



**HAL**  
open science

## Approche thermodynamique du procédé de lixiviation pour la récupération des métaux - Cas de la chalcopirite

Claire-Salomé Touchard, Laurent Cassayre, Florent Bourgeois, Carine Julcour-Lebigue

### ► To cite this version:

Claire-Salomé Touchard, Laurent Cassayre, Florent Bourgeois, Carine Julcour-Lebigue. Approche thermodynamique du procédé de lixiviation pour la récupération des métaux - Cas de la chalcopirite. 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Jul 2017, Nancy, France. pp.4.1-4.10. hal-03658526

**HAL Id: hal-03658526**

**<https://hal.science/hal-03658526>**

Submitted on 4 May 2022

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO)

OATAO is an open access repository that collects the work of Toulouse researchers and makes it freely available over the web where possible.

This is an author-deposited version published in: <http://oatao.univ-toulouse.fr/>  
Eprints ID: 18625

**To cite this document:** Touchard, Claire-Salomé and Cassayre, Laurent and Bourgeois, Florent and Julcour-Lebigue, Carine *Approche thermodynamique du procédé de lixiviation pour la récupération des métaux - Cas de la chalcopirite*. (2017) In: 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 11 July 2017 - 13 July 2017 (Nancy, France).

Any correspondence concerning this service should be sent to the repository administrator: [staff-oatao@inp-toulouse.fr](mailto:staff-oatao@inp-toulouse.fr)

# Approche thermodynamique du procédé de lixiviation pour la récupération des métaux – Cas de la chalcopirite

TOUCHARD Claire-Salomé<sup>a\*</sup>, CASSAYRE Laurent<sup>a</sup>, BOURGEOIS Florent<sup>a</sup> et JULCOUR Carine<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

## Résumé

Dans le domaine de l'hydrométallurgie, le développement d'un procédé de lixiviation du minerai de chalcopirite,  $\text{CuFeS}_2$ , revêt une importance industrielle majeure. Comme pour d'autres minerais, son efficacité est limitée par la formation de couches de surface solides, qui ralentissent ou bloquent la dissolution. De multiples études ont été menées pour identifier la nature des couches passivantes et les conditions opératoires qui favorisent leur formation, mais de nombreuses inconnues et contradictions persistent. Dans le but de voir s'il existe une fenêtre opératoire industriellement exploitable pour traiter la chalcopirite en voie aqueuse, une méthodologie sur la modélisation thermodynamique de la lixiviation est en cours de développement. Cet article en présente les articulations principales.

Le travail réalisé a permis d'identifier quelques points clés, dont certains sont discutés dans le texte. En croisant deux outils de simulation d'équilibres thermodynamiques, PhreeqC et FactSage, qui utilisent des approches de calcul et des bases de données thermodynamiques différentes, l'analyse fait apparaître une divergence importante sur la prédiction d'une des frontières phase aqueuse/phase solide dans le système le plus complet :  $\text{Cu-Fe-S-H}_2\text{O}$ , système critique pour modéliser la lixiviation de la chalcopirite. Pour mieux comprendre cet écart, des simulations de complexité croissante ont été mises en œuvre : les sous-systèmes constitutifs ont été examinés un par un par confrontation à des données de la littérature. L'étude du système  $\text{Fe-S-H}_2\text{O}$  a notamment révélé des espèces prédominantes en solution propres à chaque base de données. En particulier, aucune des configurations de calcul n'a permis de reproduire un jeu de données expérimentales portant sur la solubilité de la goethite,  $\text{FeOOH}$ , dans un solvant eau-acide sulfurique. Afin de déterminer les modifications éventuelles à apporter aux modèles ou bases utilisés, des mesures expérimentales complémentaires s'avèrent indispensables.

**Mots-clés : hydrométallurgie, lixiviation, couches passivantes, méthodologie de modélisation thermodynamique, chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ).**

## 1. Introduction

L'hydroméallurgie, solution alternative (ou complémentaire) à la pyroméallurgie, connaît un essor majeur dans les filières de production primaire et de recyclage des éléments métalliques. Dans ce domaine, l'opération de lixiviation, qui consiste à dissoudre une phase solide en milieu aqueux en vue de la séparation ultérieure des composés d'intérêt, constitue une étape clé. L'un des verrous récurrents de ce procédé est la formation de couches passivantes à la surface des particules solides, dont la conséquence est un blocage partiel ou total de la dissolution (Figure 1).

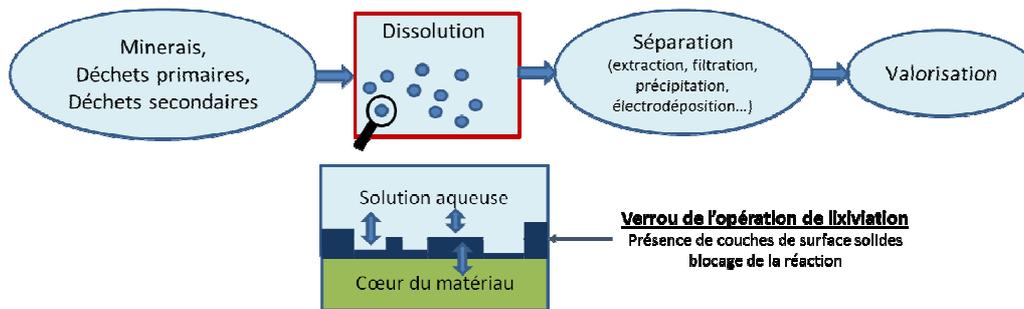


Figure 1 : Principales étapes du traitement hydroméallurgique des métaux

Dans ce travail, une réflexion est menée sur le développement d'une méthodologie de modélisation des opérations de lixiviation s'appuyant sur les aspects thermodynamiques, dans le but de pouvoir déterminer et si possible éviter les conditions opératoires qui favorisent la formation et la stabilité de ces couches de surface passivantes. Dans cette approche, les calculs thermodynamiques deviennent un véritable outil d'aide à la décision pour le développement des procédés de lixiviation.

