres solides-liquide : le défi des solutions électrolytiques concentrées

Application aux procédés hydrométallurgiques

Laurent Cassayre
CNRS/Laboratoire de Génie Chimique, Toulouse

laurent.cassayre@ensiacet.fr

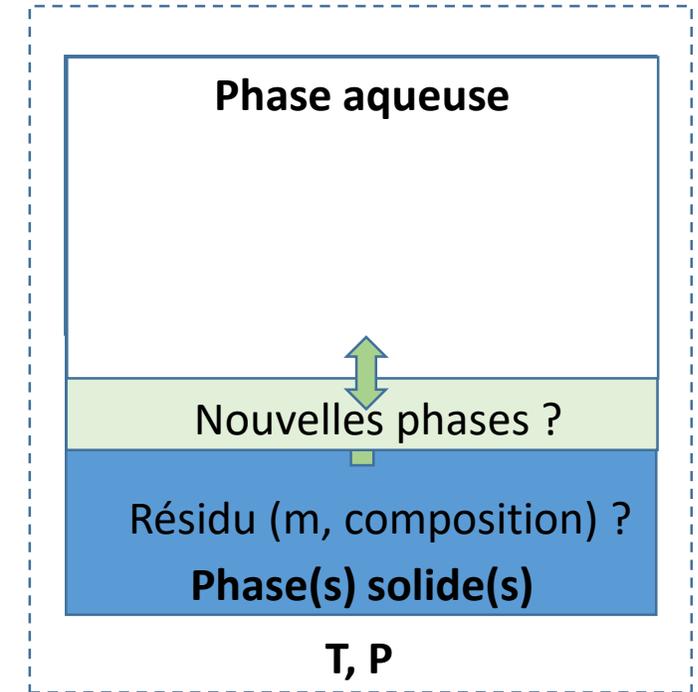
Procédés hydrométallurgiques « hors-sols »



Exemples d'opérations hydrométallurgiques impliquant des solides

- **Lixiviation**

Lixiviation sélective, oxydante, réductrice



Exemples d'opérations hydrométallurgiques impliquant des solides

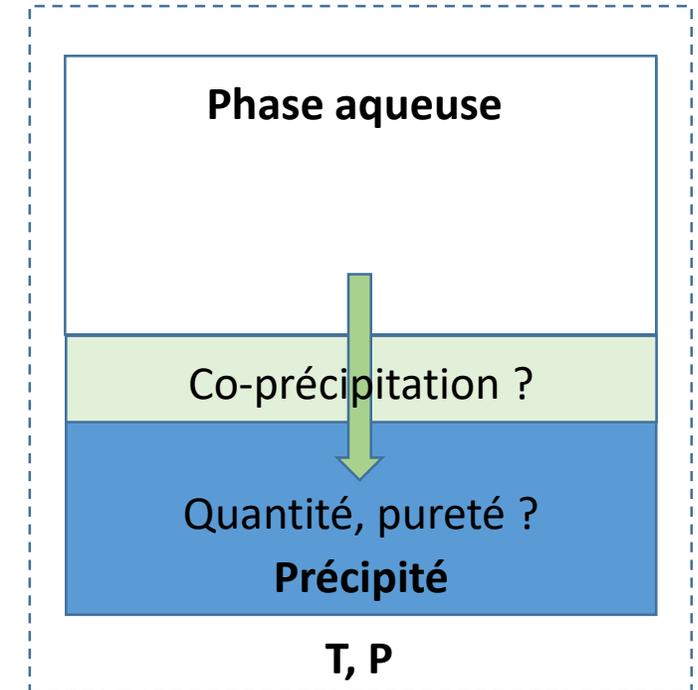
- **Lixiviation**

Lixiviation sélective, oxydante, réductrice

- **Précipitation**

Réactive, thermique (évaporation, refroidissement)

Nature et pureté du précipité (séparation), quantité de précipité (rendement)



I. Introduction

Exemples d'opérations hydrométallurgiques impliquant des solides

- **Lixiviation**

Lixiviation sélective, oxydante, réductrice

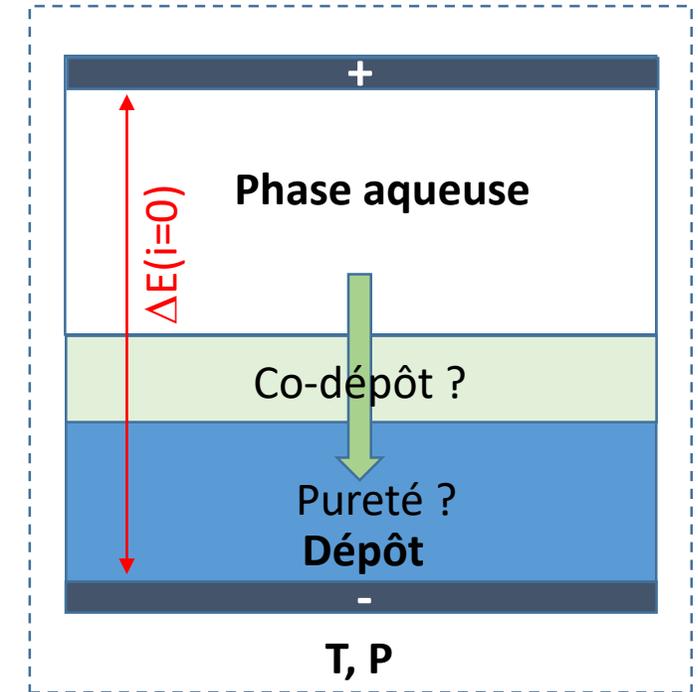
- **Précipitation**

Réactive, thermique (évaporation, refroidissement)

Nature et pureté du précipité (séparation), quantité de précipité (rendement)

