



HAL
open science

Influence du modèle utilisé pour le calcul de constantes d'équilibre à température modérée pour des électrolytes

Vincent Okechukwu Dickson, Thomas Deleau, Christophe Coquelet, Fabienne Espitalier, Julien Lombart, Antoine Tardy

► To cite this version:

Vincent Okechukwu Dickson, Thomas Deleau, Christophe Coquelet, Fabienne Espitalier, Julien Lombart, et al.. Influence du modèle utilisé pour le calcul de constantes d'équilibre à température modérée pour des électrolytes. SFGP2022 - 18e Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, Nov 2022, Toulouse, France. pp.9, 10.1051/mateconf/202337901003 . hal-03894787

HAL Id: hal-03894787

<https://hal.science/hal-03894787v1>

Submitted on 16 May 2023

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Influence of the model used for the calculation of equilibrium constants at moderate temperature for electrolytes

Okechukwu V. DICKSON^{1,3}, Thomas DELEAU¹, Christophe COQUELET^{1,2}, Fabienne ESPITALIER^{1,2}, Julien LOMBART³, Antoine TARDY³

1 : Université de Toulouse, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, Albi Cedex 09 F-81013, France.

2 : Mines Paris, Univeristé PSL, CTP Centre Thermodynamique des Procédés, 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau Cedex, France

3 : Prony Resources New Caledonia, Usine du grand sud, route de kwa neie – Prony – Bp 218, Nouvelle – Calédonie, France.

Abstract : The formation of a solid mineral deposit can cause major problems in the conduct of industrial processes such as high pressure acid leaching. Knowledge of the chemical speciation and solubility product of the mineral can help control or inhibit its formation. This speciation is based on knowledge of the thermodynamic equilibrium constants of the dissociation/complexation reactions involved in the system and their temperature dependence. It also depends on the concentration of the different species in the system, the pressure and the activity coefficients of the chemical species present in their molecular or electrolytic form. From these thermodynamic quantities and the state of the system, it is possible to predict the direction of evolution of the reaction, i.e. whether the reactants or the products of the chemical reactions are favoured. This work presents and compares different models for the calculation of activity coefficients for ionic strengths between 0.001 – 6 molal and the calculation of thermodynamic equilibrium constants at temperatures up to 300°C (at zero ionic strength). It confirms the need for reliable thermodynamic data for modeling aqueous systems.

Influence du modèle utilisé pour le calcul de constantes d'équilibre à température modérée pour des électrolytes

Okechukwu V. DICKSON^{1,3}, Thomas DELEAU¹, Christophe COQUELET^{1,2}, Fabienne ESPITALIER^{1,2}, Julien LOMBART³, Antoine TARDY³

¹ Université de Toulouse, IMT Mines Albi, UMR CNRS 5302, Centre RAPSODEE, Campus Jarlard, Albi Cedex 09 F-81013, France.

² Mines Paris, Univeristé PSL, CTP Centre Thermodynamique des Procédés, 35 rue Saint Honoré 77305 Fontainebleau Cedex, France

³ Prony Resources New Caledonia, Usine du grand sud, route de kwa neie – Prony – Bp 218, Nouvelle – Calédonie, France.

Résumé

La formation d'un dépôt solide minéral peut engendrer des problèmes majeurs dans la conduite de procédés industriels comme la lixiviation acide à haute pression. La connaissance de la spéciation chimique et du produit de solubilité du minéral peut permettre de contrôler ou d'inhiber sa formation. Cette spéciation repose sur la connaissance des constantes d'équilibre thermodynamique des réactions de dissociation/ complexation impliquées dans le système et de leurs dépendances en température. Elle dépend également de la concentration des différentes espèces dans le système, de la pression et des coefficients d'activité des espèces chimiques présentes sous leur forme moléculaire ou électrolytique. À partir de ces grandeurs thermodynamiques et de l'état du système, il est possible de prévoir le sens d'évolution de la réaction c'est-à-dire si les réactifs ou les produits des réactions chimiques sont favorisés. Ce travail présente et compare différents modèles pour le calcul des coefficients d'activité pour des forces ioniques comprises entre 0.001 – 6 molal et le calcul des constantes d'équilibre thermodynamique à des températures jusqu'à 300 °C (à force ionique nulle). Il confirme la nécessité d'avoir des données thermodynamiques fiables pour la modélisation de systèmes aqueux.

Mots-clés : Thermodynamique, Hydrométallurgie haute température, Constante d'équilibre, Spéciation.