Le procédé de lixiviation de la chalcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ), principal minerai utilisé dans la production du cuivre, a été choisi comme cas d'application. Il représente un enjeu économique et technologique majeur puisqu'aucune solution industrielle de lixiviation de ce minerai n'a été mise en œuvre à ce jour. Pourtant, comme le recensent les revues de (Li et al. 2013) et (Debernardi et al. 2013), il existe un nombre extrêmement important d'études expérimentales portant sur les processus de mise en solution de la chalcopirite, dans une gamme de conditions relativement large.

En ce qui concerne le cas spécifique de sa lixiviation en milieu acide sulfurique, certaines études observent la précipitation d'oxyhydroxydes de fer ou de jarosite-H,  $(\text{H}_3\text{O})[\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6]$ , formant une couche passivante (Stott et al. 2000; Córdoba et al. 2008; Li et al. 2015) tandis que d'autres indiquent la formation de soufre élémentaire (Dutrizac 1989; Klauber et al. 2001; Li et al. 2015). Cependant, ces observations ont été faites pour des conditions opératoires différentes, et il apparaît que la nature des phases formées est extrêmement dépendante des paramètres opératoires (Debernardi et al. 2013), notamment la température, le pH, le potentiel électrochimique et l'ajout ou non d'ions ferrique et ferreux dans la solution initiale. Une approche rigoureuse de la thermodynamique de ces systèmes, avec les bases établies dans ce travail, pourrait permettre de mieux comprendre les résultats contrastés des études publiées, d'en réconcilier les résultats, et finalement servir de guide pour établir les conditions opératoires d'un procédé de lixiviation du minerai de chalcopirite.

## 2. Méthodologie

Plusieurs étapes sont essentielles pour réaliser des calculs d'équilibres permettant de qualifier les phases solides stables dans un système minerai-acide-eau.

La démarche nécessite d'abord le choix de modèles thermodynamiques adaptés pour décrire la phase gaz, la phase aqueuse et les phases solides. Les conditions opératoires limites ainsi que la capacité du modèle à représenter les équilibres doivent être prises en compte.

Dans le cas d'une phase aqueuse électrolytique, l'équilibre thermodynamique est généralement calculé à partir des coefficients d'activité des espèces en solution. Les modèles les plus courants sont, par ordre croissant de complexité : Davies, Debye-Hückel simple ou étendu, SIT (Specific Ion Interaction Theory)

et Pitzer. Ils se différencient par le nombre de paramètres qu'ils prennent en compte et leur domaine d'utilisation délimité par la force ionique de la solution (Grenthe et al. 1997).

Le choix de l'outil de simulation peut se faire entre deux types d'algorithmes de calcul des équilibres chimiques (Leal et al. 2014) : la méthode non stœchiométrique (minimisation de l'enthalpie libre) et la méthode stœchiométrique (basée sur les constantes d'équilibres). La Figure 2 exemplifie ce choix par deux logiciels utilisés dans ce travail et représentatifs de chacune de ces deux catégories : FactSage (Bale et al. 2016) et PhreeqC (Parkhurst et al. 2013).

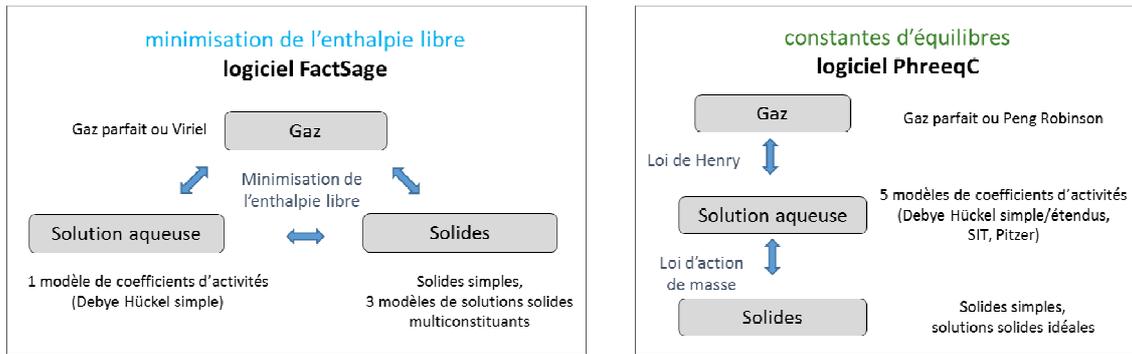


Figure 2 : Modèles thermodynamiques et algorithme de résolution de deux outils de calculs d'équilibres

Bien qu'il n'y ait pas un consensus complet sur le sujet, il est estimé dans cette étude que, à modèle et à données thermodynamiques équivalentes, un résultat identique sera obtenu avec les deux algorithmes de calcul. L'intérêt d'utiliser deux logiciels est, ici, de comparer le contenu des bases de données associées à chacun, puisque ces données jouent un rôle clé dans les calculs d'équilibres, en particulier par le nombre de constituants renseignés et le domaine de validité des données en terme de température.

