



**IMT Mines Albi-Carmaux**  
École Mines-Télécom



# Evaluation des performances des modèles thermodynamiques pour le dimensionnement du procédé de lixiviation HP/HT

Performance evaluation of thermodynamic models for designing the  
HP/HT leaching process

**PRESENTED BY:**

**CHRISTOPHE COQUELET AND THOMAS DELEAU**

Université Fédérale

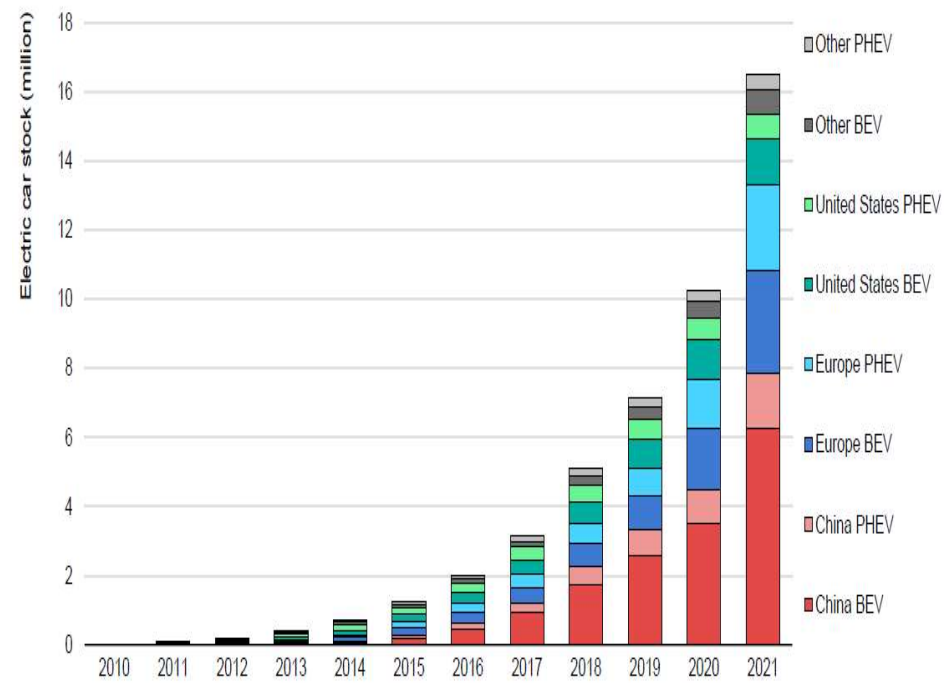


Toulouse Midi-Pyrénées

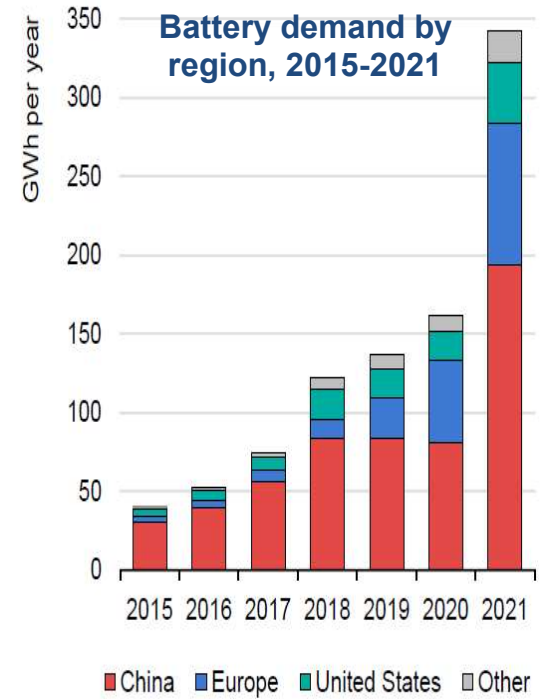
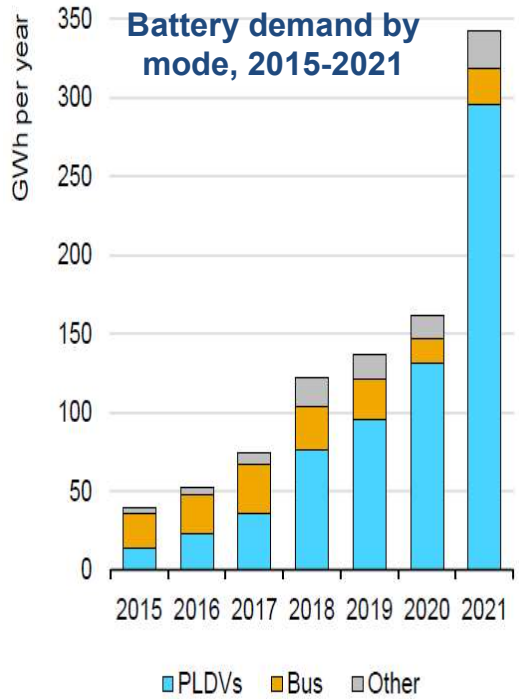


# INTRODUCTION: The battery market

## Global electric car stock (passenger light-duty vehicles) , 2010-2021



BEV = battery electric vehicle; PHEV = plug-in hybrid electric vehicle.