- **Electrodéposition**

Nature et pureté du dépôt (séparation), tension de cellule



Guider et comprendre les opérations hydrométallurgiques grâce aux calculs d'équilibres (T, P, E_h , pH, composition de la phase aqueuse, nature et composition du solide, ratio S/L)

I. Introduction

Lien avec les modèles cinétiques

- Lixiviation

$$r = S \cdot A^\circ \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) f(a_i) \left[1 - \left(\frac{Q}{K_{eq}}\right)^{p_i}\right]^{q_i}$$

sous-saturation

- Précipitation

$$r = k(T) \left[1 - \left(\frac{Q}{K_{eq}}\right)^{p_i}\right]^{q_i}$$

sursaturation

- Electrodeposition

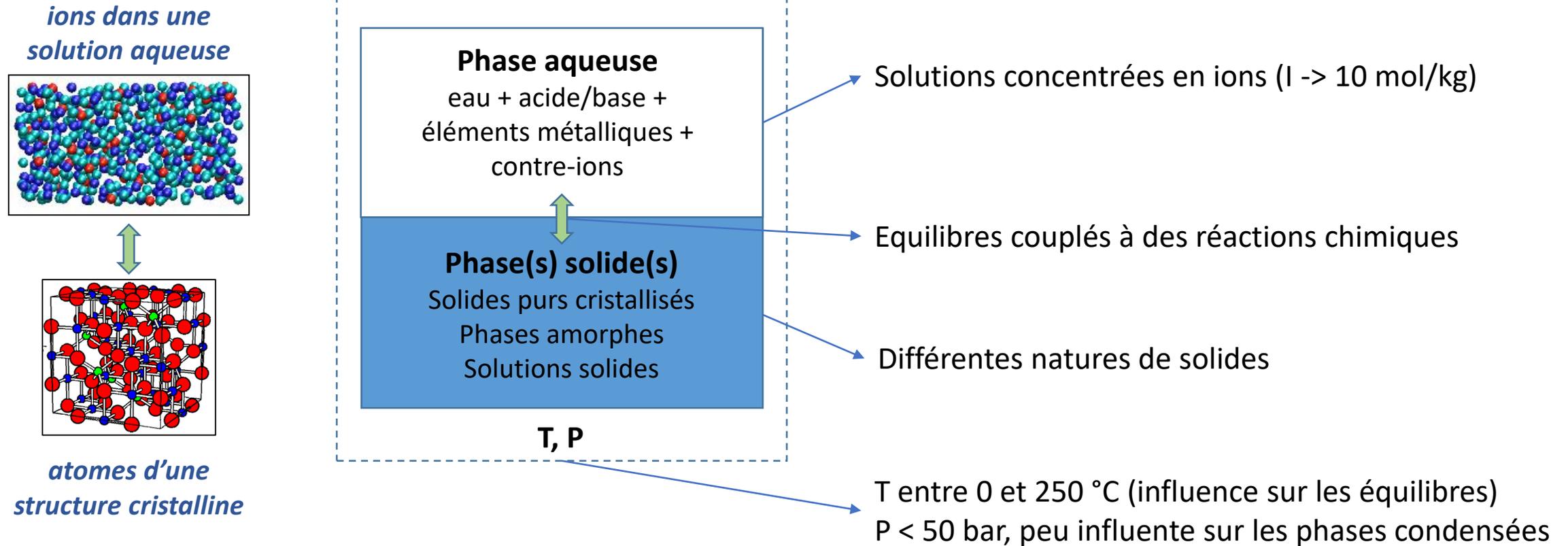
$$j = j_0 \cdot \exp\left[\frac{\alpha z F}{RT} (E - E_{eq})\right]$$

surtension

Vitesse de réaction
~ Écart à l'équilibre

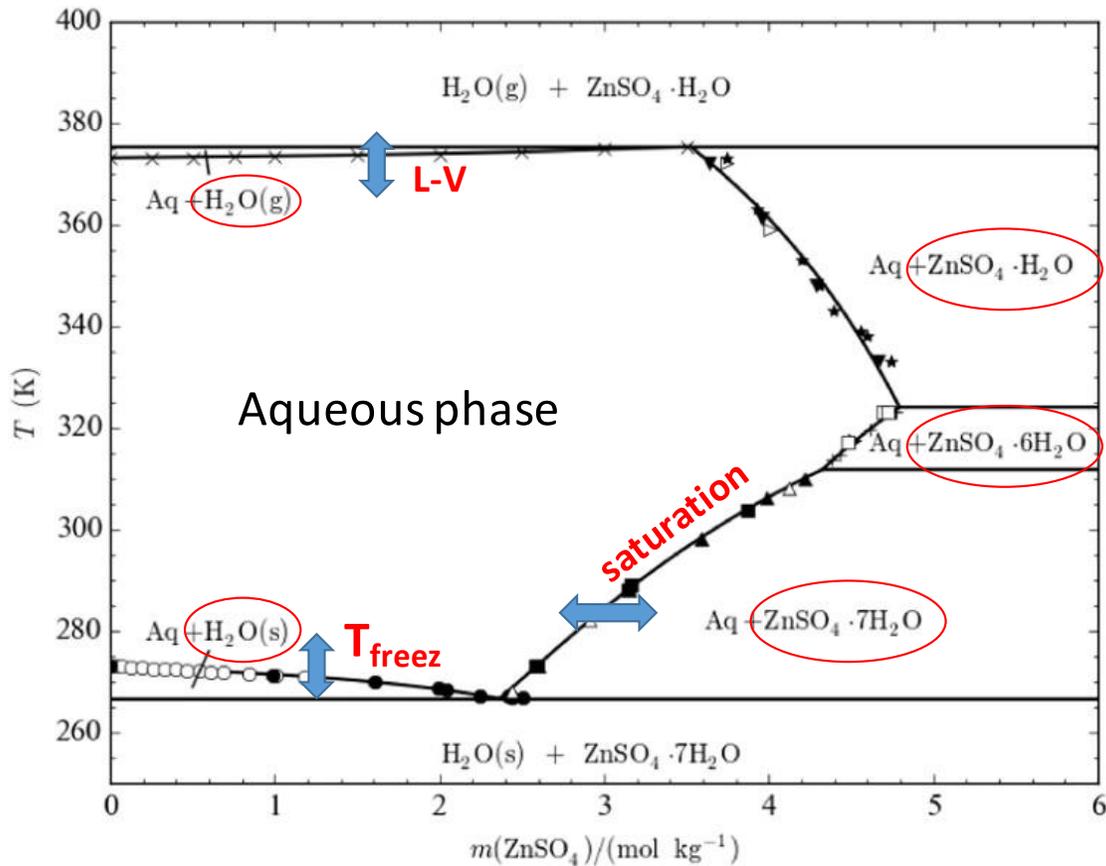
Les calculs d'équilibres S-L permettent d'alimenter les modèles cinétiques de type
« Génie Chimique »