Dans ce travail, les calculs d'équilibres sont réalisés selon trois configurations avec les modèles et outils de calculs renseignés dans le Tableau 1. La phase gaz est un gaz parfait, et seuls des solides simples ont été considérés.

Tableau 1: Logiciels, bases de données et modèles thermodynamiques utilisés

Dénomination	Outil de simulation	Base de données Modèle thermodynamique	Espèces aqueuses	Solides simples
FS-DH	FactSage	FactPS, FTHelg Debye-Hückel	45 ( $0 < I < 0,5-1$ )	60
PC-LLNL	PhreeqC	LLNL Debye-Hückel étendu	48 ( $0 < I < 0,5-1$ )	29 23
PC-TD	PhreeqC	Thermoddem Debye-Hückel étendu	59 ( $0 < I < 0,5-1$ )	54

I : force ionique (mol/L) ○ espèces communes à LLNL et Thermoddem

La lixiviation de la chalcopirite a été étudiée à pression atmosphérique et à des pressions plus élevées (Dreisinger 2006). Cependant, par souci de simplification en écartant de potentielles contraintes technologiques des équipements, la pression choisie pour la présente étude est de 1 atm. Les températures d'études référencées sont pour la plupart comprises entre 55 et 90°C (Debernardi et al. 2013 ; Li et al. 2013). C'est pourquoi la température sélectionnée pour le cas d'application est de 75°C qui correspond aussi aux conditions de l'étude de (Li et al. 2015).

Le ratio solide/liquide utilisé est fixé à 0,4 % massique de façon à se placer à une force ionique inférieure à 1 mol/L et à utiliser le modèle de Debye-Hückel commun aux outils de simulation.

Les variables ne sont plus alors que le potentiel électrochimique, Eh, et le pH. De ce fait, des diagrammes de Pourbaix mettant en avant des domaines de prédominance ont été calculés avec le module Phase Diagram de FactSage et l'outil Phreeplot associé au logiciel PhreeqC.

### 3. Résultats

#### 3.1 Analyse générale

Le diagramme de Pourbaix du système Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O de (Garrels et al. 1965), Figure 3, comporte deux zones principales : l'une où le cuivre est en solution aqueuse et l'autre qui regroupe toutes les phases solides du cuivre. Pour que le cuivre soit totalement dissout, un pH inférieur à 4 et un potentiel élevé, supérieur à 0,4 V, sont nécessaires.

Toutefois, en tenant compte des problématiques de corrosion à pH trop acide et de contraintes cinétiques nécessitant une différence de potentiels suffisante entre le solide et la phase aqueuse, le domaine de lixiviation de la chalcopirite se trouve encore restreint d'un point de vue du procédé. La plage de pH serait alors comprise entre 1 et 4 et le potentiel supérieur à 0,6 V.

En accord avec cette première analyse, les études expérimentales récentes ont été menées dans ce domaine opératoire en milieu acide avec un pH compris entre 1 et 2 et en milieu oxydant avec un potentiel compris entre 600 mV et 750 mV (Sandström et al. 2005 ; Córdoba et al. 2008 ; Li et al. 2015 ; Li et al. 2016 ; Khoshkhoo et al. 2017).

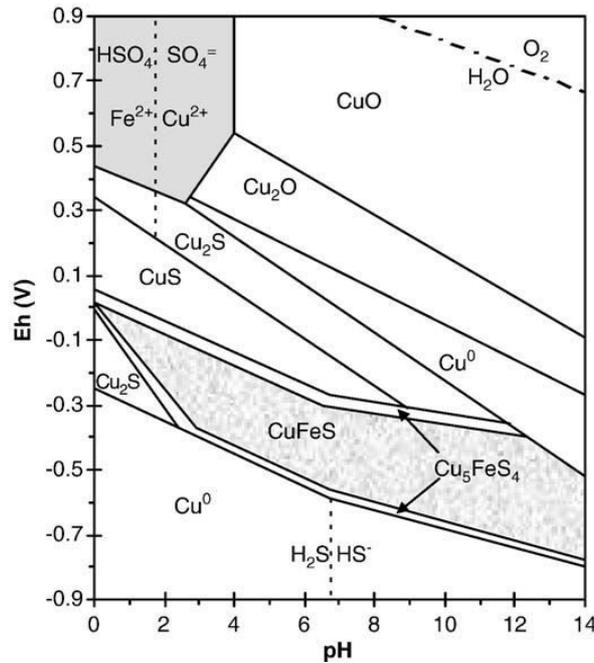


Figure 3 : Diagramme de Pourbaix du système Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O à 25 °C (Garrels and al. 1965)

Une description, la plus précise possible, de la frontière aqueuse/solide est donc nécessaire. Les diagrammes du type de la Figure 3 ont cependant été établis dans les années 60, avec des hypothèses simplifiées, notamment en utilisant des modèles de solutions idéales. Les outils de calculs actuels et le développement des bases de données intégrant de multiples travaux expérimentaux permettent d'envisager une bien meilleure précision. A notre connaissance, aucun travail récent ne s'est cependant attaché à ce type de calcul pour le système considéré.