1 Introduction

La lixiviation acide à haute pression (HPAL) est un excellent procédé hydrométallurgique pour la récupération du nickel et du cobalt à partir de minerais latéritiques en raison de sa cinétique rapide, de la stabilité des résidus produits et de sa sélectivité vis-à-vis du fer [1]. Le mécanisme de lixiviation dans les autoclaves HPAL consiste en la dissolution à l'aide d'un acide fort des métaux d'intérêt (Ni, Co, ...) de la matrice minérale, suivie de l'hydrolyse et de la précipitation des oxydes et sulfates insolubles de fer, d'aluminium et de silice. Les conditions optimales de lixiviation varient en fonction de la minéralogie du minerai traité [2]. La chimie des éléments participant à la lixiviation acide sous pression de la latérite de nickel a été étudiée par plusieurs auteurs dont Whittington et Muir, [2] et Chou et al., [3]. Lors du procédé de traitement hydrométallurgique, la formation de complexes et la dissociation des électrolytes se produisent simultanément dans les solutions aqueuses formées. Cependant, d'autres complexes insolubles ou faiblement solubles peuvent précipiter. La modélisation de la spéciation des électrolytes en solution est un outil indispensable pour le développement, l'analyse et le contrôle de ce type de procédés [4]. Cet outil sert également pour la détermination de la spéciation chimique qui permet de

préciser la distribution des espèces sous leurs différentes formes (i.e., solide ou en solution aqueuse) dans le système. Les calculs de spéciation permettent la détermination des compositions des espèces chimiques en solution à l'équilibre ou hors équilibre. Les mesures directes de spéciation sont quant à elles complexes et nécessitent des techniques spécifiques en fonction des métaux étudiés ([5], [6]). Comme la plupart des techniques sont axées sur la détection des concentrations d'ions métalliques libres [7] ou des concentrations totales de métaux [8], il n'est généralement pas possible de déterminer une spéciation exhaustive en utilisant uniquement des méthodes de chimie analytique. Ainsi, pour avoir la distribution complète des espèces dans un système donné, la détermination de la spéciation repose sur l'utilisation à la fois de méthodes analytiques et de modèles de spéciation chimique.

2 Calcul de la spéciation

La connaissance de la spéciation chimique est utile pour la modélisation et la résolution de divers problèmes d'ingénierie associés à diverses activités industrielles [9]. Les calculs de spéciation nécessitent d'avoir les compositions chimiques globales de la solution comme données d'entrée pour calculer la distribution des espèces aqueuses et le rapport de sursaturation de chacune des espèces solides [10], indicateur de leur potentiel à précipiter. Cette spéciation dépend des constantes d'équilibre thermodynamique des réactions de dissociation/complexation impliquées dans le système qui sont obtenues à partir de données thermodynamiques ($\Delta H_{f,25}^{\circ}$, S_{25}° , $\overline{Cp}_{25}^{\circ}$). Les constantes d'équilibre des réactions susceptibles de se produire font parties des paramètres clés de ce calcul. Ainsi, sa fiabilité dépend fortement de la fiabilité des données thermodynamiques utilisées et des modèles d'extrapolation si les constantes d'équilibre sont calculées à une température différente de celle de référence (le plus souvent 25 °C). Une fois l'étape d'obtention des constantes d'équilibre des différentes réactions susceptibles de se produire achevée, il est nécessaire de calculer les coefficients d'activités des différentes espèces ioniques en solution afin d'en déduire les molalités de ces espèces en solution. Cet article présente plusieurs modèles qui peuvent être utilisés pour calculer les valeurs des constantes d'équilibre dans des conditions autres que l'état de référence. Ces modèles ont été utilisés et les valeurs calculées comparées afin de montrer l'influence des données thermodynamiques obtenues à l'état de référence.

2.1 Détermination de l'activité

Pour une espèce chimique i , l'activité (a_i) de l'espèce est définie comme le produit du ratio de molalité de l'espèce, $m_i/m_{i,0}$ (m_i en mole par kilogramme de solvant et $m_{i,0} = 1$ mole par kilogramme de solvant) et de son coefficient d'activité γ_i [11].

Le coefficient d'activité est une « mesure » de l'écart par rapport au mélange idéal et il est calculé par des modèles qui peuvent prendre en compte l'existence d'interactions moléculaires ([12], [13]). Les modèles permettant de calculer les coefficients d'activité diffèrent par leur degré de complexité ([13] – [17]). Ils sont fonction de la force ionique et de la température (cet effet de la température est incorporé dans les paramètres A_γ , B_γ et A_p des modèles présentés dans le Tableau 1). Ce tableau présente un inventaire des principaux modèles proposés pour le calcul des coefficients d'activité en présence d'électrolytes ainsi que leur domaine de validité en termes de force ionique. Pour les équations mentionnées dans le Tableau 1, I est la force ionique exprimée comme $I = 0.5 \times \sum m_i \times Z_i^2$, où m_i est la molalité de l'espèce ionique i et Z_i est la charge de l'espèce ionique i . A_γ ($kg^{\frac{1}{2}} mole^{-\frac{1}{2}}$) et B_γ ($kg^{\frac{1}{2}} mole^{-\frac{1}{2}} cm^{-1}$) sont les paramètres de Debye-Hückel [15]. α (cm), dans le modèle Debye-

Hückel, étendu correspond au diamètre effectif de l'ion hydraté. Sa valeur pour certaines espèces sont donnés par J. Kielland [19] Pour le modèle de Truesdell-Jones, b_b (kg/mol) et α (cm) sont des paramètres pour chaque espèce ionique et sont déterminés de manière expérimentale [19]–[22]. B (kg/mol) est un paramètre d'interaction entre ions. Sa valeur pour différentes espèces de sel peut être trouvée dans la littérature (Bromley [16]).