II. Systèmes S-L rencontrés dans les procédés hydrométallurgiques



II. Systèmes S-L rencontrés dans les procédés hydrométallurgiques

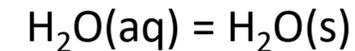
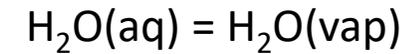
ZnSO₄-H₂O
Diagramme température-composition



Vielma, T., Salminen, J., Lassi, U., 2018.

Thermodynamics of the ZnSO₄-H₂SO₄-H₂O system. Calphad 60, 126–133.

- Plusieurs équilibres impliquant la phase aqueuse



- Phase aqueuse

$$265 \text{ K} < T < 373 \text{ K}$$

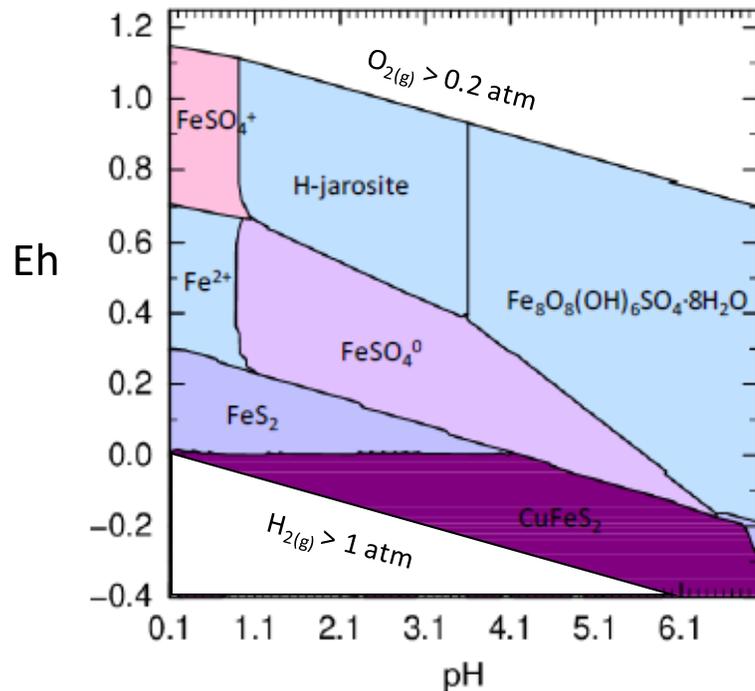
$$0 \text{ mol.kg}^{-1} < m_{(\text{Zn})}, m_{(\text{SO}_4)} < 5 \text{ mol.kg}^{-1}$$

$$\text{Force ionique} \rightarrow 12 \text{ mol.kg}^{-1}$$

II. Systèmes S-L rencontrés dans les procédés hydrométallurgiques

CuFeS₂-H₂SO₄-H₂O Diagramme de Pourbaix

Spéciation du fer pour T=70 °C et m_{CuFeS₂} = 0.8 mol.kg⁻¹



Touchard, C.S., 2021.

Développement d'un modèle thermodynamique pour la valorisation de la chalcopirite par voie hydrométallurgique. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

- Prise en compte des changements de degré d'oxydation

Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), S(-VI), S(0), S(II)

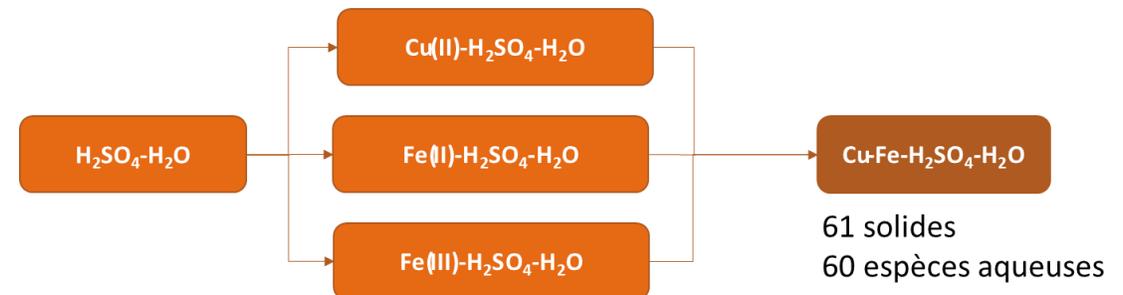
Système Fe(II)-H₂SO₄-H₂O

Espèces aqueuses	Solides
Fe ²⁺	FeSO ₄ ·7H ₂ O ↔ Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 7H ₂ O
Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ↔ FeSO ₄ ⁰	FeSO ₄ ·5H ₂ O ↔ Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 5H ₂ O
Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + H ⁺ ↔ FeHSO ₄ ⁺	FeSO ₄ ·4H ₂ O ↔ Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O
Fe ²⁺ + H ₂ O ↔ FeO ⁰ + 2H ⁺	FeSO ₄ ·H ₂ O ↔ Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + H ₂ O
Fe ²⁺ + H ₂ O ↔ FeOH ⁺ + H ⁺	Fe(OH) ₂ + 2H ⁺ ↔ Fe ²⁺ + 2H ₂ O
Fe ²⁺ + 2H ₂ O ↔ HFeO ₂ ⁻ + 3H ⁺	FeO + 2H ⁺ ↔ Fe ²⁺ + H ₂ O
Fe ²⁺ + 2HS ⁻ ↔ Fe(HS) ₂	FeSO ₄ ·6H ₂ O ↔ Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 6H ₂ O
	FeSO ₄ ↔ Fe ²⁺ + SO ₄ ²⁻