En reprenant les conditions opératoires de (Li et al. 2015) avec un mélange de CuFeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 0,4 % massique de chalcopirite et en se plaçant à une température de 75°C, les frontières des phases aqueuse/solides ont été tracées avec les configurations FS-DH et PC-TD (Figure 4). La concentration en acide sulfurique et la pression partielle d'oxygène conditionnent respectivement la valeur de pH et de potentiel de la solution. Dans cette figure, le domaine « Aq » représente les conditions Eh-pH où aucun solide n'est stable (tous les éléments sont dissous dans la phase aqueuse).

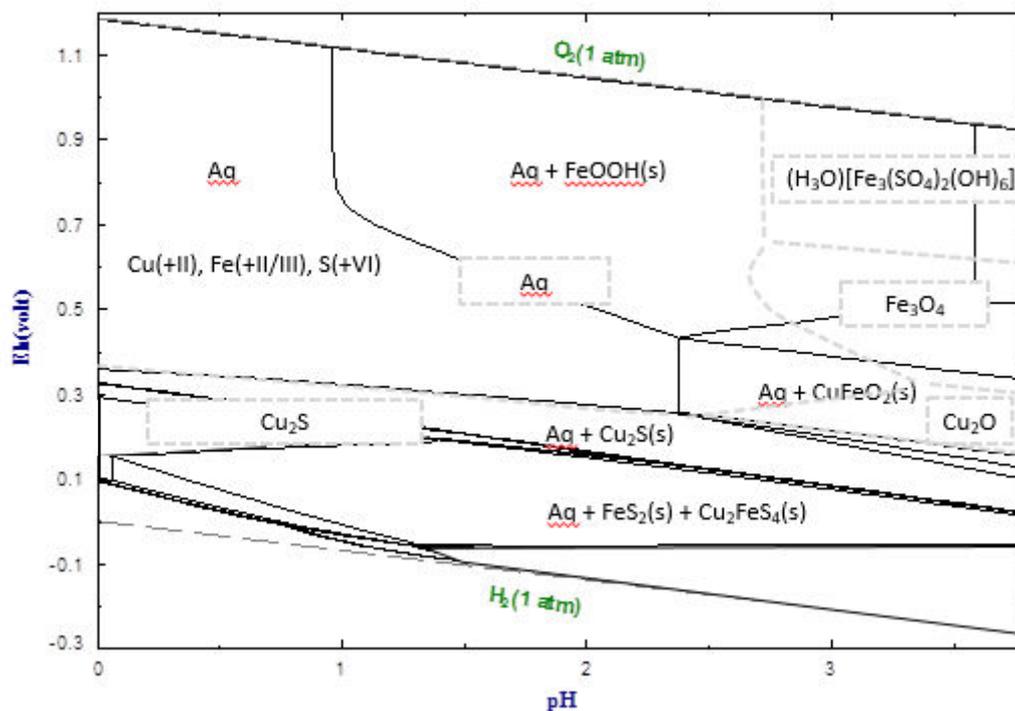


Figure 4 : Frontières des phases aqueuse/solides prédites par — FS-DH et --- PC-TD (CuFeS<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 75 °C, 1 atm et 0,4 % massique de CuFeS<sub>2</sub>)

Pour les deux calculs, les frontières entre le domaine « Aq » et la chalcocite, Cu<sub>2</sub>S, sont superposées. En revanche, à potentiel plus élevé, une différence notable concerne la position des frontières entre le domaine « Aq » et le solide le plus stable, qui sera vraisemblablement responsable d'une passivation de surface par reprécipitation. Ainsi, pour Eh = 0,7 V, la goëthite, FeOOH, se forme aux alentours de pH 1 d'après FS-DH, tandis que la jarosite-H, (H<sub>3</sub>O)[Fe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>], apparaît à un pH supérieur à 2,5 d'après PC-TD. La configuration PC-LLNL (non représentée ici) aboutit à un équilibre intermédiaire, avec la stabilité de FeOOH.

Au vu des fortes disparités obtenues avec les trois configurations de calculs dans un domaine critique pour le procédé de lixiviation de la chalcopirite, il s'avère indispensable d'approfondir cette description thermodynamique. Du fait de l'absence de données expérimentales dans le système Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O, opter pour le recours à des systèmes plus simples devrait permettre d'évaluer la précision de chaque configuration.

### 3.2 Systèmes Cu-H<sub>2</sub>O, Fe-H<sub>2</sub>O, S-H<sub>2</sub>O

Pour les 3 systèmes les plus simples (Cu-H<sub>2</sub>O, Fe-H<sub>2</sub>O, S-H<sub>2</sub>O), les frontières des diagrammes Eh-pH, ainsi que les espèces majoritaires, sont identiques avec les trois configurations de calcul et correspondent à celles de la littérature (Pourbaix 1963). Les bases de données étudiées sont donc capables de décrire de manière fiable ces systèmes. A titre d'illustration, les diagrammes de Pourbaix obtenus à l'aide de l'outil Phreeplot sont représentés Figure 5. Ils font apparaître jusqu'à 5 espèces majoritaires (solide ou en solution) pour chacun des systèmes élémentaires.