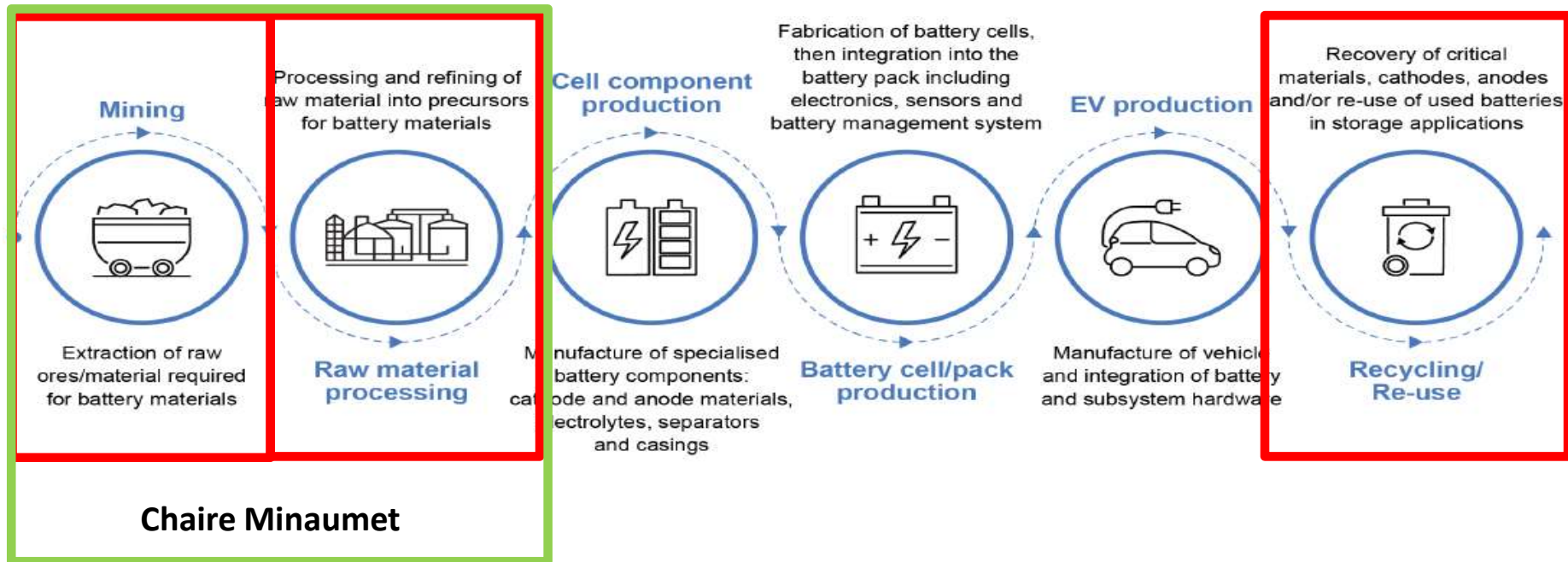


GWh = gigawatt-hours; PLDVs = passenger light-duty vehicles; other includes medium and heavy-duty trucks and two/three-wheelers.

**! A tripling in electric car production in just three years, hence => Higher Global battery demand**

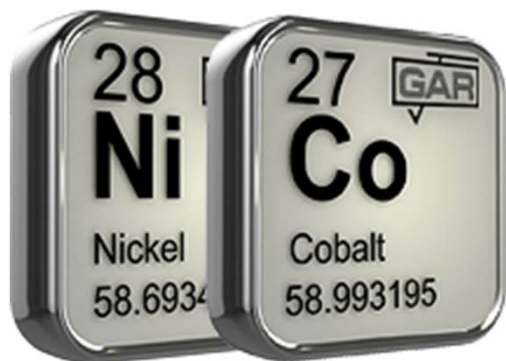
# INTRODUCTION: The battery market

## Stages of making batteries for Electric Vehicles and endlife



Source: International Energy Agency (IEA) - Global EV Outlook 2022 Securing supplies for an electric future

# INTRODUCTION

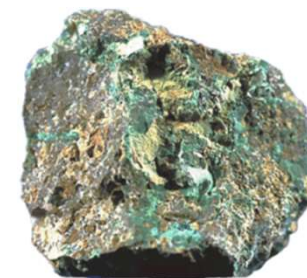


## Uses:

Ni and Co uses are versatile (stainless steel, coating, mobile phones, medical equipment, transport, *batteries*...)

## Occurrence:

- They do not occur as separate elements in nature.
- Found in nontronites, talc, *limonite & saprolite*.



## Means of processing:

- Saprolite ore (low Co, high Ni, high Mg and silica) content, is best processed pyrometallurgically.
- Limonite ore (high Co, iron-rich, low Ni and Mg ) is mainly processed **hydrometallurgically** methods (Monhemius, 1987).

## Advantages of Hydrometallurgy over Pyrometallurgy:

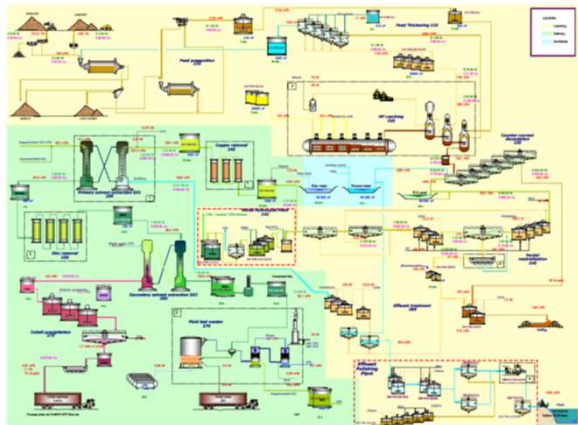
- Lower operating temperatures
- More environmental friendly
- Larger plant size for a given throughput of material
- Low unit costs (Hayes, 1993)



Monhemius, A. J. (1987) Treatment of laterite ores of nickel to produce ferronickel, matte or precipitated sulphide, *Critical Reports on Applied Chemistry Volume 17 Extractive Metallurgy of Nickel*, Burkin, A. R. Ed. Wiley, New York, pp. 51 -75.  
Hayes, P.C., *Process Principles in Minerals and Materials Production*, 1993, Hayes Publishing Co., Brisbane

# Introduction: Chaire MINAUMET

- Aspect ressource: estimation des teneurs pour garantir une qualité des entrants.
- Aspect procédé: pilotage de l'exploitation et maîtrise des différentes étapes du procédé.



