



HAL
open science

Modélisation mathématique de la cinétique d'oxydation des minerais sulfurés en réacteur chimique triphasique discontinu. Application à la biolixiviation des minerais sulfurés

Younes Ajeddig

► To cite this version:

Younes Ajeddig. Modélisation mathématique de la cinétique d'oxydation des minerais sulfurés en réacteur chimique triphasique discontinu. Application à la biolixiviation des minerais sulfurés. Génie des procédés. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. Français. ⟨NNT : 2022PAUU3056⟩. ⟨tel-04155508⟩

HAL Id: tel-04155508

<https://theses.hal.science/tel-04155508v1>

Submitted on 7 Jul 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.



HAL Authorization

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

par

Younes AJEDDIG

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

Modélisation mathématique de la cinétique d'oxydation des minerais sulfurés en réacteur chimique triphasique discontinu

Application à la biolixiviation des minerais sulfurés

Soutenance prévue le **15 décembre 2022**

Directeur de thèse : M. **CEZAC Pierre**
Co-directrice de thèse : Mme **DUCOUSSO Marion**

Rapporteurs :

M. **JAUBERT Jean-Noël** Professeur - LRGP-ENSIC
M. **CASSAYRE Laurent** DR- INPT-ENSIACET-Université de Toulouse

Examineurs :

Mme **DUCOUSSO Marion** MC - LaTEP-ENSGTI-UPPA
M. **MENARD Yannick** Dir. unité Déchets Matière première BRGM
M. **VAXELAIRE Jean** MC HDR- LaTEP-ENSGTI-UPPA
M. **CEZAC Pierre** - Professeur - LaTEP-ENSGTI-UPPA

-2022-

Résumé de la thèse

Le monde est en train de s'épuiser en ressources primaires, et la demande croissante en métaux met en danger la pérennité de nombreuses industries. De plus, l'activité minière pose de sérieux problèmes environnementaux et sociaux. La recherche académique et industrielle collabore donc pour développer des procédés d'extraction plus propres et plus responsables, ainsi que des procédés pour exploiter des ressources alternatives. La biolixiviation est une technique d'extraction qui est moins couteuse et plus respectueuse de l'environnement que les techniques d'extraction conventionnelles. Elle est particulièrement adaptée pour exploiter des ressources alternatives telles que des déchets miniers, des minerais relativement pauvres en métal d'intérêt, des minerais réfractaires et même des déchets électroniques issus de mines urbaines. La première partie du chapitre 1 est une étude de la littérature générale autour de la biolixiviation qui permet d'affirmer que la biolixiviation est une opération maîtrisée, et appliquée à l'échelle industrielle.

Cependant, des verrous scientifiques subsistent. Pour mieux maîtriser cette opération, l'objectif de cette thèse est de produire un outil de calcul permettant de simuler le comportement d'un réacteur agité discontinu de biolixiviation, notamment de prévoir la précipitation qualitativement et quantitativement. Pour cela, une étude de la littérature a permis d'identifier les solides candidats à la précipitation dans les systèmes de biolixiviation, de recueillir des données thermodynamiques pour prévoir la saturation, et d'identifier deux autres problématiques sous-jacentes. La prévision de la précipitation au cours du temps implique d'estimer le temps d'induction, la vitesse de nucléation et la vitesse de croissance des solides. L'autre problématique concerne la précipitation de solution solide dont la composition dépend de la composition de la solution liquide.

Une autre problématique réside dans la difficulté de modéliser un réacteur discontinu comportant une phase aqueuse comportant plusieurs électrolytes, en contact avec plusieurs phases différentes et étant le siège d'une multitude de phénomènes chimiques et biologiques. Dans le chapitre 2 pour pallier à ces difficultés, et après un état de l'art de la modélisation de la biolixiviation, une partie de ce travail a été consacré à l'écriture d'un modèle de réacteur qui permet le couplage de ces phénomènes, du choix d'une méthode de résolution numérique adaptée et de sa programmation en FORTRAN 90. Le système mathématique étant déjà complexe, un algorithme a été développé pour prendre en compte l'évolution des tailles de particules de solide dans le réacteur au cours du temps, sans ajouter d'équation de bilan de population. Un algorithme d'ajustement de paramètre a été intégré dans l'outil de calcul pour pouvoir identifier les paramètres nécessaires à partir de données expérimentales.

Le chapitre 3 présente les résultats obtenus par l'utilisation de cet outil de calcul. Les données expérimentales fournies par le BRGM ont permis non seulement d'obtenir un jeu de paramètre, mais aussi de tester l'outil de calcul. La présentation des résultats et leurs analyses permettent de montrer la pertinence de l'outil non seulement pour prévoir le comportement du réacteur, mais aussi pour identifier des points à développer.

Abstract

The world is running out of primary resources, and the growing demand for metals is threatening the sustainability of many industries. In addition, mining poses serious environmental and social problems. Academic and industrial research is therefore collaborating to develop cleaner and more responsible extraction processes, as well as processes to exploit alternative resources. Bioleaching is an extraction technique that is less costly and more environmentally friendly than conventional extraction techniques. It is particularly suitable for the exploitation of alternative resources such as mining wastes, ores relatively low in metal of interest, refractory ores and even electronic wastes from urban mines. The first part of chapter 1 is a study of general literature on bioleaching, which allows us to affirm that bioleaching is a mastered operation, and applied on an industrial scale.

However, scientific barriers remain. In order to better control this operation, the objective of this thesis is to produce a computational tool to simulate the behavior of an agitated batch bioleaching reactor, including predicting precipitation qualitatively and quantitatively. To do so, a literature review identified candidate solids for precipitation in bioleaching systems, collected thermodynamic data to predict saturation, and identified two other underlying issues. Predicting precipitation over time involves estimating the induction time, nucleation rate, and growth rate of precipitates. The other problem concerns the precipitation of a solid solution whose composition depends on the composition of the liquid solution.

Another problem lies in the difficulty of modeling a batch reactor with an aqueous phase containing several electrolytes, in contact with several different phases and being the seat of a variety of chemical and biological phenomena. In chapter 2, in order to overcome these difficulties, and after a state of the art of bioleaching modeling, part of this work was devoted to the writing of a reactor model that allows the coupling of these phenomena, the choice of an adequate numerical resolution method and its programming in FORTRAN 90. The mathematical system being already complex, an algorithm was developed to take into account the evolution of solid particle sizes in the reactor over time, without the need to add a population balance equation. A curve-fitting algorithm was integrated in the calculation tool to be able to identify the necessary parameters from experimental data.

Chapter 3 presents the results obtained by using this calculation tool. The experimental data provided by BRGM allowed not only to obtain a set of parameters, but also to test the calculation tool. The display of the results and their analysis show the relevance of the tool not only to predict the behavior of the reactor, but also to identify aspects to develop.

Remerciements

C'est l'heure des remerciements, car chacun est en partie le produit de son environnement.

Tout d'abord, je tiens à remercier les personnes sans qui je n'aurais pas pu mener à bien ce travail. Mes sincères remerciements et ma profonde gratitude vont à Pierre Cézac, Marion Ducouso et Jean Vaxelaire. Malgré mon parcours atypique, vous m'avez fait confiance pour me lancer dans cette aventure avec vous. Malgré les circonstances et mes faiblesses, vous n'avez cessé de me pousser à repousser mes limites. Vous représentez l'encadrement idéal pour tout doctorant. Je ne sais pas si j'ai été à la hauteur de votre accompagnement, mais sachez que je vous suis extrêmement reconnaissant.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés (LaTEP) de Pau en collaboration avec l'unité Déchet et Matière première du département Eau, Environnement, Procédés et Analyses du Bureau de Recherche en Géologie et Risques Miniers (BRGM) à Orléans. Je souhaite exprimer ma gratitude envers le BRGM et E2S-UPPA pour avoir cofinancé ce travail.

Je remercie chaleureusement le BRGM et plus particulièrement Anne-Gwenaëlle Guezennec et Yannick Menard. Les connaissances partagées et les discussions que nous avons eues ont été déterminantes pour l'avancement de ce projet.

Merci à Laurent Cassayre et Jean-Noël Jaubert d'avoir accepté de superviser ce travail. Les conditions n'étaient pas toujours favorables, et je vous suis très reconnaissant pour cela.

J'aimerais également remercier les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Merci à Matthias Pautard pour nos discussions scientifiques et "culturelles", toujours enrichissantes depuis la prépa. Les nuits blanches passées à coder des méthodes d'optimisation, ainsi que nos échanges sur les bilans de populations et les distributions, ont été décisifs pour ce travail (et pour la nourriture aussi). Merci également à Arnaud Coutu pour ses conseils en modélisation, en validation de données, ainsi que pour l'estime dont tu me témoignes et les opportunités que tu m'as offertes. Merci également à Jérémie Janin, Giverny Robert et Bérénice Moroy pour leur relecture. Merci à Jean Mura pour les études thermodynamiques et les discussions sur l'oxydoréduction (et sur le vélo, le sport et la nourriture).

Je tiens à remercier ma famille, ma belle-famille et mes amis pour leur soutien. Je remercie tout particulièrement Wilfried Kissi pour les moments passés à l'atelier lors des séances de "contrôle qualité" des pâtisseries et des macarons, ainsi que pour les grands moments de plaisir culinaire et de bonne humeur. Merci aux amis de la Moukate et de Clichy-sous-Bois, car ce sont les meilleurs, tout simplement. J'ai rédigé cette thèse avec l'aide de la bien connue Simone, qui ne peut témoigner ici car c'est un chat.

Enfin, la personne la plus importante reste à remercier. Merci à toi, Héloïse Camy (maintenant Ajeddig !), pour tout le soutien et la pression que tu as exercés quand cela était nécessaire. J'ai réalisé cette thèse pour moi, mais tu l'as autant subie que moi, donc elle est un peu la tienne également.

Je conclurai avec une citation entendue ce matin-même :

« Si t'as pas tout donné, t'as rien donné »

Table des matières

Abréviation.....	12
Définitions.....	13
Liste des tables.....	15
Listes des figures.....	16
Introduction	18
Chapitre I. Etude de littérature.....	20
I. Introduction à la biolixiviation	21
A. Contexte.....	21
B. Définition	21
C. Historique.....	22
II. Développements et applications de la biolixiviation	24
III. Microbiologie en biolixiviation.....	25
A. Présentation des micro-organismes	25
B. Rôle des micro-organismes : mécanismes réactionnels en biolixiviation.....	26
1. Mécanisme direct et indirect.....	26
2. Mécanisme contact et sans contact – et coopérative	27
3. Chemins réactionnels par le thiosulfate et le polysulfure	28
4. Conclusions sur les mécanismes réactionnels	30
C. Type de micro-organismes.....	31
1. <i>Acidithiobacillus</i>	31
2. <i>Leptospirillum</i>	31
3. Consortia de micro-organismes.....	31
IV. Procédés de biolixiviation	33
A. Types de procédés	33
B. Les réacteurs agités en biolixiviation	34
V. Facteurs d'influence sur la performance	35
A. Taux de solide et taille	35
B. Solution nutritive	35
C. Apport en CO ₂ et O ₂	37
D. Acidité du système.....	37
E. Potentiel redox du système	38
F. Température du système.....	40
VI. Précipitation en biolixiviation	40

A.	Définitions.....	41
B.	Étude préliminaire : prévision thermodynamique.....	43
C.	Revue bibliographique des types de précipités formés en biolixiviation	46
1.	Jarosite [$MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ avec ($M = K, Na, NH_4, H_3O$)]	46
2.	Gypse [$CaSO_4 \cdot 2H_2O$]	49
3.	Schwertmannite [$Fe_8O_8(OH)SO_4$ idéalement]	50
4.	Goethite [$\alpha\text{-FeOOH}$].....	52
5.	Conclusions partielles	54
Chapitre II. Modélisation d'un réacteur discontinu de biolixiviation.....		55
1.	État de l'art – Modélisation d'un réacteur de biolixiviation	57
A.	Développements des modèles de réacteur de biolixiviation.....	57
B.	Résumé de la revue de littérature	60
2.	Modélisation mathématique d'un réacteur de biolixiviation.....	62
A.	Définition du système à modéliser	62
B.	Hypothèses de travail	65
C.	Bilans de matière	65
D.	Équilibres chimiques	66
E.	Équilibre de phases – liquide-vapeur.....	67
F.	Équilibres de phases – liquide-Solide, précipitation.....	68
G.	Cinétiques de réaction	71
1.	Cinétique de dissolution	71
2.	Activité biologique	73
H.	Bilan enthalpique	75
I.	Résumé du système mathématique	78
J.	Variance du système	78
K.	Méthode numérique.....	80
a.	Principe	80
b.	Gestion des évènements.....	81
L.	Modèle thermodynamique.....	81
1.	Modèle de coefficient d'activité – ULPDHS	81
2.	Constante thermodynamique.....	86
M.	Transformation du système algèbre-différentiel en un système différentiel ordinaire	90
N.	Résumé du système mathématique	92
O.	Ajustement des paramètres	92
a.	Méthode du gradient.....	93

b.	Méthode de Gauss-Newton	94
c.	Méthode de Levenberg-Marquardt	94
d.	Implémentation numérique	95
Chapitre III.	Résultats et discussions	96
1.	Matériels et méthodes	98
A.	Analyse de la pyrite cobaltifère	98
B.	Consortium et solution nutritive	99
C.	Dispositif expérimental	99
D.	Suivi du bioréacteur	99
E.	Conditions opératoires et régulation	100
F.	Paramètres et données d'entrée de la simulation	100
2.	Résultats et discussion	101
A.	Ajustement des paramètres du modèle	101
B.	Suivi des compositions	102
C.	Taux de solide	105
D.	Suivi de l'acidité et du potentiel redox	106
E.	Impact de la granulométrie	110
F.	Paramètres opératoires favorisant ou non la précipitation	113
G.	Conséquences de la composition de la solution solide constante	116
H.	Conclusion sur les capacités de prédiction de l'outil de calcul	117
	Conclusions	118
	Bibliographie	122

Abréviation

BGR	<i>Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe</i> – Institut fédéral allemande des géosciences et des ressources naturelles
BRGM	Bureau de Recherche en Géologie et risques Miniers. C'est un établissement public français de référence dans les sciences de la Terre pour la gestion des ressources (eau, minier, gazier entre autres) et la gestion des risques du sol et du sous-sol
BRGM-KCC	Consortium bactérien isolé par le BRGM sur le site minier de Kasese (Ouganda)
CAPEX/OPEX	<i>(Capital EXpenditures/OPERation EXpenditures)</i> Coût d'investissement/Coût d'opération
CSTR-RPAC	<i>Continuous stirred tank reactor</i> – Réacteur parfaitement agité continu
EAD (DAE)	Equation algébro-différentielle (<i>Differential Algebraic Equation</i>)
ED (DE)	Equation différentielle (<i>Differential Equation</i>)
EDO (ODE)	Equation différentielle ordinaire (<i>Ordinary Differential Equation</i>)
EPS	<i>Extracellular Polymeric Substance</i> - Substance polymérique extracellulaire
KCC	<i>Kasese Cobalt Company</i> est l'entreprise chargé de procéder à l'extraction principalement de cobalt à partir d'un concentré de pyrite cobaltifère. L'entreprise appartenait entre autre à 40% au BRGM. Le tas de minerai concentré était localisé vers la mine de Kasese en Ouganda.

Définitions

La majorité des définitions proviennent de (Hubau, 2019).

Acidophile	Qui peut ou doit vivre dans des conditions de forte acidité
Aérobie	Milieu contenant du dioxygène
Anaérobie	Milieu sans oxygène
Archée	Micro-organisme unicellulaire procaryote différencié des bactéries par l'arbre phylogénétique
Autotrophe	Utilisant la matière inorganique (CO ₂) comme source de carbone
Bio-oxydation	Oxydation catalysée ou réalisée par des micro-organismes
Cellule de Thoma	Lame qui permet de compter le nombre de cellules en suspension dans une solution
Cémentation	Réaction d'oxydo-réduction qui réduit un sel par un métal
Concassage	Réduire en menus fragments des matières dures ou sèches. Synonymes : briser - broyer - écraser
Chimiolithotrophe	Qui utilise une molécule chimique comme source d'énergie et un composé minéral oxydant comme source d'électrons
Consortium	Communauté bactérienne composée de différentes souches
Granulométrie	Mesure de la forme, de la dimension et de la répartition en différentes classes de grains
Hétérotrophe	Utilisant uniquement du carbone organique comme source de carbone
Jarosite	Précipité de Fer ferrique(MFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ avec M ⁺ un cation monovalent)
Lixiviation	Extraction des constituants solubles d'un mélange solide par la percolation d'un solvant à travers celui-ci
Mésophile	Se dit d'un micro-organisme qui se développe dans des conditions de température modérée
Métabolisme	Le métabolisme correspond à l'ensemble de toutes les transformations chimiques, décomposables en réactions simples, qui se produisent dans une cellule ou un organisme
Minerai réfractaire	Minerai qui a une forte résistance aux facteurs susceptibles de le dégrader
Minerais sulfurés	(<i>Sulphide minerals</i>) Minéraux ayant une formule chimique du type M _m S _p ou M est un métal (Ag, Cu, Pb, Zn, Fe, Ni, Hg, As, Sb, Mo, Tl, V)
Mixotrophe	Utilisant du carbone organique et inorganique comme source de carbone
Modélisation	(en génie chimique-génie des procédés) Description mathématique d'une opération unitaire, ou d'un procédé, faisant intervenir des phénomènes physiques, chimique, biologique entre autres.
Passivation	Phénomène de création d'une couche protectrice (film passif) à la surface d'un matériau, qui limite sa corrosion

Planctonique	Libre dans la phase liquide, non attaché
Simulation	(d'un procédé ou d'une opération unitaire) Utilisation d'un programme de calcul (souvent informatique) conçu à partir de travaux de modélisation afin d'en prédire le comportement
Thermophile	Se dit d'un micro-organisme qui se développe dans des conditions de température élevée (60 °C au moins)

Liste des tables

Tableau 1 : Quelques minerais solubles ou non en milieu acide d'après (Mahmoud et al., 2017).....	28
<i>Tableau 2 : Quelques-uns des micro-organismes les plus utilisés dans le traitement des minerais sulfurés, recensés dans la littérature par (Mahmoud et al., 2017).....</i>	<i>32</i>
Tableau 3: Résultat de l'analyse thermodynamique par PhreeqC.....	45
<i>Tableau 4 : Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur les jarosites</i>	<i>49</i>
<i>Tableau 5 : Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur le gypse50</i>	<i>50</i>
<i>Tableau 6: Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur la schwertmannite</i>	<i>52</i>
<i>Tableau 7: Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur la goethite</i>	<i>53</i>
Tableau 8: Caractéristiques des développements de modélisation de la biolixiviation en réacteur par différents auteurs	61
Tableau 9: Liste des espèces apparentes présentes dans le réacteur de biolixiviation	63
Tableau 10: Liste des espèces vraies, hors espèces apparentes	63
Tableau 11: Liste des transformations prises en compte dans le travail de modélisation de réacteur de biolixiviation de pyrite cobaltifère	64
Tableau 12: Liste des équations du modèle	79
Tableau 13: Liste des variables du modèle	79
Tableau 14 : Données thermodynamiques utilisées dans la base de données thermodem.....	88
Tableau 15: Tableau d'avancement	90
Tableau 16 : Analyse de l'échantillon de minerai pour l'essai Aitik NEMO – fraction massique.....	98
Tableau 17: Analyse de l'inoculum bactérien (concentration liquide correspond au volume de liquide sur volume total – concentration solide correspond à la masse de solide sur masse totale du système)	99
Tableau 18 : Composition de la pyrite cobaltifère idéale	100
Tableau 19 : Composition en espèces apparentes du système à l'état initial en moles	100
Tableau 20: Résultat de l'ajustement de paramètre des modèles cinétiques sur les données expérimentales	101

Listes des figures

Figure 1: Distribution des techniques d'extraction du cuivre des minerais sous toutes ses formes en fonction de la teneur en métal dans le minerai (Morin, 2010)	22
Figure 2 : Liste non exhaustive des installations de biolixiviation en cuve agitée d'après (Clark et al., 2006), illustration de (MORIN, 2013).....	24
Figure 3 : Liste non exhaustive des installations de biolixiviation en tas dans le monde d'après (Clark et al., 2006), illustration de (MORIN, 2013).....	24
Figure 4 : Nombre cumulé de publications répertoriées dans Scopus faisant référence aux mots « bioleaching », « biooxidation », « biomining » ou « biosolubilisation » (y compris leurs différentes orthographes) et A) à des techniques spécifiques (réacteur/réservoir, cuve, terril, décharge, en place ou in situ) ; ou B) à des matières premières (cuivre, zinc, nickel, or, cobalt, uranium ou terres rares) dans le titre, le résumé et/ou les mots clés.(Kaksonen et al., 2018).....	24
Figure 5 : Technologie de biolixiviation et bio-oxydation (Kaksonen et al., 2018; Kinnunen, 2004)....	25
Figure 6: Schéma des mécanismes direct et indirect en parallèle d'après(Ahmadi et al., 2012; Ballester et al., 2007; Li et al., 2013a; Mahmoud et al., 2017)	26
Figure 7 : schéma des mécanismes réactionnels « contact » et « sans contact », et le mécanisme coopératif (Mahmoud et al., 2017a; D. E. Rawlings et al., 1999; Rawlings, 2002, 2004; Sand et al., 1995; Tributsch, 2001)	27
Figure 8 : Schéma réactionnel des mécanismes thiosulfate (i) et polysulfure (ii) - (Mahmoud et al., 2017a; Rohwerder et al., 2003; Sand et al., 2001; Axel Schippers et al., 1996; Schippers et al., 1999; Vera et al., 2013).....	29
Figure 9 : Biolixiviation In-Situ (Kumar and Yaashikaa, 2020).....	33
Figure 10 : Biolixiviation en tas (Kumar and Yaashikaa, 2020)	33
Figure 11 Biolixiviation en décharge aménagée (Kumar and Yaashikaa, 2020)	33
Figure 12: Schéma d'un réacteur de biolixiviation mettant en valeur les différents facteurs qui influent sur la performance de la biolixiviation (Mahmoud et al., 2017a).....	35
Figure 13: Domaine d'existence de quelques précipités qui peuvent apparaître lors de la biolixiviation (Calla-Choque et al., 2016).....	38
Figure 14 : Représentation graphique du quotient de réaction et de l'indice de saturation en parallèle	42
Figure 15 : Schéma du système modélisé pour prédire les solides qui précipitent dans un système usuel de biolixiviation de pyrite	43
Figure 16: Schéma de principe d'un réacteur de biolixiviation	62
Figure 17: Schéma représentant les interactions entre les différentes phases du système "Réacteur de biolixiviation" d'après (Kakhu and Pantelides, 2003)	62
Figure 18: Étapes de la précipitation en fonction du niveau de saturation dans le temps	69
Figure 19 : Fonction modélisant l'impact de la nucléation dans un système dynamique	71
Figure 20: Répartition de tailles de grains déterminée à partir de l'échantillon de minerai utilisé dans l'essai de biolixiviation	98
Figure 21 : Suivi de quelques constituants parmi ceux disponibles dans la simulation au cours du temps dans le réacteur de biolixiviation.....	102
Figure 22 :Quantité de fer et de sulfate dissous au cours du temps dans le réacteur	103
Figure 23 : Cobalt dissout au cours du temps dans le réacteur.....	103
Figure 24 : Composition en potassium et ammonium en solution dans le réacteur.....	104
Figure 25 : Taux de solide dans le réacteur au cours du temps.....	105
Figure 26 : Quantité de solide dans le réacteur au cours du temps	106
Figure 27: Acidité du réacteur au cours du temps.....	106

Figure 28 : Potentiel de la solution dans le réacteur au cours du temps	108
Figure 29 : Partition de taille de particule solide de référence, et les variations faites sur celle-ci dans le cadre de l'analyse de sensibilité sur la qualité du concassage du minerai	110
Figure 30 : Impact de la prise en compte de la granulométrie sur la surface réactive au fur et à mesure que l'on dissout le solide.....	111
Figure 31 : Impact de la qualité du broyage sur la performance du réacteur. La variation porte sur le diamètre des particules solides. Les points rouges sont les mesures expérimentales du cobalt en solution	112
Figure 32 : Indice de saturation de la solution solide de jarosite (K,NH ₄) à gauche, et quantité de jarosite, de potassium, d'ammonium et d'hydronium dans le réacteur à droite en moles (solution nutritive OKm)	113
Figure 33 : Étude de la composition d'une solution solide de jarosite K-NH ₄ (par partition molaire) en fonction de la composition (par partition molaire) de la solution (Dutrizac and Jambor, 2000)	114
Figure 34 : Quantité de jarosite formée dans le cas de référence et dans un cas d'étude mettant en jeu une quantité de potassium initiale divisée par deux.....	114
Figure 35 : comparaison du cas d'étude de référence et du cas d'étude avec moitié moins de potassium : visuel sur le fer en solution, la pyrite restante dans le réacteur et le pH de la solution	114
Figure 36 : Quantité de jarosite formée dans le cas de référence et dans un cas d'étude où le pH initial a été ajusté à 1.45.....	115
Figure 37 : Étude de la composition d'une solution solide de jarosite K-NH ₄ (par partition molaire) en fonction de la composition (par partition molaire) de la solution (Dutrizac and Jambor, 2000)	116

Introduction

La déplétion des ressources primaires et la demande croissante en métaux dans le monde mettent en danger la pérennité de nombreuses industries dépendantes de ces productions de métal et des activités humaines associées (Ericsson and Söderholm, 2013; Golik et al., 2022; Mudd, 2007; Prior et al., 2012; van der Voet et al., 2013). Par ailleurs, l'activité minière pose des problèmes non négligeables en termes d'environnement et d'acceptation sociale. Ce contexte pousse la recherche académique et industrielle à travailler ensemble pour développer des procédés d'extraction plus propres et plus responsables, mais aussi des procédés capables d'exploiter des ressources alternatives.

L'Homme purifie des métaux depuis des milliers d'années. Les variétés de métaux extraits se sont bien élargies (Rohrig, 2015) aujourd'hui, tout comme les quantités extraites : on estime qu'autant de métal a été extrait durant les trente dernières années que durant tout le reste de l'histoire de l'humanité (Kotsiopoulos, 2012). La lixiviation (biologique ou non) est une des plus anciennes techniques d'extraction et de production de métal. En 1752, Rio Tinto, en Espagne, fut l'une des premières applications de biolixiviation en tas (Brandl, 2008; Gilbertson, 2000). Le succès de l'opération était attribué pendant longtemps à la qualité du minerai et/ou aux caractéristiques du climat espagnol qui favoriserait l'opération. Ce n'est que plus tard que la performance de l'extraction a été justement imputée à une activité biologique (Ehrlich, 1999; Olson et al., 2003).

C'est au milieu du XXème siècle qu'a été identifié *Thiobacillus ferrooxidans*, par (COLMER et al., 1950; Colmer and Hinkle, 1947; Temple and Colmer, 1951) plus tard renommé en *Acidithiobacillus ferrooxidans*, comme un micro-organisme mésophile responsable de la performance de la biolixiviation à Rio Tinto. Ainsi il a été mis en évidence que des micro-organismes étaient capables d'oxyder le fer et le soufre à des vitesses plus élevées que les réactions chimiques homologues.(Brandl, 2008; Gilbertson, 2000)

La biolixiviation est une technique d'extraction dont les coûts opératoires sont réduits et les performances environnementales améliorées par rapport aux techniques de métallurgie extractives conventionnelles. Elle est particulièrement adaptée pour exploiter des ressources alternatives telles que des déchets miniers, des minerais relativement pauvres en métal d'intérêt, des minerais réfractaires et même des déchets électroniques issus de mines urbaines. C'est une opération maîtrisée, et appliquée à l'échelle industrielle. Cependant si l'on souhaite comprendre finement les phénomènes physiques, chimiques et biologiques mis en jeu pour améliorer le procédé, la biolixiviation présente encore de nombreux verrous scientifiques. Il paraît nécessaire d'aborder ce sujet en gardant toute cette complexité provenant du caractère multidisciplinaire. En effet la biolixiviation s'inscrit dans différents domaines tels que : l'hydrométallurgie, la microbiologie, la géochimie, la thermodynamique et le génie des procédés.

Les principaux verrous identifiés dans ce travail sont les suivants :

- La biolixiviation s'apparente à un système multiphasique complexe où chaque phase est en interaction avec l'autre ;
- Les précipités générés dans les procédés de biolixiviation ne sont pas toujours identifiés, et il est généralement difficile de prédire leur apparition, et de comprendre l'impact qu'ils ont sur le procédé.
- Le mécanisme réactionnel de la biolixiviation des minerais sulfurés est un sujet qui a bénéficié d'une attention particulière au cours des quarante dernières années. Plusieurs chercheurs ont établi différents mécanismes en fonction de leurs observations et des techniques d'analyse auxquelles ils avaient accès. Si les mécanismes réactionnels commencent à être de mieux en

mieux décrits, les modèles cinétiques correspondants restent encore peu adaptés à ces derniers.

- La modélisation d'une opération de biolixiviation est un travail complexe, nécessitant de maîtriser chacun des phénomènes ayant lieu au cours l'opération, et de les modéliser mathématiquement collectivement. Ainsi les problématiques scientifiques sont autant d'ordre physico-chimique et biologique que mathématiques, algorithmiques ou encore numériques ;
- L'impact de la géométrie du solide et son évolution est souvent négligé ou simplifié (Othusitse and Muzenda, 2015) alors qu'elle a une influence directe sur la cinétique de dissolution du minerai. Sa prise en compte en modélisation constitue cependant un développement relativement complexe.

Pour tenter de lever (au moins en partie) certains de ces verrous, le projet MODBIO a été proposé. Il s'inscrit dans une lignée de travaux de collaboration de recherche entre le BRGM et le LaTEP. La thèse qui accompagne ce projet est cofinancée par le BRGM et E2S-UPPA. Elle s'est fixée plusieurs objectifs :

1. Étudier la précipitation dans les systèmes de biolixiviation afin de déterminer les conditions opératoires qui favorisent ce type de phénomène, identifier les solides susceptibles de précipiter en biolixiviation et obtenir des données thermodynamiques et cinétiques pour prédire la précipitation de ces derniers ;
2. Choisir un mécanisme réactionnel, et des modèles cinétiques adaptés pour ensuite travailler à la modélisation et la programmation d'un outil de calcul permettant la simulation d'un réacteur fermé parfaitement agité de biolixiviation de pyrite cobaltifère dont les objectifs sont :
 - a. Gérer l'apparition et la disparition d'une ou plusieurs phases solides ;
 - b. Prendre en compte la distribution de taille de particule du minerai ;
 - c. Faire un bilan de chaleur en fonctionnement isotherme ;
 - d. Prédire le comportement d'un tel réacteur au cours du temps ;
 - e. Être capable d'ajuster certains paramètres du modèle en fonction de résultats expérimentaux.

Un tel outil a pour ambition de pouvoir s'intégrer dans des simulateurs de procédés et permettre une optimisation et/ou un dimensionnement. L'outil permettra aussi de mettre en évidence des manques de connaissances et de maîtrise à propos de certains phénomènes mis en œuvre durant la biolixiviation.

Ce manuscrit s'articule autour de 3 chapitres principaux :

1. Une revue bibliographique concernant les précipités formés en biolixiviation et les facteurs influençant les performances du procédé
2. Une partie présentant le modèle de réacteur de biolixiviation
3. Un chapitre résultat décrivant la campagne expérimentale (réalisé par le BRGM) permettant de valider le modèle, les principaux résultats de l'étude ainsi qu'une étude de l'impact de différents paramètres sur le procédé (pH, Eh, granularité du minerai, composition de la solution solide).

Chapitre I. Etude de littérature

I. Introduction à la biolixiviation

A. Contexte

La tendance globale du développement de l'urbanisation, de l'industrialisation, des technologies liées aux énergies renouvelables ou au numérique génère une demande croissante en métaux. Ces métaux peuvent être l'or, l'uranium, l'argent, le cobalt, le cuivre, le nickel, ou encore le zinc. Par exemple, la consommation de cuivre a augmenté de 12,9 millions de tonnes à 19,4 millions de tonnes entre 2000 et 2016 (Kaksonen et al., 2018).

Face à l'impact d'une demande en perpétuelle hausse, il est nécessaire d'une part de consommer moins de ces ressources limitées qui s'appauvrissent (Anjum et al., 2012), et d'autre part de développer de nouvelles techniques d'extraction plus performante, économiquement viable avec un impact le plus faible possible sur l'environnement. Ceci est d'autant plus d'actualité que les minerais riches en métaux sont de plus en plus rares, et de plus en plus complexes à exploiter (Prior et al., 2012).

Dans ce contexte, les minerais pauvres, les déchets miniers et autres sources secondaires de métaux ont reçu une attention particulière ces dernières années (Kutschke et al., 2015; Mahmoud et al., 2017a; Kaksonen et al., 2020). Depuis la mise en évidence d'une activité biologique capable de catalyser la lixiviation des minerais par (Helbronner and Rudolfs, 1922), un fort développement de la recherche sur les micro-organismes a été réalisé, et plusieurs projets industriels ont vu le jour pour essayer de mettre en place des bioprocédés de récupération de ces métaux.

B. Définition

La biolixiviation est une technique d'hydrométallurgie extractive qui repose sur les capacités oxydantes de micro-organismes permettant de dégrader des minerais afin d'en extraire les métaux d'intérêt (Boon, 1998; Rawlings and Johnson, 2007a; Havlík, 2008; Free, 2013a; Kutschke et al., 2015; Mahmoud et al., 2017a; Kaksonen et al., 2018, 2020).

Comme les méthodes conventionnelles d'extraction de métaux, la biolixiviation est une technique qui permet une bonne séparation entre les métaux et le reste du solide. De plus, cette technique présente généralement un coût d'investissement plus faible que les techniques utilisées en pyrométallurgie extractive, un impact environnemental moindre et une plus faible consommation énergétique (Clark et al., 2006; Mahmoud et al., 2017a; Kaksonen et al., 2018, 2020).

La biolixiviation est plutôt utilisée sur des minerais à faible teneur en métaux d'intérêt (<1 à 2 %) pour lesquels il est difficile, impossible ou économiquement non viable d'utiliser une méthode conventionnelle telle que la pyrométallurgie (Morin, 2010) (Figure 1). C'est une technique qui se développe progressivement depuis une cinquantaine d'années dans plusieurs régions du globe, car les déchets miniers, les minerais pauvres en métaux d'intérêt économique et autres ressources minières alternatives deviennent, grâce à la biolixiviation, une ressource importante en métaux.

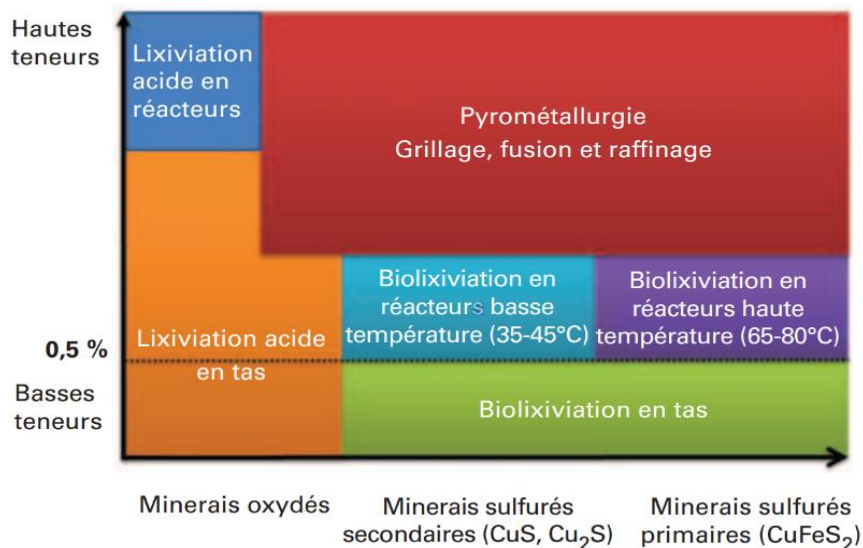


Figure 1: Distribution des techniques d'extraction du cuivre des minerais sous toutes ses formes en fonction de la teneur en métal dans le minerai (Morin, 2010)

Malgré le développement industriel mondial des procédés de biolixiviation (Kaksonen et al., 2018; Morin, 2010), des verrous scientifiques persistent. Ainsi, de nombreuses questions subsistent concernant les mécanismes et les cinétiques des différents phénomènes chimiques et biologiques mis en œuvre ; par exemple, l'impact et l'action des micro-organismes ne sont pas encore totalement élucidés, l'apparition de précipitée (et leur nature) reste mal définie et leur impact sur le processus mal connu. À cela, on peut aussi ajouter le fait que le milieu où se déroule la biolixiviation est un milieu aqueux électrolytique et donc thermodynamiquement non idéal. Ce niveau de complexité induit des difficultés dans la prévision des équilibres chimiques et de phases, et donc dans le suivi de la composition du milieu.