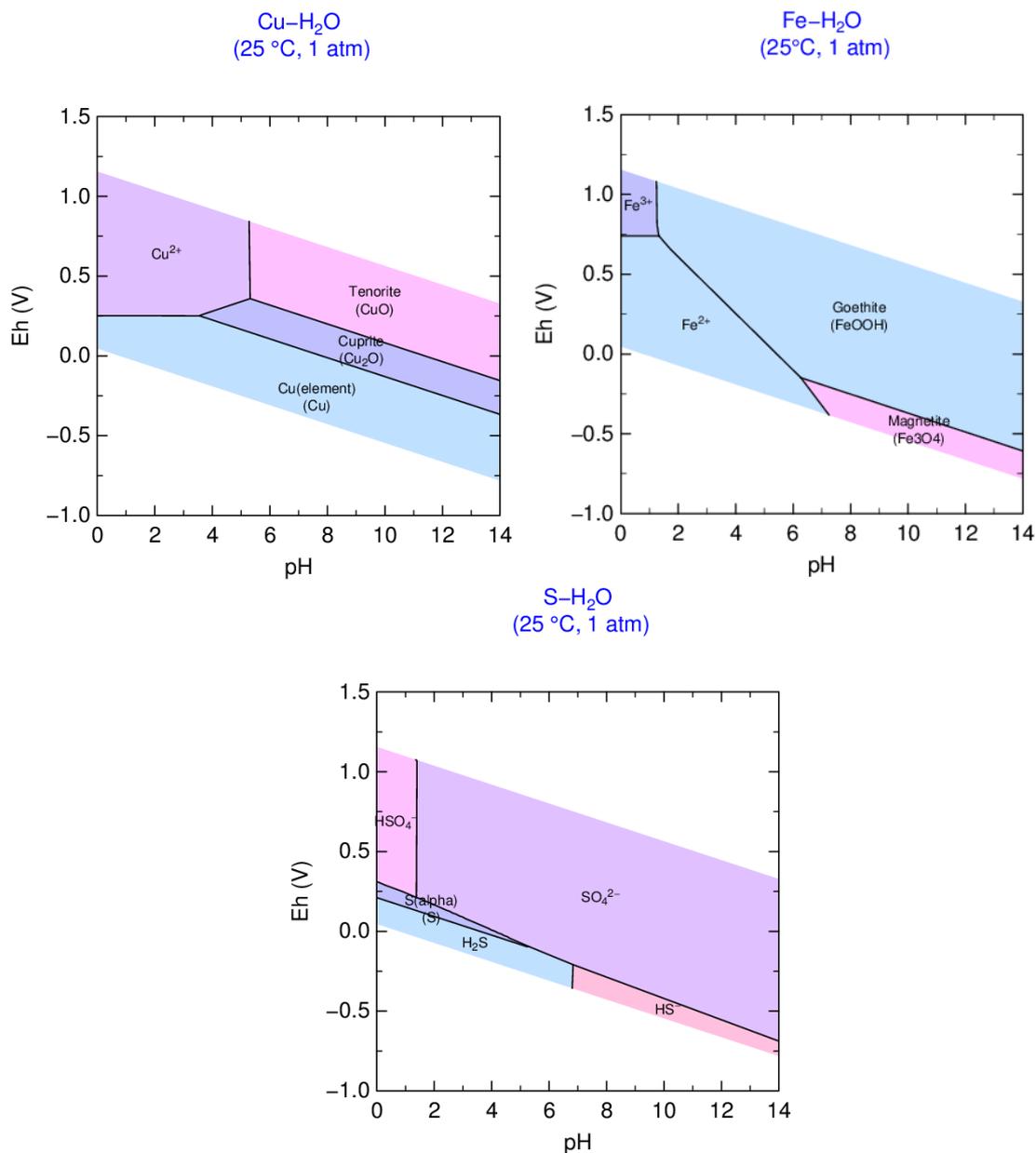


Figure 5 : Diagramme de Pourbaix des systèmes  $\text{Cu-H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe-H}_2\text{O}$ ,  $\text{S-H}_2\text{O}$  calculés avec la base de données Thermodem, PC-TD (25 °C, 1 atm, [solide] = 0,01 mol/kg)

### 3.3 Système Fe-S-H<sub>2</sub>O

Les calculs ayant été validés pour les éléments de la chalcopyrite pris séparément, l'étape suivante s'est intéressée au système Fe-S-H<sub>2</sub>O, qui contient notamment la goethite et la jarosite-H.

On a d'abord cherché à reproduire, avec les différentes configurations de calcul, les données expérimentales de (Casas et al. 2005) de la dissolution du rhomboclase,  $\text{FeH}(\text{SO}_4)_2$ , dans l'eau, à 25 et 50°C. Cette étude fournit les valeurs de pH correspondant aux concentrations de fer III en solution mesurées au cours de la dissolution.

Les différentes simulations présentées sur la Figure 6 ne diffèrent au maximum que de 0,25 unité de pH des données expérimentales ; les résultats de (Casas et al. 2005) à 25°C sont les mieux reproduits en utilisant la base de données FS-DH, tandis qu'à 50°C on ne peut pas départager les prédictions de PC-TD et PC-LLNL. Par ailleurs, les calculs effectués avec PC-TD et FS-DH prédisent un effet de la température légèrement plus marqué qu'avec PC-LLNL et que les points de mesure. Cela met donc en évidence des différences inhérentes aux bases de données, indépendamment de l'algorithme de calcul utilisé.