Flowsheet du procédé  
Objectif: production de NHC



Réacteur HPAL: lixiviation haute pression du minerai à l' $H_2SO_4$



Unité de production du NHC (Nickel Hydroxyde Cake)

**Première étape: réacteur de lixiviation HPAL**

# HYDROMETALLURGY: HIGH PRESSURE ACID LEACHING AUTOCLAVE

- High scaling rate (attributed to high precipitations of **Al**, **Mg**, Fe, Si as a result of increased liquor supersaturation)
- High acid consumption (attributed to high Mg in saprolite and scale formation)



Acid consumed since  $\text{MgSO}_4$  does not hydrolyse further



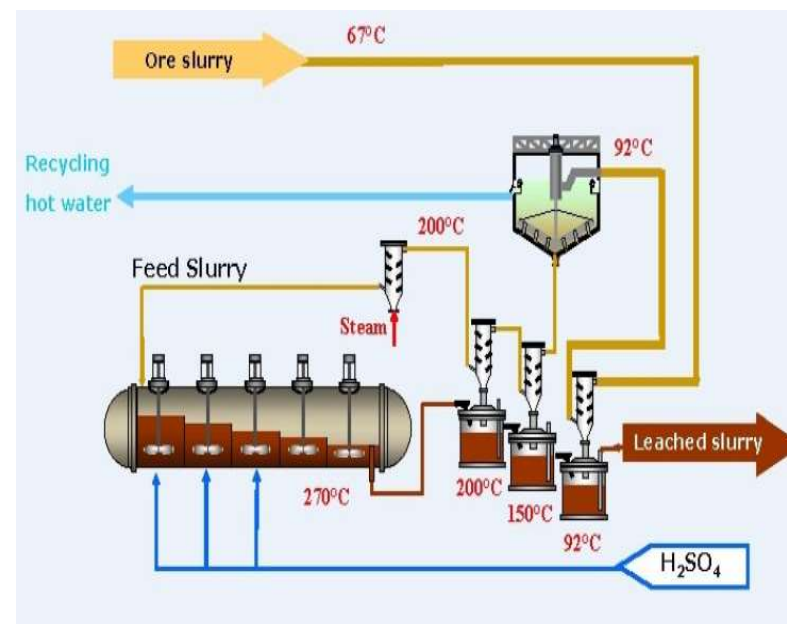
Acid consumed



Some acids are regenerated when alunite precipitates

## CONSEQUENCES

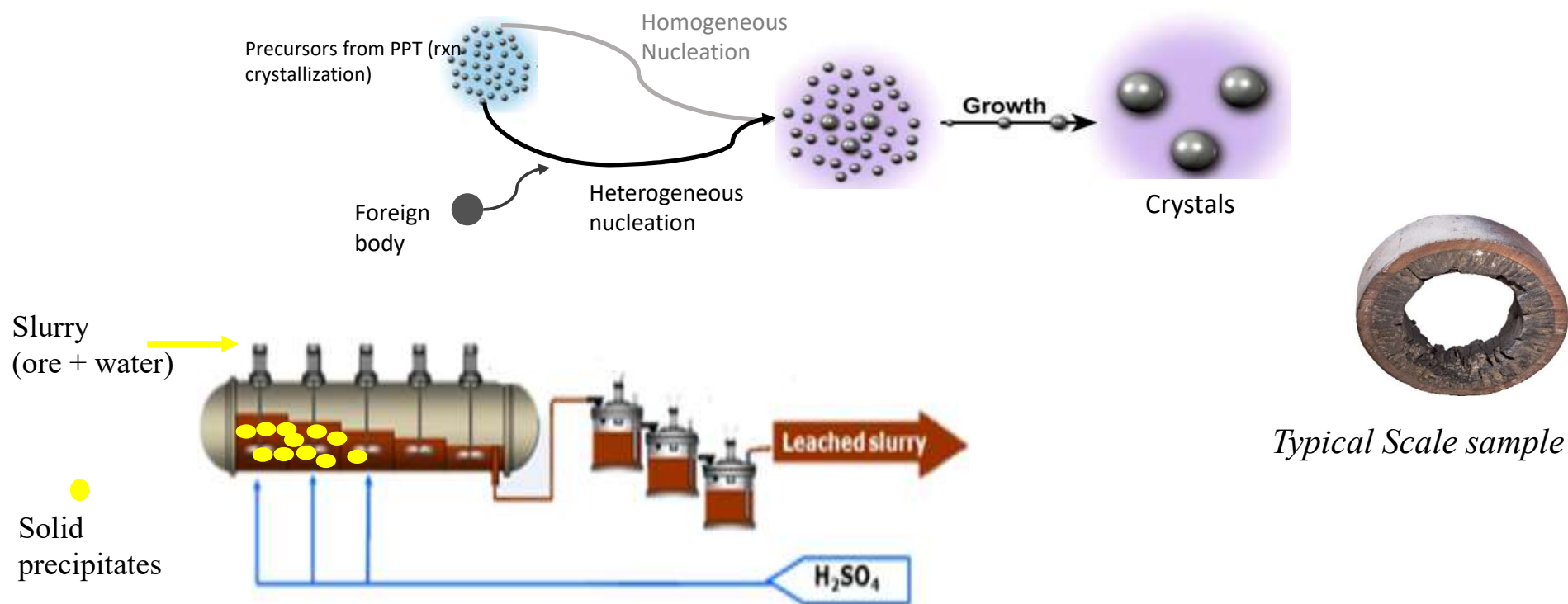
- Limit Ni yield
  - Causes Production downtime
  - More waste generation
- } Economic
- } Environment



# Hydrometallurgy: High Pressure Acid Leaching Autoclave

Scale may occur as: <sup>(1)</sup>

- Growth scales formed by nucleation of the supersaturated phase on a surface.