C. Historique

(K. A. Natarajan, 2018a) propose un historique succinct des évènements marquants de la biolixiviation, complété par quelques informations provenant de (Roberto and Schippers, 2022) :

- 1947 : *Acidithiobacillus ferrooxidans* a été identifié (auparavant classifié comme *Thiobacillus*)
- 1950-1960 : Lixiviation d'amas de cuivre (Kennecott copper, Bingham Canyon)
- 1960-1970 : Lixiviation d'amas et en tas pour du cuivre, et pour du minerai uranifère. Développement de procédé « In Situ » pour du cuivre et de l'uranium
- 1965 : Découverte d'une archée capable d'oxyder le fer et le soufre
- 1977 : Premier congrès international sur la biohydrométallurgie à Braunschweig, Allemagne
- 1980 : Première biolixiviation en tas à l'échelle industrielle à Lo Aguirre au Chili
- 1984 : Élimination biologique de cyanure, thiocyanate (Homestake Gold Mines, USA)
- 1985 : Biolixiviation en tas et in situ pour récupérer de l'uranium (Denison Mines, Canada)
- 1986 : Première usine exploitant la bio-oxydation de minerai aurifère à fin commerciale (Fairview, Afrique du Sud)
- 1993 : Système d'aération forcée sur une biolixiviation en tas utilisant des micro-organismes réduisant le soufre
- 1995 : Extraction d'or par biolixiviation en tas de minerai sulfurés dans le Nevada, USA
- 1997-2000 : procédés *BioNic* et *BioZinc* pour l'extraction du nickel et du zinc

- 1999 : Usine exploitant des réacteurs de biolixiviation pour produire du Cobalt (KCC, Kasese, Ouganda)
- 2002 : *Mintek* développe une usine pilote de biolixiviation de chalcopryrite à Penoles, Mexique
- 2003 : Démonstration du procédé *Biocop*
- 2004-2005 : Réacteur agité de biolixiviation qui exploite des micro-organismes thermophiles (70°C-80°C) pour dissoudre de la chalcopryrite (Chuquicamata, Chili)
- 2005 : Deuxième génération des procédés *BIOX*
- 2006 : Biolixiviation en tas de minerai secondaire cuivré à haute température (*Mintek*)
- 2008 : Biolixiviation en tas de roche de schistes poreuse, contenant plusieurs métaux d'intérêt économiques (nickel, zinc, cuivre et autres métaux précieux) à Talvivaraa en Finlande.
- 2009 : *Mintek* développe un procédé de biolixiviation en tas de chalcopryrite à haute température en partenariat avec l'entreprise nationale iranienne de production de cuivre (IMIDRO).
- 2012 : Troisième génération des procédés *BIOX* et développements postérieurs : bioprocédés hybrides, biolixiviation réductrice
- 2013 : Fin de la production de cobalt par *Kasese Cobalt Compagny* après avoir consommé la totalité du stock de résidu minier constitué de pyrite cobaltifère
- 2015 : en Finlande, *Mintek* et *Elementis Minerals* (Anciennement *Mondo Minerals*) ont conçu, construit et mené à bien une opération de biolixiviation en réacteur agité traitant un concentré de nickel. L'opération comprend l'utilisation de micro-organismes modérément thermophiles, sept réacteurs de 112 m³ traitant 35 tonnes par jour de concentrés de nickel pour produire 1000 tonnes de nickel et 20 tonnes de cobalt par jour. En maintenance depuis 2018
- 2020 : Lancement d'une opération de biolixiviation de cuivre en Iran : 50 000 tonnes par an

(Roberto and Schippers, 2022) rapportent que si les procédés de biolixiviation sont de plus en plus reconnus, leurs applications décroît depuis 2013 (production de cuivre par voie biologique qui décroît). Les procédés de biolixiviations ont permis d'avancer dans la question de l'acceptabilité sociale et environnementale de l'activité minière, et de l'intérêt est de nouveau suscité pour la biolixiviation in situ afin d'extraire d'autres métaux que le cuivre ou l'uranium. D'autres types de ressources et de techniques sont aussi envisagés tels que la lixiviation biologique réductrice notamment pour la dissolution de latérite. Avec la déplétion des ressources primaires, on envisage aussi d'exploiter des roches stériles et des résidus miniers contenant des métaux d'intérêt, car ils présentent aujourd'hui souvent une qualité supérieure aux ressources exploitées actuellement.

II. Développements et applications de la biolixiviation

L'utilisation de la biolixiviation en industrie a été intense à partir des années 1990 comme le montre la Figure 2 et la Figure 3.

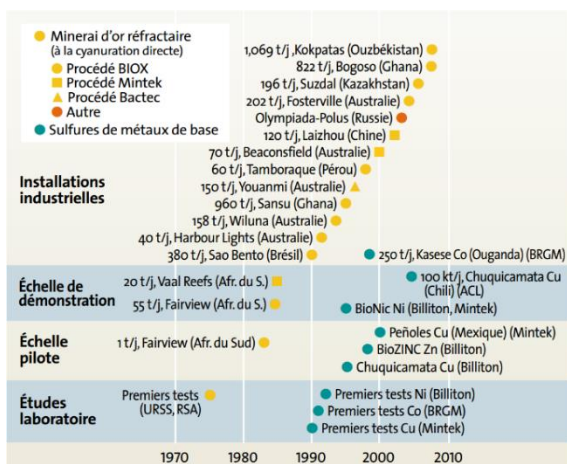


Figure 2: Liste non exhaustive des installations de biolixiviation en cuve agitée d'après (Clark et al., 2006), illustration de (MORIN, 2013)

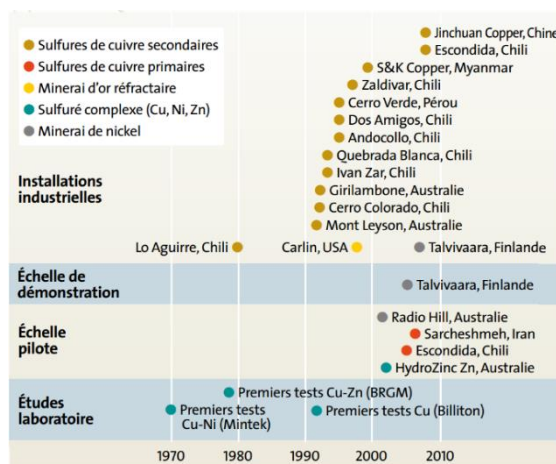


Figure 3: Liste non exhaustive des installations de biolixiviation en tas dans le monde d'après (Clark et al., 2006), illustration de (MORIN, 2013)

(Schippers et al., 2014) rapportent par exemple que la production de cuivre par biolixiviation a augmenté de 10% à 20% de 1990 à 2000. Jusqu'aujourd'hui cette part de production par lixiviation (chimique et biologique) reste aux alentours de 20%, mais il faut tout de même noter que la production globale de cuivre a fortement augmenté. En 1981, 8 millions de tonnes de cuivre étaient produites annuellement, dont 0.6 million par biolixiviation. En 2014, 16 millions de tonnes sont produites annuellement, dont 3.3 millions de tonnes par biolixiviation (base de données BGR – Institut fédéral allemand des géosciences et des ressources naturelles).

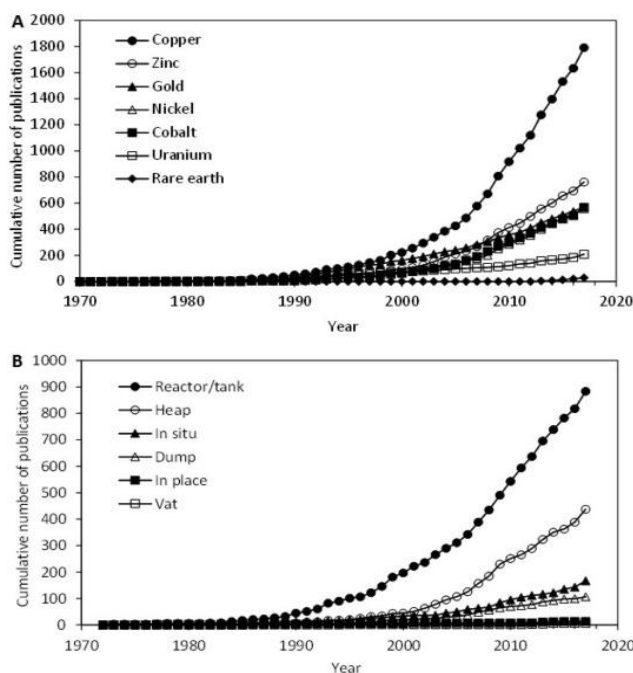


Figure 4: Nombre cumulé de publications répertoriées dans Scopus faisant référence aux mots « bioleaching », « biooxidation », « biomining » ou « biosolubilisation » (y compris leurs différentes orthographes) et à des techniques spécifiques (réacteur/réservoir, cuve, terri, décharge, en place ou in situ) ; ou à des matières premières (cuivre, zinc, nickel, or, cobalt, uranium ou terres rares) dans le titre, le résumé et/ou les mots clés. (Kaksonen et al., 2018)

Dans les années 90, la biolixiviation est une thématique qui prend de l'essor comme l'illustre la Figure 4. On peut y voir que si le cuivre est le métal dont l'extraction par biolixiviation est la plus étudiée (1800 articles en 2018), le cobalt suscite autant d'intérêt que l'or (600 articles en 2018) (Kaksonen et al., 2018). De plus, on voit que la biolixiviation en réacteur est la technique la plus étudiée, car elle permet après avoir concentré la ressource minière, de réduire les temps d'opérations et de contrôler les conditions opératoires afin d'optimiser le procédé (Figure 5).

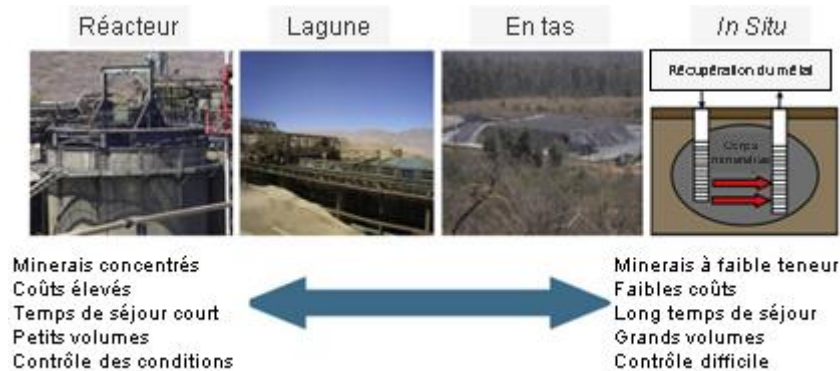


Figure 5 : Technologie de biolixiviation et bio-oxydation (Kaksonen et al., 2018; Kinnunen, 2004)

III. Microbiologie en biolixiviation

Le cœur de la biolixiviation est l'activité biologique qui « catalyse » et accélère la dissolution des minerais. Afin d'essayer de décrire au mieux le procédé de biolixiviation, il est nécessaire de s'intéresser à ces micro-organismes.

A. Présentation des micro-organismes

Les micro-organismes utilisés en biolixiviation sont capables de catalyser l'oxydation des minerais, par ailleurs, ils peuvent survivre, vivre et proliférer dans des conditions dites extrêmes. Leur métabolisme est bien adapté à l'utilisation que nous en faisons en biohydrométallurgie. Ils ont permis le développement de procédé d'extraction métallurgique plus respectueux de l'environnement, plus sécurisé, nécessitant moins d'énergie et moins onéreux (Free, 2013b; Guezennec et al., 2014; Mahmoud et al., 2017a; Morin, 2010, 2007; Rossi, 1990; Srichandan et al., 2019).

Ces micro-organismes peuvent être autotrophes, c'est-à-dire qu'ils sont capables de fabriquer leur matériel organique à partir du carbone minéral présent dans leur environnement. Ils peuvent être hétérotrophe, c'est-à-dire incapable de produire son matériel organique et devant s'en alimenter à partir de leurs environnements. Certaines d'entre elles sont mixotrophe, c'est-à-dire capable de faire les deux. Ils sont souvent plus spécifiquement « chimio-litho-autotrophe » à savoir qu'ils combinent la capacité décrite précédemment avec la capacité d'oxyder des éléments chimiques afin de produire leur énergie vitale.

Ils sont également « acidophiles », c'est-à-dire capables de vivre dans des conditions d'acidité forte.

Les plages de températures dans lesquelles les micro-organismes évoluent sont classiquement caractérisées par les terminologies suivantes (Mahmoud et al., 2017a) :

- Mésophile : croissance et activité autour de 30°C
- Thermophile modéré : croissance et activité sur une plage température allant de 40°C à 60°C
- Thermophile extrême : croissance et activité sur une plage température allant de 60°C à 90°C

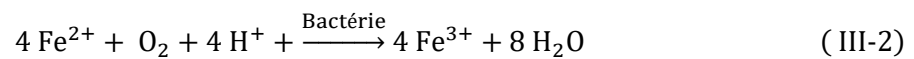
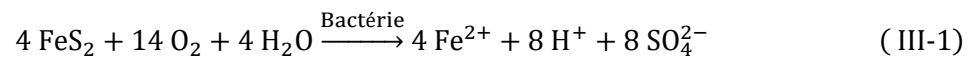
Au final ces micro-organismes ont besoin pour leur activité : de carbone minéral pour se développer, d'un ou plusieurs éléments chimiques à oxyder, mais aussi d'autres éléments tels que par exemple le potassium, le phosphore, l'azote.

B. Rôle des micro-organismes : mécanismes réactionnels en biolixiviation

La description des mécanismes de la biolixiviation a évolué durant les 30 à 40 dernières années grâce aux nouvelles techniques d'observation à l'échelle microscopique et aux progrès des techniques d'analyse (Silverman, 1967; BOON et al., 1998; Blight et al., 2000; Fowler et al., 2001; Rohwerder and Sand, 2007; Chandra and Gerson, 2010; Vera et al., 2013; Tao and Dongwei, 2014; Li et al., 2016; Mahmoud et al., 2017a; K. A. Natarajan, 2018b). Les principaux mécanismes développés au cours du temps seront présentés dans cette partie.

1. Mécanisme direct et indirect

Plusieurs études décrivent les réactions mises en jeu durant la biolixiviation en supposant que les micro-organismes oxydent le minerai sulfuré à sa surface en présence d'eau et d'oxygène. S'enchaînent une réaction d'oxydation du fer ferreux et une consommation de protons par ces mêmes bactéries (Silverman, 1967; Silverman and Ehrlich, 1964)



Ce type d'interaction entre les micro-organismes et le minerai est classiquement appelé-mécanisme direct/indirect.

Une autre variante de ce mécanisme a été mise en évidence, selon lequel le fer ferrique (puissant oxydant) viendrait directement attaquer le minerai et ici, les micro-organismes participeraient au mécanisme en permettant l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique (Sand et al., 2001, 1995). Ce deuxième mécanisme aurait lieu indépendamment ou en parallèle du mécanisme direct présenté précédemment, comme illustré sur la Figure 6.

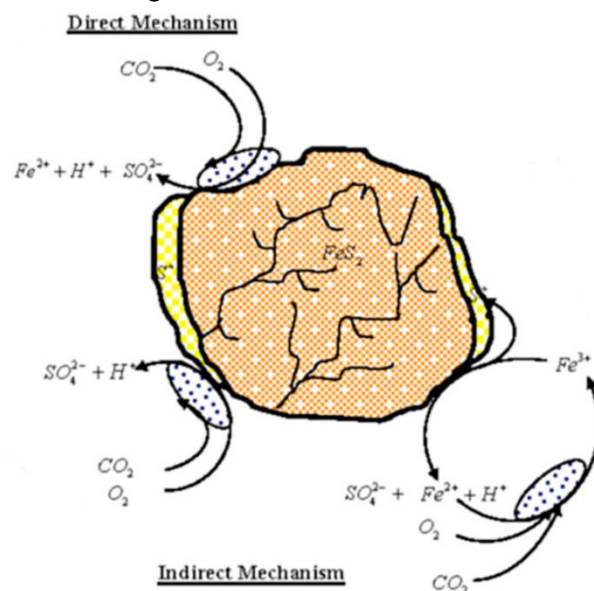
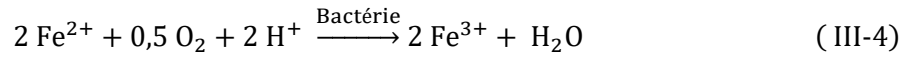
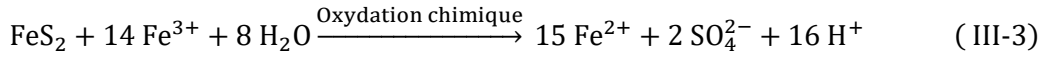


Figure 6: Schéma des mécanismes direct et indirect en parallèle d'après (Ahmadi et al., 2012; Ballester et al., 2007; Li et al., 2013a; Mahmoud et al., 2017)



2. Mécanisme contact et sans contact – et coopérative

Des travaux plus récents (Rohwerder et al., 2003; Sand et al., 2001; Vera et al., 2013) basés sur des observations réalisées avec de nouvelles techniques d'analyses ont invalidé le mécanisme direct en montrant que les bactéries n'oxydent pas directement le minéral même si elles s'attachent bien à la surface de ce dernier.

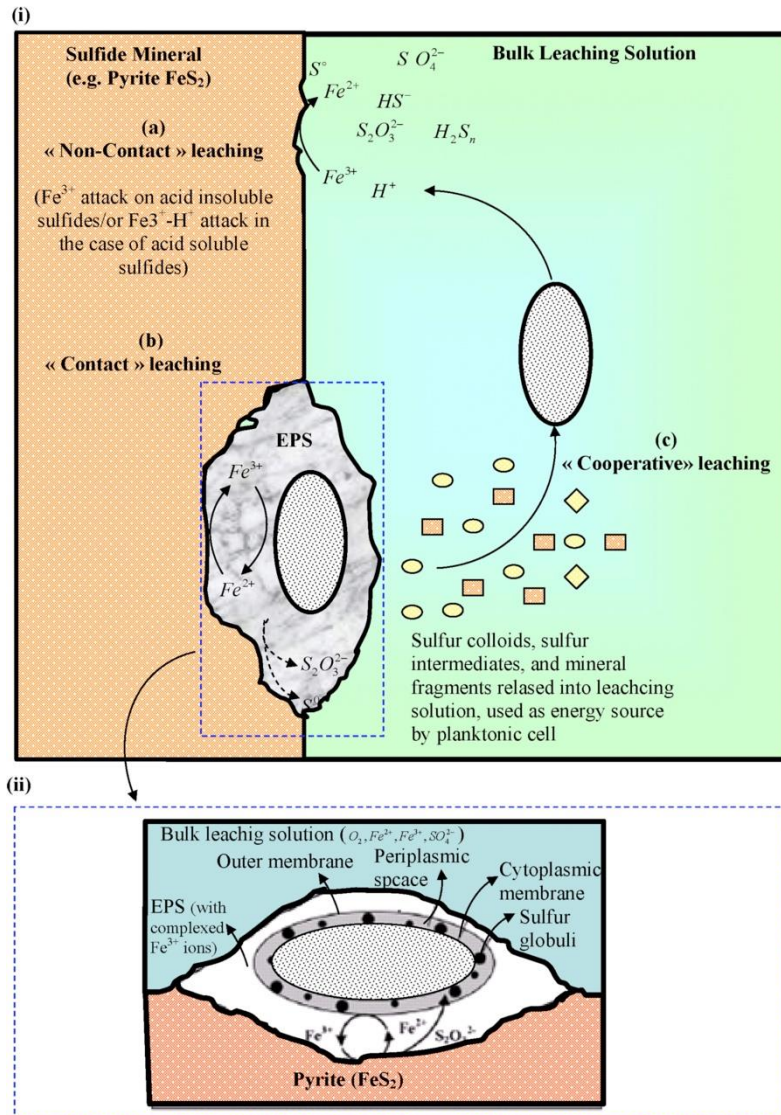


Figure 7 : schéma des mécanismes réactionnels « contact » et « sans contact », et le mécanisme coopératif (Mahmoud et al., 2017a; D. E. Rawlings et al., 1999; Rawlings, 2002, 2004; Sand et al., 1995; Tributsch, 2001)

Des analyses par (Gehrke et al., 1998; Sand et al., 2001; Sand and Gehrke, 2006) des produits de dégradation intervenant dans le processus de lixiviation assistée par les bactéries et des substances polymères extracellulaires (EPS) sécrétées par ces micro-organismes permettent d'estimer que le processus direct n'a pas lieu et elles renvoient le mécanisme indirect en proposant de parler de lixiviation « contact » et de lixiviation « sans contact » pour décrire la lixiviation bactérienne assistée par des cellules fixées et planctoniques, respectivement (Sand et al. 2001, Tributsch 2001, Rawlings

2002) Ainsi les EPS qui entourent les bactéries sont collées au minerai et constituent un milieu intermédiaire entre le minerai et la solution aqueuse. Dans ce milieu, les bactéries vont agir comme pour le mécanisme indirect, c'est-à-dire oxyder le fer ferreux en fer ferrique qui pourra ensuite attaquer le minerai. (Crundwell, 2013) résume très bien les étapes qui ont permis de démontrer qu'il n'existe pas de mécanisme direct réel.

Un troisième terme, la lixiviation « coopérative », a également été proposé pour décrire la dissolution des intermédiaires de soufre et des fragments minéraux par les cellules planctoniques. Ainsi, dans la pratique, de multiples modèles de lixiviation bactérienne coexistent (la lixiviation « sans contact », la lixiviation « contact » et la lixiviation « coopérative ») comme l'illustre la Figure 7.

De nombreuses études ont été menées pour déterminer l'influence et l'importance de chaque sous-mécanisme de biolixiviation, mais il est encore difficile de quantifier leurs rôles. (Silva et al., 2015) ont tenté d'analyser l'influence du mécanisme par contact sur le processus de biolixiviation. Pour cela ils ont utilisé un système permettant d'éviter le contact entre les bactéries et les particules de minerai en les séparant grâce à différents types de membranes semi-perméables. En comparant (dans le cas du processus de biolixiviation de cartes de circuits imprimés utilisant *Acidithiobacillus Ferrooxidans*) les résultats obtenus dans des conditions de " contact " et de " non-contact " ils ont démontré qu'une réduction d'environ 25 % de l'extraction du cuivre était observée lorsque le mécanisme de " contact " était « désactivé » en interfaçant la solution contenant la biomasse et la solution contenant le minerai par une membrane ne laissant passer que la solution aqueuse et ses électrolytes sans la biomasse.

3. Chemins réactionnels par le thiosulfate et le polysulfure

Les travaux de (Sand et al., 1995; Axel Schippers et al., 1996; Schippers et al., 1999; Schippers and Sand, 1999; Sand et al., 2001) ont mis en évidence deux types de mécanismes d'attaque des minerais sulfurés dans le cas respectivement de minerai soluble en solution acide, et insoluble en milieu acide (Tableau 1). L'oxydation du minerai se ferait toujours par l'action du fer ferrique, mais le résultat de cette réaction produirait des intermédiaires de réactions soufrés. Dans le cadre des minerais insolubles en solution acide comme la pyrite, ce sont des thiosulfates ($S_2O_3^{2-}$, $S_nO_6^{2-}$, S_8). Ces composés sont oxydés par les micro-organismes capables d'oxyder le soufre (*Acidithiobacillus thiooxidans*, *Acidithiobacillus Ferrooxidans*, *Sulfobacillus*). (A. Schippers et al., 1996) ont montrés que sans micro-organismes capable d'oxyder le soufre, le système s'enrichit en soufre élémentaire, en tétrathionate et pentathionate. La Figure 8 illustre ces deux mécanismes.

Tableau 1 : Quelques minerais solubles ou non en milieu acide d'après (Mahmoud et al., 2017)

Minerais sulfurés non solubles en solution acide	Minerais sulfurés solubles en solution acide
<ul style="list-style-type: none"> • Pyrite (FeS_2) • Molybdénite (MoS_2) • Tungstenite ou disulfure de tungstène (WS_2) 	<ul style="list-style-type: none"> • Sphalérite (ZnS) • Galena (PbS) • Arsénopyrite ($FeAsS$) • Chalcopyrite ($CuFeS_2$) • Orpiment (As_2S_3) • Réalgar (As_4S_4) • Hauerite ou sulfure de manganèse (IV) (MnS_2)

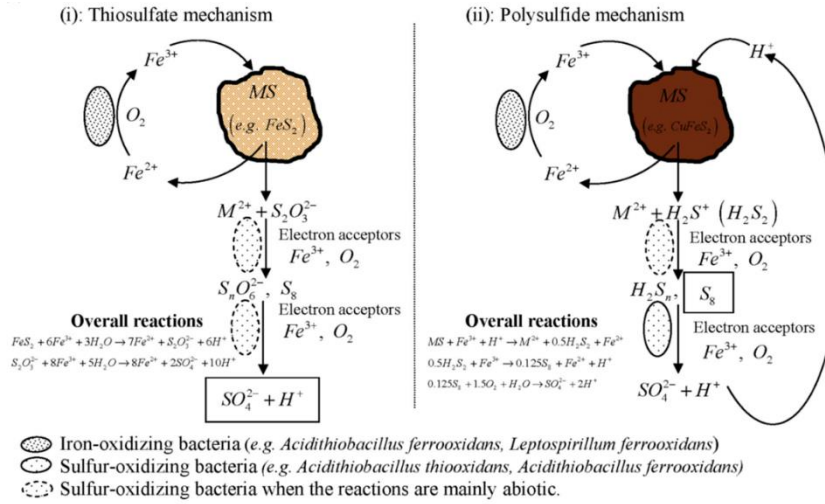
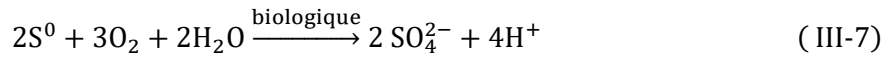
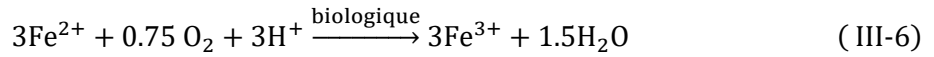
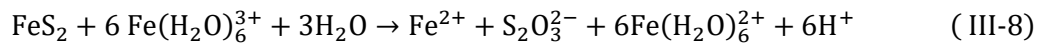


Figure 8 : Schéma réactionnel des mécanismes thiosulfate (i) et polysulfure (ii) - (Mahmoud et al., 2017a; Rohwerder et al., 2003; Sand et al., 2001; Axel Schippers et al., 1996; Schippers et al., 1999; Vera et al., 2013)

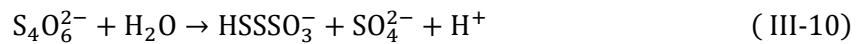
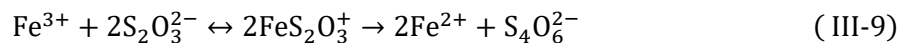
(Axel Schippers et al., 1996) mettent en évidence la production d'espèces sulfurés non oxydés en mettant en place des biolixiviations en présence de micro-organismes uniquement capable d'oxyder le fer. Ils proposent un mécanisme réactionnel différent :



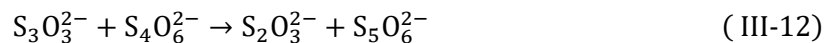
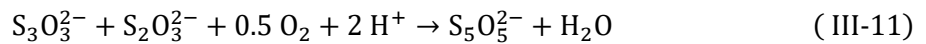
Cependant ces mécanismes ne suffisent pas à expliquer la formation d'oxyde de soufre (thiosulfate/tetrathionate/pentathionate). Ils proposent alors un autre mécanisme en se basant sur les analyses des résultats d'autres auteurs pour expliquer l'apparition du thiosulfate en premier



Non stable dans un milieu acide et riche en fer ferrique, le thiosulfate peut se complexer (Axel Schippers et al., 1996; Williamson and Rimstidt, 1994) :

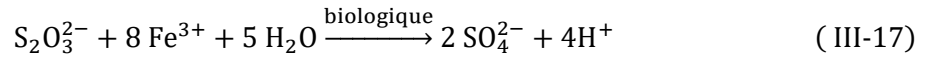
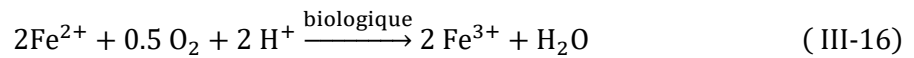
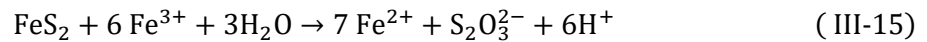


Le disulfane-mono-sulfonique produit est hautement réactif selon plusieurs réactions qui donnent naissance aux espèces sulfurés détectés :



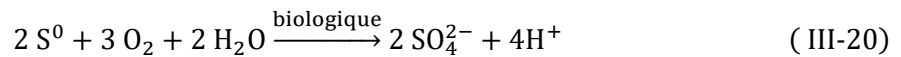
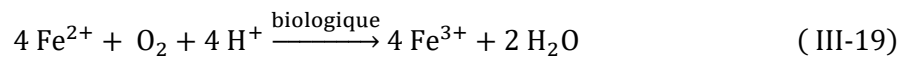
Ce cycle de dégradation de pyrite est donc tenu comme mécanisme de dissolution, et il est alors appelé le chemin du thiosulfate. Les auteurs maintiennent que ces réactions d'oxydation biologique des espèces sulfurés sont au moins aussi rapide que la dissolution du minéral.

(Schippers and Sand, 1999) proposent un mécanisme réactionnel simplifié dans le cadre du chemin du thiosulfate :



(Tao and Dongwei, 2014) présentent les principaux mécanismes de biolixiviation de pyrite et chalcopryrite. Ils emploient le même mécanisme simplifié que (Schippers and Sand, 1999) pour décrire le chemin du thiosulfate.

(Joulian et al., 2020) emploient un mécanisme simplifié légèrement différents des précédents auteurs pour décrire la biolixiviation de la pyrite :



4. Conclusions sur les mécanismes réactionnels

L'étude des cinétiques chimiques est plus difficile que celle de la thermodynamique du système, car elle consiste non seulement en l'acquisition de données, mais aussi en l'étude des mécanismes réactionnels complexes que souvent nous ne maîtrisons pas. Cette complexité est d'autant plus importante avec des réactions hétérogènes et des réactions biochimiques.

Les mécanismes réactionnels et les mécanismes cinétiques ne doivent pas être confondus l'aspect réactionnel correspond à un chemin réactionnel alors que l'aspect cinétique concerne la connaissance de l'étape cinétiquement déterminante. C'est cette composante cinétique qui importe le plus pour pouvoir comprendre comment modifier les paramètres opératoires afin d'optimiser le dimensionnement et la conduite du réacteur.

Dans notre cas d'étude, et la littérature du second chapitre nous confortera dans ce choix, nous utiliserons le mécanisme simplifié de (Schippers and Sand, 1999) qui décrit le chemin du thiosulfate. Ce mécanisme comprend l'oxydation du minerai par un puissant agent oxydant (le fer ferrique) et la régénération de cet oxydant consommé par les micro-organismes (oxydation biologique du fer ferreux en fer ferrique). On supposera les réactions d'oxydation des composés soufrés aussi rapide que l'oxydation biologique du fer ferreux car la littérature présentée auparavant montre que la présence de micro-organismes capables d'oxyder le soufre suffit pour ne pas pouvoir les observer dans le système.

C. Type de micro-organismes

Dans le cadre de ce travail, deux familles sont présentées : *Acidithiobacillus* et *Leptospirillum*. Un référencement est proposé dans le-Tableau 2 qui s'inspire de la revue bibliographique de (Mahmoud et al., 2017a). Ce tableau fournit aussi les plages de température, et les niveaux d'acidités optimaux pour la croissance de ces micro-organismes. Les revues de (Rawlings, 2005; Rawlings and Johnson, 2007b; Vera et al., 2013) présentent plus détail les consortia de micro-organismes utilisés en biolixiviation.

1. *Acidithiobacillus*

Parmi les *Acidithiobacillus*, ceux que nous rencontrons en biolixiviation sont les *ferrooxidans* les *thiooxidans* et les *caldu*s. Acidophile, et sont relativement résistants aux potentielles toxicités dues à la présence de métaux lourds (jusqu'à 10 g/L pour le zinc, le nickel, le cuivre, le cobalt, le manganèse et l'aluminium(Tuovinen et al., 1971)). Ils sont surtout responsables de l'accélération de la dissolution des minerais en oxydant le fer ferreux en fer ferrique et en oxydant différentes espèces inorganiques de soufre (Das et al., 1999; Rohwerder et al., 2003; Liu et al., 2007; Quatrini et al., 2009; Vera et al., 2013; Zhang et al., 2018; Song et al., 2019). Le fer ferrique étant l'agent oxydant du minerai d'après le mécanisme choisit auparavant. Les *Acidithiobacillus* sont souvent mésophiles et parfois modérément thermophile.

2. *Leptospirillum*

Les micro-organismes de type *Leptospirillum* le plus souvent utilisés en biolixiviation sont les *ferriphilum* et les *ferrooxidans*. Ces êtres vivants se développent entre 20 et 40°C (mésophile) et sont acidophiles. Ils sont capables d'oxyder le fer ferreux en fer ferrique. Ils se développent moins vite que les *Acidithiobacillus*, mais présentent une meilleure résistance aux métaux lourds qui pourraient être toxiques (Falco et al., 2003a; D.E. Rawlings et al., 1999; Smith and Johnson, 2018).

3. Consortia de micro-organismes

Il est possible d'utiliser un consortium de plusieurs types de micro-organismes afin d'obtenir une communauté plus résiliente aux variations qui peuvent subvenir au cours d'une opération de biolixiviation, et ainsi combiner les effets de leurs métabolismes afin que ce système biologique soit capable de catalyser l'oxydation du fer ferreux et du soufre afin d'améliorer la performance du procédé de biolixiviation (Akcil et al., 2007a; Bacelar-Nicolau and Johnson, 1999a; Liao et al., 2021; Mahmoud et al., 2017b).