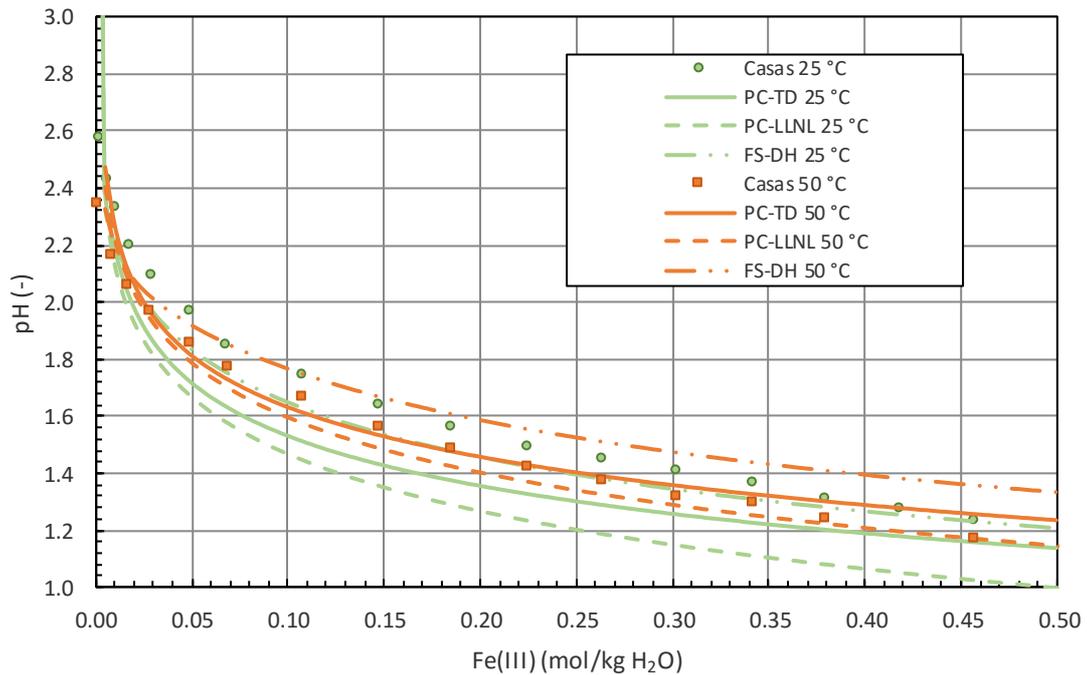


Figure 6 : pH du système  $FeH(SO_4)_2-H_2O$  à  $T = 25\text{ °C}$  et  $50\text{ °C}$ , avec les trois configurations de calcul

En s'intéressant aux espèces majoritaires du fer présentes dans la solution, il apparaît qu'elles diffèrent notablement selon la base de données (Tableau 2). En particulier, la base issue du logiciel FactSage ne prend pas en compte des espèces mixtes Fe-S. De plus, Thermoddem est la seule à intégrer l'espèce  $FeH(SO_4)_2$  recommandée par (Casas et al. 2005).

Tableau 2. Système  $FeH(SO_4)_2-H_2O$  : espèces majoritaires de l'élément fer en solution selon la base de données (espèce majoritaire en 1<sup>er</sup>)

(Casas et al. 2005)	Thermoddem	LLNL	FS-DH
$FeSO_4$ $FeH(SO_4)_2$	$FeH(SO_4)_2$ $FeSO_4^+$ $Fe(SO_4)_2^-$ $Fe^{3+}$	$Fe^{3+}$ $FeSO_4^+$ $Fe_2(OH)_2^{4+}$ $Fe(SO_4)_2^-$	$Fe^{3+}$ $Fe(OH)^{2+}$

Malgré les différences sur la spéciation, la variation de pH est donc globalement bien prédite. L'étude de la solubilité de la goéthite en milieu acide sulfurique s'est avérée beaucoup plus discriminante. (Sasaki et al. 1995) ont mesuré la concentration de fer III en solution en fonction de l'ajout d'acide sulfurique,  $H_2SO_4$ , pour des températures comprises entre 70 et 110°C. La Figure 7 confronte en repère log-log les prédictions des modèles à ces données de solubilité.