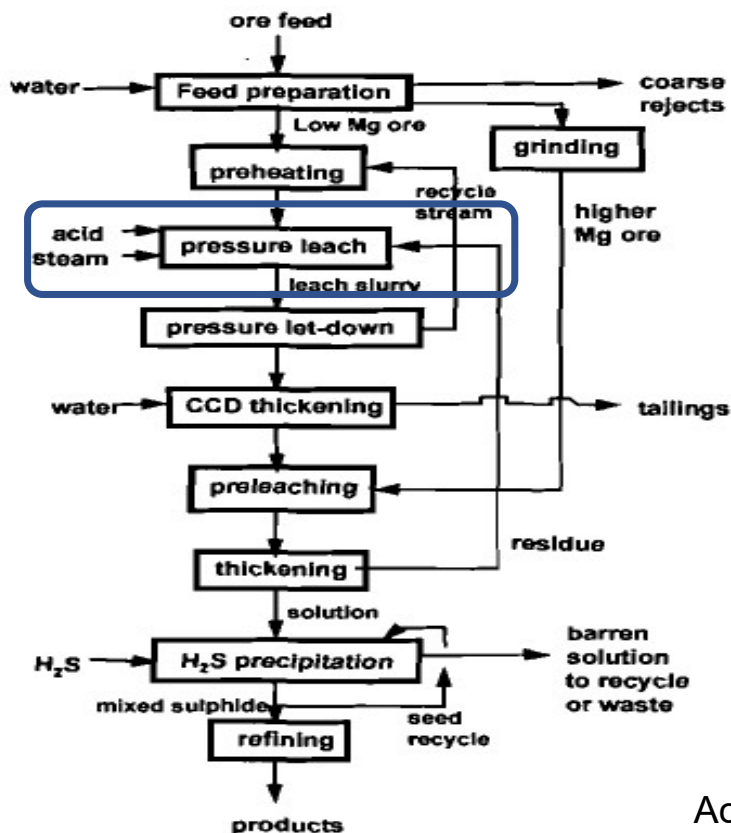


Depending on the ore, encrustation can be <sup>(1,2)</sup>

**H-Alunite** [(H<sub>3</sub>O)Al<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], **K-Alunite** [KAl<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], **Hematite** [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], **Kieserite** [MgSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O], **Jarosite** [KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>]

1. Whittington B.I and Muir D., (2000). *Miner. Process. Extr.* vol. 21, pp. 527.  
 2. Rubisov, D. H., & Papangelakis, V. G. (2000). *Hydrometallurgy*, 58(2), 89–101

# PROCESS FLOWSHEET



- Additional data acquisition for the modeling (densities, viscosities, etc...)
- Understand the effect of particle size and agitation on crystallisation through experiments.
- **The above data will provide information on:**
- Need for pretreatment (What type?)
- Optimisation of physical conditions (Temperature and Pressure)
- Acid Concentration or Acid:Ore Ratio to be used

## Solution Chemistry

Account for the composition of the system' complexes and the molal distribution of it's components. 1<sup>st</sup> step: **Thermodynamic aspect**

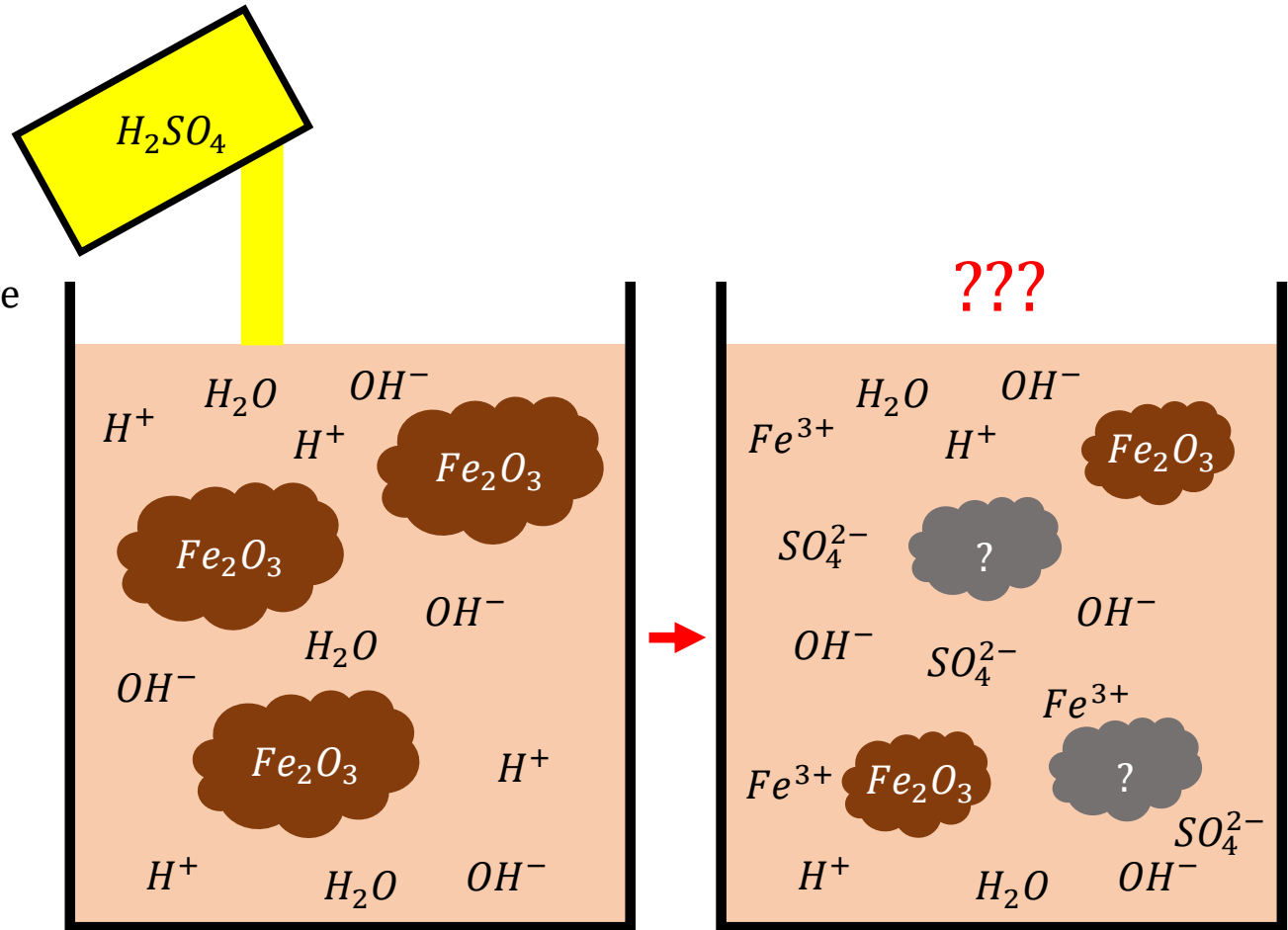
⇒ **Chemical speciation**

⇒ **Activity coefficient models and Equilibrium constants**

Amax process flowsheet for refining Mg-poor limonite and Mg-rich saprolite ores (from Taylor, 1997a, Whittington 2000).