Micro-organismes	Plage de température de croissance (°C)*		Plage de pH croissance	Mode de nutrition	Métabolisme	Références
Bactérie					Capable d'oxyder :	
Acidithiobacillus ferrooxidans	Mésophile	10-37 (30-35)*	1.3-4.5 (1.8-2.5)*	Autotrophe	Fer II Soufre	(Brandl, 2001; Colmer and Hinkle, 1947; Fowler et al., 2001, 1999; Johnson, 2014, 1998; Kelly and Wood, n.d.; Krebs et al., 1997; Nemati et al., 1998; Norris, 2007; Olson, 1994; Rawlings, 2002; Schippers, 2007; Schippers et al., 2013, 2010; Torma, 1977; Zhang et al., 2008)
Acidithiobacillus thiooxidans	Mésophile	10-37 (28-30)*	0.5-5.5 (2.0-3.0)*	Autotrophe	Soufre	(Bacelar-Nicolau and Johnson, 1999b; Brandl, 2001; Johnson, 1998, 2014; Krebs et al., 1997; Norris, 2007; Rawlings, 2002, 2005; Run and Clark, 2004; Schippers, 2007; Schippers et al., 2010, 2013)
Acidithiobacillus caldus	Thermophile modéré	32-52 (45)*	1.0-3.5 (2.0-2.5)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Soufre	(Brandl, 2001; Hallberg and Lindström, n.d.; Johnson, 2014, 1998; Norris, 2007; Rawlings, 2005, 2002; Run and Clark, 2004; Schippers, 2007; Schippers et al., 2013, 2010; Watling, 2006)
Acidimicrobium ferrooxidans	Thermophile modéré	<30-55 (45-50)*	N.D. (2.0)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Fer II	Clark and Norris, 1996, Johnson, 1998, Johnson, 2014, Brandl, 2001, Olson and Clark, 2004, Norris, 2007, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014
Ferrimicrobium acidiphilum	Mésophile	<37 (35)*	1.3-4.8 (2-2.5)*	Hétérotrophe	Fer II	Johnson, 1998, Okibe et al., 2003, Olson and Clark, 2004, Norris, 2007, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014
Leptospirillum ferriphilum	Mésophile	<45 (30-37)*	N.D. (1.3-1.8)*	Autotrophe	Fer II	(Baker and Banfield, 2003; Coram and Rawlings, 2002; Kinnunen and Puhakka, 2005; Norris, 2007; Okibe et al., 2003; Rawlings, 2002; Schippers, 2007; Schippers et al., 2013, 2010; Zhang et al., 2008)
Leptospirillum ferrooxidans	Mésophile	N.D. (28-30)*	1.3-4 (1.5-3.0)*	Autotrophe	Fer II	(M Boon and Heijnen, 1998; M. Boon and Heijnen, 1998), Johnson, 1998, Brandl, 2001, Rawlings, 2002, Baker and Banfield, 2003, Norris, 2007, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014
Sulfobacillus thermosulfidooxidans	Thermophile modéré	20-60 (45-48)*	1.5-5.5 (2.0)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Fer II Soufre	Norris et al., 1996, Johnson, 1998, Brandl, 2001, Rawlings, 2002, Olson and Clark, 2004, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014
Sulfobacillus acidophilus	Mésophile	<30-55 (45-50)*	N.D. (2.0)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Fer II Soufre	Norris et al., 1996, Johnson, 1998, Brandl, 2001, Rawlings, 2002, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014
Alicyclobacillus tolerans	Mésophile	<20-55 (37-42)*	1.5-5 (2.5-2.7)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Fer II Soufre	(Brandl, 2001; Johnson, 1998; Karavaiko et al., 2005; Kovalenko and Malakhova, 1983; Rawlings, 2002; Schippers, 2007; Schippers et al., 2013, 2010)
Archée						
Ferroplasma acidiphilum	Mésophile	15-45 (35)*	1.3-2.2 (1.7)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Fer II	(Golyshina et al., 2000), Olson and Clark, 2004, Golyshina and Timmis, 2005, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014, Johnson, 2014
Sulfolobus metallicus	Thermophile	50-75 (65)*	1.0-4.5 (2.0-3.0)*	Autotrophe	Fer II Soufre	Nemati et al., 2000, Brandl, 2001, Rawlings, 2002, Olson and Clark, 2004, Norris, 2007, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014, Johnson, 2014
Metallosphaera sedula	Thermophile	50-80 (75)*	1.0-4.5 (2.0-3.0)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Fer II Soufre	Brandl, 2001, Rawlings, 2002, Olson and Clark, 2004, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014, Johnson, 2014
Acidianus brierleyi	Thermophile	45-75 (70)*	1.0-6.0 (1.5-2.0)*	Autotrophe facultatif et/ou mixotrophe	Fer II Soufre	(Brandl, 2001; Brierley and Brierley, 1973; Johnson, 2014; Konishi et al., 1997, 1995; Larsson et al., 1990; Rawlings, 2002; Run and Clark, 2004; Schippers, 2007; Schippers et al., 2013, 2010; Segerer et al., 1986)
Acidianus infernus	Thermophile	65-96 (90)*	1.0-5.5 (2.0)*	Autotrophe	Fer II Soufre	Seeger et al., 1986, Brandl, 2001, Rawlings, 2002, Schippers, 2007, Schippers et al., 2010, Schippers et al., 2014, Johnson, 2014

Tableau 2 : Quelques-uns des micro-organismes les plus utilisés dans le traitement des minerais sulfurés, recensés dans la littérature par (Mahmoud et al., 2017)

IV. Procédés de biolixiviation

La biolixiviation peut être réalisée sous différentes formes. Chacune sera présentée succinctement avant de détailler plus spécifiquement la biolixiviation en réacteur

A. Types de procédés

D'après (Morin, 2010; Rawlings and Johnson, 2007a; Rizet and Charpentier, 2000), les quatre types de procédés qui exploitent le phénomène de biolixiviation sont :

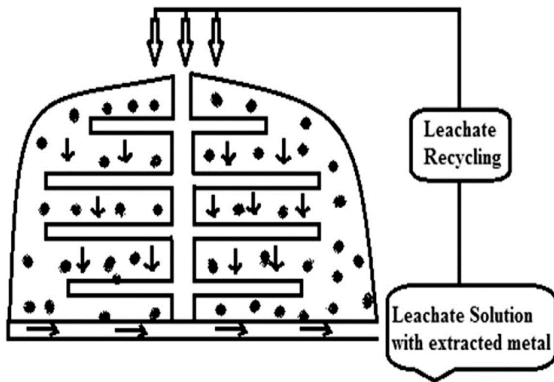
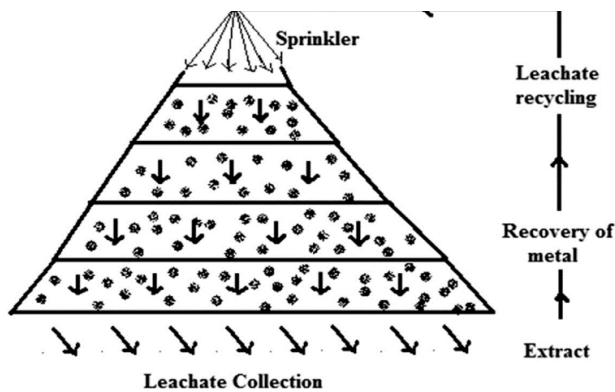


Figure 9 : Biolixiviation In-Situ (Kumar and Yaashikaa, 2020)

- In Situ (Figure 9) : on applique directement la solution lixivante dans le gisement sans étape préalable d'extraction du minerai, la solution et l'air au contact du minerai l'oxyde et le liquide enrichi en métaux est récupéré au fond de la mine par pompage. Cette technique présente des risques environnementaux vis-à-vis des infiltrations de la solution lixivante dans les sols et sous-sols.



- En tas (heap) et en amas (dump) (Figure 10 et Figure 11) : C'est le même principe qu'in situ, mais le minerai est extrait, concassé et disposé en tas sur un sol étanche (pour les tas). La solution lixivante percole à travers le tas et un système de collecte des eaux permet de récupérer la solution enrichie en métaux. La durée de lixiviation peut durer plusieurs semaines voire plusieurs mois.

Figure 10 : Biolixiviation en tas (Kumar and Yaashikaa, 2020)

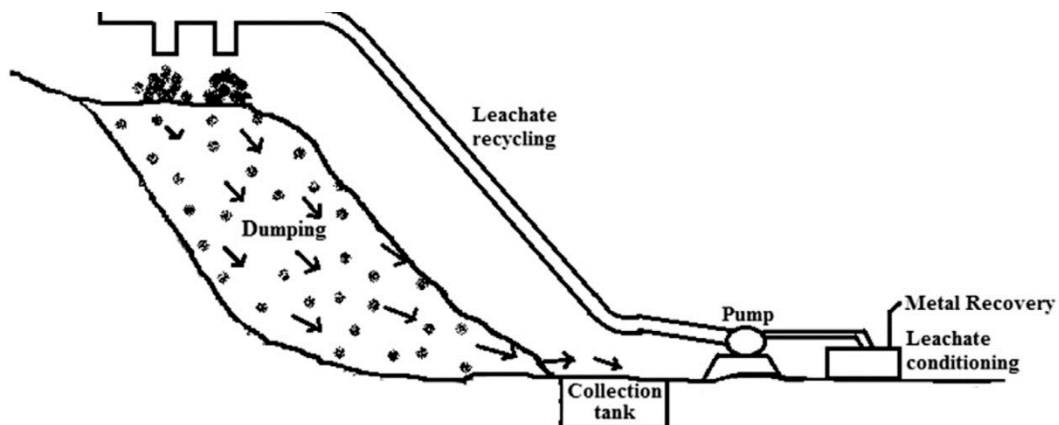


Figure 11 Biolixiviation en décharge aménagée (Kumar and Yaashikaa, 2020)

- En cuve et réacteur agité : Cette technologie est adaptée à des matériaux relativement plus riches que d'autres minerais traités en tas ou in situ. L'opération peut être continue et/ou en plusieurs étages. L'avantage principal du réacteur est de pouvoir maîtriser les conditions opératoires du procédé : acidité, température, taux de solide, environnement des micro-organismes le solide est concassé et mis en suspension dans une solution de biolixiviation et une agitation mécanique permet l'homogénéisation, l'augmentation des surfaces d'échange et des phénomènes de transferts qui dépendent des conditions hydrodynamiques à l'intérieur du réacteur.

B. Les réacteurs agités en biolixiviation

La biolixiviation en tas et en amas (considérés comme réacteurs statiques) est plutôt adaptée aux minerais grossièrement concassés. Celle en réacteur agité (considérés comme réacteurs dynamiques) est très adaptée aux minerais finement broyés. D'un point de vue du génie des procédés, tous les travaux de biolixiviation peuvent être conduits en réacteur avec l'avantage de pouvoir bien maîtriser les conditions. Le choix du réacteur se fait en fonction des caractéristiques physicochimiques et biologiques du système. Par rapport à l'activité microbologique, le réacteur continu est idéal pour gérer les phases de croissances biologiques (Acevedo, 2000; Morin, 2007).

La conception des réacteurs agités de biolixiviation doit prendre en compte les points suivants :

- Un transfert gaz-liquide efficace afin d'alimenter suffisamment le système en O_2 et en CO_2
- Maintenir la boue en suspension relativement homogène
- Contrôler les conditions opératoires telles que la température, l'acidité, et le taux de solide
- Préserver et optimiser l'activité biologique

Pour cela, la conception et le dimensionnement du mobile d'agitation sont primordiaux. (Rossi, 1990, 2001) présente un diagramme logique de procédure de conception pour les mobiles d'agitation des réacteurs agités, et quelques autres types de réacteurs. L'agitation a un impact important sur l'homogénéisation des températures, de l'acidité et du potentiel redox du système, le contact gaz liquide, le temps de séjour, le stress mécanique induit sur les micro-organismes qui peut impacter leur activité et diminuer leur aptitude à se fixer sur le minerai.

Les réacteurs agités de biolixiviation ont eu un développement marqué depuis les années 2000 (d'Hugues et al., 2008) et sont actuellement assez bien industrialisés. Le contrôle et l'optimisation des différentes conditions opératoires du système permettent une récupération rapide et efficace des métaux d'intérêt (Rawlings and Johnson, 2007a, 2007b). L'utilisation de plusieurs espèces de micro-organismes dans un même réacteur permet d'exploiter la synergie entre leurs capacités et leurs métabolismes afin d'optimiser la vitesse de lixiviation (Falco et al., 2003b; Akcil et al., 2007b; Zhu et al., 2014; Hong et al., 2016; Zheng and Li, 2016; Mahmoud et al., 2017a).

Du côté financier, la construction de tels réacteurs est plus onéreuse que la mise en œuvre de la biolixiviation en tas ou en amas. C'est pourquoi les réacteurs agités ont été jusqu'à présent essentiellement mis en œuvre sur des projets aurifères ou cobaltifère, qui représentent des opérations à haute valeur ajoutée (Rawlings and Johnson, 2007b).

V. Facteurs d'influence sur la performance

Les facteurs qui influent la performance de la biolixiviation (en réacteur dynamique ou statique) sont nombreux : agitation, aération, conditions opératoires (acidité, oxydoréduction, température), taille des particules, taux de solide, caractéristiques du consortium de micro-organisme, qualité du minerai). Certains de ces points seront abordés plus en détail ci-dessous.

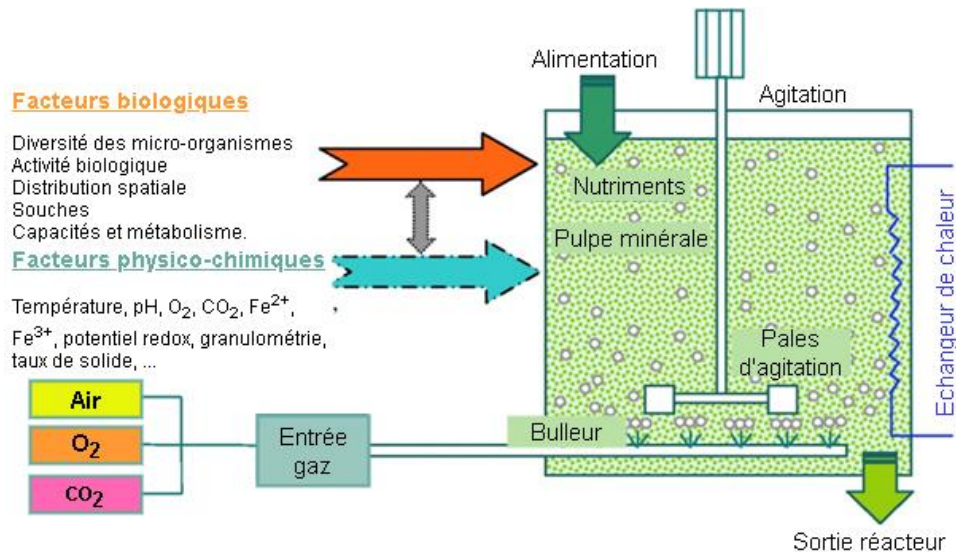


Figure 12: Schéma d'un réacteur de biolixiviation mettant en valeur les différents facteurs qui influent sur la performance de la biolixiviation (Mahmoud et al., 2017a)

A. Taux de solide et taille

Le taux de solide dans le réacteur est défini comme la masse de solide sur la masse totale du contenu du réacteur. Il est généralement fixé entre 15% et 20% à l'échelle industrielle. Il impacte plusieurs autres facteurs qui peuvent limiter la performance de la biolixiviation comme l'aération, la disponibilité des nutriments ou encore la résistance mécanique sur le mobile d'agitation (Cézac, 1997; Mahmoud et al., 2017a). Des travaux relativement récents ont pu montrer qu'il était possible de monter le taux de solide à 30% dans des opérations de biolixiviation qui emploient des micro-organismes modérément thermophile, et ceci sans diminuer la performance de la lixiviation (Guezennec et al., 2012, 2014; Mahmoud et al., 2017a; Kaksonen et al., 2018).

Le taux de solide est un facteur limitant important. C'est un facteur déterminant pour le dimensionnement des réacteurs, et donc pour le coût d'investissement du projet.

B. Solution nutritive

Les milieux de culture utilisés en réacteur de biolixiviation sont composés d'éléments généralement issus du milieu naturel où ont été découverts les micro-organismes opérant dans le procédé. Les nutriments que contiennent ces constituants permettent d'apporter du potassium, de l'azote, du phosphate et du magnésium aux micro-organismes.

Le milieu OKm est un milieu de culture qui contient (Morin, 2007; Rawlings and Johnson, 2007a; Hubau, 2019; Blanger, 2019):

- 3,70 g.L⁻¹ (NH₄)₂SO₄
- 0,81 g.L⁻¹ H₃PO₄
- 0,48 g.L⁻¹ KOH
- 0,52 g.L⁻¹ MgSO₄.7H₂O

Le milieu 0Cm est un milieu de culture qui contient (Hubau, 2019; Joulian et al., 2020):

- 0,40 g.L⁻¹ (NH₄)₂SO₄
- 0,81 g.L⁻¹ H₃PO₄
- 0,48 g.L⁻¹ KOH
- 0,52 g.L⁻¹ MgSO₄.7H₂O

Le milieu 9K est un milieu de culture qui contient (Silverman and Lundgren, 1959; Boon, 1998; Donati and Sand, 2007; Schippers et al., 2013; K. A. Natarajan, 2018b; K.A. Natarajan, 2018):

- 3,00 g.L⁻¹ (NH₄)₂SO₄
- 0,81 g.L⁻¹ H₃PO₄
- 0,50 g.L⁻¹ K₂HPO₄
- 0,50 g.L⁻¹ MgSO₄.7H₂O
- 0,10 g.L⁻¹ KCl
- 0,01 g.L⁻¹ Ca(NO₃)₂
- 44.78 g.L⁻¹ FeSO₄.7H₂O

Le « m » dans « 0Km » et « 0Cm » correspond à une modification du milieu 9K. Le fer est absent et les sels minéraux peuvent être différents. Le milieu 0Cm est plus faible en ammonium, afin de réduire la précipitation en jarosite d'ammonium (Hubau, 2019).

Le milieu 150a est le milieu utilisé pour cultiver *Acidithiobacillus Caldus* (souche KU) et provient de la DSMZ (*Deutsche Sammlung von Mikroorganismen und Zellkulturen GmbH*, en français *Collection allemande de micro-organismes et de cultures cellulaires GmbH*). Sa composition est la suivante (Blanger, 2019) :

- 3,00 g.L⁻¹ (NH₄)₂SO₄
- 0,81 g.L⁻¹ K₂HPO₄.3H₂O
- 0,10 g.L⁻¹ KCl
- 0,50 g.L⁻¹ MgSO₄.7H₂O
- 0,01 g.L⁻¹ Ca(CO₃)₂
- 10,00 mL de solution « trace »
 - - FeCl₃.6H₂O 11,00 mg
 - - CuSO₄.5H₂O 0,50 mg
 - - H₂BO₃ 2,00 mg
 - - MnSO₄.H₂O 2,00 mg
 - - Na₂MoO₄.2H₂O 0,80 mg
 - - CoCl₂.6H₂O 0,60 mg
 - - ZnSO₄.7H₂O 0,90 mg
 - - Eau distillée 10 mL

- pH ajusté à 2,5 avec H₂SO₄

Le milieu BSS est le milieu utilisé pour cultiver *Acidithiobacillus Caldus* (souche K) et vient du BRGM. Sa composition est la suivante (Blanger, 2019) :

- Eau distillée 1 L
- Na₂SO₄ 3,30 g
- (NH₄)SO₄ 22,50 g
- KCl 2,50 g
- MgSO₄ 25,00 g
- KH₂PO₄ 2,50 g
- Ca(NO₃)₂, 4H₂O 0,70 g
- 10,00 mL de solution « trace »
 - ZnSO₃,7H₂O 10,00 mg
 - CuSO₄,5H₂O 1,00 mg
 - MnSO₄, 4H₂O 1,00 mg
 - CoSO₄,7H₂O 12,00 mg
 - Cr₂(SO₄)₃,15H₂O 0,50 mg
 - H₃BO₃ 0,60 mg
 - Na₂MoO₄, 2H₂O 0,50 mg
 - NiSO₄,6H₂O 1,00 mg
 - Na₂SeO₄, 10H₂O 1,00 mg
 - Na₂WO₄, 2H₂O 0,10 mg
 - NaVO₃ 0,10 mg
 - Eau distillée 1 L
 - pH ajusté à 2,0 avec H₂SO₄

La quantité requise pour chaque nutriment est variable selon le substrat sulfuré. (Donati and Sand, 2007) donnent une plage de valeurs : 1-10 kg par tonne de concentré sulfuré.

La source d'ammonium et de phosphore peut être remplacée par de l'engrais (phosphate de diammonium – DAP) et (phosphate de mono-ammonium – MAP). Il peut être nécessaire de compléter avec du sulfate d'ammonium. L'urée peut aussi compléter, mais semble moins assimilée par les micro-organismes (d'Hugues et al., 1997, 1999, 2008).

C. Apport en CO₂ et O₂

La majorité des lixiviations biologiques se déroulent en aérobie, et utilisent des micro-organismes naturellement autotrophes. Une alimentation suffisante en oxygène et en dioxyde de carbone est nécessaire pour maintenir l'activité biologique et développer la biomasse. Une alimentation adéquate en oxygène et dioxyde de carbone peut être réalisée par une aération suffisante et une l'agitation adaptée. Dans les cuves agitées, cette alimentation est généralement dimensionnée en relation avec le système d'agitation afin d'optimiser le transfert gaz-liquide

D. Acidité du système.

L'acidité du système est intrinsèquement dépendante du type de micro-organismes employé dans le procédé de biolixiviation (cf. *Tableau 2*). L'acidité est le résultat de l'équilibre entre la dissolution du

minéral (productrice de protons), l'activité biologique qui consomme les protons, le contrôle de l'acidité par ajout d'un composé (ex : calcite CaCO_3) qui abaisse le niveau d'acidité, et les précipitations (Donati and Sand, 2007).

L'acidité optimale varie d'un système à un autre, et d'une culture de micro-organismes à une autre (Rawlings, 1997; Donati and Sand, 2007). D'après (Donati and Sand, 2007; Mahmoud et al., 2017a), un raisonnement thermodynamique permet aisément d'affirmer que les réactions qui produisent des acides sont plus rapides en milieu acide. Cependant, si le pH dépasse 1,8-2, des précipités de fer apparaissent et provoquent une augmentation de la surface stérile qui interfère avec l'interaction entre les micro-organismes et les minerais sulfurés, une augmentation de la viscosité de la boue et une diminution du contact gaz-liquide.

Un pH bas, inférieur ou égal à 1-1,2 apporte d'autres complications. Selon la nature des micro-organismes, cela peut être dangereux pour leur survie.

Lors d'une opération de biolixiviation, l'activité peut être assez intense pour faire baisser le pH dans le réacteur (Rawlings and Johnson, 2007a; Havlík, 2008), ce qui implique la baisse de l'activité biologique lorsque le pH approche 1 d'après (Yahya and Johnson, 2002) et peut être dangereux pour le consortium de micro-organismes. Il est alors contrôlé par l'ajout de constituant comme de la chaux ou du calcaire capables de remonter le pH. Lorsque le pH augmente, on observe l'apparition de précipités de fer qui peuvent perturber les performances du procédé (Boon, 1998; Liu et al., 2007; Nurmi et al., 2010). Ces précipités peuvent engendrer des problèmes de gestion du solide, réduire la vitesse d'oxydation de la pyrite en limitant la disponibilité des ions ferriques et même induire une passivation à la surface de la pyrite (Yahya and Johnson, 2002; Liu et al., 2018). Il faut aussi noter que la solubilité du fer ferrique diminue lorsque le pH augmente (Nurmi et al., 2010; Kaksonen et al., 2014b, 2014a).

Il est généralement bien admis que ce sont les conditions opératoires du réacteur qui entraînent la précipitation (Wang et al., 2006; Kaksonen et al., 2014a, 2014b). La variable la plus étudiée est le pH de la solution (Kaksonen et al., 2014b).

(Nurmi et al., 2010) expliquent que la solubilité du fer ferrique en solution aqueuse est très faible pour un $\text{pH} > 2,5$. Si $2,5 < \text{pH} < 4$ dans un environnement riche en ions sulfate (Gramp et al., 2008), c'est surtout la jarosite qui précipite. Avec un pH plus élevé, on observe l'apparition d'oxyhydroxyde tel que la goethite et d'hydroxysulfate comme la schwertmannite comme on peut le voir sur la Figure 13.

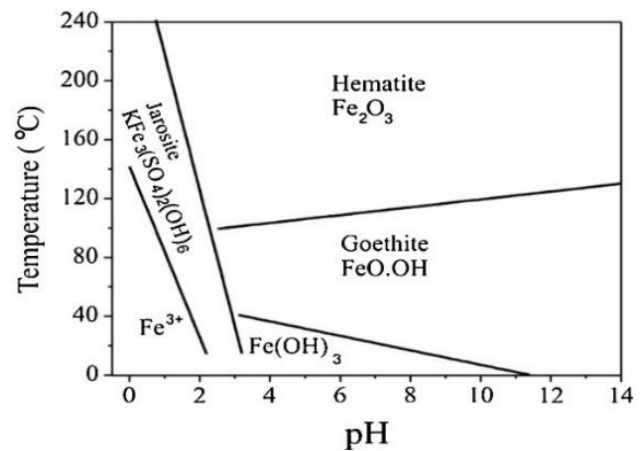


Figure 13: Domaine d'existence de quelques précipités qui peuvent apparaître lors de la biolixiviation (Calla-Choque et al., 2016)

E. Potentiel redox du système

Le potentiel redox est une grandeur thermodynamique qui caractérise la capacité oxydante ou réductrice d'un système. Plus le potentiel redox est élevé, plus ce système aura un pouvoir oxydant fort, c'est-à-dire qu'il sera capable de se réduire en captant des électrons. De la même manière, plus le potentiel redox

d'un système est faible (négatif), plus cela implique des réducteurs forts. Le potentiel redox peut dépendre du pH si des protons sont échangés dans la réaction d'oxydoréduction. Dans le système chimique correspondant à un réacteur de biolixiviation, le potentiel d'oxydoréduction dépend directement du ratio fer ferrique sur fer ferreux (Chandra and Gerson, 2011; E. M. Córdoba et al., 2008a; Nurmi et al., 2010).

On peut lire chez (Rawlings and Johnson, 2007a) que les ions ferriques produits par les micro-organismes sont de puissants oxydants, et qu'ils peuvent oxyder le minerai sulfuré, les métaux et produire des ions ferreux. Un système riche en fer ferrique, et donc un potentiel redox élevé génère un risque important de précipitation d'oxyde de fer.

Le rôle du potentiel redox (ou autrement dit : le ratio fer ferrique sur fer ferreux sur le comportement du procédé est aussi un verrou scientifique à lever. Lors d'une étude de l'influence du potentiel redox dans la biolixiviation de la chalcopryrite (E. M. Córdoba et al., 2008a), ont mis en évidence le rôle des ions ferreux dans la précipitation de la jarosite. La précipitation du fer et par conséquent la formation de jarosite seraient directement impactées par le potentiel redox. Ces conclusions sont à nuancer, car le potentiel n'est qu'un indicateur de la capacité oxydante d'un système chimique, et en biolixiviation, cet indicateur est directement lié au rapport des activités du fer ferrique sur fer ferreux. (E. M. Córdoba et al., 2008a) rapportent qu'à très haut potentiel redox, la précipitation de la jarosite à la surface de la chalcopryrite ralentit la biolixiviation de ce minerai. Dans leur cas, à faible potentiel, la vitesse initiale de l'oxydation de la chalcopryrite était élevée, mais fut suivie d'un fort ralentissement accompagné de fortes précipitations. La lixiviation de la chalcopryrite ne se fait pas de la même manière que celle de la pyrite. (E. M. Córdoba et al., 2008b, 2008a; E.M. Córdoba et al., 2008) ont mis en évidence la passivation de la chalcopryrite par de la jarosite à haut potentiel. C'est assez cohérent puisqu'un haut potentiel redox implique une forte concentration en fer ferrique, et si les conditions le permettent (suffisamment de sulfates et des cations monovalents) la précipitation de jarosite est possible, voire très probable. La différence avec la pyrite réside dans la précipitation de la jarosite qui se fait préférentiellement à la surface de la chalcopryrite (E. M. Córdoba et al., 2008a; E.M. Córdoba et al., 2008).

(Sasaki et al., 1995) ont étudié l'impact de la présence de ligand anionique sur l'oxydation de la pyrite. Ils remarquent que la présence de certains anions inhibe l'oxydation de la pyrite : $Cl^- < SO_4^{2-} \lll PO_4^{3-} \approx C_2O_4^{2-}$. Cet impact est justifiable par la comparaison des potentiels standards d'oxydoréduction (E°). Généralement un très grand E° correspond à une importante capacité à accepter des électrons et jouer le rôle d'un oxydant. L'oxydation de la pyrite serait donc ralentie par la présence d'ions phosphates ou oxalates. Dans le cas des ions oxalates (Sasaki et al., 1995) expliquent que leurs présences génèrent des complexes à faible potentiel redox en consommant des espèces à fort potentiel redox. Les ions phosphates produiraient des espèces colloïdales et/ou polynucléaires (dispersion homogène de particules) constituées d'ions ferriques qui occupent la surface de la pyrite. En revanche en présence d'ions chlorure et d'ions sulfates, l'oxydation de la pyrite reste relativement rapide, car ils peuvent former des complexes avec un fort E° . Il semble important de garder une certaine réserve quant à ces interprétations, car ce sujet est encore mal connu.

Dans leur revue bibliographique, (Chandra and Gerson, 2010) considèrent que les anions issus d'acides fort tels que HCl ou H_2SO_4 ont tendance à complexer avec le fer ferrique ce qui peut limiter sa disponibilité. Ces derniers traitent aussi du contrôle de l'oxydation de la pyrite et deux mécanismes ressortent.

- Celui de (Garrels and Thompson, 1960) qui affirment que la vitesse instantanée de dissolution de la pyrite est contrôlée par l'adsorption des ions ferriques et ferreux sur la surface de la pyrite. Leurs expériences ont été réalisées sur plusieurs pyrites ayant des géométries différentes, ce qui a donné différentes vitesses d'oxydation, mais avec des mécanismes identiques. D'une manière générale, ils mettent en évidence que la vitesse d'oxydoréduction dépend fortement du potentiel redox du système, et donc du ratio fer ferrique sur fer ferreux. Le pH ne jouerait pas de rôle sur la vitesse d'oxydoréduction tant qu'il reste entre 0 et 2.
- L'autre mécanisme est proposé par (Singer and Stumm, 1970). Ils ont montré que la vitesse d'oxydation est contrôlée par l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, ce qui est très cohérent avec ce qui a été décrit (Schippers and Sand, 1999) à propos du mécanisme biochimique prépondérant dans les biolixiviation des minerais sulfurés (activité bactérienne consistant à catalyser l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique)

Une des conclusions importantes communes aux articles des auteurs cités dans cette partie est le rôle central du couple fer ferrique/fer ferreux dans la lixiviation de la pyrite. D'après les études de (Boon, 1998; E. M. Córdoba et al., 2008a; Garrels and Thompson, 1960) ce couple détermine le potentiel redox du système et donc son pouvoir oxydant. Les réactions d'oxydoréduction ont une influence non négligeable sur les phénomènes de précipitation et de manière générale sur la performance du procédé et sa cinétique (Williamson and Rimstidt, 1994).

F. Température du système

La température du système est aussi un facteur que l'on fixe en fonction des types de micro-organismes utilisés. Comme décrit précédemment, ces derniers sont classés selon leur température optimale de croissance (cf. Tableau 2). (Mahmoud et al., 2017a) rapportent que même si les adjectifs mésophiles, modérément thermophiles ou thermophiles extrêmes correspondent à des plages de températures précises, il est tout à fait possible que des souches puissent survivre et se développer ou être active hors de ces plages de température.

Un optimum est recherché entre les conditions de croissance et d'activité des micro-organismes et l'accélération des cinétiques (constantes cinétiques qui augmentent avec la température – loi d'Arrhenius). Aussi, l'oxydation complète de la pyrite, exothermique, produit 12 900 MJ par tonne, et la chaleur à évacuer peut dépasser 10 MW en fonction de la minéralogie et du degré d'oxydation des sulfures (Donati and Sand, 2007).

VI. Précipitation en biolixiviation

Lors des opérations de biolixiviation, la formation de précipités est souvent observée, ce qui peut impacter la performance de l'extraction ou modifier les conditions opératoires du réacteur.

L'apparition de solides non désirés engendre des problématiques techniques, car ces procédés sont conçus pour travailler dans une certaine gamme de taux de solide. D'autre part, parmi les solides formés on retrouve des précipités de fer qui peuvent réduire la disponibilité de ce dernier en solution, et diminuer les performances du procédé (Nemati et al., 1998; Boon, 1998; Daoud and Karamanev, 2006; Watling, 2006; Dutrizac and Riveros, 2006; Cunha et al., 2008; Nurmi et al., 2010; Jensen and Webb, 1995).

Cette étude bibliographique commence par une revue des précipités pouvant être formés dans les systèmes de biolixiviation ou systèmes semblables tels que les effluents de mine acide ou les systèmes riches en fer ferrique et sulfate (en présence d'une activité biologique capable d'oxyder le fer ferreux ou non, ainsi qu'une composition en autres minéraux variable) Une approche purement théorique ainsi qu'une analyse des précipités réellement observés dans la littérature sont proposées.

Ensuite, la question de la vitesse d'apparition des précipités se posera pour savoir si la modélisation thermodynamique (c'est-à-dire l'hypothèse d'un équilibre liquide solide atteint à chaque instant) de l'apparition des précipités est une hypothèse suffisante ou s'il faut décrire la précipitation via un modèle cinétique. Enfin, une partie sur la modélisation de la précipitation ou cristallisation proposera des modèles utilisés pour prévoir quantitativement l'apparition des solides dont nous aurons confirmé la présence.

A. Définitions

Ce paragraphe introduit les notions théoriques qui vont être manipulées dans la suite du manuscrit.

- Saturation : On parle de saturation par rapport à un constituant. Soit la réaction chimique suivante :



Il est dit que la solution est saturée en NaCl si la composition du système est telle que cette réaction chimique est à l'équilibre thermodynamique à une température donnée. Si la solution contient moins d'ions que le requiert l'équilibre thermodynamique, la solution est sous-saturée en NaCl(s). Si la solution contient plus d'ions que nécessaire pour être à l'équilibre, la solution est sursaturée en NaCl(s). Pour évaluer le niveau de saturation d'une solution par rapport à un constituant, il est nécessaire de rappeler la définition de l'équilibre thermodynamique, de la constante d'équilibre (K_{sp}) (ou produit de solubilité, « *solubility product* » : SP) et du quotient de réaction (Q_R).

$$Q_R = \prod_{i=1}^{NC} a_i^{v_i} \quad (VI-2)$$

$$\Omega = \frac{(Q_R)}{(K_{sp})} \quad (VI-3)$$

L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre. Ainsi on définit Ω comme l'indice de saturation par rapport au solide considéré, qui vaut 1 à l'équilibre. Si la solution contient suffisamment d'espèces pour permettre l'existence de plusieurs solides, alors nous pouvons définir autant de quotients de réaction, de constantes d'équilibre et d'indices de saturation qu'il existe de réactions de précipitation, ou même de réactions équilibrées.

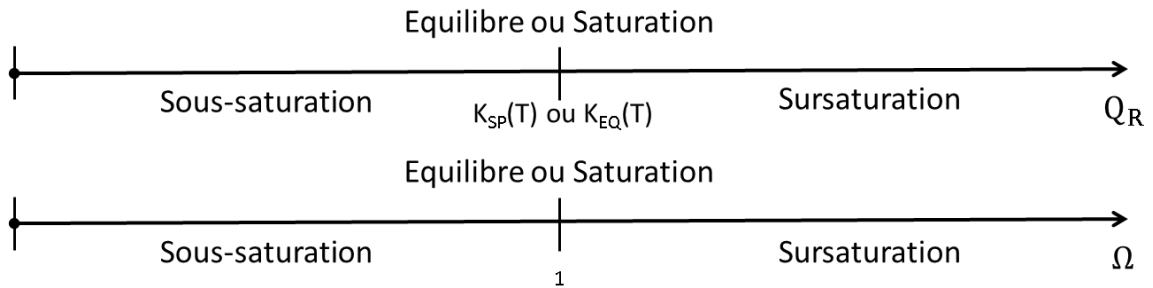


Figure 14 : Représentation graphique du quotient de réaction et de l'indice de saturation en parallèle

Il faut noter que dans le cas de précipitation en solution aqueuse électrolytique, et en admettant l'hypothèse du solide qui précipite pur dans sa phase, le quotient de réaction est aussi appelé produit des activités ioniques (IAP), et correspond au produit des activités des ions mises à la puissance de leurs coefficients stœchiométriques. Il est égal au quotient de réaction si la réaction est écrite dans le sens conventionnel (dissolution du solide usuellement). Il est important de faire attention à cette notion lors de l'inventaire des données thermodynamiques, car tous les auteurs n'utilisent pas la même convention.