Tableau 1: Résumé des modèles et de leur validité [20], [23].

Modèles	Équations	Validité I (mol/kg)	Adapté pour
Limiting Debye- Hückel	$\log_{10}\gamma_i = -Z_i^2 A_\gamma \sqrt{I}$	$0 \leq I \leq 10^{-3}$	Ions
Extended Debye- Hückel	$\log_{10}\gamma_i = -\frac{Z_i^2 A_\gamma \sqrt{I}}{1 + \alpha B_\gamma \sqrt{I}}$	$0 \leq I \leq 0.1$	Ions
Davies	$\log_{10}\gamma_i = -Z_i^2 A_\gamma \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right)$	$0 \leq I \leq 0.5$	Ions
Truesdell-Jones (WATEQ)	$\log_{10}\gamma_i = -\frac{Z_i^2 A_\gamma \sqrt{I}}{1 + \alpha B_\gamma \sqrt{I}} + b_b I$	$0 \leq I \leq 2$	Ions
Bromley	$\log_{10}\gamma_i = \frac{- Z_+ Z_- A_\gamma \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} + \frac{(0.06 + 0.6B) Z_+ Z_- I}{\left(1 + \frac{1.5I}{ Z_+ Z_- }\right)^2} + BI$	$0 \leq I \leq 6$	Molécules non dissociées
Pitzer	$\ln\gamma_i = -A_p Z_+ Z_- + B_p \left(\frac{2v_+ v_-}{v_T} \right) m + C_p \left(\frac{2(v_+ v_-)^{\frac{3}{2}}}{v_T} \right) m^2$	$0 \leq I > 6$	Molécules non dissociées

2.2 Extrapolation à haute température de la constante d'équilibre thermodynamique

La constante d'équilibre thermodynamique dans les conditions de référence (25 °C, 1 atm) peut être calculée à l'aide de l'énergie libre de Gibbs, à condition que les valeurs des propriétés thermodynamiques standards soient disponibles (enthalpie et entropie). Cependant, le calcul de la constante d'équilibre à une température plus élevée n'est pas direct. La précision de la valeur de la constante d'équilibre obtenue dépend fortement de la précision des données thermodynamiques et du modèle utilisé pour l'extrapolation. Les différentes méthodes qui peuvent être utilisées pour l'extrapolation à haute température de la constante d'équilibre sont présentées dans le Tableau 2.

3 Résultats et discussion

Les travaux de Liu & Papangelakis [1] portant sur le calcul de spéciation pour une application hydrométallurgique (HPAL), présentent les calculs des constantes d'équilibre de dix-huit réactions de dissociation, à trois températures (528, 548 et 568 K), à l'aide du modèle de densité, du modèle révisé de Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF) et par une méthode empirique. Dans cet article, les constantes d'équilibre des réactions provenant de ces dix-huit équations de dissociation pour le système et les sous-systèmes comportant les espèces chimiques suivantes Al-Mg-Fe-Ni-Co-Mn-H₂SO₄-H₂O ont été calculées et extrapolées à des températures plus élevées en utilisant les modèles présentés dans le Tableau 2 pour pouvoir comparer leurs performances.

Tableau 2: Résumé des modèles utilisés pour l'extrapolation de la constante d'équilibre à une température plus élevée.