# Quelle est l'influence de la température sur nos calculs de spéciation ?



Calcul de spéciation ?

- Prédire l'état d'un système une fois l'équilibre thermodynamique atteint en précisant les différentes formes que peuvent prendre les éléments en solution.
- Sursaturations des différents solides susceptibles de se former

État final = f (composition du système, T, P)

Solutions électrolytiques :

- Dissociation en solution
- Interactions électrostatiques

Pour une réaction  $i$  donnée, on peut écrire la constante d'équilibre de la réaction :

$$K_{i,T,P} = \prod_j a_j^{\nu_{i,j}}$$

$$a_j = \gamma_j m_j / a_j^\circ$$

$i$  l'indice de la réaction

$j$  l'indice de chaque espèce réactive

$K$  la constante d'équilibre

$T$  la température

$P$  la pression

$\nu$  le coefficient stœchiométrique de l'espèce  $j$

(positif pour un produit et négatif pour un réactif)

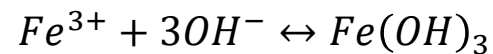
$a$  l'activité

$\gamma_j$  le coefficient d'activité de l'espèce  $j$

$m_j$  la molalité (mol/kg de solvant) de l'espèce  $j$

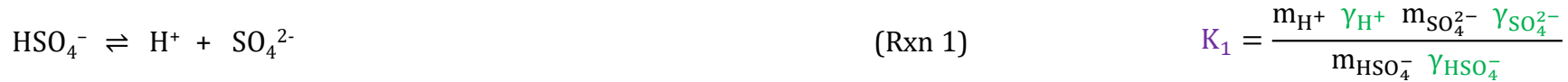
$a_j^\circ$  étant défini par un état standard de référence

$a_j^\circ = 1$  pour les espèces en solution avec un état de référence correspondant à une dilution infinie

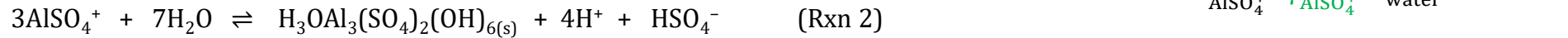


$$K_{T,P} = \frac{a_{Fe(OH)_3}}{a_{Fe^{3+}} a_{OH^-}^3}$$

## H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-MgSO<sub>4</sub>



### Aluminium species



$$K_2 = \frac{m_{\text{H}^+}^4 \gamma_{\text{H}^+}^4 m_{\text{HSO}_4^-} \gamma_{\text{HSO}_4^-} a_{\text{H}_3\text{OAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6}}{m_{\text{AlSO}_4^+}^3 \gamma_{\text{AlSO}_4^+}^3 a_{\text{water}}^7}$$

$$K_3 = \frac{m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^0} \gamma_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^0} m_{\text{H}^+} \gamma_{\text{H}^+}}{m_{\text{AlSO}_4^+}^2 \gamma_{\text{AlSO}_4^+}^2 m_{\text{HSO}_4^-} \gamma_{\text{HSO}_4^-}}$$

Electroneutrality:

$$m_{\text{H}^+} + (3 \times m_{\text{Al}^{3+}}) + m_{\text{AlSO}_4^+} = m_{\text{HSO}_4^-} + (2 m_{\text{SO}_4^{2-}}) + m_{\text{OH}^-}$$

Ionic strength

$$I = 0.5 \times \left[ m_{\text{H}^+} + (4 \times m_{\text{SO}_4^{2-}}) + m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{AlSO}_4^+} + (9 \times m_{\text{Al}^{3+}}) + m_{\text{OH}^-} + m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^0} \right]$$

Mass balance

$$\text{Total sulphate} = m_{\text{AlSO}_4^+} + 3m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^0} + m_{\text{HSO}_4^-} + m_{\text{SO}_4^{2-}}$$

$$\text{Total Aluminium} = \frac{m_{\text{Al}^{3+}} + m_{\text{AlSO}_4^+} + 2m_{\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^0}}{2}$$

PHREEQC

Équilibre thermodynamique

$$K_{i,T,P} = \prod_j a_j^{\nu_{i,j}} \quad \Delta G_{i,T}^\circ = -RT \ln(K_{i,T})$$

$$\Delta G_{i,T}^\circ = \sum_j \nu_{i,j} \Delta \bar{G}_{j,T}^\circ \quad \Delta G_{i,T}^\circ = \Delta H_{i,T}^\circ - T \Delta S_{i,T}^\circ$$

$$\Delta H_{i,T}^\circ = \sum_j \nu_{i,j} \Delta \bar{H}_{j,T}^\circ \quad \Delta S_{i,T}^\circ = \sum_j \nu_{i,j} \bar{S}_{j,T}^\circ \quad \text{Attention aux références H+ ou OH-}$$

Influence de la température ?!