- Précipitation : d'après (Daintith, 2008) une précipitation est une réaction chimique qui produit un constituant très peu soluble que l'on nomme précipité. Un précipité est une suspension de petites particules solides dans un liquide, et qui a été produite par une réaction chimique. La faible solubilité de l'espèce va le mener à passer dans sa propre phase qu'on qualifie de dispersée et hétérogène. En chimie, on peut parler de précipitation pour décrire la production d'un cristal solide de sel dans un liquide tout comme la production d'un solide amorphe quelconque (sans structure cristalline particulière).
- Cristallisation : d'après (Daintith, 2008), la cristallisation est la transformation qui produit un cristal à partir d'un liquide ou d'un gaz. Cela signifie que l'arrangement des atomes (ou molécules) dans le solide respecte un schéma qui se répète dans l'espace. La cristallisation se réalise en deux étapes : après avoir atteint un certain niveau de sursaturation par rapport à ce cristal (le système est dans un état dit « métastable » durant un temps qu'on appelle « temps d'induction »), on observe une première étape de nucléation suivie d'une phase de croissance des cristaux.
 - La nucléation est la formation aléatoire d'une nouvelle phase thermodynamique distincte ayant la capacité de croître irréversiblement à partir d'un système sursaturé et donc métastable/instable.
 - Ensuite vient la phase de croissance des cristaux, qui comme l'indique son nom, est la croissance des cristaux à partir des éléments issus de la nucléation.
- Cinétique : dans cette étude, selon le contexte de son utilisation, le terme « cinétique » pourra avoir différentes significations :
 - la cinétique : désignera la vitesse de réaction chimique (précipitation, cristallisation, autres transformations chimiques).

- Modèle cinétique : ce terme pourra désigner un modèle mathématique, c'est-à-dire l'expression de la vitesse d'une réaction en fonction des conditions de température et de composition du système. Il pourra également désigner la représentation physique que nous nous faisons du phénomène de transformation : on parlera alors de mécanisme cinétique ou mécanisme de réaction.
- Contrôle cinétique (« *Kinetic effect* » d'après (Daintith, 2008)) : ce terme sera utilisé pour caractériser un phénomène chimique qui se décrit mieux par une vitesse de réaction que par des considérations thermodynamiques. On peut parler de contrôle cinétique ou de contrôle thermodynamique pour une réaction qui génère plusieurs produits : le contrôle cinétique désigne les conditions de réaction qui favorisent le produit formé le plus rapidement tandis que le contrôle thermodynamique désigne celles qui favorisent le produit le plus stable. Nous parlerons donc de contrôle cinétique dans le cas où l'observation sera contraire aux prévisions thermodynamiques.
- Solubilité : La solubilité est la quantité maximale d'un soluté qu'on peut dissoudre dans un solvant. Cette notion est à différencier de la saturation. Par exemple, pour établir la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau, on ne peut pas s'intéresser seulement à la quantité de dioxyde de carbone aqueux, mais aussi de toutes les espèces issues de cette solvatation : $\text{H}_2\text{CO}_{3(\text{aq})}$, $\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-$ et $\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}$. La somme des quantités de ces espèces à des conditions de pression, température et composition données est la solubilité.

B. Étude préliminaire : prévision thermodynamique

Comme nous le détaillerons dans la suite de ce document, un premier travail a consisté, par une approche purement thermodynamique, à constituer la liste exhaustive des précipités pouvant être théoriquement formés lors d'un essai de biolixiviation. Une modélisation a été réalisée sur le logiciel PHREEQC en utilisant la base de données THERMDEM. Un réacteur batch contenant une solution liquide de type OKM enrichie avec du fer ferrique, du sulfate et du lait de chaux (le but étant de se rapprocher au maximum de la composition dans un réacteur de biolixiviation à un instant quelconque de l'expérimentation) a été modélisé (voir Figure 15).

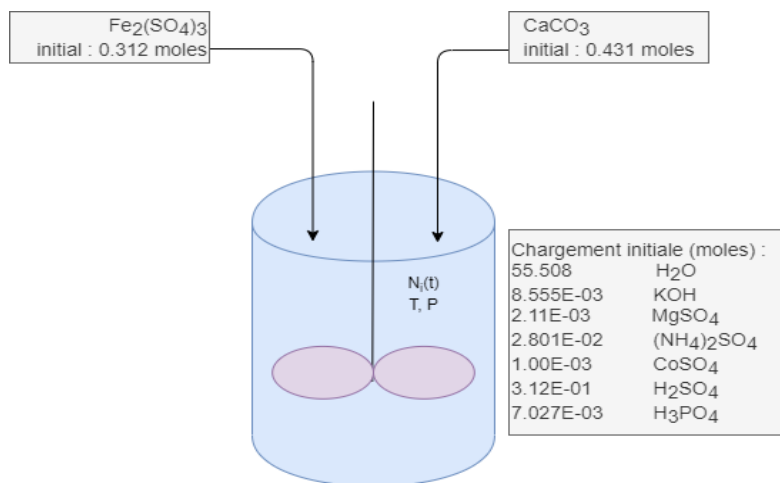


Figure 15 : Schéma du système modélisé pour prédire les solides qui précipitent dans un système usuel de biolixiviation de pyrite

Les conditions opératoires considérés sont une température à 42°C et un pH allant de 1 à 2. Les résultats des prévisions thermodynamiques sont présentés dans le Tableau 3. Ils conduisent à 19 solides pouvant potentiellement précipiter dans les conditions de biolixiviation.

Parmi les 19 solides identifiés par la simulation PhreeqC, certains n'ont jamais été observés dans la littérature tels que la maghémite, la lepidocrocite, etc. (ligne rouge dans le Tableau 3). Certains précipités peuvent être observés pour certaines conditions opératoires (voir partie suivante) : la goethite notamment (ligne orange). Certains solides identifiés par l'approche thermodynamique sont également cités de manière récurrente dans la littérature (ligne verte).

Au final, les solides que nous retrouverons dans l'étude de la littérature sont la schwertmannite, les jarosites, la goethite et le gypse. L'hématite n'a été rencontrée que dans un procédé de conversion de jarosite à haute température (Kaksonen et al., 2014a) et dans une étude de conversion de schwertmannite en goethite et hématite (Davidson et al., 2008). Ces phénomènes sont un peu éloignés des conditions de biolixiviation qui nous concernent (pH entre 1 et 2, température autour de 12°C).

Tableau 3: Résultat de l'analyse thermodynamique par PhreeqC

Phase	SI**	log IAP	logK(298K,1 atm)	Formule
Schwertmannite	40.9	49.88	8.98	Fe ₈ O ₈ (OH) ₆ SO ₄ :8H ₂ O
Jarosite(K)	17.13	6.14	-10.99	KFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Co(FeO ₂) ₂ (alpha)	16.89	17.66	0.77	Co(FeO ₂) ₂
Jarosite(NH ₄)	16.86	-2.16	-19.02	NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Hematite	14.68	14.63	-0.04	Fe ₂ O ₃
Maghemite(disordered)	11.79	14.63	2.84	Fe ₂ O ₃
Jarosite(H)	10.06	4.92	-5.14	(H ₃ O)Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆
Goethite	6.95	7.31	0.36	FeOOH
Ferricopiapite	5.89	-14.6	-20.49	Fe ₅ (SO ₄) ₆ O(OH):20H ₂ O
Lepidocrocite	5.46	7.31	1.85	FeOOH
Magnetite	4.59	14.96	10.36	Fe ₃ O ₄
Ferrihydrite(6L)	4.29	7.29	3	Fe(OH) ₃
Ferrihydrite(2L)	3.89	7.29	3.4	Fe(OH) ₃
Strengite	2.86	-2.39	-5.25	FePO ₄ :2H ₂ O
Gypsum	1.76	-2.85	-4.6	CaSO ₄ :2H ₂ O
Anhydrite	1.62	-2.81	-4.44	CaSO ₄
CO ₂ (g)	1.31	-6.51	-7.82	CO ₂
Bassanite	1.1	-2.82	-3.92	CaSO ₄ :0.5H ₂ O
Magnétite(am)	0.36	14.96	14.59	Fe ₃ O ₄
	Présence confirmée par un consensus dans la littérature			
	Présence discutée dans la littérature, mais non confirmée par un consensus			
	Absent de la littérature			

C. Revue bibliographique des types de précipités formés en biolixiviation

L'approche purement thermodynamique a permis d'identifier les solides théoriquement formés dans les conditions de biolixiviation en réacteur (milieu riche en fer ferrique, en sulfate, avec des cations potassium et ammonium, pH entre 1 et 2 et température autour de 42°C). Cependant, les résultats obtenus par cette modélisation ne concordent pas vraiment avec les observations expérimentales communément décrites dans la littérature : certains précipités cités précédemment sont analysés fréquemment dans les expériences de biolixiviation alors que d'autres ne semblent jamais être identifiés. Ainsi une revue bibliographique plus affinée a été réalisée pour compléter l'étude thermodynamique et permettre d'être plus sélectif sur les réactions de précipitations à prendre en compte dans le modèle global de biolixiviation.

1. Jarosite [$MFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ avec ($M = K, Na, NH_4, H_3O$)]

(Alpers et al., 1989) ont étudié des échantillons d'effluents de mines acides (*Acide Mine Drainage – AMD*) de minerai sulfuré en Californie. Ces échantillons ont été conservés pendant 11 à 13 années à température ambiante. L'analyse de ces eaux montre que la composition de cet échantillon est riche en fer ferrique et en sulfates et possède un pH autour de 1,6 ; un système très proche des conditions de biolixiviation, mais sans ammonium. Dans ces conditions ces auteurs ont observés l'apparition d'un précipité jaune qui après analyse, s'avère être une solution solide de jarosite de formule générale $K_{(x)}Na_{(y)}(H_3O)_{(1-x-y)}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$, avec $[(0,53 < x < 0,83), (0,03 < y < 0,15), \text{ et } (0,10 < (1-x-y) < 0,3)]$. La lente oxydation du fer ferreux contenu initialement dans ces échantillons a provoqué la saturation en fer ferrique dans le système. La nature bien cristallisée des précipités suggère que ces eaux minières oxydées ont atteint l'état d'équilibre thermodynamique. Ceci peut par conséquent fournir des données utiles pour l'évaluation des propriétés thermodynamiques des substitutions K-H₃O-Na dans la jarosite.

(Ahonon and Tuovinen, 1993) ont étudié et caractérisé les variations dans les phases solides et la précipitation du fer ferrique dans le cadre de la biolixiviation en colonne de minerai sulfuré (chalcopryrite, pentlandite, pyrite, pyrrhotite, et sphalérite) en présence de micro-organismes de type *Acidithiobacillus*. Ces études ont été menées en jouant sur des facteurs expérimentaux tels que par exemple l'acidité, la température, la solution nutritive... Lorsque le pH est inférieur à 2,5 ils observent l'apparition d'un précipité jaunâtre qui s'avère être de la jarosite de sodium. La source de sodium dans cette étude vient de l'utilisation de soude (NaOH) qui permet de neutraliser l'excès de production d'acide. Ils ont été témoins aussi de quelques substitutions du sodium par du potassium, de l'ammonium ou de l'hydronium dans la jarosite. Ces cations viennent de la solution nutritive.

(Bigham et al., 1996a) ont synthétisé une solution représentative des AMD en oxydant 0,1 mole de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ mis en solution à différents niveaux d'acidité dans un bioréacteur contenant des micro-organismes de type *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Une fois le fer ferreux totalement oxydé en fer ferrique à pH constant, le bioréacteur a été vidangé et les précipités ont été collectés, nettoyés et congelés avant analyse. Parmi les différents précipités, la jarosite (potassium, sodium, hydronium) était présente surtout à faible acidité (pH=2,3 ; la plus basse de l'étude).

(Bigham et al., 1996b) ont analysé des solutions issues d'eau acide produites par la lixiviation de minerais sulfurés. À un pH de 2,6 (relativement plus élevé que les conditions de biolixiviation), ils ont observé des quantités significatives de jarosites (potassium, sodium, hydronium).

(Wang et al., 2006) ont synthétisé de la schwertmannite à partir de sels minéraux et de sulfate de fer ferreux en présence d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*. La schwertmannite a été transformée en 19 à 40 jours en jarosite dans des conditions proches des opérations de biolixiviation (pH autour de 2 et température entre 36 et 45°C). Leurs observations montrent que la schwertmannite se forme en tant que précurseur de jarosite (ammonium et hydronium). Le potassium dans le milieu nutritif a été remplacé par du sodium pour éviter la précipitation de jarosite de potassium.

(Gramp et al., 2008) ont mené une étude sur la solubilité des différents précipités de fer formé dans les systèmes riches en fer où évoluent des micro-organismes acidophiles (*Acidithiobacillus ferrooxidans* par exemple). En présence de 6.1 mM d'ion ammonium et en l'absence de potassium et de sodium, la schwertmannite ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})\text{SO}_4$ idéalement) apparaît préférentiellement. En présence de suffisamment de cations, mais tout de même à faible concentration, de la jarosite ($\text{MFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ avec (M = K, Na, NH_4 , H_3O)) précipite en même temps que la schwertmannite. La jarosite d'ammonium a pu précipiter dans des systèmes contenant 6,1 ; 80 ; 160 ; et 320 mM d'ion ammonium, mais tout en ayant encore de la schwertmannite et non sans observer quelques substitutions par des ions hydroniums. La jarosite de potassium a pu précipiter à partir de 4 mM d'ion potassium dans le système et à partir de 12 mM, il n'y avait plus de schwertmannite qui accompagnait la précipitation de jarosite. Dans le cas de la jarosite de sodium, on observe la précipitation à partir de 100 mM d'ion sodium, mais même à 500 mM d'ion sodium, il n'a pas été observé de jarosite pure, elle est accompagnée de schwertmannite. D'une manière générale, on observe des solutions solides de jarosite du cation étudié, avec quelques substitutions par des ions hydroniums, et de la schwertmannite. Les auteurs concluent que la jarosite de potassium se forme préférentiellement, sa solubilité semble plus faible que celles des jarosites-H ou jarosite-Na. Pour ces deux systèmes, il est toujours observé une co-précipitation de schwertmannite.

(Hita et al., 2008) ont étudié la biolixiviation d'une boue de pyrite qui se déversait d'une mine en Espagne. La boue contenait plusieurs minerais sulfurés, en majorité de la pyrite. Ils ont observé la précipitation de jarosite de potassium.

(Gramp et al., 2009) ont produit de la schwertmannite et de la jarosite à partir de l'oxydation biologique du fer ferreux en fer ferrique à pH=2. La jarosite et la schwertmannite sont des solides qu'on retrouve quasiment systématiquement dans les eaux acides de mines et les effluents de mines ; en somme les milieux aqueux riches en sulfates et en fer, surtout avec une activité biologique oxydant le fer ferreux en milieu acide comme le confirme les travaux de (Alpers et al., 1989; Bigham and Nordstrom, 2000; Daoud and Karamanev, 2006; Eneroth and Koch, 2004; Wang et al., 2007). Ces précipités ont été synthétisés pour un pH compris entre 2 et 2,5 et pour des températures allant de 22°C à 60°C.

(Sasaki et al., 2009) ont étudié la passivation de la chalcopryrite durant la lixiviation chimique ou biologique de celle-ci. Ils se sont attardés à caractériser les solides précipités durant ce phénomène. La biolixiviation de la chalcopryrite a été réalisée en fiole avec *Acidithiobacillus Ferrooxidans* dans une solution nutritive « 9K medium » à un pH autour de 2. Les analyses de solides ont montré la présence de jarosite de potassium et d'ammonium.

(Nurmi et al., 2009) ont mené une étude thermodynamique des systèmes acides de biolixiviation riches en fer grâce au logiciel PHREEQC et la base de données WATERQ4F. Cette étude a été comparée à des données expérimentales. Ils ont observé que ces systèmes sont très facilement sursaturés en jarosite (potassium, sodium, ammonium et hydronium) et que les précipités sont en solution solide. Leurs calculs

thermodynamiques montrent que dans les gammes de pH proches de celle rencontrée en biolixiviation (entre 1 et 2), les indices de saturation des jarosites et de la goethite sont au-dessus de 0,5 et que ces composés sont donc prêts à précipiter. Une prédominance de la jarosite d'hydronium par rapport à la goethite à un pH compris entre 1,5 et 2,6 est à noter.

(Nurmi et al., 2010) ont étudié la possibilité de faire précipiter le fer et le sulfate des effluents issus de biolixiviations en tas afin de les rendre moins dangereux pour l'environnement et faciliter la récupération des métaux. Leur système a opéré à forte acidité (pH entre 2 et 2,5). En ajoutant de la calcite pour remonter le pH et arrêter l'oxydation, ils ont vu précipiter 96% du fer en solution sous forme de solution de jarosite et des traces de goethite.

(Bai et al., 2012) ont menés une étude semblable à celle de (Gramp et al., 2008), mais avec un paramètre supplémentaire : la concentration initiale en fer ferreux. Ils ont travaillé à un pH autour de 2,5. L'idée était de faire varier le potentiel redox du système et d'en étudier l'impact sur la précipitation. Ils ont mis en évidence la même prédominance pour la jarosite de potassium par rapport aux autres jarosites et obtiennent des résultats très proches de ceux de (Gramp et al., 2008). Mais ce travail apporte une information supplémentaire : on observe que si le système contient suffisamment d'ions ferreux, la nature du précipité change pour donner un mélange de schwertmannite et de jarosite. Cette étude met en évidence un phénomène peu maîtrisé dans la précipitation des hydroxydes de fer ferrique et le rôle du fer ferreux dans ce phénomène.

(Sandy Jones et al., 2014) ont étudié la synthèse et les propriétés d'un ternaire (K,NH₄,H₃O)-jarosite à partir de systèmes artificiellement semblables à un système de biolixiviation, et en présence d'*Acidithiobacillus Ferrooxidans*. Ils aboutissent aux mêmes conclusions que pour (Gramp et al., 2008; Bai et al., 2012) et à des seuils de composition en cations monovalents relativement proches. Plusieurs niveaux de concentration en potassium et ammonium ont été testés pour des pH compris entre 2,2 et 4,5 à température ambiante. On y trouve aussi les constantes de solubilité des différentes jarosites qui proviennent du travail de (Gaboreau and Vieillard, 2004) sur la prédiction des énergies libres de Gibbs. Lorsqu'il y a suffisamment de cations ammonium et potassium (>4 mM K⁺; > 80 mM NH₄⁺), on retrouve une solution solide de jarosite (K, NH₄, H₃O). Les analyses montrent d'une part que la présence de potassium facilite la précipitation de jarosite, et d'autre part dans les systèmes contenant uniquement (K-H₃O) ou (NH₄-H₃O) ils corroborent les résultats de (Laurel C. Basciano and Peterson, 2007; L. C. Basciano and Peterson, 2007) issus de leurs études de binaire de jarosite.

(Kaksonen et al., 2014a) ont étudié la bio-oxydation de fer ferreux dans deux bioréacteurs parfaitement agités continus avec un pH variant entre 1 et 2,2. Un des objectifs de ce travail était de caractériser les solides qui ont précipité lors de la bio-oxydation du fer ferreux. Les solides analysés montrent que 75% à 99% des précipités sont de la jarosite, préférentiellement de potassium. L'opération de biolixiviation a été menée pour un pH compris entre 1,1 et 2,2. Dans les conditions de cette étude, le pH le plus bas où la précipitation de jarosite a été observée est 1,5, mais comme l'a montré (Nurmi et al., 2010) cela dépend aussi de la composition (ici milieu 9k) et de la température (température ambiante).

D'après cette étude de la littérature scientifique, la jarosite (de potassium, ammonium et hydronium dans une moindre mesure) semble donc bien être présente dans les systèmes de biolixiviation. Nous pouvons prévoir qu'il est pertinent d'envisager dans nos modélisations la présence de jarosites (celles

correspondant aux cations présents dans le système). Cette étude de la littérature a permis aussi de collecter des données thermodynamiques, présentées dans le *Tableau 4*.

Tableau 4 : Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur les jarosites

Origine de la donnée	$\log_{10}(K_{sp}^{\text{jarosite}})$			
	Potassium	Ammonium	Sodium	Hydronium
PhreeqC – Thermodemmm	10,994	-19,022	6,738	-5,139
(Gaboreau and Vieillard, 2004)	-12,5	-12,5	-8,56	-8,67
(Liao et al., 2009)	-14,49	∅	-10,84	∅
(Ahonen and Tuovinen, 1993)	-9,2	-6,3	-5,3	-5,4
(Melchior et al., 1990)	-7,12	∅	∅	∅

2. Gypse [CaSO₄,2H₂O]

Le cas du gypse est plus simple, car on maîtrise la raison de son apparition. Dès que la calcite [CaCO₃] est utilisée pour contrecarrer la baisse du pH, le système est si riche en ions sulfate que le gypse est très vite sursaturé comme l'indiquent les articles référencés ci-dessous.

(Bouffard, 2005) ont établi une revue bibliographique très complète des pratiques fondamentales de la lixiviation en tas. Ils rapportent que les tas sont irrigués avec des solutions de d'acide sulfurique. L'ajout de calcite génère systématiquement la précipitation de gypse. Ils parlent même de jarosite de calcium [Ca_{1/2}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆]. Cependant, aucun autre auteur n'évoque ce système dans le cadre de la biolixiviation.

(Nurmi et al., 2009) dans leurs études thermodynamiques, ont observé que la solubilité, très basse, du gypse ne varie pas significativement avec la température ou l'acidité.

(Nurmi et al., 2010) ont mis en évidence la précipitation des ions sulfates non seulement en jarosite, mais également en gypse. Les quantités de précipités de gypse allaient de 3 à 6% massique (par rapport à la totalité des échantillons de précipités).

(Ghorbani et al., 2016) ont également observé la précipitation de gypse lors de l'utilisation de calcite ou de ciment.

(Petersen, 2016) a caractérisé le gypse comme un solide avec une très faible solubilité.

(Jin et al., 2020) ont présenté une nouvelle approche pour traiter les eaux acides de mine (AMD) par plusieurs cycles de biooxydation-bioréduction-neutralisation à la calcite pour provoquer la précipitation de schwertmannite afin de réduire la concentration en ion sulfate et en fer. Ils ont notamment indiqué que le traitement classique permet d'éliminer les ions sulfates en les faisant précipiter sous forme de gypse.

Au vu des retours d'expériences, des calculs prévisionnels et de la littérature, il semble évident que le gypse doit être pris en compte dans nos modélisations de biolixiviation, dans la mesure où nous utilisons un apport de calcite. Le *Tableau 5* rassemble les constantes d'équilibres rencontrées dans la littérature pour le gypse.

Tableau 5 : Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur le gypse

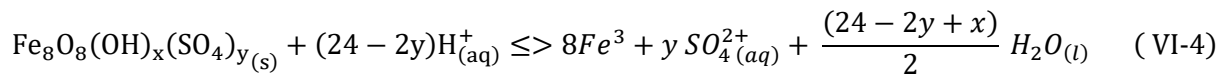
Origine de la donnée	$\log_{10}(K_{sp}^{\text{Gypsum}})$
PhreeqC – Thermodemmm	-4,605
(Melchior et al., 1990)	-4,58
(Longmire et al., 1990)	-4,85
(Johnson et al., 1992)	-5,467

3. Schwertmannite [$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})\text{SO}_4$ idéalement]

(Ahonen and Tuovinen, 1993) ont mis en évidence la précipitation de schwertmannite pour des pH compris entre 3 et 4. Pour des pH entre 2,5 et 3, ils observent de la schwertmannite uniquement lorsqu'aucun autre cation monovalent n'est présent dans le système.

(Bigham et al., 1996a), ont observé la précipitation de schwertmannite pour des niveaux de pH supérieur à 2,3. Il est caractérisé comme un solide amorphe très peu cristallin.

(Bigham et al., 1996b) ont observé expérimentalement la précipitation de schwertmannite pour des pH compris entre 2,8 et 4,5. De plus, en considérant une schwertmannite de composition $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_x(\text{SO}_4)_y$ ou $8 - x = 2y$ et $1,0 \leq y \leq 1,75$ et la réaction :



Cette réaction a pour constante de solubilité :

$$\log(K_{sp}^{\text{schwert.}}) = 8 \log a_{\text{Fe}^{3+}} + y \log a_{\text{SO}_4^{2-}} + (24 - 2y) \text{pH} \quad (\text{VI-5})$$

Pendant le calcul d'une constante de solubilité s'avère impossible à cause de la composition variable du solide, de l'occurrence du groupe sulfate en tant que composant de structure cristallin et capable de sorption à la surface et enfin de l'instabilité de la schwertmannite qui se convertit lentement en goethite.

(Regenspurg and Peiffer, 2005) ont étudié l'incorporation d'arsénite et de chromate dans la schwertmannite solide lors de sa précipitation. La schwertmannite a été synthétisée en mettant en solution du $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et du Na_2SO_4 à 60°C pendant 12 minutes puis la solution a été refroidie à température ambiante. C'est donc dans une solution riche en fer ferrique et sulfates que précipite la schwertmannite. Notons que dans cette manipulation, la quantité de sodium est restée assez faible pour ne pas générer de jarosite.

(Wang et al., 2006) ont synthétisé de la schwertmannite à partir de sels minéraux et de sulfate de fer ferreux en présence d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*.

(Gramp et al., 2008) : ont montré que lorsque la concentration en cation monovalent est insuffisante (<6,1 mM NH_4^+ jusque 320 mM NH_4^+ ; <12mM K^+), le fer et le sulfate, souvent sursaturé dans les systèmes de biolixiviation, vont précipiter en schwertmannite (se référer à la partie A. de ce chapitre).

(Gramp et al., 2009) ont étudié la précipitation de la schwertmannite avec un pH compris entre 2 et 2,5 et pour des températures allant de 22°C à 60°C.(cf. partie A.). La schwertmannite fut le précipité de sulfate de fer qui apparaissait en l'absence de cation.

(Liao et al., 2009) ont étudié la présence potentielle de schwertmannite dans les eaux acides de mines comportant des micro-organismes de type *Acidithiobacillus Ferrooxidans*. La schwertmannite apparaît lorsque le pH proche de 3.

(Bai et al., 2012) ont réalisé une étude similaire à celle de (Gramp et al., 2008) afin de déterminer les précipités qui se forment dans des systèmes acides, biologiques, riches en fer et en sulfates. L'apparition de schwertmannite dans une solution solide de jarosite est observée lorsque la quantité de fer ferreux initial est suffisamment élevée, et que la quantité disponible de cations monovalents n'est pas suffisante pour former de la jarosite. Une information importante est que la schwertmannite formée très rapidement se transforme en jarosite au cours de l'expérience. Notons que l'étude a été menée pour un pH proche de 2-2,5.

(Sánchez-España et al., 2011) ont étudié la solubilité de la schwertmannite dans des conditions chimiques proche de la biolixiviation, mais dans des systèmes abiotiques. Dans leur travail, ils remarquent que lorsque le pH est en dessous de 2,5 la jarosite précipite préférentiellement. Lorsque le pH est entre 2 et 3, ils observent une solution solide de jarosite et de schwertmannite. Au-delà de 3, c'est la schwertmannite qui précipite, selon la formule chimique empirique $Fe_8O_8(SO_4)_x(OH)_y \cdot nH_2O$ avec $x \in [1.4 ; 1.5]$ et $y \in [5.0 ; 5.2]$ et $n \in [13 ; 17]$. Un tel niveau d'acidité reste cependant un peu éloigné des conditions usuelles de biolixiviation.

(Sandy Jones et al., 2014) ont observé la précipitation de schwertmannite avec des seuils maximum de concentration en potassium et ammonium semblable à (Gramp et al., 2008) : $<4\text{mM K}^+$ et $<80\text{mM NH}_4^+$.

(Song et al., 2019) ont montré que sans activité biologique, l'hydrolyse du fer ne peut absolument pas donner de la schwertmannite spontanément, car $\Delta_R G_m^0 = 6,63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cependant si l'oxydation du fer ferreux se fait biologiquement, alors $\Delta_R G_m^0 = -34,12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

(Wang et al., 2019) ont cherché à développer une nouvelle méthode afin de purifier des eaux acides de mines en provoquant la précipitation de schwertmannite avant le traitement à la calcite. Initialement, seul le traitement à la calcite était utilisé pour appauvrir ces effluents en sulfate et en fer, mais la précipitation de gypse rendait l'opération inefficace. Leur étude n'inclut pas de composante microbiologique, mais l'utilisation d'eau oxygénée pour imiter la capacité oxydante des micro-organismes. Cela rendait le milieu riche en sulfates et en fer ferrique, ce qui a permis la précipitation de schwertmannite à un pH proche de 2,2.

(Ying et al., 2020) ont étudié la formation de la schwertmannite dans des conditions géochimiques variées. L'hydrolyse directe du fer ferrique en milieu riche en sulfates permet de produire de la schwertmannite. À plus haute température et plus haut pH, le système va préférentiellement transformer la schwertmannite, instable, en de la goethite. La présence de cation potassium ou ammonium favorise la transformation de la schwertmannite en jarosite.

Au final, l'analyse bibliographique relative à la précipitation de la schwertmannite dans les procédés de biolixiviation ne fournit pas une ligne de conduite indiscutable. En effet la présence de schwertmannite a été observée dans des conditions légèrement éloignées de la biolixiviation de pyrite : à pH supérieur à 3 ou à pH est inférieur à 3 mais en l'absence totale de cation monovalent permettant la précipitation de jarosite. Ces conditions expérimentales ne correspondent pas réellement à notre cas d'étude, ainsi nous

ne prendrons pas en compte la précipitation de schwertmannite dans le développement de notre modèle et donc la suite du manuscrit.

Tableau 6: Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur la schwertmannite

Origine de la donnée	$\log_{10}(K_{sp}^{\text{Schwertmannite}})$
PhreeqC – Thermodem	8,982
(Melchior et al., 1990)	2,25
(Bigham et al., 1996)	18

4. Goethite [α -FeOOH]

(Ahonen and Tuovinen, 1993) ont travaillé sur la caractérisation des solides dans un système de biolixiviation de minerai sulfuré. Les micro-organismes *Acidithiobacillus ferrooxidans* ont été cultivés dans une solution nutritive (3mM $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 2,3mM KH_2PO_4 ; 1,6mM $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; pH ajusté à 2,5 avec H_2SO_4). L'augmentation d'acidité excessive durant la manipulation a été contrecarrée par l'ajout de soude. L'évaporation d'eau durant l'opération a été compensée par l'ajout d'eau distillée stérile. En parallèle, des calculs thermodynamiques de spéciation, de produit ionique et d'indice de saturation ont été menés à l'aide du logiciel PHREEQE (aujourd'hui devenu PHREEQC). Si les calculs d'indice de saturation indiquent la présence très certaine de goethite à l'équilibre thermodynamique, cette dernière n'a pas été observée expérimentalement pour un pH inférieur à 3. Les auteurs pensent que la goethite précipite lentement. On peut noter que la constante utilisée pour le calcul $\log(K_{sp}^{\text{goethite}}) = -43$ est issue de (Melchior et al., 1990)

(Bigham et al., 1996a, 1996b) ont observé la présence de goethite, mais à des niveaux de pH bien supérieurs à ceux rencontrés usuellement en biolixiviation (pH<3,3). En dessous de ce niveau de pH, c'est préférentiellement la jarosite ou la schwertmannite qui précipitent. La schwertmannite est un solide métastable, qui se convertit soit en goethite, soit en jarosite en fonction de la composition du système. Il faut noter que dans la deuxième étude (Bigham et al., 1996b), les traces de goethite ont été observées 65 jours après le début de l'expérience, et que la conversion de toute la schwertmannite en goethite a été complète seulement au bout de 543 jours. La constante $\log(K_{sp}^{\text{goethite}}) = 0.15$ a été calculé grâce au programme MINTeq A2 (obsolète aujourd'hui) et des données expérimentales de l'étude. L'étude recense aussi d'autres constante d'équilibre : $\log(K_{sp}^{\text{goethite}}) = -1$ d'après (Nordstrom et al., 1990) et $\log(K_{sp}^{\text{goethite}}) = -0,02$ d'après (Lindsay and Schwab, 1982).

(Nurmi et al., 2009) ont fait une étude thermodynamique des systèmes de biolixiviation de minerai sulfuré en milieu acide. Les calculs ont été réalisés sur PHREEQC avec la base de données WATEQ4F. L'indice de saturation de la goethite indique qu'à l'équilibre thermodynamique, pour un pH inférieur à 1,5 de la goethite devrait précipiter. Entre pH = 1,5-2,6 c'est un mélange de goethite et jarosite qui est attendu.

(Sánchez-España et al., 2011) ont observé des traces de goethite, mais les auteurs supposent que c'est un produit du vieillissement de la schwertmannite et la jarosite. Cela sous-entend que les analyses ont été faites à des intervalles de temps long.

(Ying et al., 2020) ont montré que des conditions de température (<60)C et de pH élevées (<3) avec suffisamment de fer ferreux favorisent la transformation de la schwertmannite en goethite (présence observé au bout de 10 à 15 jours).

La présence de goethite en biolixiviation fut très discutée, mais sa présence est observée dans des conditions éloignées de celles rencontrées en biolixiviation. Les calculs thermodynamiques montrent que la formation de goethite découle d'une réaction spontanée, mais l'expérience montre que cette réaction est très lente dans les conditions opératoires de biolixiviation (elle peut cependant se faire rapidement, mais dans des conditions d'acidité et de température plus élevées). On peut donc logiquement penser que la réaction de précipitation de la goethite est cinétiquement lente, surtout par rapport aux temps caractéristiques de biolixiviation en réacteur. Le *Tableau 7* recense les données thermodynamiques concernant la goethite qui ont été réunies à partir de l'étude de la littérature. Ces valeurs sont relativement éloignées les unes des autres car il est difficile d'atteindre avec certitude l'équilibre thermodynamique dans un délai

Tableau 7: Données thermodynamiques recueillies au cours de l'étude bibliographique sur la goethite

Origine de la donnée	$\log_{10}(K_{sp}^{\text{Goethite}})$
PhreeqC – Thermodem	0,362
(Lindsay and Schwab, 1982)	-0,02
(Melchior et al., 1990)	-43
(Nordstrom et al., 1990)	-1
(Bigham et al., 1996)	1,40

5. Conclusions partielles

Dans un premier temps, une étude thermodynamique a permis d'identifier 19 solides candidats à la précipitation. Cependant, même si cette l'approche théorique rigoureuse prédit l'apparition, elle ne se substitue pas à l'observation, car des phénomènes cinétiques peuvent exister. C'est souvent une des difficultés rencontrées lors de l'extrapolation de connaissances en géologie vers le domaine du génie des procédés.

L'étude de la littérature a permis de se concentrer sur quatre types de solides : les jarosites, le gypse, la schwertmannite et la goethite. La précipitation de jarosites et de gypse sera prise en compte et décrite dans notre modèle, car les conditions opératoires de nos simulations de biolixiviation se situent dans des domaines où la formation de ces précipités est classiquement reconnue. En revanche, dans les conditions appliquées, la présence de goethite ne semble pas avérée, la formation de ce solide ne sera donc pas prise en compte. Enfin la précipitation de schwertmannite semble peu probable dans nos conditions de travail dans la mesure où des cations monovalents sont présents en solution du fait de la solution nutritive. La présence en quantité suffisante de cation monovalent suffit à ne pas observer de la schwertmannite précipiter dans le système (Gramp et al., 2008; Sandy Jones et al., 2014). Elle ne sera donc également pas prise en compte dans notre modèle.

Chapitre II.