Système Cu(II)-H₂SO₄-H₂O

Espèces aqueuses	Solides
Cu ²⁺	CuSO ₄ ·5H ₂ O ↔ Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 5H ₂ O
Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻ ↔ CuSO ₄ ⁰	CuO + 2H ⁺ ↔ Cu ²⁺ + H ₂ O
2Cu ²⁺ + H ₂ O ↔ Cu ₂ (OH) ³⁺ + H ⁺	CuSO ₄ ↔ Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻
Cu ²⁺ + H ₂ O ↔ CuOH ⁺ + H ⁺	Cu(OH) ₂ + 2H ⁺ ↔ Cu ²⁺ + 2H ₂ O
Cu ²⁺ + H ₂ O ↔ CuO ⁰ + 2H ⁺	Cu ₃ SO ₄ (OH) ₄ + 4H ⁺ ↔ 3Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 4H ₂ O
Cu ²⁺ + 2H ₂ O ↔ Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ + 2H ⁺	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ + 6H ⁺ ↔ 4Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 6H ₂ O
Cu ²⁺ + 2H ₂ O ↔ CuO ₂ ²⁻ + 4H ⁺	Cu ₄ SO ₄ (OH) ₆ ·H ₂ O + 6H ⁺ ↔ 4Cu ²⁺ + SO ₄ ²⁻ + 7H ₂ O
Cu ²⁺ + 2H ₂ O ↔ HCuO ₂ ⁻ + 3H ⁺	
3Cu ²⁺ + 4H ₂ O ↔ Cu ₃ (OH) ₄ ²⁺ + 4H ⁺	

- Complexification (rapide!) avec le nombre d'éléments



III. Modèles de coefficients d'activité

Description des espèces aqueuses en solution

- Ecart à l'idéalité par le coefficient d'activité

$$G(i)_{(T,P)} = G^0(i)_{(T,P)} + RT \ln(a(i))$$

$$a(i) = \gamma(i) \frac{m(i)}{m^0}$$

$G(i)_{(T,P)}$ énergie de Gibbs de l'espèce i
 $G^0(i)_{(T,P)}$ énergie de Gibbs dans l'état standard
 $a(i)$ activité de l'espèce i
 $m(i)$ molalité de l'espèce i
 $\gamma(i)$ coefficient d'activité de l'espèce i

- **Equation d'état Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF)** permet le calcul de $G^0(i)_{(T,P)}$ pour un très grand nombre d'espèces aqueuses, à dilution infinie, sur une large gamme de T (-> 1000 °C) et de pression (-> 5000 bar)

Dans les conditions (T,P) des procédés, l'enjeu est le calcul du coefficient d'activité de chaque espèce considérée, en fonction de T

III. Modèles de coefficients d'activité

Trois modèles « majeurs » de complexité croissante

Force ionique de la solution : $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$

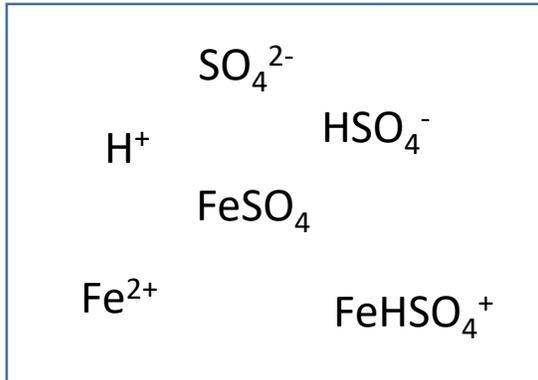
Model	Equation	I (mol/kg)
B-dot (extended Debye-Hückel)	$\log \gamma_i = -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1+B(T)a_i^0\sqrt{I}} + b(T)I$	[0 - 1]
Specific ion Interaction Theory (SIT)	$\log \gamma_i = -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + \sum_k \epsilon_{i,k}(T) \cdot m_k$	[0 - 4]
Pitzer (« original »)	$\log \gamma_i \equiv -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1+B(T)\sqrt{I}} + \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \theta_{i,j} m_i m_j$ $+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\sum_k m_k z_k \right) c_{i,j} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k$	[0 - ...]

~ rayon ionique
 interaction binaire
 interaction ternaire

III. Modèles de coefficients d'activité

Problématique de la spéciation des solutions

6 espèces aqueuses
(3 cations, 2 anions, 1 paire d'ion)



Système $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
Spéciation en milieu acide

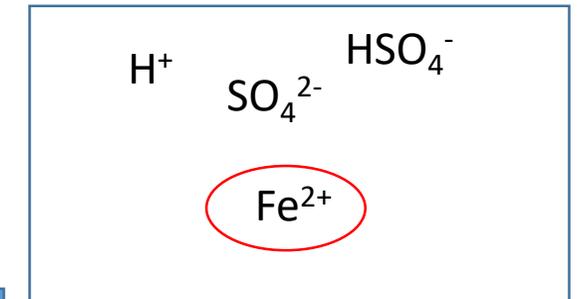
B-dot: 6 a_i^0

SIT: 6 paires anion-cation $\epsilon_{i,k}$

Pitzer: 30 interactions binaires ($\lambda_{i,j}$, $\theta_{i,j}$, $C_{i,j}$)
+ 10 interactions ternaires ($\mu_{i,j,k}$)