Lois de Kirchhoff

$$\frac{d(\Delta H_{i,T}^\circ)}{dT} = \Delta C_{p,i,T}^\circ \quad \frac{d(\Delta S_{i,T}^\circ)}{dT} = \frac{\Delta C_{p,i,T}^\circ}{T} \quad \Delta C_{p,i,T}^\circ = \sum_j \nu_{i,j} C_{p,j,T}^\circ$$

Maier-Kelley

$$C_{p,j,T}^\circ = a + bT + cT^{-2}$$

$$\Delta G_{i,T}^\circ = \Delta G_{i,298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_{p,i,T}^\circ dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,i,T}^\circ}{T} dT + \Delta S_{i,298}^\circ (298 - T)$$

$$\log(K_{i,T}) = A + B T + C T^{-1} + D \log(T) + E T^{-2}$$

(a)

INDIVIDUAL PROPERTIES (298.15 K)

M	V <sup>*</sup>	ΔG <sub>f</sub> <sup>o</sup>	ΔH <sub>f</sub> <sup>o</sup>	S <sup>o</sup>	C <sub>p</sub>
g mol <sup>-1</sup>	cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
159.692	30.300	-744249	-826230	87.404	103.88

C<sub>p</sub>(T) = a + b·T + c·T<sup>2</sup> (T in Kelvin)

a	b · 10 <sup>3</sup>	c · 10 <sup>-5</sup>	Maier Kelley Ref.
J mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	J mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-2</sup>	J·K mol <sup>-1</sup>	
116.50	48.72	-24.13	

(b)

REACTION PROPERTIES

Hematite + 6H<sup>+</sup> = 2Fe<sup>+3</sup> + 3H<sub>2</sub>O

298.15 K, 1 bar | log<sub>10</sub>K: -0.04 | ΔH<sub>r</sub><sup>o</sup>: -129260 J mol<sup>-1</sup>

T(°C)	0	25	60	100	150	200	250	300
log <sub>10</sub> K	2.02	-0.04	-2.42	-4.61	-6.82	-8.69	-10.40	-12.09

log<sub>10</sub>K(T) = A + B·T + C·T<sup>-1</sup> + D·log<sub>10</sub>(T) + E·T<sup>-2</sup> (T in Kelvin)

A	B	C	D	E
-942.810161	-0.152825	53792.155967	337.934992	-2514509.071854

Présentation de la base de données Thermoddem pour l'hématite Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

(a) Données de l'espèce pure à l'état standard

(b) Données de la corrélation de la constante d'équilibre en fonction de la température.

[https://thermoddem.brgm.fr/species/hematite.](https://thermoddem.brgm.fr/species/hematite)

$$\Delta G_{i,T}^{\circ} = \Delta G_{i,298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_{p,i,T}^{\circ} dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_{p,i,T}^{\circ}}{T} dT + \Delta S_{i,298}^{\circ} (298 - T) \quad \Delta G_{i,T}^{\circ} = -RT \ln(K_{i,T,P})$$

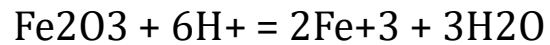
$$\Delta C_{p,i,T}^{\circ} = \sum_j \nu_{i,j} C_{p,j,T}^{\circ} \quad C_{p,j,T}^{\circ} = a + b T + c T^{-2} \quad \Delta G_{i,298}^{\circ} = \Delta H_{i,298}^{\circ} - T \Delta S_{i,298}^{\circ}$$

Maier-Kelley

Négliger la variation des capacités calorifiques ( $\Delta C_{p,i,T}^{\circ} = 0$ )

$$\ln(K_{i,T}) = \ln(K_{i,298}) - \frac{\Delta H_{i,298}^{\circ}}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right)$$

Hematite



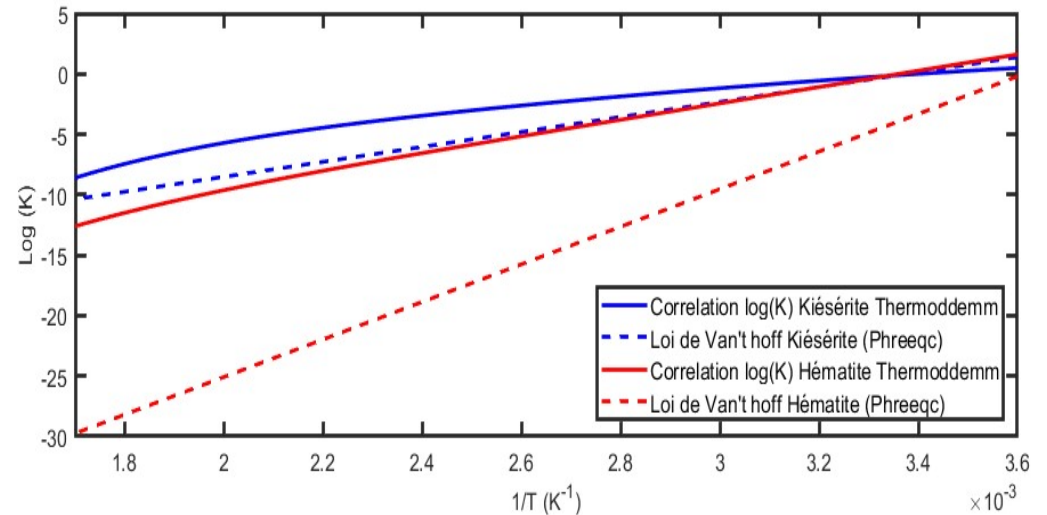
log\_k -1.418

delta\_h -128.987 kJ

analytical\_expression -942.810161 -0.152825

53792.155967 337.934992 -2514509.071854

$$\log(K_{i,T}) = A + B T + C T^{-1} + D \log(T) + E T^{-2}$$



**Négliger la variation des capacités calorifiques avec la température ( $\Delta C_{p_{i,T}}^\circ = \text{Cte} = \Delta C_{p_{i,298}}^\circ$ )**

$$\ln(K_{i,T}) = \ln(K_{i,298}) - \frac{\Delta H_{i,298}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta C_{p_{i,298}}^\circ}{R} \left( \ln \left( \frac{T}{298} \right) + 298 \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \right)$$

De la forme  $\ln(K_{i,T}) = A + \frac{B}{T} + C \ln(T)$ .