Éqs.	Modèle pour le calcul de la constante d'équilibre (K)	Références
1	$\Delta G_{i,T,P}^{\circ} = \Delta H_{i,T,P}^{\circ} - T\Delta S_{i,T,P}^{\circ} = -RT \ln K_{(T,P)}$	[24]
2	$\Delta \bar{G}_{j,T,P}^{\circ} = \Delta \bar{G}_{j,298.15}^{\circ} - \bar{S}_{j,298.15}^{\circ} (T - 298.15) - c_1 \left[T \ln \left(\frac{T}{298.15} \right) - T - 298.15 \right] + a_1 (P - P^{\circ})$ $+ a_2 \ln \left(\frac{\psi + P}{\psi + P^{\circ}} \right) + \left[a_3 (P - P^{\circ}) + a_4 \ln \left(\frac{\psi + P}{\psi + P^{\circ}} \right) \right] \left(\frac{1}{T - \theta} \right)$ $- c_2 \left[\left(\frac{1}{T - \theta} \right) - \left(\frac{1}{298.15 - \theta} \right) \right] \left(\frac{\theta - T}{\theta} \right) - \frac{T}{\theta^2} \ln \left(\frac{298.15(T - \theta)}{T(298.15 - \theta)} \right)$ $+ \omega \left(\frac{1}{\varepsilon_T} - 1 \right) + \omega_{P^{\circ},298.15} \left(\frac{1}{\varepsilon_{P^{\circ},298.15}} - 1 \right) + \omega_{P^{\circ},298.15} Y_{P^{\circ},298.15} (T - 298.15)$	Modèle HKF révisé (RHKFM) [25]
3	$\Delta G_{i,T}^{\circ} = -\Delta S_{i,298.15}^{\circ} \left(298.15 - \theta_1 \left(1 - \exp \left(\exp(\theta_2 + \theta_3 T) + \theta_4 + \frac{T - 298.15}{\theta_5} \right) \right) \right) + \Delta H_{i,298.15}^{\circ}$	Modèle HKF non étendu (NHKFM) [25]
4	$\ln(K_{i,T}) = \ln(K_{i,298.15}) - \frac{\Delta H_{i,298.15}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) + \frac{\Delta C_{p,i,298.15}^{\circ}}{R} \left(\ln \left(\frac{T}{298} \right) + 298.15 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) \right)$	Approximation du Cp (ACpM) [26]
5	$\ln(K_{i,T}) = \ln(K_{i,298.15}) - \frac{\Delta H_{i,298.15}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$ $+ \frac{\Delta C_{p,i,298.15}^{\circ}}{298.15R} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{P^{\circ}=1 \text{ bar}} \left(\frac{1}{T} \ln \left(\frac{\rho(298.15, K, 1 \text{ bar})}{\rho} \right) - \frac{\alpha_{298.15}}{T} (T - 298.15) \right)$	Modèle de densité [27]
6	$\ln(K_{i,T}) = \ln(K_{i,298.15}) - \frac{\Delta H_{i,298.15}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right)$	Modèle de Van't Hoff (VHM) [28]
7	$\ln(K_{i,T}) = \ln(K_{i,298.15}) - \frac{\Delta H_{i,298.15}^{\circ}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15} \right) + \frac{\Delta a_i}{R} \left(\ln \frac{T}{298.15} + \frac{298.15}{T} - 1 \right)$ $+ \frac{\Delta b_i}{2R} \left(T + \frac{298.15^2}{T} - 2 \times 298.15 \right) + \frac{\Delta c_i}{R} \left(\frac{-T^2 - 298.15^2 + 2T \times 298.15}{2 \times 298.15^2 T^2} \right)$ $+ \frac{\Delta C_{p,i,298.15}^{\circ}}{298.15R} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{P^{\circ}=1 \text{ bar}} \left(\frac{1}{T} \ln \left(\frac{\rho(298.15, K, 1 \text{ bar})}{\rho} \right) - \frac{\alpha_{298.15}}{T} (T - 298.15) \right)$	Modèle de densité pour les réactions impliquant des minéraux et des espèces aqueuses [27]
8	$\log_{10} K_{i,T} = \frac{\Delta S_{i,298.15}^{\circ}}{2.303RT} \left(298.15 - \frac{\theta}{w} \left(1 - \exp \left(\exp(b + aT) - c + \frac{T - 298.15}{\theta} \right) \right) \right) - \frac{\Delta H_{i,298.15}^{\circ}}{2.303RT}$	Modèle HKF non étendu (NHKFM) [25]
9	$\log_{10} K_{i,T} = A + BT + CT^{-1} + D \log_{10}(T) + ET^{-2}$	"Thermoddem" Base de données de corrélations empiriques (TDM) [29]

* HKF : Helgeson-Kirkham-Flowers, * Cp: Capacité calorifique, * $\log_{10} K_{i,T} \equiv \log K(T)$. L'équation (1) permet de calculer la valeur de $\log_{10} K(T)$ à une température donnée si les valeurs de $\Delta H_{i,T,P}^{\circ}$, $\Delta S_{i,T,P}^{\circ}$ or $\Delta G_{i,T,P}^{\circ}$ à cette température sont connues. Sinon, l'équation permet d'obtenir la valeur de $\log_{10} K_{(298.15 \text{ K})}$ avec les données thermodynamiques disponibles à l'état standard de référence. Les équations (2) et (3) permettent de calculer la valeur de $\Delta G_{i,T}^{\circ}$ à la température souhaitée. Les Équations (4) à (9), sont utilisés pour le calcul direct de $\log_{10} K(T)$.