Modélisation d'un réacteur discontinu de biolixiviation

Le chapitre I a mis en avant les principaux paramètres opératoires influant sur le procédé de biolixiviation. Il a également permis de révéler les points décisifs sur lesquels se concentrer dans le développement d'un modèle représentant ce type d'opération :

- la description qualitative et quantitative de la phase réactionnelle, nécessaire à la prédiction de la précipitation au cours du temps
- le couplage des phénomènes cinétiques et thermodynamiques dans un système d'équations, et sa résolution numérique
- l'intégration de la distribution de taille des particules de minerai et l'impact qu'elle peut avoir sur la surface réactive

Ainsi ce chapitre s'attache tout d'abord à faire la revue bibliographique des différents travaux de modélisation de réacteur de biolixiviation, pour ensuite présenter le modèle réalisé dans le cadre de cette thèse.

1. État de l'art – Modélisation d'un réacteur de biolixiviation

L'intérêt croissant, au cours de ces dernières années, pour la biolixiviation de minerai en réacteur entraîne une demande en termes de modélisation de ce type de procédés. Les modèles mis en œuvre ont pour buts principaux d'aider à optimiser des réacteurs en maximisant la production globale et en facilitant la gestion de leur fonctionnement. Ils permettent également d'identifier les conditions opératoires optimales. Plusieurs travaux ont déjà abordé ce sujet pour différentes échelles d'étude, avec des objectifs et des limites qui leur sont propres. Pour progresser dans ce domaine plusieurs axes semblent devoir être davantage développés

- Le choix du modèle cinétique à prendre en compte (pour l'oxydation chimique et/ou biologique) qui peut se baser sur un mécanisme réactionnel ou des expressions empiriques
- La prise en compte (ou non) de l'impact de la variation de la taille des particules (bilan de population, ségrégation, distribution de taille des particules, modèle du noyau rétrécissant...)
- La modélisation des phénomènes parasites (précipitation par exemple) et le contrôle des paramètres opératoires au cours du temps, comme par exemple l'acidité
- Le type de description de la phase réactionnelle qui peut être simplifié (suivi uniquement des constituants identifiés comme déterminant les vitesses de réaction) ou exhaustif (suivi des compositions de tous les constituants de la solution)
- La prise en compte du transfert gaz liquide

Dans cette partie, nous présentons les différents travaux de la littérature et concluons par un résumé des principales informations à retenir.

A. Développements des modèles de réacteur de biolixiviation

Les travaux de (Hansford and Chapman, 1992; Hansford and Miller, 1993; Pinches et al., 1988) utilisent des fonctions logistiques (fonctions mathématiques) ajustées sur les données expérimentales à leur disposition. Ils s'en servent comme cinétique de libération du métal d'intérêt. L'avantage évident de cette approche est la versatilité des équations logistiques, qui lorsqu'elles sont ajustées sur des données correspondant exactement au cas d'étude, vont permettre une prédiction fiable du procédé. L'inconvénient majeur est l'impossibilité de prendre en compte chacun des phénomènes composant la biolixiviation, ce qui a pour conséquence directe de faire de ces outils de calculs, de très mauvais prédicteurs quand on s'écarte des conditions pour lesquelles ils ont été conçus.

(Konishi et al., 1992) ont étudié la cinétique de biolixiviation d'un sulfure de zinc (ZnS) concentré par *Acidithiobacillus ferrooxidans* dans des réacteurs batch parfaitement agités. Ils étudient séparément l'adsorption des bactéries sur le minerai, la lixiviation du minerai par le fer ferrique et la lixiviation biologique du minerai (mécanisme direct). Les hypothèses de leur étude supposent un réacteur fermé parfaitement agité et isotherme, l'emploi du mécanisme direct/indirect, l'adsorption de la biomasse caractérisée par une loi de Langmuir et un modèle de noyau rétrécissant pour les particules solides.

(Crundwell, 1995, 1994) réalisent un premier travail de modélisation mathématique d'opération en réacteur continu et fermé de biolixiviation qui va servir de référence pour la plupart des travaux ultérieurs. Ce modèle inclut un bilan de population pour la description de la lixiviation des particules solides, le calcul de la masse de biomasse (en solution et adsorbée) en plus des bilans de matières classiques sur les réactifs et les produits. Une attention particulière est portée sur l'impact qu'ont la distribution de taille des

particules, la cinétique de dissolution et la distribution des temps de séjour sur la performance du réacteur. Malgré tous ces atouts ce travail souffre de quelques faiblesses, notamment le fait qu'il prenne en compte un mécanisme direct en parallèle du mécanisme indirect. L'hypothèse d'un volume de solution constant est également une considération simplificatrice. Les hypothèses de cette étude sont un réacteur fermé parfaitement agité, l'emploi des mécanismes direct et indirect et un modèle de noyau rétrécissant pour les particules solides, couplé à un modèle de site d'adsorption pour la biomasse.

(Crundwell, 2005, 2000) a mis à jour ses travaux de modélisation en incluant le mécanisme réactionnel et les modèles cinétiques associés généralement admis à cette époque (Boon et al., 1995). L'utilisation des bilans de populations, des distributions de taille de particule et de temps de séjour, ainsi que la prise en compte de l'oxydation chimique et biologique dans un modèle mathématique modulable en fait le premier travail du genre qui permet de caractériser ces différents phénomènes indépendamment, et de pouvoir les regrouper ensemble pour au final décrire de façon plutôt complète la biolixiviation du minerai. Les modèles de réacteur prenant en compte la lixiviation chimique ainsi que l'activité microbienne, tout en tenant compte d'une distribution non uniforme de particules dans le réacteur et évoluant dans le temps sont actuellement les modèles les plus complets.

(d'Hugues et al., 1997) ont réalisé des expériences de biolixiviation de pyrite cobaltifère dans des réacteurs continu contenant 20%_m de solide. Un modèle de réacteur a été ajusté sur la base de ces données expérimentales et a permis d'estimer correctement la récupération en cobalt pour ce système. Bien qu'offrant des résultats intéressants ce modèle montre quelques limites. Tout d'abord il se base sur un mécanisme direct-indirect pour décrire la dégradation du minerai, mécanisme actuellement réfuté. De plus, le modèle de ce réacteur ne permet que de calculer la concentration en cobalt dans le réacteur en fonction du temps de séjour. On suppose que la vitesse de dilution de la solution par l'alimentation est égale à la croissance spécifique de la biomasse, ce qui permet de s'affranchir de mettre en équation l'évolution de la biomasse. Il suppose aussi que les débits d'entrée et de sortie restent constants, de même que le volume molaire de solution. Au final cette approche représente un réacteur très simplifié.

(Cézac, 1997) a développé un modèle de réacteur-continu parfaitement agité de biolixiviation qui propose une description de la phase aqueuse électrolytique très complète, qui tient non seulement compte du minerai et des principaux acteurs de la biolixiviation (fer, sulfate entre autre), mais aussi de la solution nutritive. Cette approche repose sur une approche thermodynamique qui décrit la non-idéalité du milieu aqueux via un calcul des coefficients d'activités par le modèle ULPDHS (Achard, 1992). Bien que présentant un intérêt certain, cette démarche (classiquement utilisée en génie des procédés) reste jusqu'à aujourd'hui très peu utilisée pour la modélisation des réacteurs de biolixiviation.

L'autre originalité du travail de (Cézac, 1997) repose sur la manière dont sont écrits et résolus les différents bilans. En effet la problématique lorsqu'on tient compte de la multitude d'espèces ioniques en phase aqueuse et des réactions chimiques équilibrées correspondantes, est le grand nombre de variables qui en découle. Ainsi même en posant de bonnes hypothèses, le modèle d'un réacteur continu devra suivre à minima autant de variables que d'espèces considérées, plus les avancements de chacune des réactions. Le modèle se présente alors comme un système algébrique assez conséquent qui se résout par une méthode itérative nécessitant une initialisation des variables avec des valeurs assez proches de celles obtenues après la résolution du problème. Afin de réduire la complexité du système à résoudre (Cézac, 1997) préfère établir des bilans sur chaque atome au même degré d'oxydation. Les atomes sont conservés par les réactions de dissociations et les précipitations, ainsi il s'affranchit des variables d'avancements.

Ces réactions sont décrites par des équilibres thermodynamiques. Ce modèle de réacteur continu est applicable pour un fonctionnement à taux de conversion fixé. Il permet de connaître l'état du réacteur en fonction du taux de conversion, et notamment la quantité de précipité formée au cours du temps.

(Das and Sen, 2001) ont décrit la biolixiviation de pyrite et d'arsénopyrite via les mécanismes directs et indirects. Ils utilisent des cinétiques réactionnelles qui dépendent du rapport fer ferrique sur fer ferreux pour chacun des mécanismes de dissolution directe des deux minerais, et des cinétiques « d'adsorption » par la biomasse sur le solide pour la dissolution suivant le mécanisme direct. Dans le mécanisme indirect, la surface d'attaque diminue selon un modèle de noyau rétrécissant. La biomasse est aussi suivie sur la base de lois cinétiques initialement développées par (Nagpal et al., 1975). Le transfert gaz liquide est aussi pris en compte. Au final ce modèle permet de suivre l'évolution des minerais, du fer ferreux et ferrique, de la biomasse et de l'oxygène, mais tous les autres constituants ne sont pas pris en compte.

(Brochot et al., 2004) proposent un modèle de réacteur continu en utilisant une cinétique réactionnelle d'ordre un (ajusté) et un bilan pour déterminer la quantité de cobalt libéré. Ils utilisent ensuite une cinétique de type noyau rétrécissant, une distribution de taille des particules en entrée et dans le réacteur, et d'une distribution de temps de séjour qui leur permet de mieux décrire la libération de cobalt.

(Vilcáez and Inoue, 2009) ont présenté une modélisation électrochimique relativement détaillée. Leur étude porte sur la biolixiviation de chalcopryrite en présence de *Acidianus brierleyi* et *Sulfolobus metallicus*, des micro-organismes thermophiles (T=65°C). Le mécanisme de dissolution de la chalcopryrite comporte une oxydation et une réduction simultanées. Les auteurs supposent alors avoir un système de cathode et d'anode et déterminent l'intensité passant par chaque électrode. L'intensité étant proportionnelle au débit d'électrons passant à travers celles-ci, ils la relient directement à la vitesse de réaction à chaque « électrode ». De plus, ils tiennent compte des évolutions de la taille des particules, de la biomasse, de l'acidité dans le milieu, et de la précipitation de fer en jarosite via une cinétique simple sans origine physico-chimique.

(Rashidi et al., 2012) ont développé un modèle mathématique de réacteur discontinu de biolixiviation d'uraninite par des micro-organismes mésophiles à température et acidité constantes. Le modèle est ajusté et vérifie correctement les résultats expérimentaux. Des expressions de cinétiques développées par ces auteurs ont été employées sans références à leurs développements. Ce modèle permet de calculer uniquement les évolutions du fer ferrique et ferreux, du métal d'intérêt, et de la biomasse. Le transfert gaz liquide a été supposé non limitant (hypothèse vérifiée expérimentalement). La précipitation de jarosite est prise en compte par une cinétique qui dépend de la concentration en fer ferrique, mais qui n'a pas d'origine physico-chimique.

(Foroutan et al., 2020) ont développé un modèle de dissolution simplifié pour évaluer la performance des réacteurs de lixiviation en continu. Le modèle considère la réduction continue de la surface des particules en utilisant la distribution de leur taille et de leur temps de séjour. Le modèle a été validé expérimentalement par la biolixiviation d'un concentré de pyrite-arsénopyrite réalisée en usine pilote, ce qui a donné lieu à un bon accord entre les données expérimentales et les valeurs calculées. En utilisant ce modèle, l'effet des paramètres de fonctionnement sur la performance du réacteur peut être prédit. Par conséquent, le modèle peut être utilisé pour les analyses dynamiques et statiques des circuits de lixiviation, ainsi que pour la conception de systèmes de lixiviation ou la conception et l'optimisation des usines de traitement. Ce travail de modélisation rend très bien compte de la conversion du minerai, mais

suppose un réacteur isotherme fonctionnant à pH constant. La cinétique de dégradation du minerai est très simplifiée, le réactif considéré est directement la pyrite.

(Becci et al., 2021) ont modélisé la biolixiviation de déchets électroniques. Le mécanisme contact/sans contact adapté à la matière première est pris en compte pour la dissolution du solide et la croissance de la biomasse se fait en supposant le fer ferreux comme substrat. Ce travail permet de suivre simplement la quantité de biomasse, ainsi que les quantités de cuivre, de fer ferrique et de fer ferreux en solution.

B. Résumé de la revue de littérature

Cette partie résume l'apport des différents travaux de modélisation présentés dans la section précédente en mettant en lumière leur contribution dans la prise en compte de paramètres identifiés comme clés : modèle cinétique, mécanisme réactionnel, bilan de population, distribution de taille de particule, contrôle de l'acidité, description thermodynamique, transfert gaz-liquide et formation de précipités.

Tableau 8: Caractéristiques des développements de modélisation de la biolixiviation en réacteur par différents auteurs

Auteurs	Mode opératoire		Modèle cinétique				
	BATCH	RPAC	Logistique	Ordre 1-n	Lixiviation du minéral	Oxydation biologique	Surface solide
(Hansford and Chapman, 1992)	v	v	v	x	x	x	x
(Hansford and Miller, 1993)	x	v	v	x	x	x	x
(Pinches et al., 1988)	v	x	v	x	x	x	x
(Konishi et al., 1992)	v	x	x	v	x	x	x
(Crundwell, 1994, 1995)	v	v	x	x	v	v	v
(Crundwell, 2001, 2005)	v	v	x	x	v	v	v
(d'Hugues et al., 1997)	x	v	x	v	x	x	x
(Cézac, 1997)	x	v	x	x	x	x	x
(Das and Sen, 2001)	x	v	x	x	v	v	v
(Brochot et al., 2004)	v	v	x	v	x	x	x
(Vilcáez and Inoue, 2009)	v	x	x	x	v	v	v
(Rashidi et al., 2012)	v	x	x	x	v	v	x
(Foroutan et al., 2020)	v	x	x	x	v	v	x
(Becci et al., 2021)	v	x	x	x	v	v	x
Auteurs	Mécanisme réactionnel				Bilan de population		
	Macroscopique	Direct /indirect	Contact /sans contact	Thiosulfate /polysulfure	PSD	RTD	
(Hansford and Chapman, 1992)	v	x	x	x	x	x	
(Hansford and Miller, 1993)	v	x	x	x	x	x	
(Pinches et al., 1988)	v	x	x	x	x	x	
(Konishi et al., 1992)	x	v	x	x	x	x	
(Crundwell, 1994, 1995)	x	v	x	x	v	v	
(Crundwell, 2001, 2005)	x	x	v	x	v	v	
(d'Hugues et al., 1997)	v	x	x	x	x	v	
(Cézac, 1997)	v	x	x	x	x	x	
(Das and Sen, 2001)	x	v	x	x	x	x	
(Brochot et al., 2004)	v	x	x	x	v	v	
(Vilcáez and Inoue, 2009)	x	x	v	x	x	x	
(Rashidi et al., 2012)	x	x	v	x	x	x	
(Foroutan et al., 2020)	x	x	v	x	v	v	
(Becci et al., 2021)	x	x	v	x	x	x	
Auteurs	Contrôle procédé Acidité	Description thermodynamique	Transfert gaz liquide	Précipitation			
(Hansford and Chapman, 1992)	x	x	x	x			
(Hansford and Miller, 1993)	x	x	x	x			
(Pinches et al., 1988)	x	x	x	x			
(Konishi et al., 1992)	x	x	x	x			
(Crundwell, 1994, 1995)	x	x	v	v			
(Crundwell, 2001, 2005)	x	x	x	x			
(d'Hugues et al., 1997)	x	x	x	x			
(Cézac, 1997)	v	v	v	v			
(Das and Sen, 2001)	x	x	v	x			
(Brochot et al., 2004)	x	x	x	x			
(Vilcáez and Inoue, 2009)	x	x	x	x			
(Rashidi et al., 2012)	x	x	x	v			
(Foroutan et al., 2020)	x	x	x	x			
(¹ Becci et al., 2021)	x	x	x	x			

¹ RPAC : Réacteur Parfaitement Agité Continu

PSD : « Particle Size Distribution » En français DTP (distribution de taille des particules)

RTD : « Residence Time Distribution » En français DTS (distribution des temps de séjour)

2. Modélisation mathématique d'un réacteur de biolixiviation

A. Définition du système à modéliser

Un réacteur de biolixiviation est un réacteur multiphasique contenant une phase liquide aqueuse électrolytique multiconstituants, en contact avec une phase gaz (généralement à pression atmosphérique) et une ou plusieurs phases solides (Figure 16).

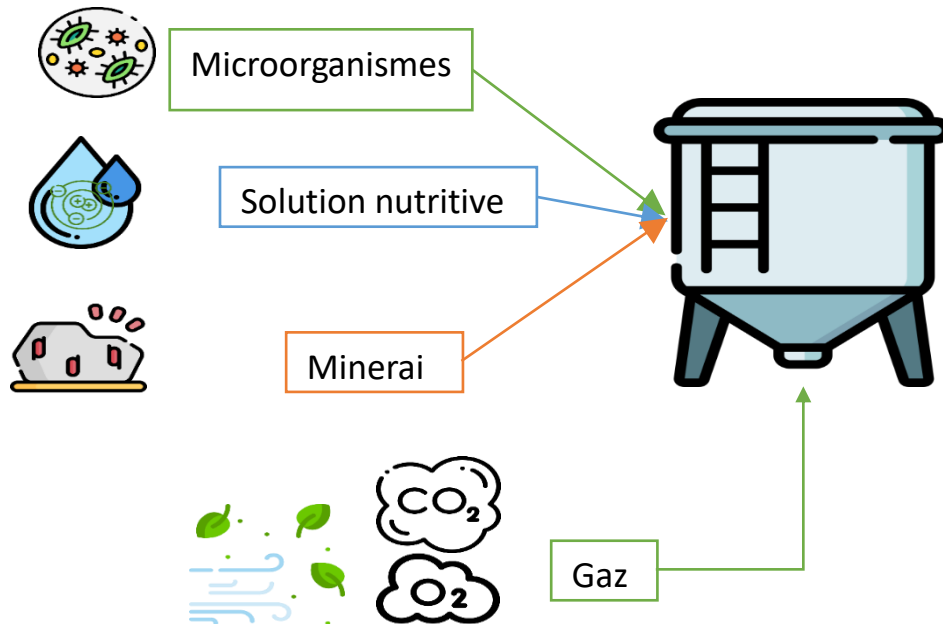


Figure 16: Schéma de principe d'un réacteur de biolixiviation

Dans ce système les différents constituants peuvent se trouver dans les différentes phases (gaz, liquide et/ou solide) en fonction de leurs propriétés thermodynamiques et des conditions de transferts mais également réagir entre eux avec des cinétiques plus ou moins rapides. La Figure 17 présente une description schématique des différents mécanismes et interactions rencontrés dans ce système complexe.

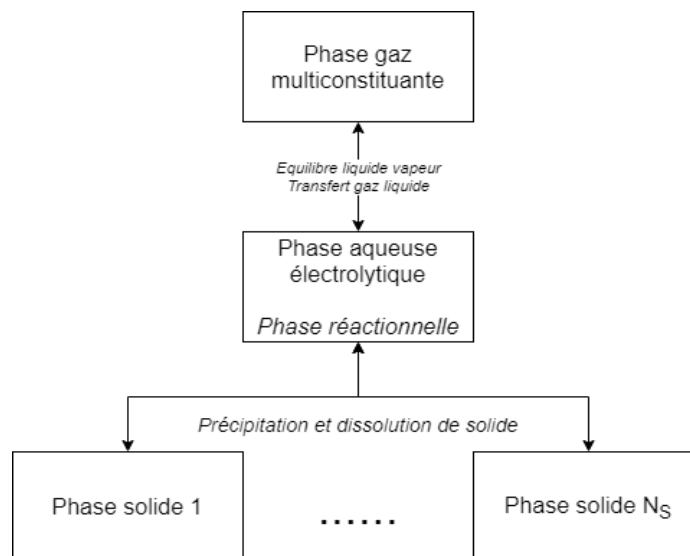


Figure 17: Schéma représentant les interactions entre les différentes phases du système "Réacteur de biolixiviation" d'après (Kakhu and Pantelides, 2003)

La première étape pour réaliser la modélisation d'un tel système est de faire l'inventaire des espèces apparentes présentes dans le système (cf. **chap1-solution nutritive, minéral, solides qui précipitent en biolixiviation, contrôle de l'acidité**).

Tableau 9: Liste des espèces apparentes présentes dans le réacteur de biolixiviation

ESPECES	ETAT
H ₂ O	SOLVANT LIQUIDE
KOH	SOLIDE
MgSO ₄	SOLIDE
(NH ₄) ₂ SO ₄	SOLIDE
CoSO ₄	SOLIDE
CaCO ₃	SOLIDE
Fe ₂ (SO ₄) ₃	SOLIDE
FeSO ₄	SOLIDE
CaSO ₄ ·2H ₂ O _{Solide}	SOLIDE
K _x (NH ₄) _y Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆ _{Solide}	SOLIDE
Fe _x Co _y S ₂ (minéral)	SOLIDE
H ₂ SO ₄	SOLUTE LIQUIDE
H ₃ PO ₄	SOLUTE LIQUIDE
NH _{3, aq}	SOLUTE LIQUIDE
CO _{2, aq}	SOLUTE LIQUIDE
O _{2, aq}	SOLUTE LIQUIDE
N _{2, aq}	SOLUTE LIQUIDE
CO _{2, g}	GAZ
O _{2, g}	GAZ
N _{2, g}	GAZ

À partir du Tableau 9, et des réactions de dissociations de ces espèces (Tableau 11), on peut déterminer les espèces vraies du système (c'est-à-dire les espèces apparentes et les ions issus des dissociations de ces espèces apparentes).

Tableau 10: Liste des espèces vraies, hors espèces apparentes

ESPECES	ETAT	ESPECES	ETAT
OH ⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	H ₂ CO ₃	ELECTROLYTE AQUEUX
SO ₄ ²⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	K ⁺	ELECTROLYTE AQUEUX
HSO ₄ ⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	Mg ²⁺	ELECTROLYTE AQUEUX
S ₂ O ₃ ²⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	H ⁺	ELECTROLYTE AQUEUX
H ₂ PO ₄ ⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	NH ₄ ⁺	ELECTROLYTE AQUEUX
HPO ₄ ²⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	Ca ²⁺	ELECTROLYTE AQUEUX
PO ₄ ³⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	Co ²⁺	ELECTROLYTE AQUEUX
CO ₃ ²⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	Fe ²⁺	ELECTROLYTE AQUEUX
HCO ³⁻	ELECTROLYTE AQUEUX	Fe ³⁺	ELECTROLYTE AQUEUX

Les différentes transformations qui servent à établir la liste des espèces vraies et qui se déroulent dans le réacteur de biolixiviation se divisent en plusieurs catégories :

- Les réactions équilibrées : ce sont principalement des réactions acido-basiques. Elles sont dites équilibrées, car elles sont suffisamment rapides pour être considérées à l'équilibre thermodynamique à chaque instant.
- Les réactions de précipitation-cristallisation. Ce sont les réactions qui entraînent l'apparition d'une ou plusieurs phases solides. Ce type de transformation est particulière dans son déroulement. Cela sera expliqué dans la partie « Equilibre liquide-solides, Précipitation »
- Les transferts gaz-liquide. Ils sont dus au contact entre la phase liquide et la phase gazeuse
- Les réactions dites « Cinétiques » sont des transformations qui soit ne suivent pas l'équilibre thermodynamique, soit vont vers l'équilibre thermodynamique, mais très lentement.

Toutes ces transformations peuvent être écrites sous la forme d'une réaction « chimique », et elles seront toutes traitées comme telle dans la modélisation et par conséquent, elles auront toutes une variable « avancement de réaction » qui leur sera associée.

Suite à la prise en compte de toutes ces transformations potentielles, le système contient 18 espèces vraies dont la liste est reportée dans le Tableau 10

Tableau 11: Liste des transformations prises en compte dans le travail de modélisation de réacteur de biolixiviation de pyrite cobaltifère

EQUILIBRE : $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$	EQUILIBRE : $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$
EQUILIBRE : $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	EQUILIBRE : $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$
EQUILIBRE : $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	EQUILIBRE : $\text{HPO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
DISSOLUTION : $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$	EQUILIBRE : $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$
EQUILIBRE : $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	EQUILIBRE : $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
EQUILIBRE : $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	EQUILIBRE : $\text{Fe}(\text{SO}_4) \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
SOLIDE : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{Solide}) \rightleftharpoons 2*\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-}$	SOLIDE : $\text{CoSO}_4(\text{Solide}) \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
SOLIDE : $\text{MgSO}_4(\text{Solide}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	SOLIDE : $\text{CaCO}_3(\text{Solide}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$
SOLIDE : $\text{Gypse_CaSO}_4,2\text{H}_2\text{O}(\text{Solide}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2*\text{H}_2\text{O}$	SOLIDE : $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{Solide}) \rightleftharpoons 2*\text{Fe}^{3+} + 3*\text{SO}_4^{2-}$
SOLIDE : $\text{K}_{0.33}(\text{NH}_4)_{0.67}\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6(\text{Solide}) + 6*\text{H}^+ \rightleftharpoons 0.33\text{K}^+ + 0.67\text{NH}_4^+ + 3*\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 6*\text{H}_2\text{O}$	
GAZ-LIQUIDE : $\text{O}_{2(\text{gaz})} \rightleftharpoons \text{O}_{2(\text{solute})}$	
GAZ-LIQUIDE : $\text{N}_{2(\text{gaz})} \rightleftharpoons \text{N}_{2(\text{solute})}$	
GAZ-LIQUIDE : $\text{CO}_{2(\text{gaz})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{solute})}$	
« CINÉTIQUE » : $\text{Fe}_x\text{Co}_y\text{S}_2(\text{Solide}) + 6\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = (6+x)\text{Fe}^{2+} + y\text{Co}^{2+} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+$	
« CINÉTIQUE » : $4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ = 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	« CINÉTIQUE » : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 8\text{Fe}^{3+} + 5\text{H}_2\text{O} = 8\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+$

B. Hypothèses de travail

Les principales hypothèses émises pour mener à bien ce travail de modélisation sont répertoriées ci-dessous. Elles seront discutées plus en détail indépendamment les unes des autres dans la suite du manuscrit.

- Phase aqueuse électrolytique considérée non idéale
- Phase gaz considérée comme idéale (gaz parfait)
- Approche γ/φ
 - γ : modèle ULPDHS
 - φ : Gaz parfait
- Solides considérés « purs » dans leur phase
- Réacteur parfaitement agité semi-discontinu (ajout de calcite)
- Réacteur isotherme

C. Bilans de matière

Dans ce travail les bilans de matière sont écrits en prenant en compte la notion d'avancement de la transformation j , caractérisée par la notation ξ_j . Ainsi, l'évolution de la quantité de matière du constituant i (n_i) au cours du temps peut être déterminée selon l'équation suivante :

$$\forall i \in [1; NC] \quad n_i(t) = n_i^0 + \sum_{j=1}^{NT} v_{i,j} \xi_j(t) \quad C-1$$

Avec :

ξ_j	Avancement de réaction à l'instant t	(mol)
$n_i(t)$	Quantité de i dans le système à l'instant t	(mol)
n_i^0	Quantité de i dans le système à l'instant initial	(mol)
$v_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique de i dans la transformation j	
NC	Nombre de constituants	
NT	Nombre de transformations	

Ainsi l'accumulation (ou l'épuisement) du constituant i , au cours du temps dans un réacteur fermé s'écrit sous la forme suivante :

$$\forall i \in [1; NC] \quad \frac{dn_i(t)}{dt} = \sum_{j=1}^{NT} v_{i,j} \frac{d\xi_j}{dt} \quad C-2$$

Cette formulation permet l'entrée et sortie de matière :

$$\forall i \in [1; NC] \quad \frac{dn_i(t)}{dt} = F_i^{IN}(t) - F_i^{OUT}(t) + \sum_{j=1}^{NT} v_{i,j} \frac{d\xi_j}{dt} \quad C-3$$

Avec :

F_i^{IN}	Flux de i entrant dans le système (nul car réacteur discontinu)	(mol.s ⁻¹)
F_i^{OUT}	Flux de i sortant dans du système (nul car réacteur discontinu)	(mol.s ⁻¹)

Pour obtenir la forme algébrique et non pas la forme différentielle de cette équation, cette dernière s'écrira :

$$\forall i \in [1; NC] \quad n_i(t) = n_i^0 + \int_{t=0}^t F_i^{IN}(\tau) d\tau - \int_{t=0}^t F_i^{OUT}(\tau) d\tau + \sum_{j=1}^{NT} \nu_{i,j} \xi_j(t) \quad C-4$$

$$\Rightarrow \forall i \in [1; NC] \quad n_i(t) = n_i^0 + f_i^{IN}(t) - f_i^{OUT}(t) + \sum_{j=1}^{NT} \nu_{i,j} \xi_j(t) \quad C-5$$

Avec :

f_i^{IN}	Quantité de i entrant dans le système entre 0 et t	(mol)
f_i^{OUT}	Quantité de i sortant dans du système entre 0 et t	(mol)

Remarque 1 : Les équations présentées ci-dessus ont un caractère général. Les débits d'entrée et de sortie sont conservés dans l'écriture du bilan bien qu'ils soient nuls dans un réacteur fermé. Il est toujours possible d'envisager un fonctionnement semi-batch pour alimenter le réacteur, ou avec des débits entrant et sortant pour modéliser en dynamique un réacteur ouvert.

Remarque 2 : Pour des raisons qui seront expliquées dans la partie « Méthode numérique » la forme différentielle sera utilisée dans ce travail.

Il existe d'autres manières d'écrire ces bilans de matières, surtout dans le cas des solutions électrolytiques. (Cézac, 1997; Coussine, 2012) proposent une écriture en bilans atomiques, car les réactions chimiques (hors oxydation) conservent les atomes de même degré d'oxydation. Cela permet de s'affranchir des variables d'avancement de réaction, ce qui peut être utile dans certains cas. (Kakhu and Pantelides, 2003) utilisent une astuce mathématique, celle de trouver une matrice dont le produit avec la matrice des coefficients stœchiométriques aboutit à une matrice nulle. Cela permet aussi de s'affranchir des variables d'avancements. Ces techniques fonctionnent très bien tant que toutes les transformations du système sont gouvernées seulement par la thermodynamique, ce qui n'est pas notre cas d'étude.

D. Équilibres chimiques

On définit les équilibres chimiques comme des réactions chimiques qui respectent l'équilibre thermodynamique à chaque instant. L'annexe sur la thermodynamique des solutions définit les grandeurs thermodynamiques impliquées et explique comment arriver à l'écriture d'un équilibre thermodynamique sous la forme :

$$\forall j \in [1; NEC] \quad K_j^m(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{R,j}^{m,0}(T)}{R \cdot T}\right) = \prod_{i=1}^{n_i} a_i^m(m_i, T)^{\nu_{i,j}} \quad D-1$$

Avec :

$K_j^m(T)$	Constante d'équilibre de la réaction j – Échelle de molalité	
$\Delta G_{R,j}^{m,0}(T)$	Enthalpie libre de la réaction j – Échelle de molalité	J.mol ⁻¹
$a_i^m(m_i, T)$	Activité du constituant i – Échelle de molalité	

T	Température	K
R	Constante des gaz parfaits	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
NEC	Nombre d'équilibres chimiques	

Ainsi pour respecter l'équilibre à chaque instant, il faut vérifier cette relation à chaque instant.

D'un point de vue pratique pour alléger l'écriture, un indice Ω_j peut être défini, tel que :

$$\forall j \in [1; NEC] \quad \Omega_j = \frac{\prod_{i=1}^{n_i} a_i^m(m_i, T)^{\nu_{i,j}}}{K_j^m(T)} \quad D-2$$

Ainsi, lorsque la réaction j est à l'équilibre, l'égalité à vérifier à chaque instant devient :

$$\forall j \in [1; NEC] \quad \Omega_j = 1 \quad D-3$$

E. Équilibre de phases – liquide-vapeur

La relation à vérifier pour être à l'équilibre thermodynamique est :

$$y_i \cdot \Phi_{v,i}(T, P, y_i) \cdot P - x_i \cdot \gamma_i(T, P, x_i) \cdot f_{aq,i}(T, P) = 0 \quad E-1$$

Avec :

y_i, x_i	Fractions molaires des espèces vapeur et liquide	(-)
$\Phi_{v,i}$	Coefficient de fugacité de l'espèce vapeur i	(-)
γ_i	Coefficient d'activité de l'espèce liquide i	(-)
$f_{aq,i}$	Fugacité liquide de i	(Pa)
P	Pression	(Pa)

Dans le cadre de ce travail de modélisation, le réacteur est à pression atmosphérique. On peut donc assimiler la phase gaz à un gaz parfait et ainsi son coefficient de fugacité vaut 1.

Il est d'usage d'employer la convention dissymétrique pour modéliser la thermodynamique des solutions aqueuses électrolytiques. L'écriture de l'équilibre liquide-vapeur est donc différente pour le solvant (l'eau), et les solutés existants dans les deux phases en contact :

- Côté solvant :

$$j = H_2O \quad y_j \cdot P - a_{H_2O}(T, P, x_i) \cdot P_{H_2O}^{sat}(T) = 0 \quad E-2$$

- Côté solutés :

$$J \in [1, NC_{gaz} - 1] \quad y_j \cdot P - a_j^{m,\infty}(T, P, m_j) \cdot H_j^m(T, P) = 0 \quad E-3$$

Avec :

$H_j^m(T, P)$	Constante de Henry de l'espèce i	(Pa)
$P_{H_2O}^{sat}(T)$	Pression de vapeur saturante de l'eau	(Pa)
NC_{gaz}	Nombre d'espèces gazeuses (également présentes en soluté)	
$a_j^{m,\infty}(T, P, m_j)$	Activité du soluté j – dilution infinie	
$a_{H_2O}(T, P, x_i)$	Activité de l'eau (solvant)	

Les travaux de (Cézac, 1997; Coussine, 2012; Gaïda, 2007; Krebs, 2006; Lach, 2015; Pouget, 2017) ainsi que plusieurs ouvrages de thermodynamique présentent les détails des calculs pour arriver aux expressions précédentes. De la même manière que pour les équilibres chimiques, on peut définir un indice Ω_j tel que :

- Côté solvant : $j = \text{H}_2\text{O}$
$$\Omega_j = \frac{a_{\text{H}_2\text{O}}(T,P,x_i).P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sat}}(T)}{y_{\text{H}_2\text{O}}.P}$$
 E-4

- Côté solutés : $j \in [1, \text{NC}_{\text{gaz}} - 1]$
$$\Omega_j = \frac{a_i^{\text{m},\infty}(T,P,m_i).H_i^{\text{m}}(T,P)}{y_i.P}$$
 E-5

Ainsi, lorsque l'équilibre thermodynamique entre le gaz et la solution est atteint, l'égalité à vérifier à chaque instant devient :

$$\forall j \in [1; \text{NC}_{\text{gaz}}] \quad \Omega_j = 1 \quad \text{E-6}$$

Il est important de remarquer que l'utilisation de cette équation pour prévoir la composition en espèces gazeuses solubilisées dans la phase liquide du réacteur est une hypothèse importante puisqu'elle implique de supposer que les transferts gaz-liquide ne sont pas limitants. Dans le cas où cette hypothèse n'est pas vérifiée il est nécessaire d'introduire une cinétique de transfert gaz-liquide. Ceci peut être envisagé de deux manières différentes :

- À partir de l'équilibre thermodynamique, et en supposant que le transfert côté gaz n'est pas limitant (modèle des couches limites), on peut obtenir la composition en soluté à l'équilibre à l'interface gaz liquide m_l^{eq} , et utiliser une cinétique de transfert de type « Linear driving force » :

$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_l A (m_l^{\text{eq}} - m_l) \quad \text{E-7}$$

- À partir de la définition de l'indice Ω_j , on peut définir une cinétique qui comme la précédente, tend vers l'équilibre :

$$\frac{d\xi_j}{dt} = -k_j^p (\sigma_i - 1) \quad \text{E-8}$$

Cette cinétique possède l'inconvénient de ne pas avoir de sens physique (pas d'impact de la surface de l'interface gaz liquide), mais permet dans le cas où des données sont manquantes, de modéliser un système plus réaliste que celui qui suppose les transferts gaz liquide non limitants. Cette expression possède aussi un avantage numérique qui sera présenté dans la partie « Transformation du système EAD en ODE »

F. Équilibres de phases – liquide-Solide, précipitation.

Les équilibres liquides-solides sont un cas particulier des équilibres thermodynamiques, qui peuvent, selon le point de vue adopté, être considérés comme des équilibres chimiques et/ou des équilibres de phases.