**Les capacités calorifiques en fonction de la température sont connues**

$$\ln(K_{i,T}) = \ln(K_{i,298}) - \frac{\Delta H_{i,298}^\circ}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) + \frac{\Delta a_i}{R} \left( \ln \frac{T}{298} + \frac{298}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta b_i}{2R} \left( T + \frac{298^2}{T} - 2 \times 298 \right) + \frac{\Delta c_i}{R} \left( \frac{-T^2 - 298^2 + 2T \times 298}{2 \times 298^2 T^2} \right)$$

Où  $\Delta a_i = \sum_j a_{i,j}$  avec  $a_{i,j}$  le premier coefficient de l'équation de Maier-Kelley du constituant j. Idem pour  $\Delta b_i$  et  $\Delta c_i$ .

$$C_{p_{j,T}}^\circ = a_j + b_j T + c_j T^{-2}$$

## Utiliser le « modèle de densité »

(G. M. Anderson et al. 1991; Gregor Munro et al. 1993).

Modèle empirique où la masse volumique du solvant est utilisée

$$\ln(K_{i,T}) = p_1 + \frac{p_2}{T} + \frac{p_3 \ln(\rho)}{T}$$

$$p_1 = \ln(K_{i,298}) + \frac{\Delta H_{i,298}^\circ}{298 \times R} - \frac{\alpha_{298} \Delta C_{p,i,298}^\circ}{298 \times R(\partial \alpha / \partial T)_{P^\circ=1 \text{ atm}}}$$

$$p_2 = -\frac{\Delta H_{i,298}^\circ}{R} + \frac{(298 \alpha_{298} + \ln \rho_{(298 \text{ K}, 1 \text{ atm})}) \Delta C_{p,i,298}^\circ}{298 R(\partial \alpha / \partial T)_{P^\circ=1 \text{ atm}}}$$

$$p_3 = \frac{-\Delta C_{p,i,298}^\circ}{298 R(\partial \alpha / \partial T)_{P^\circ=1 \text{ atm}}}$$

Donnée de  $K_{i,298}$ ,  $\Delta H_{i,298}^\circ$ ,  $\Delta C_{p,i,298}^\circ$   
ainsi que la masse volumique  $\rho$  sur  
une gamme de température proche  
de celle où l'on souhaite opérer

$\rho$  est ici la masse volumique de l'eau de l'eau à T et P

$\alpha = (\partial \ln \rho / \partial T)_P$  est le coefficient d'expansion thermique du solvant



## Utiliser le modèle de Helgeson, HKF non étendu (Helgeson 1967)

Approche empirique

$$\Delta G_{i,T}^{\circ} = -\Delta S_{i,298}^{\circ} \left( 298 - \theta_1 \left( 1 - \exp \left( \exp(\theta_2 + \theta_3 T) + \theta_4 + \frac{T - 298}{\theta_5} \right) \right) \right) + \Delta H_{i,298}^{\circ}$$

Où  $\theta_1 = 218,3 \text{ K}$ ,  $\theta_2 = -12,741$ ,  $\theta_3 = 0,01875 \text{ K}^{-1}$ ,  $\theta_4 = -7,84 \times 10^{-4}$  et  $\theta_5 = 219 \text{ K}$ .

Corrélation pour les molécules oxygénées du type  $XO_n^{-z}$  a été développée (Connick et Powell 1953) :

$$\Delta S_{i,298}^{\circ} = 182 - 195(z - 0.28 n)$$

## Modèle de Helgeson étendu (HKF)

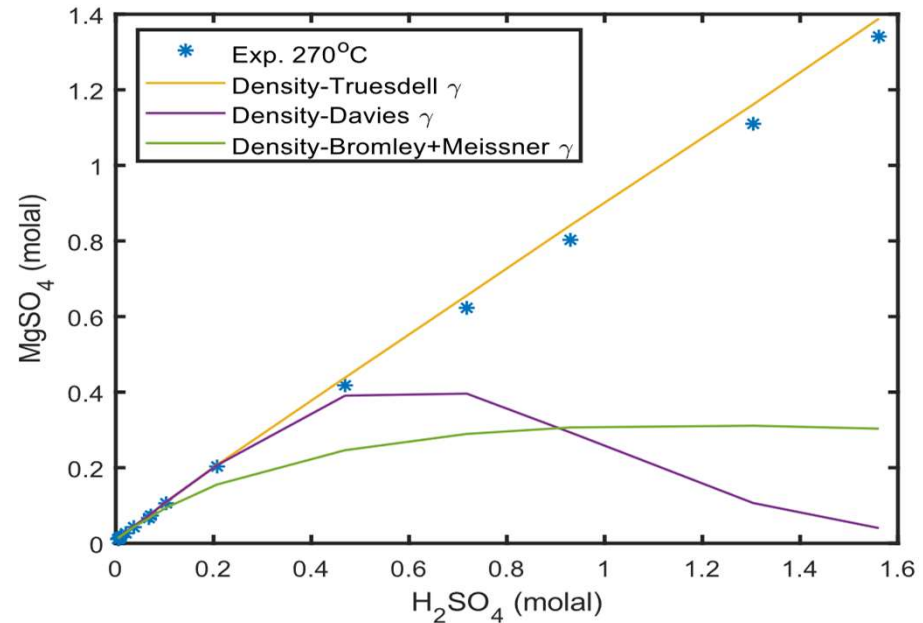
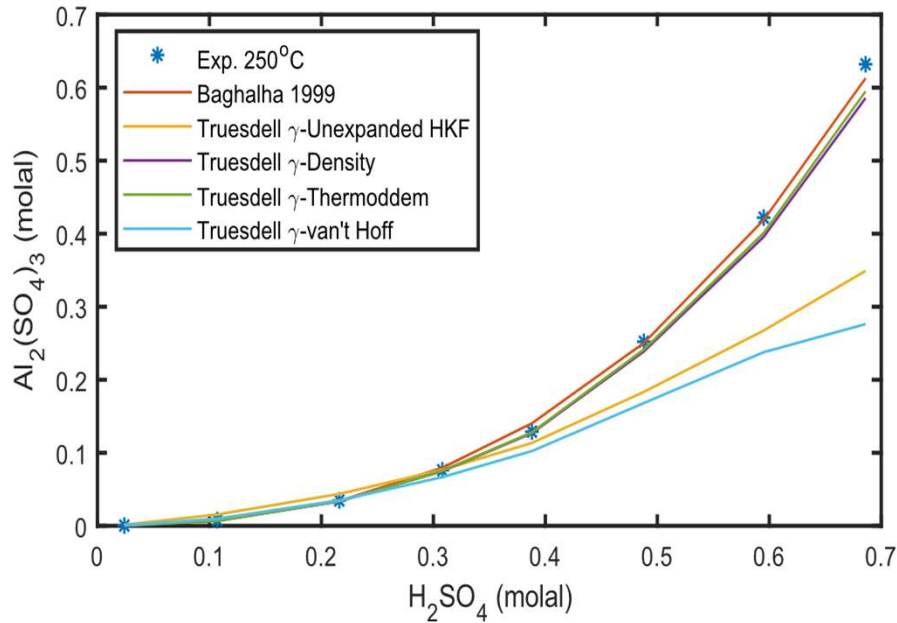
Approche empirique avec de nombreux paramètres dépendant des constituants de la réaction