Les équations de dissociation obtenues par la méthode de régression par Liu & Papangelakis [1] n'ont pas été considérées dans notre étude en raison de l'indisponibilité des données thermodynamiques ($\Delta H_{f,25}^{\circ}$, $\Delta G_{f,25}^{\circ}$, S_{25}° , $\overline{C}_{p,25}^{\circ}$) dans la littérature. Les résultats obtenus avec les Éqs. (3) et (8) étant similaires, seules les valeurs obtenues à partir de l'Éq. (8) ont été considérées pour éviter les doublons. Les données thermodynamiques concernant les espèces impliquées dans les réactions ont été extraites

de quatre sources différentes de la littérature : la base de données thermodem [29], Papangelakis & Demopoulos [30], Blakey & Papangelakis [31], et Liu & Papangelakis [1] ce qui est cohérent avec les données thermodynamiques rapportées dans la littérature de Shock & Helgeson [32]. D'après les graphiques présentés dans la Figure 1, on observe que pour les réactions de dissociation testées (AlSO_4^+ , $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et FeHSO_4^{2+}), selon la source des données thermodynamiques utilisées et le modèle utilisé, les calculs donnent une valeur différente concernant la constante d'équilibre en fonction de la température. Les valeurs obtenues suivent la même tendance ($\log_{10}K(T)$ diminue avec l'augmentation de la température). Nous constatons que bien que certaines des variations (comme dans le cas de l'approximation du Cp, de la densité et du modèle HKF non étendu) sont négligeables, d'autres sont plus significatives, en particulier celles obtenus à l'aide du modèle de van't Hoff. Les différences observées dans chacun des modèles sont attribuées aux différences dans les valeurs des données thermodynamiques utilisées, résultant de différentes méthodologies utilisées pour obtenir ces données thermodynamiques dans leurs sources respectives ([1], [29], [30], [31]). Ces résultats nous confortent sur la nécessité d'acquérir des données thermodynamiques fiables à l'état de référence pour pouvoir extrapoler de la manière la plus fiable possible la constante d'équilibre pour des températures plus élevées. D'après nos observations, pour minimiser les erreurs, il serait préférable de calculer le $\log_{10}K(T)$ avec des données thermodynamiques provenant d'une seule source plutôt que de calculer le $\log_{10}K(T)$ en combinant des données incohérentes provenant de plusieurs sources n'utilisant pas les mêmes méthodes d'obtention.

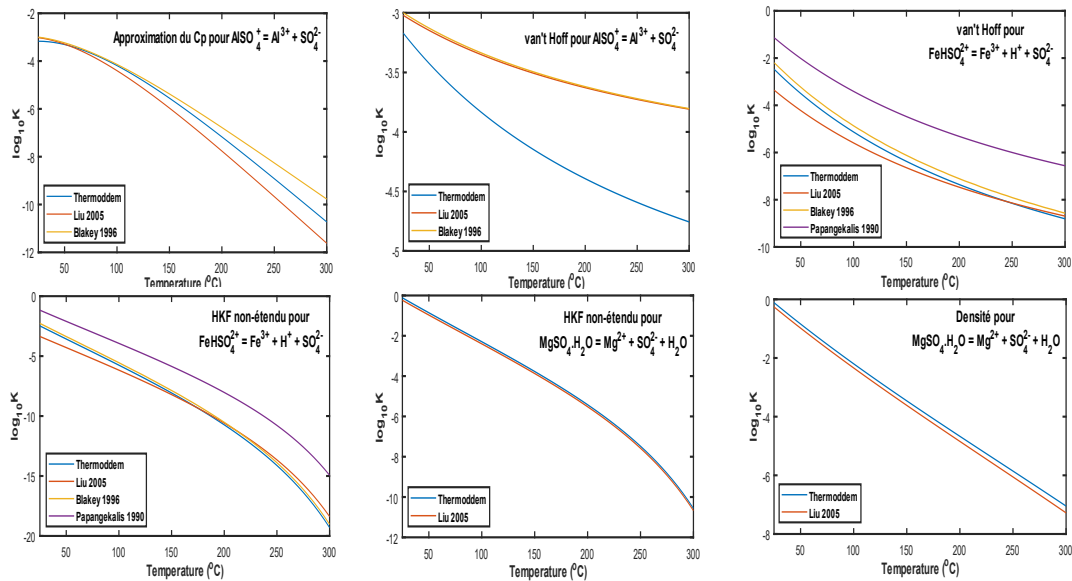


Figure 1 : Comparaison des constantes d'équilibre extrapolées à haute température (jusqu'à 300 °C) à l'aide des données thermodynamiques provenant de différentes sources [1], [29]–[31], de différents modèles (NHKFM, DM, VHM, ACpM) pour des réactions de dissociation sélectionnées.

La précision de la valeur de la constante d'équilibre thermodynamique dépend du modèle utilisé pour l'extrapolation. En effet, plusieurs constantes sont souvent obtenues simultanément par régression de données expérimentales, et ne sont pas forcément en bon accord avec des valeurs qui seraient obtenues par calcul avec des données thermodynamiques standard de référence.