Perte de précision dans la représentation de
certaines propriétés (p.ex. pH, conductivité)

Pour les modèles les plus complexes, il
est nécessaire de simplifier la
description chimique de la solution



Système $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$
Spéciation simplifiée

Compromis nécessaire entre la précision du modèle et la spéciation de la solution

III. Modèles de coefficients d'activité

Trois modèles « majeurs » de complexité croissante

Force ionique de la solution : $I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2$

Model	Equation	I (mol/kg)
B-dot	$\log \gamma_i = -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1+B(T)a_i^0\sqrt{I}} + b(T)I$	[0 - 1]
SIT	$\log \gamma_i = -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1+1.5\sqrt{I}} + \sum_k \epsilon_{i,k}(T) \cdot m_k$	[0 - 4]
Pitzer	$\log \gamma_i \equiv -\frac{A(T)z_i^2\sqrt{I}}{1+B(T)\sqrt{I}} + \sum_i \sum_j \lambda_{i,j}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \theta_{i,j} m_i m_j$ $+ \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\sum_k m_k z_k \right) C_{i,j} m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{i,j,k} m_i m_j m_k$	[0 - ...]

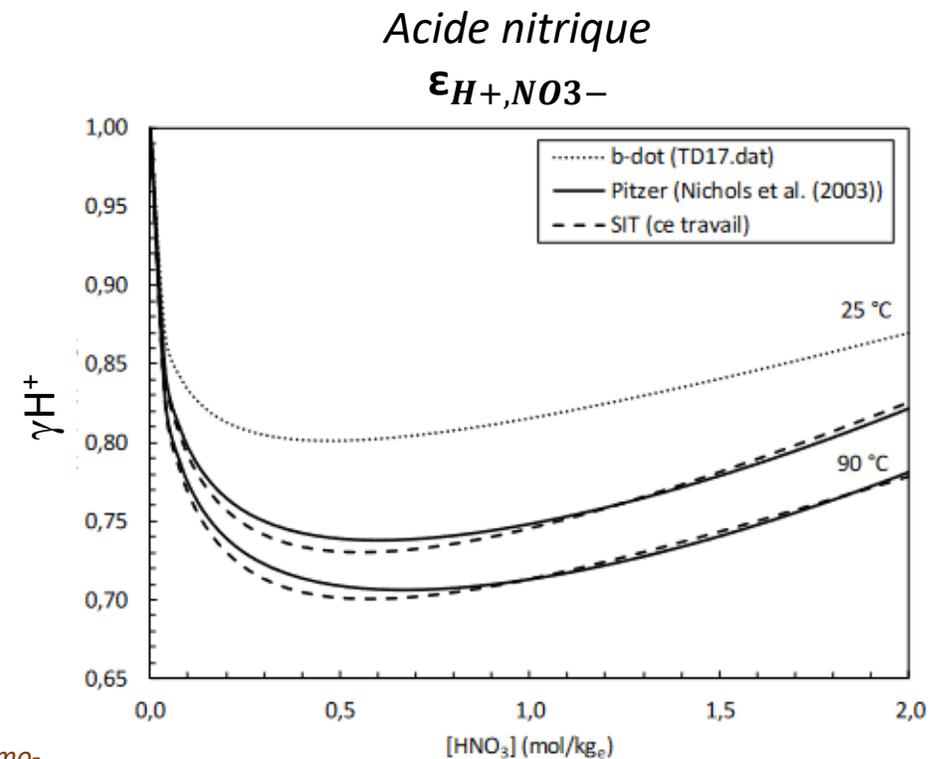
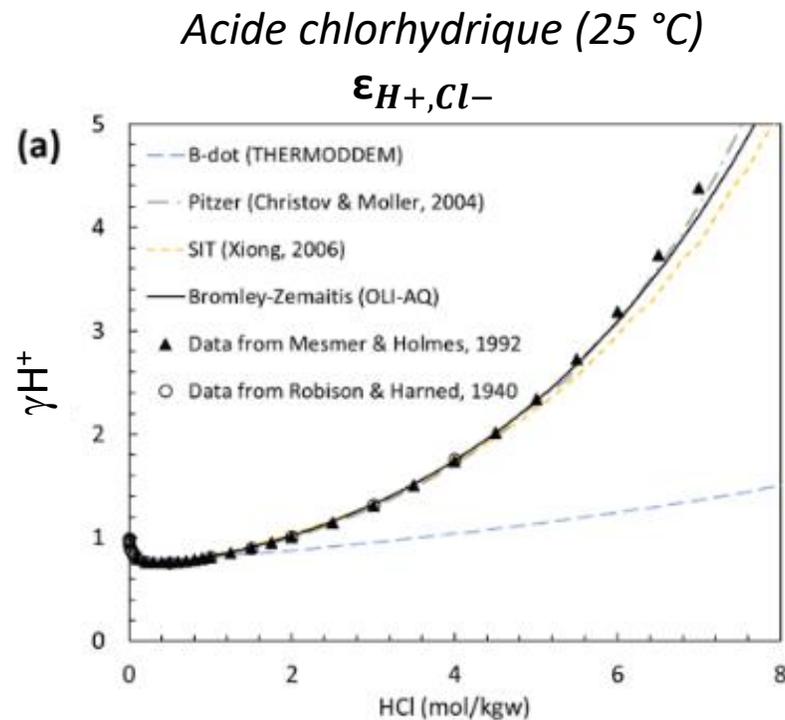
BDD « géochimiques » très étendues
(>1000 espèces aqueuses)
ex. LLNL, Thermoddem

Avantage de conserver la spéciation,
nombre restreint de paramètres, additivité
BDD Thermochimie (>600 $\epsilon_{i,k}$)
Stockage des déchets nucléaires (25 °C)

**Application du modèle
SIT aux solvants acides ?**

III. Modèles de coefficients d'activité

Modèle SIT appliqué aux solvants acides ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ et $\text{HCl-H}_2\text{O}$)



Neron, T., Cassayre, L., Zhuo, X., Manero, M.-H., Bourgeois, F., Billet, A.-M., Julcour, C., 2022. Thermo-kinetic modelling of the acidic leaching of anorthosite: Key learnings toward the conception of a sustainable industrial process. *Minerals Engineering* 180, 107500.