Reactions
$\text{AlSO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$
$\text{MgSO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{NiSO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
$\text{CoSO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

$\text{MnSO}_4^0 \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
$\text{FeSO}_4^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
$\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
$\text{FeHSO}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
$\text{Al}(\text{SO}_4)_2^- \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$
$\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-}$

$$K_{i,T,P} = \prod_j a_j^{\nu_{i,j}}$$

$$a_j = \gamma_j m_j / a_j^\circ$$





Contents lists available at ScienceDirect

## Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/ctta](http://www.elsevier.com/locate/ctta)



Speciation and reaction equilibrium constant modelling of aqueous hydrometallurgical systems at elevated temperatures: A review

Okechukwu Vincent Dickson<sup>a,c</sup>, Thomas Deleau<sup>a</sup>, Christophe Coquelet<sup>a,b,\*</sup>, Fabienne Espitalier<sup>a,b</sup>, Julien Lombart<sup>c</sup>, Antoine Tardy<sup>c</sup>, Fatima Lachaize<sup>c</sup>

<sup>a</sup> University of Toulouse, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302, RAPSODEE Centre, Campus Jarlard, Albi Cedex 09 F-81013, France

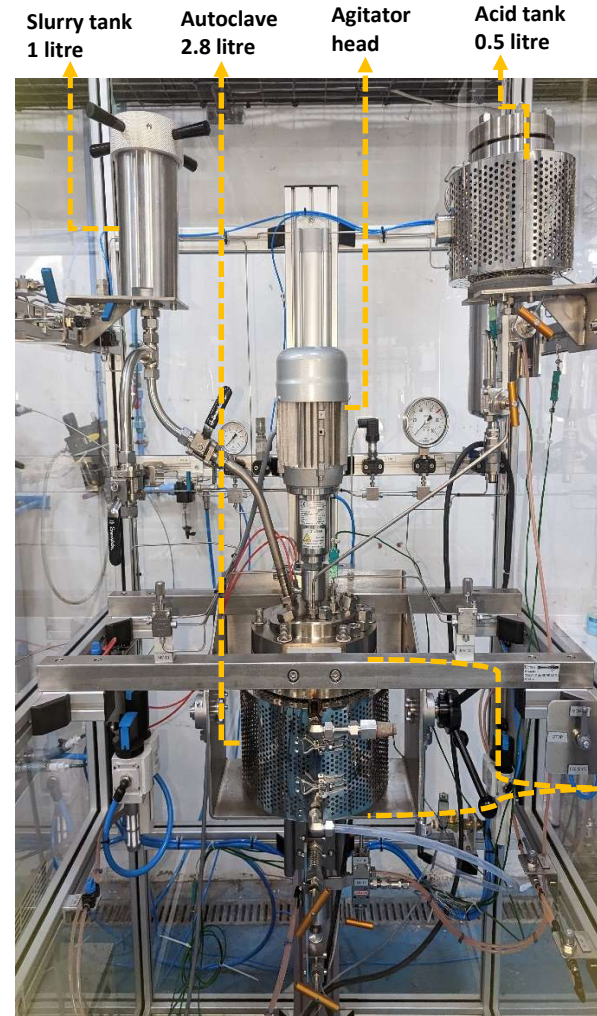
<sup>b</sup> Mines Paris, PSL University, CTP Centre Thermodynamique des Procédés, 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau Cedex, France

<sup>c</sup> Prony Resources New Caledonia, Usine du grand sud route de Kwa nété, Prony Bp 218, New Caledonia

<https://doi.org/10.1016/j.ctta.2023.100117>

# Manque de données thermodynamiques pour l'étude de lixiviation à haute température

Étude cinétique  
Étude thermodynamique



Réacteur High Pressure Acid Leaching avec prélèvement



IMT Mines Albi-Carmaux  
École Mines-Télécom

CENTRE **RAPSODEE**  
UMR CNRS 5302



# Acknowledgments

- Foundation Mines Paris PSL and Prof Damien Goetz
- Prony Ressources: Julien Lombart, Antoine Tardy and Fatima Lachaize
- Our PhD student: Okechukwu Vincent Dickson
- Prof Fabienne Espitalier our expert in crystallisation and precipitation
- Philippe Accart our technician
- RAPSODEE research team





IMT Mines Albi-Carmaux  
École Mines-Télécom



# Performance evaluation of thermodynamic models for designing the HP/HT leaching process

**THANK YOU FOR YOUR ATTENTION  
QUESTIONS?**

Université Fédérale



Toulouse Midi-Pyrénées

Les journées annuelles du GDR Prométhée, IFPEN, Rueil  
Malmaison, 23-24 mai 2024



21