Le modèle HKF révisé est fortement recommandé pour le calcul de propriétés thermodynamiques standard à des températures et des pressions plus élevées [34]. Le modèle implique l'utilisation de nombreux paramètres et peut facilement être incorporé dans de nombreux logiciels tels que SUPCRT92

et OLI-Systems® pour le calcul de la constante d'équilibre [1]. Cependant, les valeurs de ces paramètres ne sont disponibles que pour certaines espèces documentées par Shock et al., [33], [34]. En raison de l'indisponibilité de ces paramètres pour la plupart des espèces, des complications apparaissent dans l'utilisation du modèle. Le modèle de densité, en raison de sa simplicité et de l'utilisation de la capacité thermique spécifique de la réaction et l'expansivité thermique du solvant, s'est avéré être l'un des meilleurs compromis en terme de complexité pour l'estimation de la constante d'équilibre d'une réaction à des températures et des pressions élevées [35].

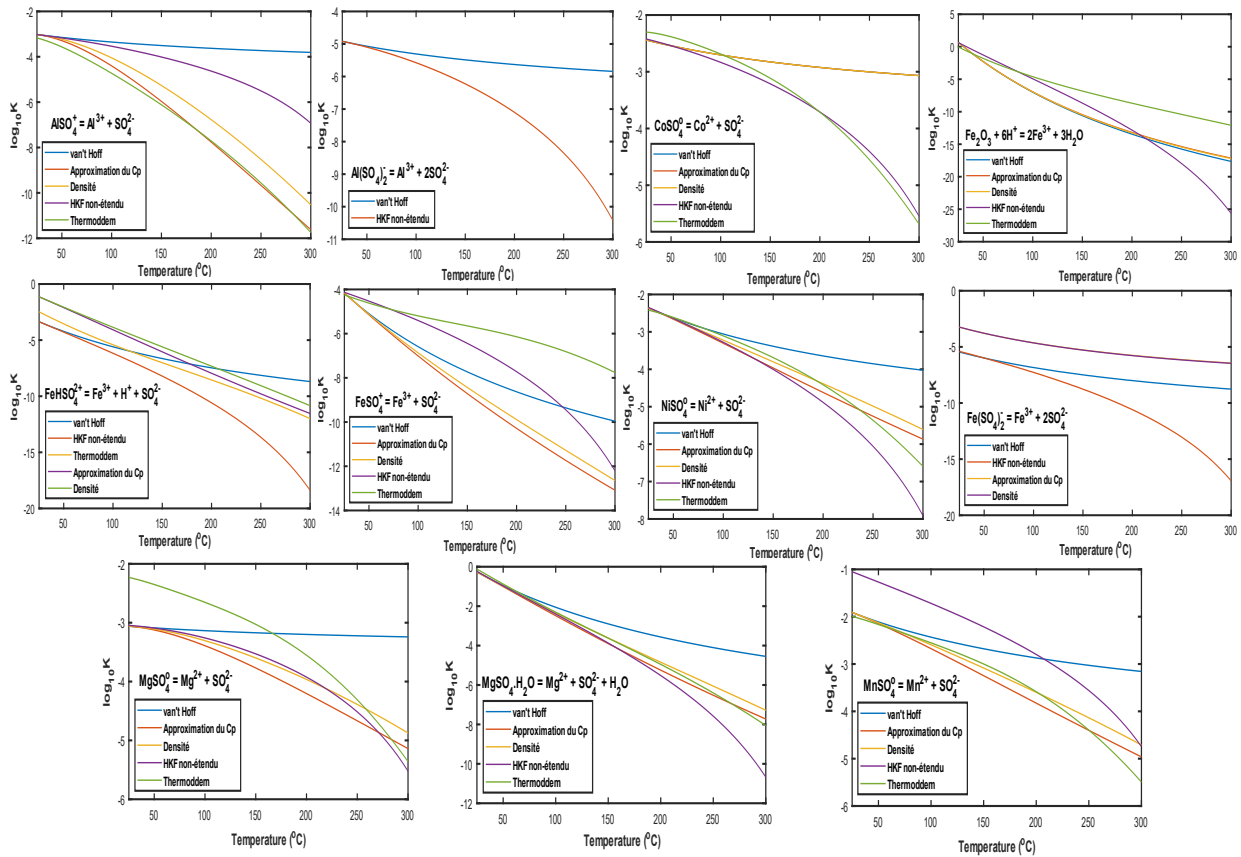


Figure 2 : Comparaison de la constante d'équilibre calculée avec différents modèles (van't Hoff [VM], HKF non étendu [NHKFM], densité [DM], Approximation du Cp [ACpM], Thermoddem [TDM]) en utilisant les données thermodynamiques de Liu & Papangelakis, 2005 pour différentes réactions de dissociation.

D'après l'étude comparative des constantes d'équilibre expérimentales de la réaction d'hydrolyse de $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ (non présenté) [36], le modèle de densité donne une précision similaire au modèle révisé de Helgeson-Kirkham-Flowers (HKF), tant que les données thermodynamiques à l'état standard de référence sont fiables et disponibles [27]. Le modèle "d'approximation du Cp" (qui suppose que $\Delta C_{p,i,T}^\circ$ est constant) donne des valeurs qui sont proches du modèle de densité avec un pourcentage maximal de différence relative de 9% à 300 °C pour la réaction de dissociation de AlSO_4^+ parmi les réactions considérées.