Une des particularités de ce type de transformation est qu'elle s'effectue sous condition. En effet, on ne peut observer de précipitation sans avoir atteint au minimum la saturation, voir même dans la plupart des cas, un certain niveau de sursaturation. On définit le niveau de saturation à partir de l'équilibre thermodynamique grâce à un indice Ω_j :

$$\forall j \in [1; NS] \quad K_j^{m,SP}(T) = \prod_{i=1}^{NC} a_i^m(m_i, T)^{v_{i,j}} \quad F-1$$

$$\forall j \in [1; NS] \quad \Omega_j = \frac{\prod_{i=1}^{NC} a_i^m(m_i, T)^{v_{i,j}}}{K_j^{m,SP}(T)} \quad F-2$$

Avec :

$K_j^{m,SP}(T)$ Constante de solubilité du Solide j
 NS Nombre de Solide

Ainsi, comme l'illustre la Figure 18, un indice de saturation inférieur à 1 indique un état de sous saturation par rapport au solide considéré. Quand l'indice vaut 1, la saturation est atteinte, mais cette condition n'est pas suffisante pour observer la précipitation. En effet, tout système physico-chimique cherche à atteindre un équilibre thermodynamique, et il se trouve que dans la majorité de ces cas, garder ces solutés en phase aqueuse correspond encore à un minimum d'énergie, donc à un équilibre. Le degré de sursaturation à atteindre pour observer la précipitation a fait l'objet de plusieurs études théoriques, mais il n'est actuellement pas possible de le prévoir précisément dans des systèmes comme en biolixiviation car les tentatives de prédictions de ce phénomène nécessitent la maîtrise des conditions physico-chimique du système, et n'a été employé que dans des systèmes assez simple (eau et quelques solutés).

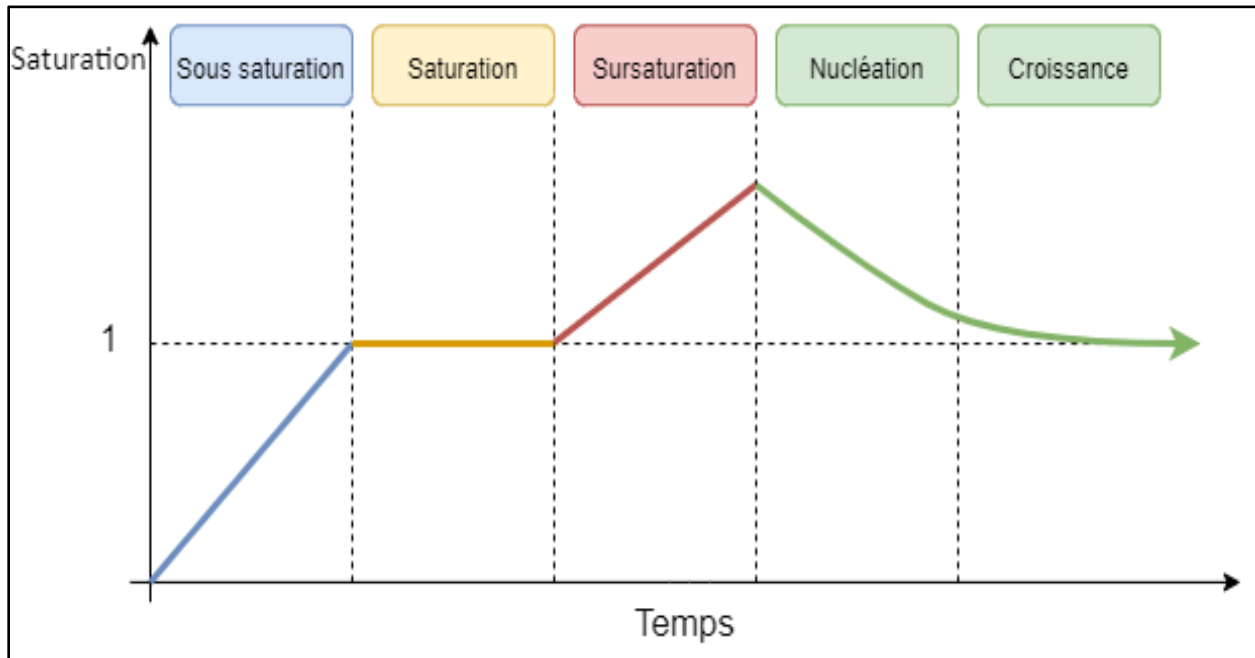


Figure 18: Étapes de la précipitation en fonction du niveau de saturation dans le temps

En supposant qu'à partir de la saturation, ou d'un certain niveau de sursaturation, la précipitation est suffisamment rapide pour être à l'équilibre thermodynamique à chaque instant, l'équation qui modélise cette transformation sera :

$$\forall j \in [1; NS] \quad \begin{cases} N_j = 0 & \text{si } \Omega_j < 1 & \text{(a)} \\ \Omega_j = 1 & \text{si } \Omega_j \geq 1 + \alpha & \text{(b)} \end{cases} \quad \text{F-3}$$

Avec :

N_j Nombre de moles du Solide j
 α Niveau de sursaturation considéré

Pour changer d'équation, il faut avoir atteint un évènement en particulier (voir Méthode numérique – Gestion des évènements) : Ainsi, en partant d'un état sous-saturé, on débute le calcul avec la première équation (a) (masse de solide nulle). Le passage à l'équation (b) a lieu lorsqu'un certain niveau de saturation est atteint. A l'opposé, en partant de la présence de solide et qu'il y a une dissolution, on commence avec l'équation (b). Lorsque tout le solide a disparu, on retourne à l'équation (a).

Dans le cas où l'on souhaiterait tenir compte d'une cinétique de précipitation, la théorie des transitions de phases décrite par (Lasaga, 2014, 1998) prévoit un temps d'induction correspondant au temps passé en sursaturation avant l'apparition de solide, puis un temps de croissance ou les nucléons de solides grandissent jusqu'à atteindre l'équilibre thermodynamique (Figure 18). Il y a eu quelques travaux pour essayer de prédire le temps de nucléation dans des études de précipitation de solide dans des conditions simples et idéales (He et al., 1994a, 1994b; Reiss et al., 2021; Reznik et al., 2011, 2009; Van Driessche et al., 2019), mais la dépendance de ce temps en fonction des paramètres physico-chimiques et du niveau de saturation rend son calcul difficile dans le cas complexe d'un réacteur de biolixiviation. Néanmoins, la croissance des cristaux peut être modélisée par une cinétique qui amène le système à l'équilibre :

$$\frac{d\xi_j}{dt} = k_j \left(1 - \Omega_j^{\frac{1}{n_j}} \right)^{n_j} \quad \text{F-4}$$

Avec :

k_j Constante cinétique de la précipitation j
 n_j « Ordre » de la réaction

Pour pouvoir tenir compte du temps et de la vitesse de nucléation, qui ont un impact non négligeable dans la dynamique du réacteur (Free, 2013b; Lasaga, 2014, 1998), un facteur mathématique a été introduit afin de mieux modéliser la précipitation en réacteur fermé. Cette fonction mathématique passe de 0 à 1 en un certain temps, et permet ainsi de prendre en compte un temps d'induction, et une vitesse de nucléation (Figure 19). En simplifiant, cette fonction permet la transition entre l'étape de nucléation et l'étape de croissance. La cinétique de précipitation devient :

$$\frac{d\xi_j}{dt} = k_j \left(1 - \Omega_j^{\frac{1}{n_j}} \right)^{n_j} \times f_{\text{nucléation}}(t - t_{\text{sat}}) \quad \text{F-5}$$

$$f_{\text{nucléation}}(t - t_{\text{sat}}) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < t_{\text{sat}} \\ \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{(t - t_{\text{sat}}) - t_{\text{induction}}}{\tau} \right) \right) & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{F-6}$$

Avec :

t	Temps	(s)
t _{sat}	Temps au moment de la saturation	(s)
t _{induction}	Temps entre la saturation et la précipitation	(s)
τ	Temps de transition de l'étape de nucléation à l'étape de croissance	(s)

On peut aussi utiliser une fonction logistique qui aura toute autant de paramètres à ajuster.

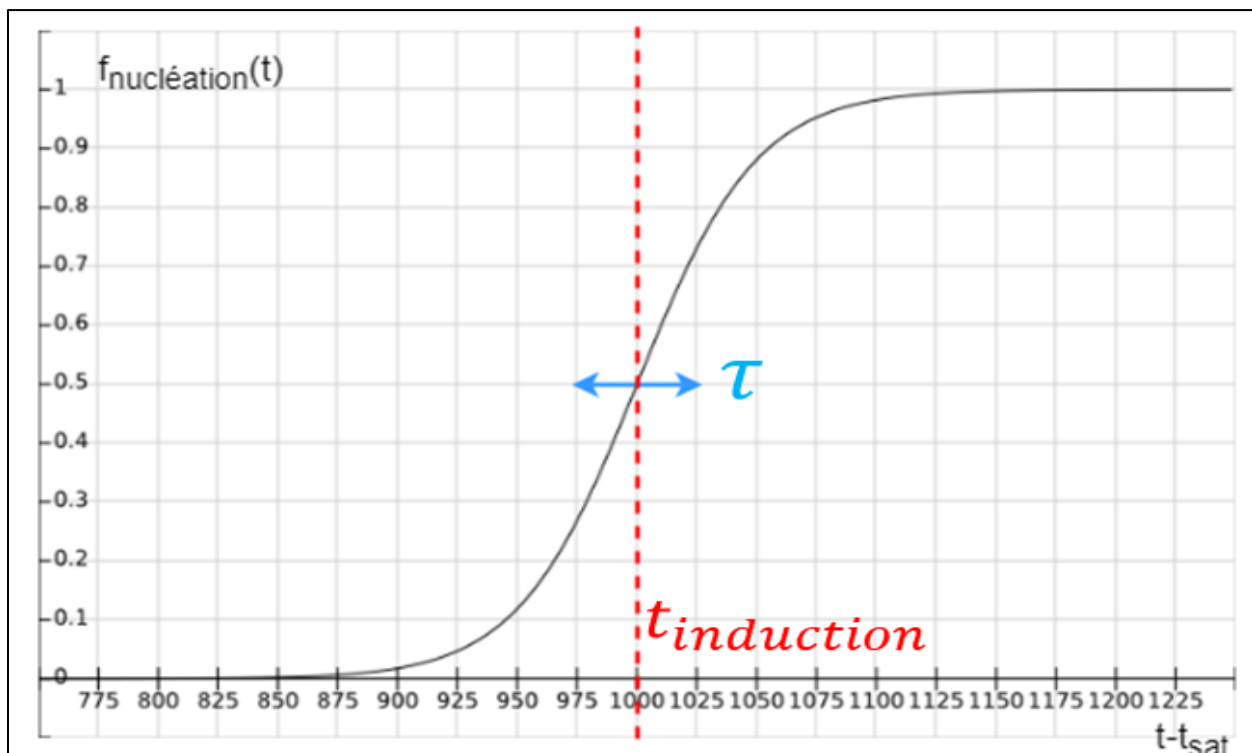


Figure 19 : Fonction modélisant l'impact de la nucléation dans un système dynamique

G. Cinétiques de réaction

Une approche cinétique est utilisée dans notre modèle pour caractériser les réactions de dissolution du minerai et l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique.

1. Cinétique de dissolution

La modélisation de la réaction de dissolution du minerai s'appuie sur les travaux de (Bouffard et al., 2006) en décrivant une cinétique dépendante de la surface du solide.

$$\frac{d\xi_{\text{FeS}_2}}{dt} = -R_{\text{FeS}_2} S_{\text{FeS}_2} \quad \text{G-1}$$

Dans cette équation la vitesse (par unité de surface de minerai) R_{FeS_2} est dépendante du rapport de la concentration en fer ferrique sur celle en fer ferreux :

$$R_{FeS_2} = k(T) \left(\frac{[Fe^{3+}]}{K + [Fe^{2+}]} \right)^\gamma \quad G-2$$

$$k(T) = k(T_{ref}) \exp \left(- \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right) \quad G-3$$

Avec :

R_{FeS_2}	Vitesse surfacique d'oxydation de la pyrite	(mol.s ⁻¹ .m ⁻²)
$k(T)$	Constante cinétique (loi d'Arrhenius)	(mol.s ⁻¹ .m ⁻²)
$k(T_{ref})$	Constante de la loi d'Arrhenius	(mol.s ⁻¹ .m ⁻²)
E_a	Énergie d'activation	(J.mol ⁻¹)
T, T_{ref}	Température du système et température de référence	(K)
R	Constante des gaz parfaits	(J.K ⁻¹ .mol ⁻¹)
K	Paramètre de la loi cinétique	(mol.L ⁻¹)
γ	Ordre de la réaction	(-)

Cette approche cinétique nécessite un suivi de l'évolution de l'aire de la surface du minerai au cours du temps (cette aire diminue à mesure que le minerai est consommé). Elle repose par ailleurs sur l'hypothèse que dans le minerai broyé, les minéraux sulfurés sont totalement libérés et disponibles pour la réaction.

Il faut pouvoir calculer à chaque instant la surface de solide réactive en fonction de la quantité de solides initiale, la quantité de solides au cours du temps et la taille des grains de solides. En supposant que toutes les particules solides possèdent une taille moyenne $\langle d_p \rangle$ et que la diffusion à la surface du solide n'est pas le facteur limitant, l'aire de la surface réactive au cours du temps peut s'écrire sous la forme :

$$S_{FeS_2}^{(t)} = 6 \frac{N_{FeS_2}^{(t=0)} M(FeS_2)}{\rho_{FeS_2} d_p} \left[\frac{N_{FeS_2}^{(t)}}{N_{FeS_2}^{(t=0)}} \right]^{\frac{2}{3}} \quad G-4$$

Avec :

$S_{FeS_2}^{(t)}$	Aire de la surface réactive de pyrite (au temps t)	(m ²)
$N_{FeS_2}^{(t=0)}$	Quantité de pyrite à l'état initial	(mol)
$N_{FeS_2}^{(t)}$	Quantité de pyrite à l'instant t	(mol)
$M(FeS_2)$	Masse molaire de la pyrite	(kg.mol ⁻¹)
ρ_{FeS_2}	Masse volumique de la pyrite	(kg.m ⁻³)
d_p	Diamètre moyen	(m)

L'hypothèse selon laquelle toutes les particules de pyrite sont de taille identique (diamètre moyen d_p) est une hypothèse plutôt forte. Pour mieux tenir compte de l'impact de la distribution de taille sur la cinétique de dissolution du minerai, il faut calculer la surface réactive en fonction de cette distribution de taille et de la quantité qui a réagi au cours du temps.

Soit $D(l)$ la distribution de taille des grains en nombre dans le réacteur en fonction du diamètre des particules l , alors :

$$\int_{x=e}^{+\infty} D(l)dl = \frac{N_{\text{grain}}(l \geq e)}{N_{\text{total}}} \quad \text{G-5}$$

La distribution de taille est obtenue par une analyse granulométrique en laboratoire.

Le nombre de particules solides (N_{total}) peut être calculé par les équations suivantes en supposant une forme sphérique :

$$N_{\text{total}} = \frac{M_{\text{Solide}}^{(t=0)}}{\rho_{\text{Solide}} \int_0^{+\infty} D(l)V_p(l, 0)dl} \quad \text{G-6}$$

$$V_p(l, \Delta l) = \begin{cases} \frac{\pi}{6}(l - 2\Delta l)^3 & \text{si } l \geq 2\Delta l \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{G-7}$$

Ensuite, on établit un abaque qui permet d'obtenir la surface réactive restante $A_{\text{Solide}}(\Delta l)$ en fonction du volume de solide restant $V_{\text{Solide}}(\Delta l)$, en faisant varier l'épaisseur consommée Δl :

$$V_{\text{Solide}}(\Delta l) = N_{\text{total}} \int_0^{+\infty} D(l)V_p(l, \Delta l)dl \quad \text{G-8}$$

$$A_{\text{Solide}}(\Delta l) = N_{\text{total}} \int_0^{+\infty} D(l)a_p(l, \Delta l)dl \quad \text{G-9}$$

$$a_p(l, \Delta l) = \begin{cases} \pi(l - 2\Delta l)^2 & \text{si } l \geq 2\Delta l \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} \quad \text{G-10}$$

Avec :

$M_{\text{Solide}}^{(t)}$	Masse de Solide à l'instant t	(kg)
$V_p(l, \Delta l)$	Volume d'une sphère de diamètre $l - 2\Delta l$	(m^3)
$a_p(l, \Delta l)$	Surface d'une sphère de diamètre $l - 2\Delta l$	(m^2)
Δl	Épaisseur de solide consommé	(m)

Cette manière de faire permet d'éviter le calcul de la surface à chaque itération dans le temps, ce qui nous économise un temps de calcul conséquent, sans sacrifier en précision à condition de produire une table avec une résolution suffisamment fine, et d'avoir un algorithme de recherche dans la table performant.

2. Activité biologique

Comme indiqué dans la partie mécanisme du chapitre I, l'activité microbologique a un impact significatif sur l'oxydation du fer ferreux en fer ferrique, et des formes réduites des composés soufrés inorganiques en sulfate. Les mécanismes mis en jeu sont complexes et pas toujours décrits de façon consensuelle. Pour ces raisons il a été décidé d'utiliser dans un premier temps une approche simple pour décrire l'impact de l'activité biologique dans notre modèle en supposant que seul le fer ferreux est consommé en tant que substrat. Cependant il est important de noter que le modèle et le code de calcul sont construits de façon à pouvoir modifier (ou compléter) cette première approche pour évoluer vers une version plus complète (et complexe), intégrant (quand plus de données seront disponibles) d'autres substrats tels que par exemple des formes réduites de composés soufrés inorganiques.

La loi cinétique de croissance des micro-organismes la plus classiquement utilisée est la loi de Monod. Cette loi néglige l'inhibition possible par les produits ferriques mais a l'avantage de rester relativement simple et de permettre de décrire correctement, dans le cas de la biolixiviation de la pyrite par *Acidithiobacillus*, *Leptospirillum*, *Sulfobacillus*, l'évolution de la vitesse spécifique de croissance de la biomasse en fonction de la concentration en fer ferreux (Becci et al., 2021; Crundwell, 2000, 1995, 1994; Fowler et al., 2001; Huberts, 1994; Kumar and Gandhi, 1990; Leahy and Schwarz, 2009; Petersen, 2010; Petersen and Dixon, 2007; Rashidi et al., 2012; Weerasekara et al., 2008). Elle peut s'écrire sous la forme :

$$V = V_{\max}(T) \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{K_S + [\text{Fe}^{2+}]} \quad \text{G-11}$$

Avec :

V	Vitesse spécifique de croissance de la biomasse	(h ⁻¹)
V _{max}	Vitesse spécifique de croissance maximale de la biomasse	(h ⁻¹)
K _S	Constante de Monod	(g.L ⁻¹)
[Fe ²⁺]	Concentration en[Fe ²⁺] (substrat)	(g.L ⁻¹)

La vitesse de croissance de la biomasse peut ensuite facilement être calculée en fonction de la concentration en biomasse (Boon, 1998; Meruane et al., 2002) :

$$R_{\text{Cells}} = V \cdot N_{\text{Cells}} \quad \text{G-12}$$

Avec :

N _{Cells}	Concentration en biomasse	(g.L ⁻¹)
R _{Cells}	Vitesse de production de biomasse	(g.L ⁻¹ .h ⁻¹)

Le substrat (fer ferreux dans notre cas) est généralement utilisé pour la croissance de la biomasse et la maintenance cellulaire, sa vitesse de consommation s'écrit alors généralement avec la relation de Pirt (Petersen, 2010; Pirt, 1965) :

$$R_{\text{Fe}^{2+}\text{ox}} = \frac{R_{\text{Cells}}}{Y_{\text{Cells}/\text{Fe}^{2+}\text{ox}}} + m \cdot N_{\text{Cells}} \quad \text{G-13}$$

Avec :

R _{Fe²⁺ox}	Vitesse de consommation du substrat	(g.L ⁻¹ .h ⁻¹)
Y _{Cells/Fe²⁺ox}	Rendement (masse biomasse/masse substrat)	(-)
m	Terme de maintenance cellulaire	(h ⁻¹)

Dans de nombreuses situations la quantité de substrat nécessaire à la maintenance cellulaire est négligé par commodité, ce qui est contraire aux observations de (Hatzikioseyan and Tsezos, 2006) qui montrent que le développement de la biomasse est responsable d'environ 10 à 20% de l'oxydation biologique. Le reste est oxydé via la maintenance cellulaire.

Lorsque cette maintenance est négligée, l'équation (G-13) peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$R_{\text{Fe}^{2+}\text{ox}} = \frac{R_{\text{Cells}}}{Y_{\text{Cells}/\text{Fe}^{2+}\text{ox}}} \quad \text{G-14}$$

H. Bilan enthalpique

Le réacteur fermé est considéré comme un système clos. Le bilan réalisé sur ce système suppose des références corps pur état standard pour les espèces apparentes et infiniment diluée état standard pour les espèces ioniques. Les enthalpies de références sont choisies nulles. Soit E, l'énergie du système considéré. En appliquant le premier principe de la thermodynamique sur la phase liquide du système ($H = H^{liq}$):

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad \text{H-1}$$

$$E = U + E_C + \sum_j E_{P_j} \quad \text{H-2}$$

Les variations d'énergie cinétiques et potentielles étant négligeable et le système évoluant à pression constante, il en résulte :

$$E = U = H \quad \text{H-3}$$

D'autre part, les forces de pression extérieures ne varient pas :

$$\dot{W} = 0 \quad \text{H-4}$$

Par conséquent :

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q} \quad \text{H-5}$$

L'inventaire des mécanismes de production et consommation de chaleur permet d'identifier les phénomènes suivants :

- Les réactions peuvent être exothermique ou endothermique
- Le réacteur reçoit et émet un rayonnement thermique
- Des pertes de chaleur peuvent se faire par la paroi en fonction de la configuration du réacteur
- L'évaporation de l'eau est aussi une source de perte d'énergie
- L'agitation mécanique provoque un réchauffement due à la viscosité de la boue.
- Le système de refroidissement récupère de la chaleur

Ainsi :

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_{\text{Réactions}} + \dot{H}_{\text{Rayonnement}} + \dot{H}_{\text{Paroi}} + \dot{H}_{\text{Evaporation}} + \dot{H}_{\text{Agitation}} + \dot{Q}_{\text{Echangeur}} \quad \text{H-6}$$

En prenant en compte les hypothèses suivantes sur le réacteur de laboratoire décrit au chapitre 3 :

- Réacteur à double enveloppe (en guise d'échangeur thermique)
- Impact de l'agitation négligeable
- Rayonnement thermique négligeable

On obtient :

$$\frac{dH}{dt} = \dot{H}_{\text{Réactions}} + Q_{\text{Echangeur}} \quad \text{H-7}$$

Avec :

$$\dot{H}_{\text{Réactions}} = \sum_{j=1}^{NT} \left[\frac{d\xi_j}{dt} \Delta_r H_j(T) \right] \quad \text{H-8}$$

Pour rendre compte de la non-idéalité des mélanges liquides, on part de la définition de l'enthalpie libre qui prends en compte cette non idéalité via l'enthalpie libre d'excès :

$$G = G^{\text{idéal}} + G^E \quad \text{H-9}$$

Avec :

$$G^{\text{idéal}} = \sum_{i=1}^{NC} N_i \left(\mu_i^0 + RT \ln(x_i) \right) \quad \text{H-10}$$

$$G^E = RT \sum_{i=1}^{NC} N_i \ln(\gamma_i) \quad \text{H-11}$$

$$RT \ln(\gamma_i) = \left(\frac{\partial G^E}{\partial N_i} \right)_{T,P,N_{j \neq i}} = \mu_i^E \quad \text{H-12}$$

Via les relations entre les différentes grandeurs thermodynamiques, on obtient entre autres l'enthalpie d'excès :

$$\left(\frac{\partial \left(\frac{G^E}{T} \right)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{P,N_i} = H^E \quad \text{H-13}$$

On peut donc calculer l'enthalpie du mélange liquide comme ceci :

$$H^{\text{liq}}(T, N_i) = H^{\text{liq,idéal}}(T, N_i) + H^E(T, P, N_i) \quad \text{H-14}$$

$$H^{\text{liq}}(T, N_i) = \sum_{i=1}^{NC} \left[N_i \left(h_i^{\text{ref}}(T^0, P^0) + \int_{T^0}^T C_{p_i}(T) dT \right) - N_i RT^2 \frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right] \quad \text{H-15}$$

Ainsi on peut utiliser la relation (H-7) pour évaluer le comportement thermique du système. En allant plus loin, l'expression de l'enthalpie permet d'écrire ceci :

$$\frac{dH}{dt} = \frac{d}{dt} \left[\sum_{i=1}^{NC} N_i h_i^{\text{idéal}}(T) + \sum_{i=1}^{NC} N_i h_i^E(T, N_i) \right] \quad \text{H-16}$$

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \left[\left(h_i^{\text{idéal}}(T) + h_i^E(T, N_i) \right) \frac{dN_i}{dt} + N_i \left(\frac{dh_i^{\text{idéal}}(T)}{dt} + \frac{dh_i^E(T, N_i)}{dt} \right) \right] \quad \text{H-17}$$

En supposant que le réacteur fonctionne à température constante au cours du temps, la variation de l'enthalpie en solution idéale est nulle car elle ne dépend que de la température. Cette expression devient :

$$\frac{dH}{dt} = \sum_{i=1}^{NC} \left[\left(h_i^{\text{idéal}}(T) + h_i^E(T, N_i) \right) \frac{dN_i}{dt} + N_i \left(\frac{dh_i^E(T, N_i)}{dt} \right) \right] \quad \text{H-18}$$

On peut donc écrire le bilan d'énergie :

$$\sum_{i=1}^{NC} \left[\left(h_i^{\text{idéal}}(T) + h_i^E(T, N_i) \right) \frac{dN_i}{dt} + N_i \left(\frac{dh_i^E(T, N_i)}{dt} \right) \right] = \sum_{j=1}^{NT} \left[\frac{d\xi_j}{dt} \Delta_r H_j(T) \right] + \dot{Q}_{\text{Echangeur}} \quad \text{H-19}$$

Avec :

E	Energie totale du système	(J)
Q	Puissance échangée avec l'extérieur	(J.s ⁻¹)
W	Travail des forces de pression extérieures	(J.s ⁻¹)
U	Energie interne	(J)
H	Enthalpie	(J)
T	Température	(K)
t	Temps	(s)
$\Delta_r H_j(T)$	Enthalpie de réaction	(J.mol ⁻¹)
ξ_j	Avancement de réaction	(mol)
$\sum_j E_{P_j}$	Somme des énergies potentielles	(J)
$\dot{H}_{\text{Réactions}}$	Chaleur produite par les transformations	(J.s ⁻¹)
$\dot{H}_{\text{Rayonnement}}$	Chaleur reçue par rayonnement thermique	(J.s ⁻¹)
\dot{H}_{Paroi}	Chaleur perdue à travers la paroi	(J.s ⁻¹)
$\dot{H}_{\text{Evaporation}}$	Chaleur perdue par évaporation de l'eau	(J.s ⁻¹)
$\dot{H}_{\text{Agitation}}$	Chaleur produite par agitation mécanique	(J.s ⁻¹)
$\dot{Q}_{\text{Echangeur}}$	Chaleur récupérée par l'échangeur	(J.s ⁻¹)
G	Enthalpie libre	(J)
G ^{idéal}	Enthalpie libre idéale	(J)
G ^E	Enthalpie libre d'excès	(J)
N _i	Nombre de moles du constituant i	(mole)
R	Constante des gaz parfaits	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
γ_i	Coefficient d'activité du constituant i	(-)
μ_i^E	Potentiel chimique d'excès du constituant i	(J.mol ⁻¹)
H ^E	Enthalpie d'excès	(J)
h ^E	Enthalpie molaire d'excès	(J.mol ⁻¹)
h ^{idéal}	Enthalpie molaire idéale	(J.mol ⁻¹)
C _{p_i}	Capacité calorifique du constituant i	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)

Par manque de données pour le calcul de l'enthalpie d'une solution aqueuse électrolytique, le bilan de chaleur ne sera pas exploité dans notre étude et n'est explicité ici qu'à titre informatif.

I. Résumé du système mathématique

En regroupant toutes les équations utilisées pour décrire les différents aspects (bilans de matière, équilibres thermodynamiques, cinétiques réactionnelles) pris en compte dans notre description de la biolixiviation de la pyrite dans un réacteur de biolixiviation, il vient le système d'équations algébro-différentiel suivant :

[BMP_i]	$\forall i \in [1, \text{NC}]$	$\frac{dn_i}{dt} = F_i^{\text{IN}} - F_i^{\text{OUT}} + \sum_{k=1}^{\text{NR}} v_{ik} \frac{d\xi_j}{dt}$	I-1
[REQ_j]	$\forall j \in [1, \text{NEQ}]$	$\sigma_j - 1 = 0$	I-2
[RP_j]	$\forall k \in [1, \text{NS}]$	$\begin{cases} \text{Masse Solide } k = 0 \\ \sigma_k - 1 = 0 \end{cases}$	I-3
[EQLV_j]	$\forall l \in [1, \text{NG}]$	$\sigma_l - 1 = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{d\xi_l}{dt} = k_l A (m_l^{\text{eq}} - m_l) \quad \text{ou} \quad \frac{d\xi_j}{dt} = -k'_l (\sigma_l - 1)$	I-4
[DEFm_i]	$\forall i \in [1, \text{NC}]$	$m_i(t) = \frac{n_i(t)}{n_{\text{H}_2\text{O}}(t) M_{\text{H}_2\text{O}} 10^3}$	I-5
[DEFy_i]	$\forall i \in [1, \text{NG}]$	$y_i(t) = \frac{n_i(t)}{\sum_{i \in \text{EM}} n_i(t)}$	I-6
[RC_{PyCo}]		$\frac{d\xi_{\text{FeS}_2}}{dt} = R_{\text{FeS}_2} S_{\text{FeS}_2}$	I-7
[RC_{bio_ox}]		$\frac{d\xi_{\text{Fe}^{2+}\text{ox}}}{dt} = R_{\text{Fe}^{2+}\text{ox}}$	I-8
[RC_{biomass}]		$\frac{dN_{\text{cells}}}{dt} = \frac{1}{Y_{\text{cell}}^{\text{Fe}^{2+}}} \frac{d\xi_{\text{Fe}^{2+}\text{ox}}}{dt}$	I-9

Ce système d'équations permet de suivre l'évolution dans le temps de 37 constituants en considérant 24 transformations potentielles. Au total, ceci entraîne la prise en compte de 37 équations différentielles et 24 équations algébriques (si on modélise la précipitation avec un équilibre thermodynamique) ce qui nécessite une mise en place soigneuse et réfléchie de la méthode de résolution numérique afin d'assurer une bonne convergence et de limiter les temps de calcul.

On rappelle que les débits d'entrée et de sortie sont nuls dans notre cas d'étude (réacteur fermé).

J. Variance du système

La première étape avant de mettre en place la méthode de résolution numérique est de vérifier la variance du système en faisant l'inventaire du nombre d'équations à résoudre et du nombre de variables à suivre. Ainsi, le Tableau 12 et le Tableau 13 répertorient respectivement le nombre d'équations et le nombre de variables.

Tableau 12: Liste des équations du modèle

Equations	Désignation	Nombre
[BMP _i]	Bilans de matière partiels	NC
[REQ _j]	Équilibres chimiques	NEQ
[RP _j]	Précipitations	NS
[EQLV _j]	Équilibres liquide vapeur	NG
[DEFm _i]	Définition de la molalité	NC-NG
[DEFy _i]	Définition de la pression partielle	NG
[RC _{PyCo}]	Cinétique de dissolution minerais	1
[RC _{bio_ox_s}]	Cinétique de bio-oxydation (souffre)	1
[RC _{bio_ox_Fe}]	Cinétique de bio-oxydation (ferreux-ferrique)	1
Nombre d'équations		2NC+NS+NG+NEQ+3

Tableau 13: Liste des variables du modèle

Variable	Désignation	Nombre
$n_i(t)$	Quantité de matière de l'espèce i	NC
$\xi^{EQ}_j(t)$	Avancement de la réaction	NEQ
$\xi^{ES}_k(t)$	Précipitations	NS
$\xi^{LV}_l(t)$	Équilibres liquide vapeur	NG
m_i	Définition de la molalité	NC-NG
$y_i(t)$	Définition de la pression partielle	NG
$\xi_{FeS_2}(t)$	Cinétique de dissolution minerais	1
$\xi_{S_{ox}}(t)$	Cinétique de bio-oxydation (souffre)	1
$\xi_{Fe^{2+ox}}(t)$	Cinétique de bio-oxydation (ferreux-ferrique)	1
Nombre d'équations		2NC+NS+NG+NEQ+3

L'analyse du Tableau 12 et du Tableau 13 indique que le problème tel qu'il est formulé présente autant d'équations que de variables et que par conséquent une résolution numérique est possible.

K. Méthode numérique

La méthode de Gear est utilisée pour la résolution numérique en régime dynamique du système d'équations algébro-différentielles présenté précédemment. Cette méthode est mise en œuvre au sein d'un programme FORTRAN en utilisant le module DISCo comme solveur numérique (Sargousse (1999) et Le Lann et Sargousse (1998)). Cette librairie est gracieusement mise à disposition par la société ProSIM SA.

a. Principe

La méthode de Gear est une méthode à pas liés de type prédicteur-correcteur à ordre et pas variables. Elle permet de résoudre un système algébro-différentiel qui est constitué d'équations différentielles ordinaires, dans lesquelles les variables dépendent du temps ou de l'espace, et d'équations purement algébriques, dans lesquelles les variables sont indépendantes du temps et de l'espace. Dans le modèle développé durant cette étude, les phases sont supposées homogènes, mais le régime est discontinu. Le système dépend donc du temps, mais pas de l'espace.

La formulation canonique d'un système algébro-différentiel s'écrit de façon générale comme suit :

$$\mathbf{A}(\vec{y}, x) \cdot \frac{d\vec{y}}{dx} = \vec{f}(\vec{y}, x) \quad \text{K-1}$$

Où x est la variable d'intégration, y est le vecteur des variables d'état du système et est donc une fonction de x et A est une matrice dont les coefficients sont des fonctions de y et x .

Les conditions initiales suivantes sont posées :

$$\vec{y}(x^0) = \vec{y}^0 \quad \text{K-2}$$

$$\frac{d\vec{y}}{dx}(x^0) = \vec{y}'^0 \quad \text{K-3}$$

Les grandes étapes de la méthode de Gear pour les systèmes algébro-différentiels à un pas $i+1$ sont la prédiction du système et sa correction.