Bonnes performances du modèle SIT pour décrire les mono-acides

III. Modèles de coefficients d'activité

Modèle SIT appliqué aux solvants acides ($H_2SO_4-H_2O$)

Dissociation de l'acide sulfurique

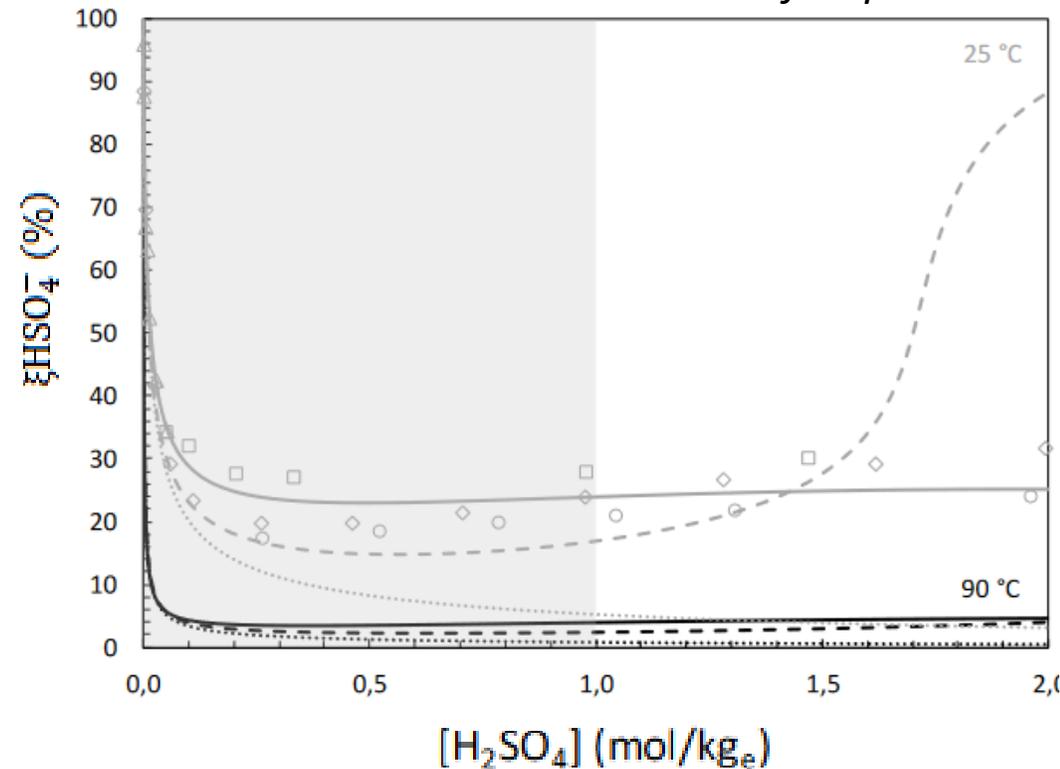
Système $H_2SO_4-H_2O$

Espèces aqueuses

eau : H^+ , OH^- , H_2 et O_2

sulfates : HSO_4^- , SO_4^{2-}

$$\xi_{HSO_4^-} (\%) = \frac{m(SO_4^{2-})}{m(H_2SO_4)} \times 100$$



- Chen et al. (1971)
- ◇ Lindstrom et al. (1969)
- △ Sherrill et al. (1926)
- Young et al. (1959)
- b-dot (TD17.dat)
- Pitzer (Sippola et al. (2014))
- - SIT (ce travail)