Les modèles (DM, ACpM, NHKFM et VHM) ont été comparés au "modèle thermoddem" qui est basé sur les corrélations empiriques dont les paramètres ont été ajustés sur des données expérimentales, et l'écart relatif maximal est reporté dans le Tableau 3.

Pour la plupart des réactions (à l'exception de la dissociation de CoSO_4 où le modèle HKF non étendu a donné la plus faible différence relative de 4%), les modèles d'approximation du Cp et de densité donnent les plus faibles valeurs de déviation par rapport à celles obtenues avec le modèle thermoddem. Enfin, les valeurs obtenues en utilisant le modèle HKF non étendu donnent un écart relatif plus élevé pour la plupart des réactions mais sont favorables par rapport aux valeurs obtenues avec le modèle de van't

Hoff. L'écart du modèle de van't Hoff augmente avec la température, par conséquent, son application à une large gamme de réactions de dissociation au-dessus de 100 °C n'est pas encouragée.

Table 3 : Comparaison de divers modèles calculés (du Tableau 2) avec le modèle Thermoddem (TDM) à haute température (100 - 300 °C) pour des espèces de réaction de dissociation sélectionnées dans la Figure 2.

Espèces	Modèles	Écart relatif (%)		Espèces	Modèles	Écart relatif (%)	
		Maximale	T (°C)			Maximale	T (°C)
AlSO ₄ ⁺	DM	10%	300	NiSO ₄ ^o	DM	15%	300
	ACpM	7%	100		ACpM	11%	300
	NHKFM	41%	300		NHKFM	17%	300
	VHM	68%	300		VHM	39%	100
Fe ₂ O ₃	DM	30%	290	MnSO ₄ ^o	DM	14%	300
	ACpM	30%	290		ACpM	10%	300
	NHKFM	53%	300		NHKFM	31%	115
	VHM	31%	300		VHM	43%	300
CoSO ₄ ^o	DM	46%	300	MgSO ₄ .H ₂ O	DM	10%	300
	ACpM	46%	300		ACpM	4%	300
	NHKFM	4%	280		NHKFM	25%	300
	VHM	46%	300		VHM	44%	300

Conclusion

Notre travail montre que des divergences existent entre les modèles utilisés pour le calcul de la spéciation des solutions électrolytiques aqueuses à haute température (150 – 300 °C). Ceci est principalement dû aux hypothèses des modèles et aux données thermodynamiques utilisées dans le calcul des constantes d'équilibre des réactions. En outre, il est important de noter qu'il existe une différence relative entre les diverses sources de données thermodynamiques de la littérature utilisées pour l'extrapolation des constantes d'équilibre. Selon la réaction considérée, cette différence peut être significative ou non sur toute la gamme de température. Nous avons aussi montré que les meilleurs résultats étaient obtenus en considérant les capacités thermiques des composés. Les valeurs obtenues avec le modèle d'approximation de C_p (qui suppose que $\Delta C_{p,i,T}^o$ est constant et égal à celui de l'état standard de référence) sont très proches à celles du modèle de densité. Les différences minimales pourraient être attribuées au fait que le modèle de densité prend également en considération la masse volumique et l'expansivité thermique du milieu (par exemple, l'eau) en plus de la capacité thermique (i.e. la dilatation du milieu très riche en eau et contenant des électrolytes à forte dilution).

Contrairement au modèle HKF révisé, le modèle HKF non étendu ne donne pas une très bonne estimation par rapport aux résultats obtenus par les modèles de densité et d'approximation de C_p . Les valeurs s'écartent significativement avec l'augmentation de la température pour la plupart des espèces réactionnelles. Cela pourrait être une raison pour l'amélioration du modèle par Helgeson-Kirkham-Flowers. On peut en déduire que la capacité thermique spécifique est une donnée thermodynamique importante à prendre en compte en ce qui concerne l'extrapolation de la constante d'équilibre avec la température.

L'estimation du $\log_{10}K(T)$ avec les données expérimentales régressées de la base de données "thermoddem" pour la plupart des réactions considérées montre une bonne cohérence dans la gamme de température avec le modèle de densité.

Enfin, nous pouvons affirmer d'après nos travaux que le modèle de van't Hoff serait le modèle le moins recommandé pour extrapoler la constante d'équilibre à des températures plus élevées. En effet,

l'hypothèse qui prend $\Delta C_{p,i,298}^{\circ} = 0$ est trop forte pour la dissociation de la plupart des complexes et conduit à des erreurs lorsqu'elle est utilisée pour déterminer la valeur du $\log K_i(T)$ à des températures plus élevées [25]. Pour finir, une rigueur est de mise quant à l'utilisation de logiciels « clés en main » de spéciation car ceux-ci utilisent par défaut ce modèle pour l'extrapolation à des températures élevées (150 – 300 °C).