Prédiction

$$\vec{y}_{i+1}^{\text{pred}} = \delta x \cdot \beta_0^{\text{pred}} \cdot \frac{d\vec{y}}{dx_i} + \Omega_q(\vec{y}_{i-1}, \vec{y}_{i-2}, \dots, \vec{y}_{i-q}) \quad \text{K-4}$$

Correction

- Approximation polynomiale implicite

$$\vec{y}_{i+1} = \delta x \cdot \beta \cdot \frac{d\vec{y}}{dx_{i+1}} + \Psi(\vec{y}_1, \dots, \vec{y}_{1-q+1}) \quad \text{K-5}$$

- Calcul du résidu

$$\mathbf{R}(\vec{y}, x) = \delta x \cdot \beta \cdot \mathbf{f}(\vec{y}, x) - \mathbf{A}(\vec{y}, x) \cdot (\vec{y} - \Psi) = 0 \quad \text{K-6}$$

- Résolution du correcteur

$$\vec{y}^0 = \overline{y^{\text{pred}}} \quad \text{K-7}$$

$$\mathbf{M}^k = \delta x \cdot \beta \cdot \frac{\partial \vec{f}^k}{\partial y} - \frac{\partial \mathbf{A}^k}{\partial y} \cdot (\vec{y}^k - \overline{\Psi}^k) - \mathbf{A}^k \quad \text{K-8}$$

$$\mathbf{M}^k \cdot \delta x = -\mathbf{R}^k \quad \text{K-9}$$

$$\overline{y^{k+1}} = \vec{y}^k + \overline{\delta y}^k \quad \text{K-10}$$

Où δx est le pas, β , Ω , Ψ sont des coefficients, R est le résidu et M est l'opérateur dynamique. Les exposants *pred* et *0* représentent respectivement la prédiction et l'état initial.

b. Gestion des évènements

Un intérêt important de la méthode de Gear est la possibilité de gérer automatiquement par l'intégrateur des évènements tels que par exemple : l'apparition ou la disparition des différents sels, l'atteinte de la température de consigne ou de la température d'ébullition. Pour cela, des équations de détection d'évènements ont été ajoutées au système. Lorsque l'équation présente un résidu nul, l'évènement est réalisé.

Dans ce travail de modélisation, les différents évènements à gérer sont :

- Atteinte d'un certain niveau d'acidité ($\text{pH} = 1,05$) – Conséquence : ajout de 0,125 moles de calcite et retour au calcul
- Atteinte de la saturation par rapport à un solide - Conséquence : changement d'équation et retour au calcul
- Consommation totale du minéral – Conséquence : fin de la simulation
- Atteinte du temps final de simulation – Conséquence : fin de la simulation

L. Modèle thermodynamique

1. Modèle de coefficient d'activité – ULPDHS

L'approche thermodynamique utilisée dans le modèle développé durant cette étude repose sur le concept de contribution de groupes. Ce concept suppose que la solution électrolytique est un mélange de groupements fonctionnels dont on établit la liste à la suite d'une décomposition structurale. Les interactions entre les différentes molécules sont alors considérées comme étant celles opérant entre les différents groupes fonctionnels. Cette approche permet de grandement simplifier le problème au niveau des interactions entre molécules. En effet, notre système contient un nombre relativement important de molécules, en revanche le nombre de groupes fonctionnels qui composent ces molécules est beaucoup plus restreint et donc le nombre d'interactions à caractériser plus faible. Ainsi avec ce concept il est possible de déterminer les grandeurs d'excès dans un système pour lequel les données expérimentales sont insuffisantes. Le biais de cette approche est que les interactions entre les groupes fonctionnels sont indépendantes de l'environnement de ces groupes au sein des molécules.

Le modèle *UNiversal Functional group Activity Coefficients*, ou UNIFAC, a d'abord été proposé par *Fredenslund et al. (1975)*. Il représente l'extension du modèle UNIQAC au concept des groupements fonctionnels et possède donc la même structure : une partie combinatoire, et une partie résiduelle. Pour compléter ce modèle, des modifications ont été ensuite apportées, notamment :

- Sur la détermination de la fraction volumique : *Kikic et al. (1980)*,
- Sur le calcul de l'enthalpie libre d'excès : *Larsen et al. (1987)*.

Puis, la variation des paramètres d'interaction binaire entre groupes en fonction de la température a été prise en compte : *Larsen et al. (1987)*, *Dang et Tassios (1986)*, *Gmehling et Weidlich (1986)*.

Le modèle UNIFAC permet de tenir compte des interactions de courte portée. Pour l'étendre aux solutions électrolytiques en intégrant les interactions de longue portée, *Achard (1992)* développe le modèle *UNIFAC Larsen Pitzer Debye Hückel with Solvation*, ou ULPDHS. Les ions en solution sont entourés chimiquement de molécules d'eau formant ainsi des agrégats. Achard introduit alors un nouveau paramètre pour tenir compte de cette spécificité : le nombre d'hydratation des ions à dilution infinie. De plus, il ajoute un terme de Debye-Hückel à l'équation classique du modèle UNIFAC pour tenir compte des interactions électrostatiques. Ainsi, le modèle ULPDHS est une combinaison de deux termes :

- Le modèle UNIFAC, modifié par *Larsen et al. (1987)* et *Kikic et al. (1980)*, et incluant le paramètre chimique de solvation des ions par les molécules d'eau
- Un terme de Pitzer fondé sur la théorie de Debye-Hückel pour tenir compte des interactions électrostatiques

Le coefficient d'activité de *i* s'écrit alors :

$$\ln \gamma_i^m = \ln \gamma_i^{\text{UNIFAC,h,m}} + \ln \gamma_i^{\text{PDH,m}} \quad \text{L-1}$$

Selon le modèle UNIFAC classique, le coefficient d'activité se décompose en deux termes : le terme combinatoire et le terme résiduel :

$$\ln \gamma_i^{\text{UNIFAC}} = \ln \gamma_i^{\text{C}} + \ln \gamma_i^{\text{R}} \quad \text{L-2}$$

Les coefficients d'activité à l'état de référence hydraté de la partie combinatoire C et de la partie résiduelle R sont déterminés d'après les équations suivantes :

$$\ln \gamma_i^{\text{C,h}} = \ln \left(\frac{\omega_i}{x_i^{\text{h}}} \right) + 1 - \frac{\omega_i}{x_i^{\text{h}}} \quad \text{L-3}$$

$$\ln \gamma_i^{\text{R,h}} = \sum_{k=1}^n v_{k,i} \cdot (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_{k,i}) \quad \text{L-4}$$

Avec :

ω_i	Fraction volumique du constituant <i>i</i>	(-)
x_i	Fraction molaire du constituant <i>i</i> dans l'état de référence hydraté	(-)
$v_{k,i}$	Nombre de groupes de type <i>k</i> dans la molécule <i>i</i>	(-)
Γ_k	Coefficient d'activité résiduel du groupe <i>k</i> dans la solution	(-)

$\Gamma_{k,i}$	Coefficient d'activité résiduel du groupe k dans une solution de référence ne contenant que des molécules i	(-)
Exposant		
h	État hydraté	

Les fractions molaires du constituant i dans l'état de référence hydraté sont calculées comme suit :

- Pour l'eau :

$$x_{H_2O}^h = \frac{x_{H_2O} - \sum_{i \neq H_2O}^n n_{hi} \cdot x_i}{1 - \sum_{i \neq H_2O}^n n_{hi} \cdot x_i} \quad L-5$$

- Pour les autres espèces :

$$x_i^h = \frac{x_i}{1 - \sum_{j \neq H_2O}^n n_{hj} \cdot x_j} \quad L-6$$

La fraction volumique ω_i du constituant i s'écrit :

$$\omega_i = \frac{x_i^h \cdot r_i^{\frac{2}{3}}}{\sum_{j=1}^n x_j^h \cdot r_j^{\frac{2}{3}}} \quad L-7$$

Le coefficient d'activité résiduel se calcule comme suit :

$$\ln \Gamma_k = Q_k \cdot \left[1 - \ln \left(\sum_{m=1}^{NG} \theta_m \cdot \Psi_{mk} \right) - \sum_{m=1}^{NG} \frac{\theta_m \cdot \Psi_{km}}{\sum_{j=1}^{NG} \theta_j \cdot \Psi_{jm}} \right] \quad L-8$$

Avec :

r_i	Paramètre de volume de la molécule i	(-)
Q_k	Paramètre de surface du groupe k	(-)

Les termes θ_m et Ψ_{mk} dépendent des paramètres du modèle et des concentrations des constituants. Ils s'écrivent :

$$\theta_m = \frac{X_m \cdot Q_m}{\sum_{j=1}^{NG} X_j \cdot Q_j} \quad L-9$$

$$\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{u_{mn} - u_{nn}}{R \cdot T} \right) = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{R \cdot T} \right) \quad L-10$$

Avec :

u_{mn}	Énergie d'interaction entre les groupes m et n	(J.mol ⁻¹)
a_{mn}	Paramètre d'interaction entre les groupes m et n	(J.mol ⁻¹)
R	Constante des gaz parfaits $R = 8,314472 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	Température	(K)

X_m est la fraction molaire du groupe m dans le mélange défini par l'expression suivante :

$$X_m = \frac{\sum_{j=1}^n X_j^h \cdot v_{m,j}}{\sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n X_j^h \cdot v_{k,j}} \quad \text{L-11}$$

Les paramètres de volume et de surface géométrique externe du constituant i sont calculés à partir des paramètres du groupe k à l'état hydraté :

$$r_i = \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i} \cdot R_k^h \quad \text{L-12}$$

$$q_i = \sum_{k=1}^{NG} v_{k,i} \cdot Q_k^h \quad \text{L-13}$$

Les paramètres R_k^h et Q_k^h s'écrivent à partir des paramètres géométriques à l'état cristallin :

$$R_k^h = R_k^c + nh_k \cdot r_{H_2O} \quad \text{L-14}$$

$$Q_k^h = Q_k^c + nh_k \cdot q_{H_2O} \quad \text{L-15}$$

Avec :

NG	Nombre total de groupes constituant la molécule	(-)
$v_{k,i}$	Nombre de groupes de type k dans la molécule i	(-)
R_k	Paramètre de volume du groupe k à l'état hydraté	(-)
Q_k	Paramètre de surface du groupe k à l'état hydraté	(-)
nh_k	Nombre d'hydratation de l'agrégat eau-ion k	(-)
r_{H_2O}	Paramètre de volume de l'eau - $r_{H_2O} = 0,92$	(-)
q_{H_2O}	Paramètre de surface de l'eau - $q_{H_2O} = 1,40$	(-)

Exposants

h	État hydraté
c	État cristallin

(Achard, 1992; Achard et al., 1992) calculent les paramètres R_k^c et Q_k^c à partir des relations définies par Van der Waals (Bondi, 1968) .

$$R_k^c = \frac{4}{3} \cdot \frac{\pi \cdot r_c^3 \cdot N_A}{15,17} \quad \text{L-16}$$

$$Q_k^c = 4 \cdot \frac{\pi \cdot r_c^2 \cdot N_A}{2,510^9} \quad \text{L-17}$$

Avec :

r_c	Rayon cristallin	(Å)
N_A	Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02214 \times 10^{23}$	(mol ⁻¹)

Le terme de la partie PDH se calcule ainsi :

$$\ln \gamma_i^{\text{PDH,m}} = -\sqrt{\frac{1}{M_S}} A_\phi \left[2 z_i \ln(1 + \ell \sqrt{I}) + \frac{z_i^2 \sqrt{I} - 2 I^{\frac{2}{3}}}{1 + \ell \sqrt{I}} \right] \quad \text{L-18}$$

$$A_\phi = \frac{2,303}{3} \dot{\Lambda}(T) \quad \text{L-19}$$

$$\dot{\Lambda}(T) = \frac{1}{2.303} \left[\frac{e}{\sqrt{\epsilon \cdot k \cdot T}} \right]^3 \cdot \sqrt{2\pi \cdot d_0 \cdot N_A} \quad \text{L-20}$$

Avec :

ϵ ,	Constante diélectrique du solvant	(F.m ⁻¹)
k	Nombre de groupes de type k dans la molécule i	(J.K ⁻¹)
e	Paramètre de volume du groupe k à l'état hydraté	(C)
d ₀	Paramètre de surface du groupe k à l'état hydraté	(kg.m ⁻³)
N _A	Nombre d'hydratation de l'agrégat eau-ion k	(mol ⁻¹)

A_ϕ est la constante usuelle de Debye-Hückel et $\dot{\Lambda}(T)$ la constante de Debye-Hückel .

Le coefficient d'activité de i se calcule ensuite comme la somme du terme combinatoire, du terme résiduel et du terme de Debye-Hückel :

$$\ln \gamma_i^m = \ln \gamma_i^{\text{C,m}} + \ln \gamma_i^{\text{R,m}} + \ln \gamma_i^{\text{PDH,m}} \quad \text{L-21}$$

Dans ce calcul, la base de composition doit être la même pour tous les termes. Nous utilisons la base molalité. Ainsi, les coefficients d'activité combinatoire et résiduelle sont convertis en molalité. De plus, l'état de référence doit également être le même pour tous les termes, c'est-à-dire l'état non hydraté. *Achard (1992)* établit les conversions suivantes :

- Pour l'eau :

$$\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}}^h \cdot x_{\text{H}_2\text{O}}^h \quad \text{L-22}$$

- Pour les autres espèces :

$$\gamma_i \cdot x_i = \frac{\gamma_i^h \cdot x_i^h}{(\gamma_i^h \cdot x_i^h)^{n_{hi}}} \quad \text{L-23}$$

Le nombre d'hydratations varie en fonction de la concentration des électrolytes. Cependant, pour la simplification du modèle (*Achard et al., 1992*) utilisent des nombres d'hydratations constants. De plus, une hypothèse posée est que l'hydratation des anions est négligeable.

La partie combinatoire nécessite uniquement des données relatives aux constituants purs : paramètres représentatifs du volume R_k et de la surface géométrique externe Q_k de chaque constituant pur. Pour la partie résiduelle, les forces entre molécules sont prises en compte par l'intermédiaire de paramètres d'interaction binaire a_{mn} . (*Larsen et al., 1987*) proposent l'expression suivante pour la détermination de ces paramètres en fonction de la température :

$$a_{mn} = A1 + A2. (T - T_{ref}) + A3. \left(T. \ln \frac{T_{ref}}{T} + T - T_{ref} \right) \quad L-24$$

Où T_{ref} est fixée de façon arbitraire à 298,15 K. Les paramètres géométriques et d'interaction binaires intégrés dans notre modèle sont issus des travaux de Cézac (1997) et Achard (1992).

Remarque : Pour le système binaire $H_2O-NaCl$, les paramètres théoriques du modèle ULPDHS sont :

Les paramètres de structure des espèces à l'état cristallin : $R^c_{H_2O}$, $Q^c_{H_2O}$, $R^c_{Na^+}$, $Q^c_{Na^+}$, $R^c_{H^+}$, $Q^c_{H^+}$, $R^c_{Cl^-}$, $Q^c_{Cl^-}$, $R^c_{OH^-}$, $Q^c_{OH^-}$,

Les nombres d'hydratations : nh_{Na^+} , nh_{H^+} ,

Les paramètres d'interactions : a_{Na+Cl^-} , a_{Na+OH^-} , a_{H+Cl^-} , a_{H+OH^-} , $a_{H_2ONa^+}$, $a_{H_2OH^+}$, $a_{H_2OCl^-}$, $a_{H_2OOH^-}$.

À température fixée, il y a donc 20 paramètres à identifier, dont 10 paramètres de structure. Comme ce modèle repose essentiellement sur la description des interactions entre des groupes fonctionnels, il n'utilise pas de paramètres d'interactions binaires

2. Constante thermodynamique

Cette partie s'inspire des travaux de (Coussine, 2012) et (Pouget, 2017) qui modélisent les solutions électrolytiques en se basant sur la répartition en espèces vraies de la solution. Pour cela il est nécessaire de résoudre les équilibres chimiques de spéciation. Les constantes des équilibres chimiques de spéciation K^x et K^m , sont obtenues expérimentalement. Il s'agit de rapports d'activité qui s'expriment normalement sans unité (Lewis et Randall, 1921). À partir de ces mesures, une corrélation $f(T)$ est alors établie pour obtenir un modèle de constante d'équilibre.

Pour modéliser les équilibres solide-liquide en solutions électrolytiques, il est nécessaire de connaître pour chaque espèce pouvant précipiter la constante d'équilibre solide-liquide : K_s^m . Cette constante peut être déterminée expérimentalement :

- Par des mesures de forces électromotrices ou de conductivités à une température fixée (comme les constantes d'équilibres chimiques) ;
- Par des mesures de solubilité du sel i dans l'eau.

Les mesures de solubilité du sel i dans l'eau permettent de calculer une constante d'équilibre solide-liquide en écrivant l'égalité à partir des activités des espèces mises en jeu.

Il est alors nécessaire d'utiliser :

- Un modèle de coefficient d'activité pour prendre en compte l'écart à l'idéalité et calculer les activités ;
- Un modèle de constantes d'équilibre chimique pour déterminer la répartition en espèces vraies du système.

Les constantes d'équilibre solide-liquide ainsi obtenues sont alors intégrées aux modèles de constantes d'équilibre chimique et de coefficient d'activité utilisés.

A. Modèle de potentiel chimique de référence

Les constantes d'équilibre chimique ou liquide-Solide sont définies comme fonction des potentiels chimiques de références. Les modèles de potentiels chimiques de références permettent donc de calculer les constantes d'équilibres.

i. Potentiels chimiques de référence des espèces Solides

Les potentiels chimiques de référence des solides à température T et pression P peuvent être calculés à partir de l'équation :

$$M_i^{ref,*} = \Delta G_{f,i}^{ref,*}(T^{ref}) - (T - T^{ref})S_i^{ref,*}(T^{ref}) + \int_T^{T^{ref}} C_{p,Solide,i} dT - T \int_T^{T^{ref}} \frac{C_{p,Solide,i}}{T} dT \quad L-25$$

Avec les données corps purs

- L'énergie de Gibbs de formation état standard (T^{ref} , P^{ref} et état Solide), $\Delta G_{f,i}^{ref,*}(T^{ref})$;
- L'entropie absolue état standard, $S_i^{ref,*}(T^{ref})$;
- La chaleur spécifique du Solide i, $C_{p,Solide,i}$, en fonction de la température.

ii. Potentiels chimiques de référence des espèces en solutions

Les potentiels chimiques de référence à T et P des espèces en solution aqueuse sont calculés en convention dissymétrique et en échelle de molalité par le modèle d'Helgeson-Kirkham-Flowers (Oelkers and Helgeson, 1988):

$$\begin{aligned} \mu^{ref,m} = & \Delta G_f^{ref} - S_{T^{ref},P^{ref}}^{ref} (T - T^{ref}) - c_1 \left(T \ln \left(\frac{T}{T^{ref}} \right) - T + T^{ref} \right) + a_1 (P - P^{ref}) + a_2 \ln \left(\frac{\psi + P}{\psi + P^{ref}} \right) \\ & - c_2 \left(\left(\left(\frac{1}{T - \theta} \right) - \left(\frac{1}{T^{ref} - \theta} \right) \right) \left(\frac{\theta - T}{\theta} \right) - \frac{T}{\theta^2} \ln \left(\frac{T^{ref}(T - \theta)}{T(T^{ref} - \theta)} \right) \right) \\ & + \left(\frac{1}{T - \theta} \right) \left(a_3 (P - P^{ref}) + a_4 \ln \left(\frac{\psi + P}{\psi + P_r} \right) \right) + \omega \left(\frac{1}{\epsilon} - 1 \right) - \omega_{P^{ref},T^{ref}} \left(\frac{1}{\epsilon_{P^{ref},T^{ref}}} - 1 \right) \\ & + \omega_{P^{ref},T^{ref}} Y_{P^{ref},T^{ref}} (T - T^{ref}) \end{aligned} \quad L-26$$

Avec :

- P, la pression, en bar ;
- T, la température, en K ;
- P^{ref} , la pression de référence, 1 bar ;
- T^{ref} , la température de référence, 298,15 K ;
- $\psi = 2600$ bar ;
- $\theta = 228$ K ;
- ΔG_f^{ref} , l'énergie de Gibbs de formation de l'électrolyte à dilution infinie, en cal.mol^{-1} ;
- S_{T_r,P_r}^{ref} , l'entropie absolue de l'électrolyte, en $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$;
- $Y = \frac{1}{\epsilon} \left(\frac{\partial \ln \epsilon}{\partial T} \right)_P$, en K^{-1} ;
- ϵ , la constante diélectrique du solvant (-) ;
- ω , le coefficient de Born, en cal.mol^{-1} ;

- $a_1, a_2, a_3, a_4, c_1, c_2$, les paramètres du modèle HKF (Helgeson-Kirkham-Flowers), respectivement en $\text{cal.mol}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, cal.mol^{-1} , $\text{cal.K.mol}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, cal.K.mol^{-1} , $\text{cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, cal.K.mol^{-1} .

Les thèses de (Gaida, 2007), (Coussine, 2012) et (Pouget, 2017) proposent un inventaire et une description relativement complète des modèles thermodynamiques et méthodes existantes pour les calculs thermodynamiques appliqués aux solutions aqueuses électrolytiques.

iii. Base de données thermodynamiques

Dans l'absolu, il est pratique d'utiliser une base de données thermodynamiques qui recense les données d'équilibres et thermodynamiques. La base de donnée thermodem (Blanc et al., 2012) rassemble les propriétés de phases minérales issues d'environnement naturels, d'espèces qu'on retrouve en solution aqueuse et en phase gaz. C'est une compilation de données issues de la littérature et de données calculées par l'équation d'état d'HKF (lorsqu'elles ne sont pas disponibles dans les articles scientifiques). En pratique c'est cette base de données qui est utilisée dans le cadre de notre étude pour les calculs d'équilibres thermodynamiques. Le Tableau 14 recense les données utilisées dans ce travail de modélisation.

Tableau 14 : Données thermodynamiques utilisées dans la base de données thermodem

Réaction	Log(K)	Coefficient de la corrélation $K=f(T)$				
		A	B	C	D	E
$1\text{H}_2\text{O} = \text{OH}^- + 1\text{H}^+$	-14.002	-7.02E+02	-1.13E-01	3.62E+04	2.54E+02	-2.42E+06
$1\text{HCO}_3^- = \text{CO}_3^{2-} + 1\text{H}^+$	-10.327	-7.71E+02	-1.24E-01	4.20E+04	2.77E+02	-2.67E+06
$1\text{SO}_4^{2-} + 1\text{H}^+ = \text{HSO}_4^-$	1.982	8.17E+02	1.29E-01	-4.74E+04	-2.94E+02	2.94E+06
$1\text{H}_2\text{PO}_4^- + 1\text{H}^+ = \text{H}_3\text{PO}_4$	2.14	7.10E+02	1.12E-01	-3.93E+04	-2.57E+02	2.32E+06
$1\text{H}_2\text{PO}_4^- = \text{HPO}_4^{2-} + 1\text{H}^+$	-7.212	-7.47E+02	-1.20E-01	4.10E+04	2.69E+02	-2.53E+06
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ = \text{HPO}_4^{2-}$	12.346					
$1\text{NH}_3 + 1\text{H}^+ = \text{NH}_4^+$	9.241	3.75E+01	-1.55E-03	-6.96E+02	-1.15E+01	2.66E+05
$\text{CO}_2 + 1\text{H}_2\text{O} = 1\text{HCO}_3^- + 1\text{H}^+$	-7.821	-5.75E+02	-9.31E-02	3.16E+04	2.06E+02	-1.88E+06
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $= 1\text{Ca}^{+2} + 1\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	-4.605	-1.62E+03	-2.57E-01	8.92E+04	5.87E+02	-5.35E+06
$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$ $= 3\text{Fe}^{+3} + 1\text{K}^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-10.994	-4.20E+03	-6.80E-01	2.30E+05	1.52E+03	-1.31E+07
$\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5\text{H}^+$ $= 3\text{Fe}^{+3} + 1\text{NH}_3 + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	-19.022					
$(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 5\text{H}^+$ $= 3\text{Fe}^{+3} + 2\text{SO}_4^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$	-5.139	-4.26E+03	-6.83E-01	2.38E+05	1.54E+03	-1.33E+07

Avec:

$$\log_{10}(K(T)) = A + BT + \frac{C}{T} + D \ln(T) + \frac{E}{T^2} \quad \text{L-27}$$

B. Modèle de constante de Henry

Différents auteurs ont proposé des expressions permettant de calculer la constante de Henry du dioxyde de carbone dans l'eau en fonction de la température. Parmi ceux-ci, (Rumpf et Maurer, 1993) proposent

la relation suivante pour calculer cette constante pour un soluté i dans l'eau en base molalité :

$$\ln(H_{i_w}^m) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T \quad \text{L-28}$$

Avec

$H_{i_w}^m$	Constante de Henry du soluté i dans l'eau en base molalité	(MPa.kg.mol ⁻¹)
T	Température	(K)
A, B, C, D	Paramètres de la corrélation de la constante de Henry	(-), (K), (-), (K ⁻¹)

Pour le dioxyde de carbone, (*Rumpf et Maurer, 1993*) proposent, pour une température allant de 273,15 K à 473,15 K, les valeurs suivantes pour les paramètres A, B, C et D :

A = 192,876	(-)
B = -9 624,4	(K)
C = -28,749	(-)
D = 0,01441	(K ⁻¹)

Remarque : La conversion de la constante de Henry de la base fraction molaire en base molalité s'écrit comme suit :

$$H_{i_w}^m = M_w \cdot H_{i_w} \quad \text{L-29}$$

Avec :

$H_{i_w}^m$	Constante de Henry du soluté i dans l'eau en base molalité	(Pa.kg.mol ⁻¹)
M_w	Masse molaire de l'eau	(kg.mol ⁻¹)
H_{i_w}	Constante de Henry du soluté i dans l'eau	(Pa)

M. Transformation du système algébro-différentiel en un système différentiel ordinaire

Bien qu'il existe des méthodes numériques performantes pour résoudre des systèmes algébro-différentiels (comme celle présentée auparavant), ce travail reste souvent compliqué car il nécessite d'initialiser correctement toutes les variables (ce qui veut dire que toutes les équations, notamment les équations algébriques, soient vérifiées à l'instant initial), et toutes les dérivées de ces variables (pour trouver la bonne direction à suivre dans la résolution). De plus ces méthodes sont très sensibles à la raideur² du problème à résoudre. Dans le cas de très fortes variations, il est souvent difficile pour les solveurs de vérifier les équations algébriques à chaque instant ce qui peut entraîner un arrêt des calculs par non-convergence des résidus numériques.

C'est pourquoi il semble judicieux de revenir dans la mesure du possible à un système constitué uniquement d'équations différentielles ordinaires et permettre ainsi une résolution plus simple et plus robuste. Pour illustrer cette démarche, partons d'un exemple de transformation équilibrée de deux espèces chimiques A et B, caractérisé par les données rapportées dans le Tableau 15

Tableau 15: Tableau d'avancement

	A	↔	B
t = 0	n_A^0		n_B^0
∀t	$n_A(t) = n_A^0 - \xi(t)$		$n_B(t) = n_B^0 + \xi(t)$

Comme mentionné auparavant, chaque transformation peut être caractérisée par un avancement de réaction ξ et un indice Ω décrivant l'écart à l'équilibre. Physiquement, si le système comporte plus de A qu'il n'en faut pour respecter l'équilibre, le quotient de réaction sera inférieur à la constante d'équilibre ce qui implique un indice d'équilibre inférieur à 1. Dans le cas contraire, s'il manque de l'espèce A (ou qu'il y a plus de B qu'il n'en faut) l'indice sera supérieur à 1.

On peut alors définir une vitesse « mathématique » de convergence vers l'équilibre telle que :

$$\frac{d\xi}{dt} = -p(\Omega - 1) \quad \text{M-1}$$

- Pour un indice inférieur à 1, la variation de l'avancement sera positive. La conversion se fera donc de A vers B (ce qui correspond bien à la direction à suivre pour atteindre l'équilibre)
- Pour un indice supérieur à 1, la variation de l'avancement sera négative. La conversion se fera donc de B vers A (ce qui correspond bien à la direction à suivre pour atteindre l'équilibre)

Cette vitesse « mathématique » de convergence vers l'équilibre n'a pas de sens physique. C'est simplement un outil mathématique qui permet à chaque instant t de garantir l'équilibre en passant par la résolution d'une équation différentielle au lieu de l'équation algébrique d'équilibre. Ceci permet finalement d'avoir un système à résoudre qui est composé uniquement d'équations différentielles (au lieu du système algébro-différentiel initial) et de faciliter ainsi la résolution.

² **Raideur** d'une équation différentielle (ED) ou d'un système d'ED : c'est une caractéristique qui rends ces derniers coûteuse et lente à résoudre numériquement. C'est la conséquence de coefficient des ED qui sont trop différent en ordre de grandeur entre les phénomènes rapides et lents pris en compte dans la modélisation d'un système (Garfinkel et al., 1977)

Pour que cette approche fonctionne efficacement il est important que la constante de proportionnalité (ρ) soit suffisamment grande. Cependant, si elle est trop grande cela peut générer un problème numérique lié à une variation de l'avancement trop importante qui peut entraîner l'obtention de quantités de matières négatives (dont physiquement aberrant). Il faut donc choisir judicieusement cette constante de proportionnalité. Or dans un système chimique les constantes d'équilibres et les molalités peuvent avoir des valeurs très différentes comprises respectivement entre 10^{-15} et 10^{+15} , et 10^{-30} et 10. De ce fait les valeurs des constantes de proportionnalité doivent être choisies au cas par cas (Zinser et al., 2016, 2015) proposent de fixer la constante à la valeur de la racine de la constante d'équilibre de la transformation chimique considérée. Leurs travaux montrent, sur des systèmes thermochimiques complexes, un gain pouvant aller jusqu'à 60% de temps de calcul, par rapport à des méthodes de minimisation de l'énergie de Gibbs.

N. Résumé du système mathématique

En appliquant la méthode décrite au paragraphe précédent, le modèle mathématique à résoudre se résume un système d'équations différentielles ordinaires. Plusieurs méthodes numériques peuvent être mises en œuvre pour réaliser cette résolution comme par exemples, la méthode de Gear, ou des méthodes types Euler ou Runge-Kutta. Dans notre travail celle utilisée est la méthode de Gear.

[BMP_i]	$\forall i \in [1, NC]$	$\frac{dn_i}{dt} = F_i^{IN} - F_i^{OUT} + \sum_{k=1}^{NR} v_{ik} \frac{d\xi_j}{dt}$	N-1
[REQ_j]	$\forall j \in [1, NEQ]$	$\frac{d\xi_j}{dt} = -k_j^p (\sigma_i - 1)$	N-2
[RP_j]	$\forall k \in [1, NS]$	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\xi_j}{dt} = 0 \\ \frac{d\xi_j}{dt} = k_j \left(1 - \Omega_j^{\frac{1}{n_j}} \right)^{n_j} \times f_{\text{nucléation}}(t - t_{\text{sat}}) \end{array} \right.$	N-3
[EQLV_j]	$\forall l \in [1, NG]$	$\frac{d\xi_l}{dt} = k_l A (m_l^{\text{eq}} - m_l) \quad \text{ou} \quad \frac{d\xi_j}{dt} = -k'_l (\sigma_i - 1)$	N-4
[DEFm_i]	$\forall i \in [1, NC]$	$m_i(t) = \frac{n_i(t)}{n_{H_2O}(t) M_{H_2O} 10^3}$	N-5
[DEFy_i]	$\forall i \in [1, NG]$	$y_i(t) = \frac{n_i(t)}{\sum_{i \in EM} n_i(t)}$	N-6
[RC_{PyCo}]		$\frac{d\xi_{FeS_2}}{dt} = R_{FeS_2} S_{FeS_2}$	N-7
[RC_{bio_ox}]		$\frac{d\xi_{Fe^{2+}ox}}{dt} = R_{Fe^{2+}ox}$	N-8
[RC_{biomasse}]		$\frac{dN_{\text{cells}}}{dt} = \frac{1}{Y_{\frac{\text{cell}}{Fe^{2+}}}} \frac{d\xi_{Fe^{2+}ox}}{dt}$	N-9

O. Ajustement des paramètres

Afin de tester la cohérence de notre modèle il est primordial de comparer les valeurs numériques calculées à des données issues d'expériences de biolixiviation. Du fait de la complexité du phénomène et du nombre important de paramètres, une étape d'ajustement de ces derniers (par rapport à des données expérimentales) est nécessaire. Dans notre cas cet ajustement est essentiellement concentré sur la détermination des paramètres cinétiques (les autres paramètres du modèle étant quant à eux fixés en fonction des données de la littérature). Il repose sur la mise en œuvre d'un algorithme d'optimisation inspiré des travaux de (Gavin, 2019)

Cet algorithme se base sur l'algorithme de Levenberg-Marquardt, développé dans les années 1960, qui permet d'ajuster les paramètres d'un modèle pour minimiser l'écart entre les résultats de ce modèle et des points expérimentaux, en utilisant une minimisation par une méthode des moindres carrés. Ce type d'algorithme combine deux méthodes : la méthode du gradient et la méthode de Gauss-Newton. La méthode du gradient permet de trouver la direction optimale qui minimise la fonction objectif. La méthode de Gauss-Newton permet, lorsqu'on est proche de la solution optimale, d'approximer localement la fonction objectif par une fonction quadratique et de trouver son minimum. Ainsi, l'algorithme de Levenberg-Marquardt se comporte comme la méthode du gradient lorsque les paramètres sont éloignés de la solution optimale, et passe progressivement en méthode de Gauss-Newton en s'approchant de cette solution optimale.

Mathématiquement le problème à résoudre peut se formuler en considérant $\hat{y}(t, \vec{p})$ la fonction à ajuster à un jeu de données expérimentales $(t_i, y_i)_{i=1,m}$, avec t la variable indépendante et \vec{p} le vecteur de paramètres à optimiser. Il est conventionnel de choisir la somme des écarts au carré comme fonction objectif à minimiser :

$$\begin{aligned}\chi^2(\vec{p}) &= \sum_{i=1}^m \left[\frac{y(t_i) - \hat{y}(t_i, \vec{p})}{\sigma_{y_i}} \right]^2 \\ &= (\vec{y} - \overline{\hat{y}(\vec{p})})^T \mathbf{W} (\vec{y} - \overline{\hat{y}(\vec{p})}) \\ &= \vec{y}^T \mathbf{W} \vec{y} - 2\vec{y}^T \mathbf{W} \overline{\hat{y}(\vec{p})} + \overline{\hat{y}(\vec{p})}^T \mathbf{W} \overline{\hat{y}(\vec{p})}\end{aligned}\tag{0-1}$$

Avec :

σ_{y_i}	Erreur sur la mesure y_i
\mathbf{W}	Matrice telle que $W_{ii} = 1/\sigma_{y_i}^2$ ou comme l'inverse des covariances d'erreurs si elle est connue

Plus généralement, W_{ii} représente la qualité de l'ajustement (le critère d'erreur).

a. Méthode du gradient

La méthode du gradient est une méthode générale de minimisation dans laquelle les paramètres évoluent dans la direction qui minimise le plus la fonction objective : la direction opposée au gradient de la fonction objective. Cette méthode converge bien pour les problèmes avec une fonction objectif simple (Lourakis, 2005; Madsen et al., 2004). Pour les problèmes avec plus d'un millier de paramètres à ajuster, c'est parfois la seule méthode efficace.

Le gradient de la fonction objectif par rapport aux paramètres est :

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial \vec{p}} \chi^2 &= 2 (\vec{y} - \overline{\hat{y}(\vec{p})})^T \mathbf{W} \frac{\partial}{\partial \vec{p}} (\vec{y} - \overline{\hat{y}(\vec{p})}) \\ &= -2 (\vec{y} - \overline{\hat{y}(\vec{p})})^T \mathbf{W} \left[\frac{\partial \overline{\hat{y}(\vec{p})}}{\partial \vec{p}} \right] \\ &= -2 (\vec{y} - \overline{\hat{y}(\vec{p})})^T \mathbf{W} \mathbf{J}\end{aligned}\tag{0-2}$$

La matrice $\mathbf{J} = \left[\frac{\partial \overline{\hat{y}}(\vec{p})}{\partial \vec{p}} \right]$ est la matrice Jacobienne de taille $m \times n$ et représente la sensibilité locale de la fonction $\hat{y}(t, \vec{p})$ par rapport aux paramètres \vec{p} . On peut alors obtenir la direction de variation des paramètres. $\overline{\Delta \vec{p}}$:

$$\overline{\Delta \vec{p}} = \alpha \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\vec{y} - \overline{\hat{y}}(\vec{p})) \quad 0-3$$

Avec α , un facteur qui détermine la longueur du pas dans la direction calculée.

b. Méthode de Gauss-Newton

La méthode de Gauss-Newton est une méthode de minimisation des moindres carrés. Elle suppose que la fonction objectif est quadratique aux environs de la solution optimale. Cette méthode converge très rapidement pour des problèmes de taille raisonnable (Marquardt, 1963).