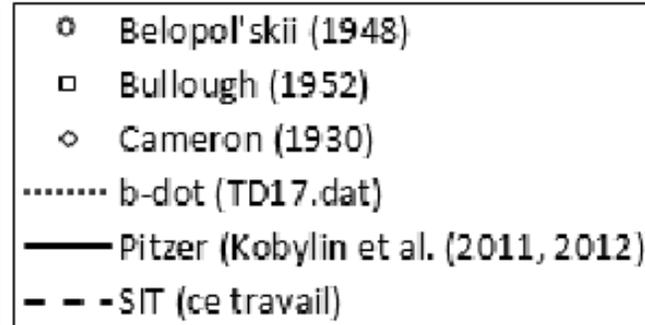
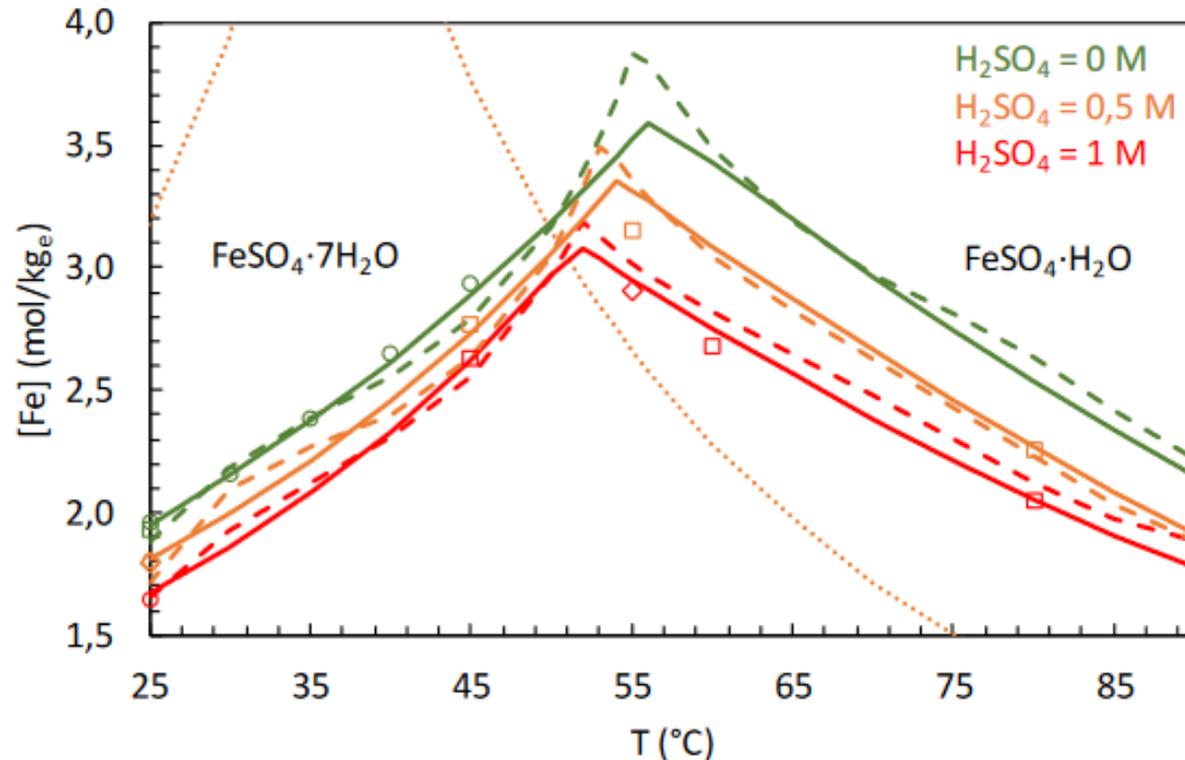
*Touchard, C.S., 2021.
Développement d'un modèle
thermodynamique pour la valorisation de
la chalcopirite par voie
hydrométallurgique. Thèse de l'Institut
National Polytechnique de Toulouse.*

« Décrochage » du modèle SIT hors du domaine de concentrations utilisé pour le paramétrage

III. Modèles de coefficients d'activité

Modèle SIT appliqué à la lixiviation du minerai de chalcopryrite (CuFeS_2 dans $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$)

Solubilité des sulfates de fer hydratés dans l'acide sulfurique



Touchard, C.S., 2021..

$\epsilon(i; k)$
$\epsilon(\text{H}^+; \text{HSO}_4^-)$
$\epsilon(\text{H}^+; \text{SO}_4^{2-})$
$\epsilon(\text{FeSO}_4^0; \text{HSO}_4^-)$
$\epsilon(\text{FeSO}_4^0; \text{SO}_4^{2-})$
$\epsilon(\text{FeSO}_4^+; \text{HSO}_4^-)$
$\epsilon(\text{FeSO}_4^+; \text{SO}_4^{2-})$

- « Oscillations » dans certaines zones
- Contraintes sur les propriétés des solides

Le faible nombre de paramètres restreint les capacités du modèle SIT pour l'application aux procédés hydrométallurgiques

III. Modèles de coefficients d'activité

Multiplicité des modèles semi-empiriques...

Model	G^E contributions	Ref	Softwares & codes
Pitzer	$g^E / RT = g^{DH}/RT + g^S/RT$	Pitzer, 1991	Phreeqc PhreeSCALE
Pitzer–Simonson–Clegg	$g^E / RT = g^{DH}/RT + g^{HOE} /RT + g^S/RT$	Clegg et al., 1992	?
Revised Pitzer–Simonson–Clegg	$g^E / RT = g^{DH}/RT + g^{HOE} /RT + g^S/RT$	Li et al., 2020	ISLEC
E-NRTLs	$g^E / RT = g^{DH}/RT + g^S/RT$	Chen et al. 1986-2004	Aspen
Extended E-NRTL	$g^E / RT = g^{NRTL}/RT + g^{PDH} /RT + g^{Born}/RT + g^{BG}/RT$	Bochove et al., 2000	Aspen
MSE	$g^E / RT = g^{LR}/RT + g^{MR} /RT + g^{SR} /RT$	Wang et al., 2002	OLI

III. Modèles de coefficients d'activité

...multiplicité des paramétrisations

- Modèles de Pitzer pour les solutions $\text{MSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

De nombreux systèmes ré-évalués ces 10 dernières années

Premiers travaux de K.S. Pitzer (70's)

Table I. Parameters for Thermodynamic Functions for 2-2 Electrolytes in Water at 25°C ($b = 1.2$, $\alpha_1 = 1.4$, $\alpha_2 = 12.0$ throughout)

Electrolyte	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^ϕ	Range	σ
MgSO_4	0.2210	3.343	-37.23	0.0250	0.006-3.0	0.004
NiSO_4	0.1702	2.907	-40.06	0.0366	0.005-2.5	0.005
CuSO_4	0.2358	2.485	-47.35	-0.0012	0.005-1.4	0.003
ZnSO_4	0.1949	2.883	-32.81	0.0290	0.005-3.5	0.004
CdSO_4	0.2053	2.617	-48.07	0.0114	0.005-3.5	0.002
CoSO_4	0.20	2.70	-30.7	—	0.006-0.10	0.003
CaSO_4	0.20	2.65	-55.7	—	0.004-0.011	0.003
BeSO_4	0.317	2.914	?	0.0062	0.1-4.0	0.004
MnSO_4	0.201	2.980	?	0.0182	0.1-4.0	0.003
UO_2SO_4	0.322	1.827	?	-0.0176	0.1-5.0	0.003