Références

- [1] H. Liu and V. G. Papangelakis, *Hydrometallurgy*, vol. 79, no. 1, Art. no. 1 (2005).
- [2] B. I. Whittington and D. Muir, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, vol. 21, no. 6, p 527–599 (2000).
- [3] E. C. Chou, P. B. Queneau, and R. S. Rickard, *Metall. Trans. B*, vol. 8, no. 4, p. 547–554 (1977).
- [4] V. G. Papangelakis, H. Liu, and D. H. Rubisov, *Int. Laterite Nickel Symp.*, p. 289–305, (2004).
- [5] M. Moldovan, et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 19, no. 7, p. 815–822 (2004).
- [6] X. Yan and Z. Ni, , *Guang Pu Xue Yu Guang Pu Fen Xi Guang Pu*, vol. 21, no. 2, p. 129–38 (2001).
- [7] J. Galceran, et al., *J. Electroanal. Chem.*, vol. 566, no. 1, p. 95–109 (2004).
- [8] J. Wang, B. Tian, and J. Wang, *Anal. Commun.*, vol. 35, no. 8, pp. 241–243 (1998).
- [9] J. M. VanBriesen, et al., *Model. Pollut. Complex Environ. Syst. Vol. 2*, p. 135–151 (2010).
- [10] D. L. Parkhurst and C. A. J. Appelo, 'Description of Input and Examples for PHREEQC V.3 (2013)
- [11] C. G. Patterson and D. D. Runnells, *Encyclopedia of Physical Science and Technology (3rd Edition)*, R. A. Meyers, Ed. New York: Academic Press, p. 531–547 (2003).
- [12] C. F. Poole, 'IONIC LIQUIDS', in *Encyclopedia of Separation Science*, p. 1–8 (2007).
- [13] C. F. Ross, 'Headspace Analysis', in *Comprehensive Sampling and Sample Preparation*, J. Pawliszyn, p. 27–50 (2012)
- [14] H. C. Helgeson, *Phys. Chem. Earth*, vol. 13–14, p. 133–177, (1981).
- [15] H. C. Helgeson and D. H. Kirkham, *Am. J. Sci.*, vol. 274, no. 10, p. 1199–1261, (1974).
- [16] L. A. Bromley, *AIChE J.*, vol. 19, no. 2, p. 313–320, (1973).
- [17] K. S. Pitzer, Ed., *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed. Boca Raton, (1991).
- [18] J. F. Zemaitis, et al., *Handbook of Aqueous Electrolyte Thermodynamics*, p. 46–203, (1986).
- [19] J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 59, no. 9, pp. 1675–1678, (1937).
- [20] D. Langmuir, *Aqueous environmental geochemistry*. Upper Saddle River, N.J.: Prentice Hall, (1997).
- [21] D. L. Parkhurst, *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, vol. 416, American Chemical Society, p. 30–43 (1990)
- [22] N. Plummer, B. F. Jones, and A. H. Truesdell, 'WATEQF; a FORTRAN IV version of WATEQ, Geological Survey, Water Resources Division, USGS Numbered Series 76–13, (1976).
- [23] G. N. Eby, *Principles of Environmental Geochemistry*. Waveland Press, (2016).
- [24] P. Hobza, *Theoretical and Computational Chemistry*, vol. 7, Ch 20(1999).
- [25] H. C. Helgeson, , *J. Phys. Chem.*, vol. 71, no. 10, Art. no. 10, (1967).
- [26] J. W. Cobble, et al., 'High-temperature thermodynamic data for species in aqueous solution', (1982).
- [27] G. M. Anderson, et al., *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 55, no. 7, Art. no. 7, (1991).
- [28] J. H. Hoff, *Studies in Chemical Dynamics*. F. Muller, (1896).
- [29] Thermoddem database, '<https://thermoddem.brgm.fr/>
- [30] V. G. Papangelakis and G. P. Demopoulos, *Can. Metall. Q.*, vol. 29, no. 1, p. 1–12, (1990).
- [31] B. C. Blakey and V. G. Papangelakis, *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 27, no. 4, Art. no. 4, (1996).
- [32] E. L. Shock and H. C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, no. 8, Art. no. 8, (1988).
- [33] E. L. Shock and H. C. Helgeson, *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 52, no. 8, p. 2009–2036, (1988).
- [34] M. Rafal, et al., *Chem. Ind.-N. Y.-MARCEL DEKKER-AG*, pp. 601–601, (1993).
- [35] G. M. Anderson and D. A. Crerar, *Thermodynamics in Geochemistry: The Equilibrium Model*, (1993).
- [36] I. Puigdomenech, J. Rard, and I. Grenthe, *Temperature Corrections to Thermodynamic Data and Enthalpy Calculations*. (1999).