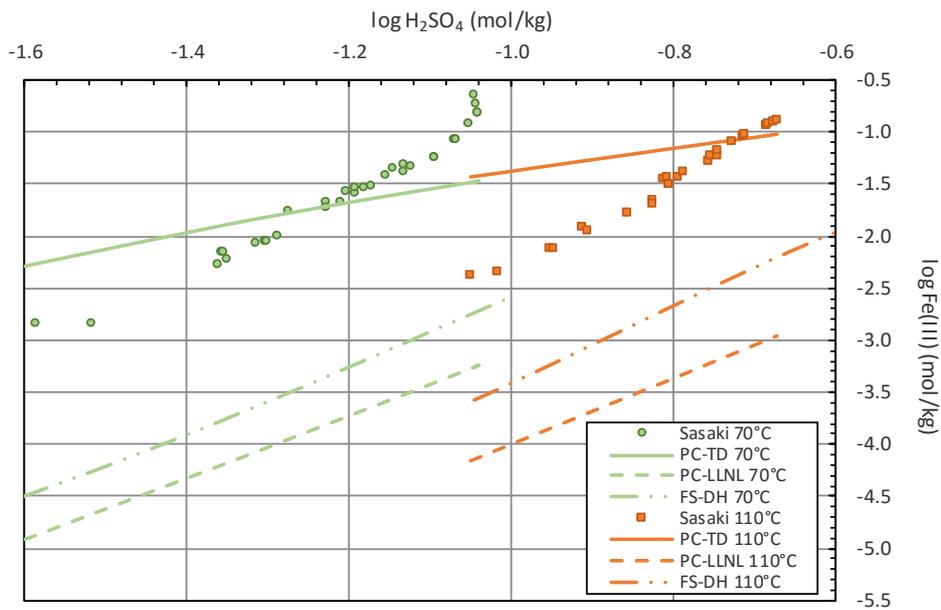


Figure 7 : Solubilité de la goethite dans une solution de  $H_2SO_4$

La configuration PC-TD est ici largement plus précise que les deux autres (écart de près de deux ordres de grandeurs), néanmoins elle reproduit mal l'influence de la température, contrairement à PC-LLNL et FS-DH.

Les pH obtenus par les différents calculs ont été également relevés et comparés, Figure 8.

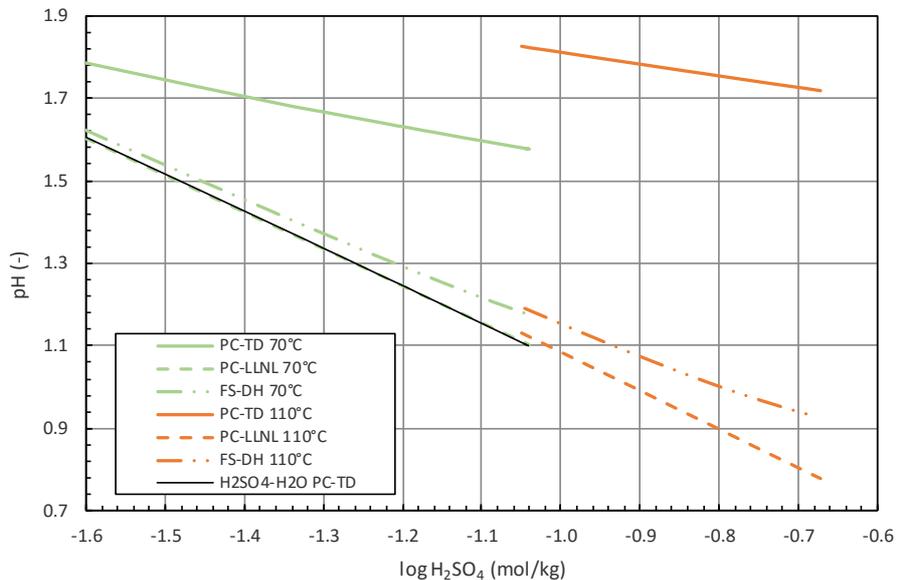


Figure 8 : Domaine du pH en fonction de l'acide sulfurique

Les pH calculés avec PC-LLNL et FS-DH se confondent quasiment avec le pH du mélange eau-acide sulfurique. Ce phénomène traduit le fait que la spéciation de ces deux modèles reproduit très mal l'interaction entre les ions fer III et les espèces sulfurées. En effet, avec PC-LLNL et FS-DH, l'espèce majoritaire en solution dans ces conditions est l'ion ferrique,  $Fe^{3+}$ , tandis qu'avec PC-TD, l'espèce  $FeH(SO_4)_2$  est prédominante.

## 4. Conclusion

Dans l'objectif de définir les conditions d'un procédé de lixiviation de la chalcopirite essentiellement basé sur des considérations thermodynamiques, il s'avère indispensable de disposer du modèle le plus fiable possible. Il a été établi dans ce travail que, dans le système Fe-Cu-S-H<sub>2</sub>O, trois configurations de simulation, utilisant des bases de données différentes, ne s'accordent pas sur les frontières des phases solides à potentiel élevé dans les diagrammes Eh-pH, ainsi que sur la nature des phases précipitées. En particulier, l'étude du système Fe-S-H<sub>2</sub>O a démontré des différences sur la spéciation qui sont certainement responsables de la difficulté à représenter la solubilité de la goéthite. Cette disparité de spéciation est certainement l'un des points clés de la modélisation, avec de grandes conséquences sur la prédiction des équilibres thermodynamiques dans une zone critique pour le procédé de lixiviation de la chalcopirite. Par ailleurs, les données expérimentales de (Sasaki et al. 1995) sur la solubilité de la goéthite en milieu sulfate représentent l'unique source de données disponibles. Or, ces données ne sont pas mentionnées dans la revue de (Chivot 2004), qui propose une sélection critique des données sur la thermodynamique du système Fe-S-H<sub>2</sub>O. Dans la poursuite de ce travail, il s'avère donc crucial de confirmer ces données avant de les intégrer dans un nouveau modèle plus complet.