Nouvelles données

 Procédures
 d'identifications de
 paramètres

Interaction	ref	B0	B1	B2	C0
Ca^{2+} SO_4^{2-}	Shen 2020	0.0000	0.6526	-48.5762	0.0000
Mn^{2+} SO_4^{2-}	Kobylin 2012	0.1978	3.2756	-71.4846	0.0194
Mn^{2+} SO_4^{2-}	Guendouzi 2003	0.2123	2.7930	-48.2400	0.0145
Fe^{2+} SO_4^{2-}	Kobylin 2011	0.3194	2.2621	-16.2142	-0.0159
Co^{2+} SO_4^{2-}	Vielma 2021	0.1911	2.8082	-55.2890	0.0259
Ni^{2+} SO_4^{2-}	Guendouzi 2003	0.1625	2.9030	-51.5400	0.0389
Cu^{2+} SO_4^{2-}	Baes 1993	0.2134	2.6320	-56.4500	0.0159
Cu^{2+} SO_4^{2-}	Hoffler 2018	0.2086	2.6587	-58.2920	0.0192
Cu^{2+} SO_4^{2-}	Guendouzi 2003	0.2239	2.5040	-54.2400	0.0127
Zn^{2+} SO_4^{2-}	Vielma 2018	0.1689	3.3250	-37.9500	0.0370
Zn^{2+} SO_4^{2-}	Guendouzi 2003	0.2224	2.6710	-38.3600	0.0182
Fe^{2+} HSO_4^-	Kobylin 2011	0.4337	4.9590		-0.0108
Cu^{2+} HSO_4^-	Baes 1993	0.4755	2.4280		0.0000
Zn^{2+} HSO_4^-	Vielma 2018	0.3915	5.0550		-0.0020
Ca^{2+} HSO_4^-	Shen 2020	0.7096	2.2289		-0.1329
Ni^{2+} HSO_4^-	Kobylin 2013	0.2830	6.8101		0.0127

Pitzer, K.S., Mayorga, G., 1974. Thermodynamics of electrolytes. III. Activity and osmotic coefficients for 2-2 electrolytes. J Solution Chem 3, 539-546.

III. Modèles de coefficients d'activité

...multiplicité des paramétrisations

Interactions dans le système $\text{CuSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

interaction	β^0	β^1	β^2	c^0	θ	ψ	Référence
$(\text{H}^+ ; \text{SO}_4^{2-})$	x	x		x			(Hovey et al., 1993)
$(\text{H}^+ ; \text{HSO}_4^-)$	x	x		x			(Hovey et al., 1993)
$(\text{SO}_4^{2-} ; \text{HSO}_4^-)$					x		(Hovey et al., 1993)
$(\text{H}^+ ; \text{SO}_4^{2-} ; \text{HSO}_4^-)$						x	(Hovey et al., 1993)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-})$	x	x	x	x			(Baes et al., 1993)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{HSO}_4^-)$	x	x					(Baes et al., 1993)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{H}^+)$					x		(Baes et al., 1993)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{H}^+ ; \text{HSO}_4^-)$						x	(Baes et al., 1993)

Baes
(1993)

interaction	β^0	β^1	β^2	c^0	θ	ψ	Référence
$(\text{H}^+ ; \text{SO}_4^{2-})$	x			x			(Christov et al., 2004)
$(\text{H}^+ ; \text{HSO}_4^-)$	x	x					(Christov et al., 2004)
$(\text{SO}_4^{2-} ; \text{HSO}_4^-)$					x		(Christov et al., 2004)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-})$	x	x	x	x			(Justel et al., 2018)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{HSO}_4^-)$	x	x		x			(Justel et al., 2018)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{H}^+)$					x		(Justel et al., 2018)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{H}^+ ; \text{HSO}_4^-)$						x	(Justel et al., 2018)
$(\text{Cu}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-} ; \text{HSO}_4^-)$						x	(Justel et al., 2018)

Justel
(2018)

Interactions dans le système $\text{FeSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$

interaction	β^0	β^1	β^2	c^0	ψ	Référence
$(\text{H}^+ ; \text{SO}_4^{2-})$	x			x		(Sippola, 2012)
$(\text{H}^+ ; \text{HSO}_4^-)$	x	x				(Sippola, 2012)
$(\text{Fe}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-})$	x	x	x	x		(Kobylin et al., 2011, 2012)
$(\text{Fe}^{2+} ; \text{HSO}_4^-)$	x	x		x		(Kobylin et al., 2011, 2012)
$(\text{Fe}^{2+} ; \text{SO}_4^{2-} ; \text{HSO}_4^-)$					x	(Kobylin et al., 2011, 2012)

Kobylin
(2012)

Modèles performants pour les systèmes avec 1 élément métallique, mais le passage au 'multi-éléments' se heurte souvent à la description des solvants (ex. $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$)

IV. Eléments de conclusion

- Les calculs d'équilibres S-L pour les applications hydrométallurgiques nécessitent des modèles capables de représenter des solutions aqueuses concentrées, dans des systèmes multi-constituants, prenant en compte l'influence de T
- Les modèles de coefficients d'activités semi-empiriques sont au cœur de cette problématique et nécessitent (i) données expérimentales (i) identification paramétrique
=> multiplicité des modèles et des jeux de paramètres
- D'un point de vue applicatif, véritable challenge pour trouver des modèles adaptés aux besoins

Modèle / outil	Commentaires
B-dot	Très large mais limité en concentration
SIT	Dépend de l'acide et des concentrations
Articles avec paramètres de Pitzer	Retranscriptions délicates Rarement « additifs »
MSE (OLI)	Très performant mais BDD fermée
PhreeSCALE	!! (Présentation A. Lassin)

Merci de votre attention

Collaborateurs

F. Bourgeois, C. Julcour, B. Biscans

Support technique

I. Touche, M.-L. De Solan, C. Rouch

Docs et post docs

C.-S. Touchard, A. Dakkoune, B. Guzhov, M. Zielinski, S. Ndiaye, T. Neron, D. Quaranta