## Références

- Bale, C.W. et al. 2016. FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. *Calphad* 54: p.35–53.
- Casas, J.M., Crisóstomo, G., & Cifuentes, L. 2005. Speciation of the Fe(II)–Fe(III)–H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O system at 25 and 50 °C. *Hydrometallurgy* 80(4): p.254–264.
- Chivot, J. 2004. *Thermodynamique des produits de corrosion: Fonctions thermodynamiques, diagrammes de solubilité, diagrammes E-pH des systèmes Fe-H<sub>2</sub>O, Fe-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, Fe-S-H<sub>2</sub>O, Cr-H<sub>2</sub>O et Ni-H<sub>2</sub>O en fonction de la température*. ANDRA.
- Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., & Ballester, A. 2008. Leaching of chalcopirite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy* 93(3–4): p.88–96.
- Debernardi, G., & Carlesi, C. 2013. Chemical-Electrochemical Approaches to the Study Passivation of Chalcopirite. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 34(1): p.10–41.
- Dreisinger, D. 2006. Copper leaching from primary sulfides: Options for biological and chemical extraction of copper. *Hydrometallurgy* 83(1–4): p.10–20.
- Dutrizac, J.E. 1989. Elemental Sulphur Formation During the Ferric Sulphate Leaching of Chalcopirite. *Canadian Metallurgical Quarterly* 28(4): p.337–344.
- Garrels, R., & Christ, C.L. 1965. *Solution, minerals, and equilibria* 1st edition. New-York: Harper & Row.
- Grenthe, I., Plyasunov, A.V., & Spahiu, K. 1997. Estimations of medium effects on thermodynamic data. In *Modeling in aquatic chemistry*, OECD
- Khoshkhoo, M., Dopson, M., Engström, F., & Sandström, Å. 2017. New insights into the influence of redox potential on chalcopirite leaching behaviour. *Minerals Engineering* 100: p.9–16.
- Klauber, C., Parker, A., van Bronswijk, W., & Watling, H. 2001. Sulphur speciation of leached chalcopirite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy. *International Journal of Mineral Processing* 62(1–4): p.65–94.
- Leal, A.M.M., Blunt, M.J., & LaForce, T.C. 2014. Efficient chemical equilibrium calculations for geochemical speciation and reactive transport modelling. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 131: p.301–322.
- Li, Y., Kawashima, N., Li, J., Chandra, A.P., & Gerson, A.R. 2013. A review of the structure, and fundamental mechanisms and kinetics of the leaching of chalcopirite. *Advances in Colloid and Interface Science* 197–198: p.1–32.

- Li, Y., Qian, G., Li, J., & Gerson, A.R. 2015. Kinetics and roles of solution and surface species of chalcopyrite dissolution at 650 mV. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 161: p.188–202.
- Li, Y., Wei, Z., Qian, G., Li, J., & Gerson, A.R. 2016. Kinetics and Mechanisms of Chalcopyrite Dissolution at Controlled Redox Potential of 750 mV in Sulfuric Acid Solution. *Minerals* 6(3): p.83.
- Parkhurst, D.L., & Appelo, C.A.J. 2013. Description of input and examples for PHREEQC version 3-A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. In *Modeling techniques*, U. S. Geological Survey
- Pourbaix, M. 1963. *Atlas d'équilibres électrochimiques à 25 °C*. Gauthier-Villars & Cie.
- Sandström, Å., Shchukarev, A., & Paul, J. 2005. XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio-leached at high and low redox potential. *Minerals Engineering* 18(5): p.505–515.
- Sasaki, K., Ootsuma, K., & Tozawa, K. 1995. Solubility of goethite into sulphuric acid solutions from 70 °C to 110 °C. *Shigen-to-Sozai*: p.505–511.
- Stott, M.B., Watling, H.R., Franzmann, P.D., & Sutton, D. 2000. The role of iron-hydroxy precipitates in the passivation of chalcopyrite during bioleaching. *Minerals Engineering* 13(10): p.1117–1127.

## **Toward the thermodynamic modelling of the leaching process for metal recovery**

TOUCHARD Claire-Salomé<sup>a\*</sup>, CASSAYRE Laurent<sup>a</sup>, BOURGEOIS Florent<sup>a</sup> et JULCOUR Carine<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Génie Chimique, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse, France

### **Abstract**

The leaching process of chalcopyrite ore, CuFeS<sub>2</sub>, is limited by the formation of solid layers on the surface of the solid particles, slowing down or blocking the dissolution. Despite numerous studies have been dedicated to the nature and precipitation conditions of these passivating layers, contradictions remain. In order to elucidate their origin and determine an industrial operating window, a general methodology, based on thermodynamic modelling, is being developed for the prediction of leaching operations. It is based on two simulation tools, PhreeqC and FactSage, which use different calculation approaches and databases. When applied to the most complete system, Cu-Fe-S-H<sub>2</sub>O, they disagree on the prediction of one aqueous phase/solid phase boundary, which is precisely critical for determining optimum leaching conditions. To better understand these differences, simulations of increasing complexity have been carried out : constitutive sub-systems have been examined one by one, comparing the predictions with existing data from the literature. In particular, the study of Fe-S-H<sub>2</sub>O system has revealed that dominant aqueous species differ from each database, and none of the simulations is able to reproduce experimental data on the solubility of goethite, FeOOH, in sulfuric acid solution. In order to evaluate the modifications to be made to the models or bases, additional experiments are however required.

**Keywords : hydrometallurgy, leaching, chalcopyrite**