La fonction $\hat{y}(t, \vec{p})$ peut-être approximée par un développement de Taylor :

$$\overline{\hat{y}}(\vec{p} + \vec{h}) \approx \overline{\hat{y}}(\vec{p}) + \left[\frac{\partial \overline{\hat{y}}(\vec{p})}{\partial \vec{p}} \right] \vec{h} = \overline{\hat{y}}(\vec{p}) + \mathbf{J} \vec{h} \quad 0-4$$

On introduit ce développement dans l'expression de la fonction à minimiser :

$$\chi^2(\vec{p} + \vec{h}) = \vec{y}^T \mathbf{W} \vec{y} + \vec{\hat{y}}^T \mathbf{W} \vec{\hat{y}} - 2 \vec{y}^T \mathbf{W} \vec{\hat{y}} - 2(\vec{y} - \vec{\hat{y}})^T \mathbf{W} \mathbf{J} \vec{h} + \vec{h}^T \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} \vec{h} \quad 0-5$$

Le développement de Taylor d'ordre 1 permet d'approximer la fonction objectif en fonction quadratique par rapport à la perturbation. La matrice Hessienne de la fonction objectif est approximativement ${}^T \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}$.

Pour calculer le pas \vec{h} qui minimise la fonction, il faut résoudre $\frac{\partial \chi^2}{\partial \vec{h}} = 0$:

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \vec{h}} \chi^2(\vec{p} + \vec{h}) \approx -2(\vec{y} - \vec{\hat{y}})^T \mathbf{W} \mathbf{J} + 2\vec{h}^T \mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} \quad 0-6$$

On obtient donc comme équation d'itération :

$$[\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}] \vec{h}_{GN} = \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\vec{y} - \vec{\hat{y}}) \quad 0-7$$

c. Méthode de Levenberg-Marquardt

L'algorithme de Levenberg-Marquardt fait varier le coefficient de pondération entre les deux méthodes en fonction de la situation :

$$[\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} + \lambda \mathbf{I}] \vec{h}_{GN} = \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\vec{y} - \vec{\hat{y}}) \quad 0-8$$

Un λ qui tend vers 0 résulte en une méthode de Gauss-Newton. Un très grand λ résulte en une méthode du gradient. Ce paramètre est initialisé avec une valeur très grande, pour commencer le calcul avec la méthode du gradient pour que les premières itérations soient des petites variations dans le sens de la minimisation de la fonction objectif.

Si une itération provoque une augmentation de la fonction objectif, λ est augmenté, sinon, plus on s'approche de la solution optimale, plus on diminue λ .

Dans la relation ci-dessus, mise à jour par Marquardt (Gavin, 2019), la valeur de λ est normalisée à la valeur de $\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}$

$$[\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J} + \lambda \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J})] \vec{h}_{GN} = \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\vec{y} - \vec{\hat{y}}) \quad 0-9$$

d. Implémentation numérique

A chaque itération i , le pas \vec{h} est évalué en comparant $\chi^2(\vec{p})$ et $\chi^2(\vec{p} + \vec{h})$. En définissant l'indicateur $\rho_i(\vec{h})$ tel que :

$$\begin{aligned} \rho_i(\vec{h}) &= \frac{\chi^2(\vec{p}) - \chi^2(\vec{p} + \vec{h})}{(\vec{y} - \vec{\hat{y}})^T \mathbf{W} (\vec{y} - \vec{\hat{y}}) - (\vec{y} - \vec{\hat{y}} - \mathbf{J}\vec{h})^T \mathbf{W} (\vec{y} - \vec{\hat{y}} - \mathbf{J}\vec{h})} \\ &= \frac{\chi^2(\vec{p}) - \chi^2(\vec{p} + \vec{h})}{\vec{h}^T (\lambda_i \vec{h} + \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\vec{y} - \vec{\hat{y}}(\vec{p})))} \quad \text{si pas original} \\ &= \frac{\chi^2(\vec{p}) - \chi^2(\vec{p} + \vec{h})}{\vec{h}^T (\lambda_i \text{diag}(\mathbf{J}^T \mathbf{W} \mathbf{J}) \vec{h} + \mathbf{J}^T \mathbf{W} (\vec{y} - \vec{\hat{y}}(\vec{p})))} \quad \text{si pas normalisé} \end{aligned} \quad 0-10$$

Si la valeur de $\rho_i(\vec{h})$ est plus grande qu'un critère ϵ_h , alors le pas est accepté. Cet indicateur permet de mesurer l'amélioration réelle de la fonction objectif comparée à l'amélioration due uniquement à l'algorithme de Gauss Newton.

Si une itération $\rho_i(\vec{h}) > \epsilon_h$, alors $\vec{p} + \vec{h}$ est suffisamment meilleur que \vec{p} et il est donc remplacé par $\vec{p} + \vec{h}$ et λ est réduit d'un certain facteur. Sinon, λ est augmenté par un facteur, et l'algorithme procède à une itération suivante. Il existe des méthodes pour gérer la valeur de λ mais nous ne les détaillerons pas dans ce manuscrit. Le lecteur intéressé par ces méthodes pourra se référer aux travaux de (Gavin, 2019)

Chapitre III. Résultats et discussions

Ce chapitre présente dans un premier temps, un descriptif du dispositif de biolixiviation d'où sont issues les données expérimentales qui nous ont permis de paramétrer l'outil de calcul décrit au chapitre précédent.

Une comparaison entre les résultats de simulation numérique et les résultats de manipulations est ensuite présentée. Elle permet d'une part d'ajuster de certains paramètres et d'autre part de tester et de consolider le modèle développé.

Enfin, pour clôturer ce chapitre, une discussion est menée sur la base de plusieurs simulations grâce auxquelles nous avons notamment évalué l'impact de la granulométrie et ce qu'implique la précipitation dans la conduite du réacteur. Ces simulation nous ont aussi permis de discuter les points forts et les limites de l'outil numérique et du modèle mathématique développés.

1. Matériels et méthodes

Le dispositif de biolixiviation d'où sont issues les données expérimentales, est un pilote de laboratoire développé et mis en œuvre au Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM - Orléans) dans l'Unité Déchets et Matières Premières du département Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses. Un descriptif du dispositif expérimental et des mesures réalisées est détaillé dans les travaux de (Guezennec et al., 2018, 2017; Hubau et al., 2020). Les aspects de ces études expérimentales utiles pour le développement et la validation de notre modèle mathématique sont résumés dans les sous-paragraphe suivants.

A. Analyse de la pyrite cobaltifère

La ressource prise en considération pour développer notre modèle mathématique est un concentré de pyrite cobaltifère dont la composition est reportée dans le Tableau 16 La composition chimique a été déterminée en triplicata au BRGM par fluorescence aux rayons X (XRF ; Zétium de Panalytical), par potentiomètre pour, par gravimétrie, par combustion et par lixiviation triacide (HNO₃ - HClO₄ - HF) suivie d'une spectrométrie d'émission optique à plasma par induction (ICP-OES, Horiba Jobin Yvon Ultima 2) et d'une analyse par spectrométrie de masse à plasma par induction (ICP-MS, Thermo Scientific X Series). Les concentrations de Cu ont été déterminées par une digestion à 4 acides suivie d'une analyse ICP-OES (méthode ME-4ACD81 de ALS, Irlande). Les concentrations de sulfure ont été calculées en soustrayant les concentrations de S° et de SO₄ du soufre total.

Tableau 16 : Analyse de l'échantillon de minerai pour l'essai Aitik NEMO – fraction massique

Cu (%)	Co (%)	Fe (%)	S (%)	Al (%)	K (%)	Pyrite (%)
0,22	0,09	18,33	23,67	4,50	1,55	41,51

Avant d'être introduit dans le pilote de biolixiviation ce minerai est concassé et broyé afin d'augmenter la surface de contact liquide-solide et ainsi favoriser les phénomènes de transfert durant la réaction. La partition de taille des particules de minerai après broyage est présentée sur la Figure 20.

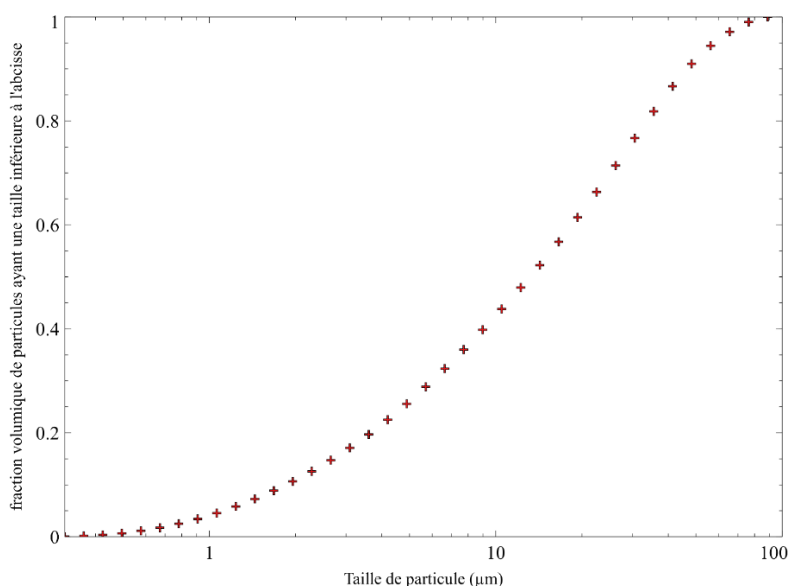


Figure 20: Répartition de tailles de grains déterminée à partir de l'échantillon de minerai utilisé dans l'essai de biolixiviation

B. Consortium et solution nutritive

Le consortium bactérien utilisé pour ces essais par le BRGM est usuellement cultivé à 42°C et est dénommé consortium « BRGM-KCC ». Il est composé de souches bactériennes de type *Leptospirillum*, *Acidithiobacillus* et *Sulfobacillus* qui peuvent oxyder le fer (*Leptospirillum ferriphilum*), le soufre (*Acidithiobacillus caldus*) ou les deux à la fois (*Sulfobacillus sp.*). Cependant dans l'essai pris comme référence pour tester notre modèle, il a été observé que seuls des microorganismes du genre *Sulfobacillus* étaient présents durant l'opération. Les informations relatives à l'inoculum introduit dans le réacteur sont résumées dans le tableau 2.

La solution nutritive dans laquelle ce consortium bactérien a été cultivé est une solution appelée « OKm ». La composition de cette solution a été optimisée pour favoriser la croissance des micro-organismes présents dans le consortium. Sa composition standard est présentée dans le chapitre 1 ((NH₄)₂SO₄, 3.70 g L⁻¹; H₃PO₄, 0.80 g L⁻¹; MgSO₄•7H₂O, 0.52 g L⁻¹; KOH, 0.48 g L⁻¹). Son acidité est généralement ajustée par ajout d'acide sulfurique pour obtenir un pH égal à 2.

Tableau 17: Analyse de l'inoculum bactérien (concentration liquide correspond au volume de liquide sur volume total – concentration solide correspond à la masse de solide sur masse totale du système)

pH	1,3	Potentiel redox (mV)	844
Biomasse planctonique [bact /mL]	2,88E+09	Fe (mg/L)	15161
Cu (mg/L)	67,45	K (mg/L)	1,11
Al (mg/L)	317,85	Co (mg/L)	64,48
Concentration liquide (vol/vol total)	96,3%	Concentration solide (m/m)	8,6%
Masse inoculum (g)	217,8	Volume inoc (mL)	202

C. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental de laboratoire utilisé au BRGM pour réaliser cet essai de biolixiviation de la pyrite cobaltifère est constitué d'un bioréacteur en verre ayant un volume effectif de 2 L. Ce réacteur est régulé en température grâce à un système couplant une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau (qui peut être chauffée ou refroidie) et un dispositif associant un thermostat et des thermocouples placés dans le réacteur. L'intérieur du réacteur est équipé de chicanes destinées à optimiser le mélange de la pulpe. L'agitation est maintenue à 700 RPM. Cette agitation est assurée par un mobile à double effet (agitation radiale et axiale) combinant une turbine de type Rushton à 6 lames avec trois lames complémentaires orientées à 45° (agitation axiale). Ce type de géométrie permet d'homogénéiser le milieu réactionnel mais également de favoriser le transfert gaz liquide en diminuant la taille des bulles de gaz injectées, via un tuyau en acier inoxydable au fond du réacteur. Le gaz injecté est de l'air enrichi en CO₂. La composition de cet air est contrôlée/réglée par des vannes et des régulateurs de débit (*Bronkhorst*) placés sur chaque ligne (air et CO₂). Ces gaz passent ensuite par un mélangeur avant d'être injectés. Le réacteur fonctionne sous une faible surpression afin d'éviter l'entrée non contrôlée de gaz. Enfin, le ciel du réacteur est connecté à un condensateur pour prévenir l'évaporation d'eau.

D. Suivi du bioréacteur

L'essai de biolixiviation retenu comme essai de référence pour notre étude s'est déroulé sur 13 jours. Sur toute cette période des prélèvements de solution réactionnelle ont été réalisés régulièrement. Ainsi, la solution a été prélevée avant l'inoculation, juste après, et une fois par jour sur toute la durée de l'essai.

La quantité de fer et de cobalt dans les échantillons recueillis a été déterminée par spectroscopie d'émission atomique (4210 MP-AES, Agilent Technologies). Le pH, le potentiel d'oxydo-réduction, la concentration en biomasse et la composition en sulfate, potassium et ammonium ont été aussi mesurés chaque jour par chromatographie ionique et comptage sur cellule de Thoma.

E. Conditions opératoires et régulation

L'essai a été démarré avec un taux de solide initial de 10% massique (215,30g), un apport de 1,8L de solution nutritive ajustée à un pH égal à 2, et un inoculum de biomasse constitué de 200 ml de solution mère de consortium bactérien. Après inoculation, un ajout d'acide sulfurique a été réalisé pour descendre le pH en dessous de 1.8. Au cours de l'opération, de la calcite en solution a été ajoutée pour éviter que le pH descende en dessous de 1, au risque de voir l'activité biologique décroître, ou observer une lyse les micro-organismes.

F. Paramètres et données d'entrée de la simulation

A partir des données expérimentales fournies par le BRGM, nous avons pu décrire le système réactionnel sous un format adapté à notre code de calcul. Ainsi le minerai (composition au tableau 1) a été divisé en deux fractions principales : une gangue inerte et de pyrite cobaltifère considérée réactive. Dans le modèle et les simulations numériques qui en découlent, seul le solide réactif est pris en compte. Le tableau 3 présente la composition de la pyrite cobaltifère idéale (sans la partie "inerte" du minerai) calculée à partir des résultats de l'analyse chimique du minerai (tableau 1).

Tableau 18 : Composition de la pyrite cobaltifère idéale

	Masse (g)	Quantité (mol)	Fraction molaire
Minerai	215,3	-	-
Pyrite	89,372	0,745	0,996
Cobalt	0,195	0,003	0,004
Solide réactif	89,567	0,748	-

De même, la composition initiale du système a été recalculée en termes d'espèces apparentes à partir des données de composition chimique de la solution nutritive (tableau 4).

Tableau 19 : Composition en espèces apparentes du système à l'état initial en moles

H₂O	111,042	Fe₂(SO₄)₃	1,00E-20
KOH	0,015	H₂SO₄	0,0783
MgSO₄	0,0038	H₃PO₄	7,03E-03
(NH₄)₂SO₄	0,04975	CaSO₄-2H₂O	1,00E-46
CoSO₄	1,00E-20	K_{0.33}(NH₄)_{0.67}Fe₃(SO₄)₂(OH)₆	1,00E-46
CaCO₃	1,00E-20	Pyrite cobaltifère	0,75

Ensuite, le pH a été ajusté à 1,8 avec de l'acide sulfurique. Numériquement, pour amorcer la dissolution du minerai il a fallu apporter la présence de fer ferrique (pour commencer l'attaque du minerai) ou de fer ferreux (par oxydation par les micro-organismes génère du fer ferrique capable d'attaquer le minerai). Ainsi, lors des simulations une petite quantité de fer II ($7,91 \cdot 10^{-3}$ mol) et fer III ($4,86 \cdot 10^{-2}$ mol) a été introduit de manière cohérente avec la composition de l'inoculum (Tableau 17). La composition initiale du système a été défini pour correspondre à cet ajout.

2. Résultats et discussion

A. Ajustement des paramètres du modèle

Les résultats de l'ajustement de paramètre sont présentés dans le Tableau 20:

Tableau 20: Résultat de l'ajustement de paramètre des modèles cinétiques sur les données expérimentales

Dissolution de la pyrite	Valeur	Unité
Facteur pré-exponentiel	3,73E-04	mol.m ⁻² .h ⁻¹
Energie d'activation/R	9937	K ⁻¹
Bio-oxydation du fer ferreux		
Taux de croissance	9,02E-06	h ⁻¹
Constante de "Monod"	9,31E-01	mol.kg ⁻¹
Constante de maintenance (Pirt)	8,34E-22	h ⁻¹
Précipitation de la jarosite		
Constante cinétique	1,81E-08	h ⁻¹
Temps d'induction	48	h
Taux de transition	800	min ⁻¹
Déviatiion globale	13,4%	

L'objectif de l'ajustement était principalement d'obtenir un résultat de simulation le plus proche possible des valeurs expérimentales obtenues pour le cobalt et le potassium en solution.

Pour éviter une validation consanguine des paramètres sur le même jeu de donnée sur lesquelles ils ont été validés, le jeu de donnée a été divisé en deux (6 premiers jours et 6 suivants). L'ajustement des paramètres a été réalisé sur la première partie et a été validé sur la deuxième. C'est une méthode de validation employée dans les situations où nous manquons de jeu de données (Coutu et al., 2022). Les paramètres obtenus sont identiques avec cette méthode et avec l'ensemble des données à 10⁻⁹ près.

B. Suivi des compositions

L'évolution de quelques constituants du système au cours du temps est présentée en Figure 21

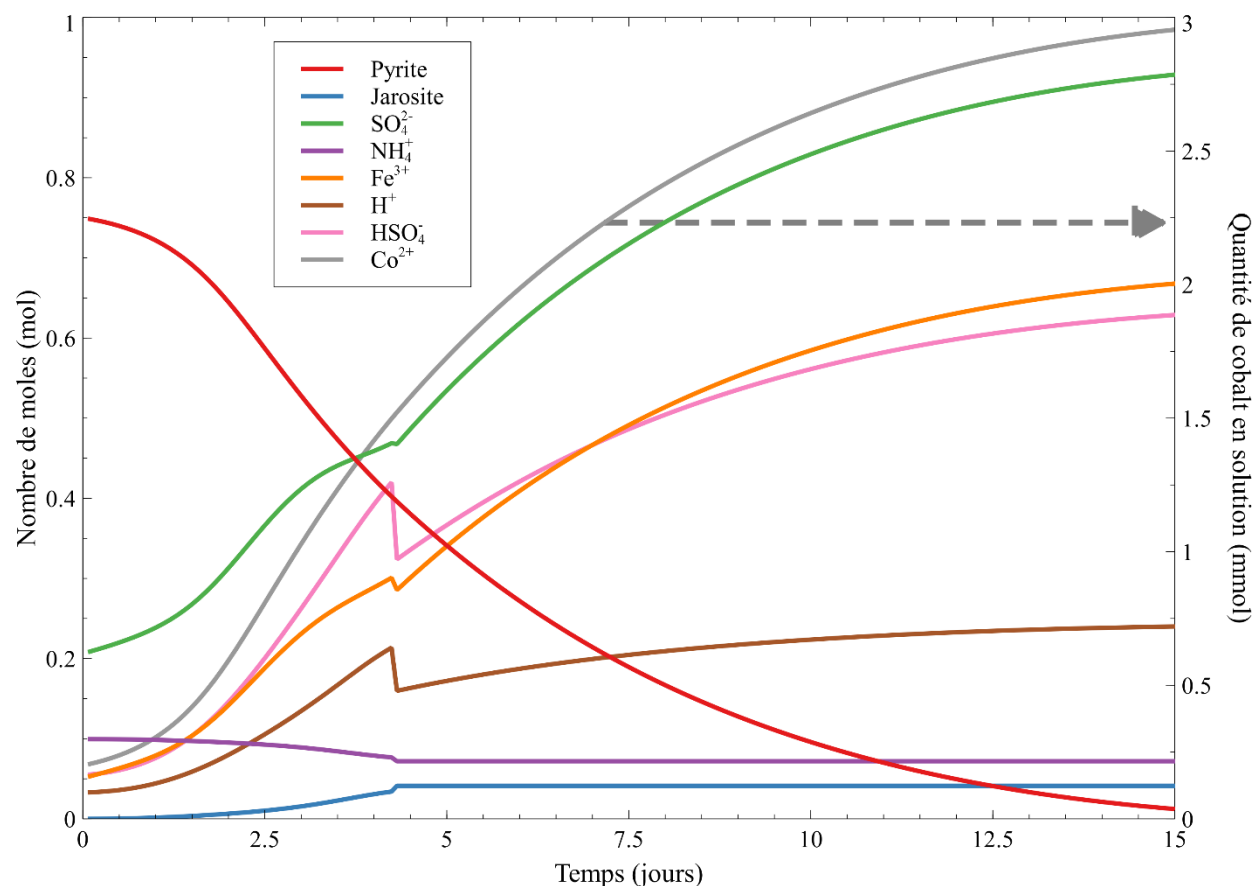


Figure 21 : Suivi de quelques constituants parmi ceux disponibles dans la simulation au cours du temps dans le réacteur de biolixiviation

Dans notre étude le suivi des éléments suivants est particulièrement important : le métal d'intérêt (cobalt dans notre cas), le fer, le sulfate, le potassium et l'ammonium. Ces deux derniers sont particulièrement impliqués dans la formation des précipités puisqu'ils sont des réactifs dans la réaction de production de jarosite-

Par conséquent, la validation de notre modèle mathématique par l'expérience nécessite dans un premier temps de confronter les résultats (numériques et expérimentaux) obtenus quant à l'évolution au cours du temps de ces cinq éléments. Cette comparaison expérience/modèle est également une étape importante pour ajuster certains paramètres du modèle. Les résultats reportés sur la Figure 22 et la Figure 23 montrent que le modèle développé durant cette étude décrit assez précisément la cinétique de libération du fer, du sulfate et du cobalt suite à la dissolution du minerai au cours de sa biolixiviation en réacteur fermé.

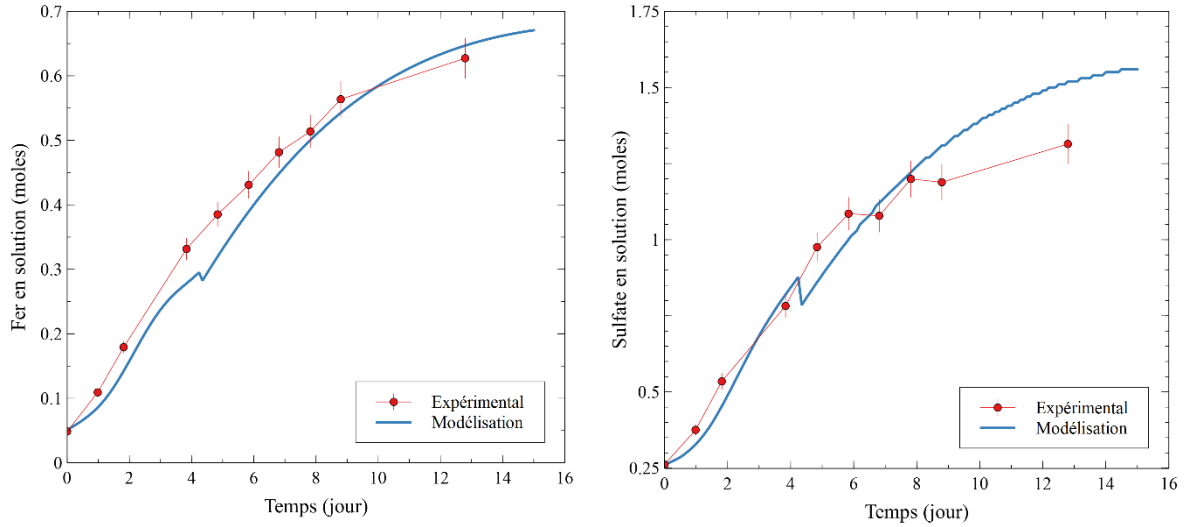


Figure 22 :Quantité de fer et de sulfate dissous au cours du temps dans le réacteur

On observe sur la figure 22 l'évolution temporelle des compositions en fer et en sulfate en solution. On remarque entre le quatrième et le cinquième jour un léger mais brusque « décrochage » : cela est dû à l'ajout de calcite pour remonter le pH de la solution. Cet ajout provoque d'une part la précipitation de gypse par l'ajout de calcium, mais aussi de jarosite, car une augmentation du pH signifie une diminution de la solubilité du fer et sa disparition de la solution du fait de la production de jarosite. On remarque que l'outil surestime la quantité de sulfates en solution en fin d'essai. La raison principale de ce décrochage est que la production d'acide au cours du temps, observée dans la simulation, n'est pas aussi importante que celle qu'on observe expérimentalement. Par conséquent la régulation prévue par le modèle est moindre que celle observée expérimentalement. On ne produit donc pas autant de gypse que nécessaire afin de consommer du sulfate.

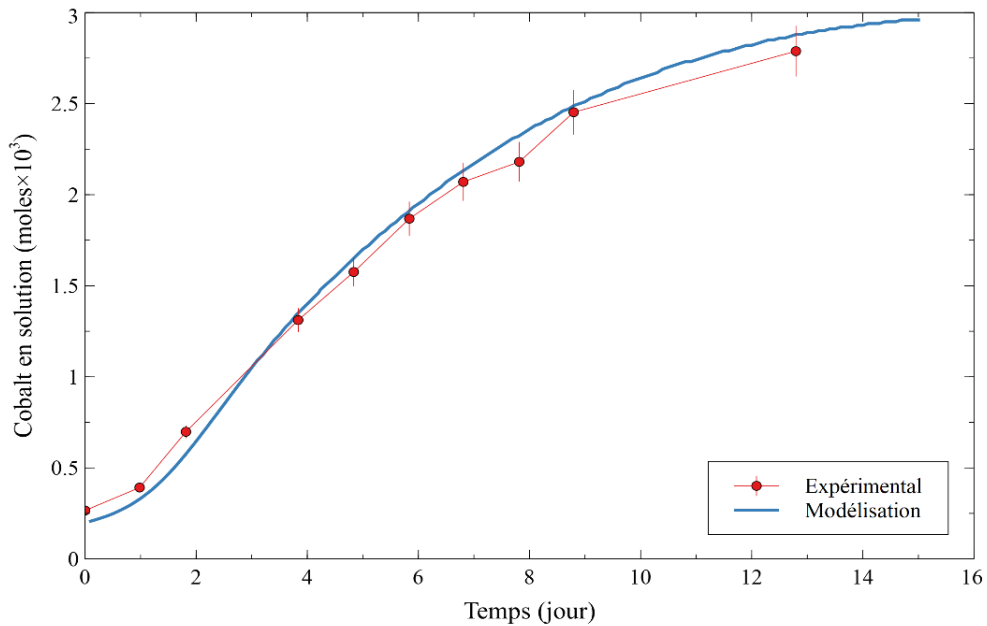


Figure 23 : Cobalt dissout au cours du temps dans le réacteur

Un des intérêts du modèle mathématique développé dans le cadre de cette étude est de simuler l'apparition et l'évolution des précipités qui peuvent se former dans le réacteur lors de la biolixiviation de la pyrite. Cependant, la validation par l'expérience des résultats numériques obtenus en termes de formation de précipités n'est pas directe. En effet, il est assez difficile d'analyser les solides au cours de la biolixiviation et de connaître expérimentalement leur nature et leur teneur respective. Cependant, il est tout de même possible d'essayer de tester la validité de notre modèle sur cet aspect précipitation par une voie indirecte qui consiste à suivre au cours du temps l'évolution des réactifs impliqués dans la formation des précipités, mais qui n'interviennent pas dans d'autres phénomènes réactifs. C'est le cas du potassium et de l'ammonium, éléments dont la concentration au cours du temps a été mesurée sur toute la durée de l'essai (figure 5).

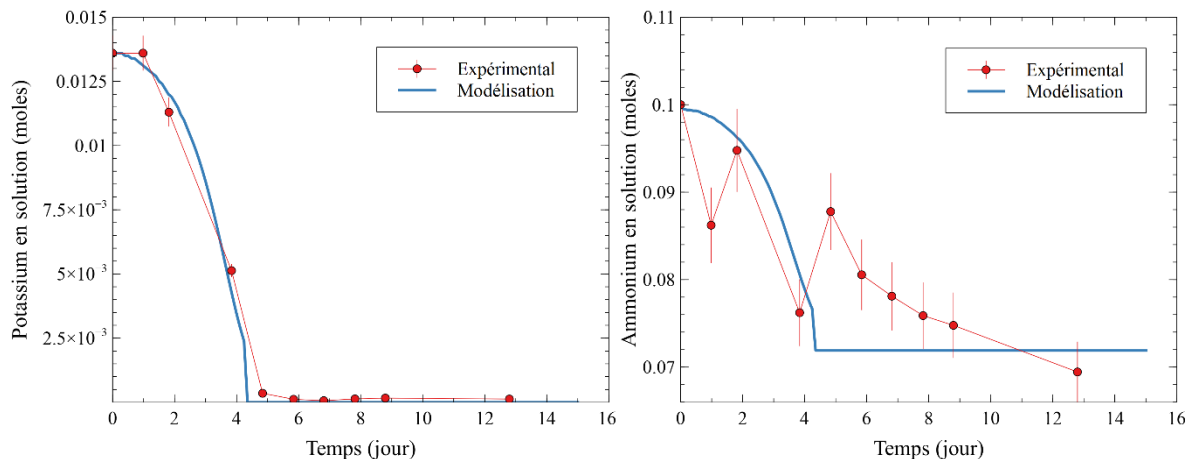


Figure 24 : Composition en potassium et ammonium en solution dans le réacteur

On peut observer sur la Figure 24 que la modélisation de la précipitation de la solution solide de jarosite prédit correctement l'évolution en potassium au cours du temps.

On rappelle que la solution solide de jarosite a été définie à partir des quantités de potassium et d'ammonium qui ont disparu expérimentalement. Concernant le potassium on observe expérimentalement un plateau où la composition reste constante. Si on peut croire intuitivement qu'on fait face à une situation où nous ne sommes pas saturés en jarosite, il se trouve que les calculs thermodynamiques montrent que le système est sursaturé en jarosite dès le début de l'expérience. C'est donc un temps d'induction qu'on observe ici. Déterminer le temps d'induction est difficile, et c'est donc là où entre en jeu le facteur mathématique qui nous permet de décrire la précipitation. Certes cette approche n'est pas parfaite (facteur empirique), mais elle permet de ne pas négliger le temps d'induction et la vitesse de nucléation qui sont des paramètres importants de la précipitation. Cela souligne également le fait qu'il y a un important travail à réaliser dans le développement de méthodes adaptées pour modéliser la précipitation de solide comme la jarosite. En effet, la formation de jarosite nécessite une étape de nucléation pour créer une nouvelle phase, et cette réaction est dépendante d'une multitude de facteurs comme l'ensemencement, la géométrie des solides et du réacteur, la pureté de la solution et des réactifs, les paramètres physico-chimiques et l'état thermodynamique du système (Dutrillac and Jambor, 2000). De plus, on sait depuis (Gramp et al., 2008; Ripmeester et al., 1986; Sandy Jones et al., 2014) qu'il existe aussi des substitutions de cations par l'ion hydronium qui peuvent aller jusque 15 à 20% molaire de la solution solide. Malheureusement, dans le cadre de notre étude, l'absence de données quant à la

composition et à la quantité de jarosites finale nous empêche d'introduire l'hydronium dans notre solution solide.

L'évolution de l'ammonium est plus compliquée à comparer, car les mesures expérimentales sont perturbées. La raison de ce problème n'a pas été identifiée.

C. Taux de solide

L'outil permet de suivre le taux de solide dans le réacteur au cours du temps. Cependant nos données expérimentales de référence ne fournissent pas l'évolution de ce paramètre au cours du temps ni sa valeur en fin d'expérience.

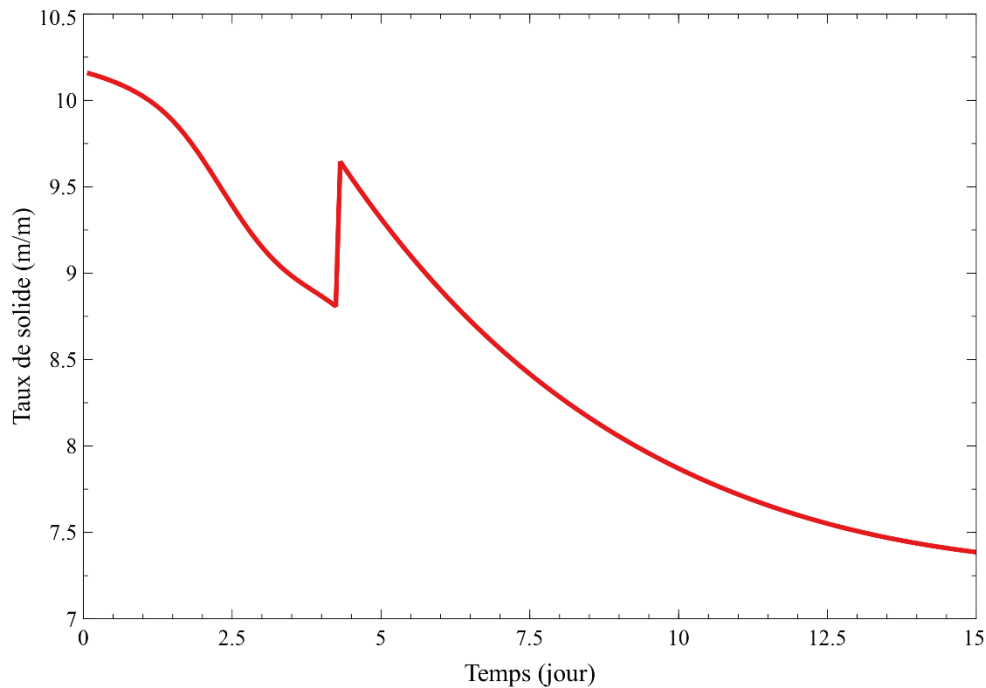


Figure 25 : Taux de solide dans le réacteur au cours du temps

La tendance globale est à la baisse (Figure 25), avec une augmentation en cours d'opération qui correspond à l'ajout de calcite pour réguler l'acidité, ce qui provoque la précipitation de gypse. Le taux de solide final rapporté par le BRGM est de 9%. Le taux de solide est sous-estimé par la simulation, très certainement parce qu'il n'y a pas autant d'ajout de calcite que durant l'essai, et donc moins de gypse a précipité.

La Figure 26 présente la quantité des différents solides au cours du temps dans le réacteur. De manière générale, avec seulement un ajout de calcite, nous n'observons pas de production de solide significative. Le réacteur dissout presque entièrement les 0,75 mol de pyrite cobaltifère (environ 80 grammes). On retrouve un peu moins de 0,1 mol de gypse produite (conséquence d'un seul ajout de calcite, soit un peu moins de 17g de gypse) et 0,0412 mol de solution de jarosite (soit environ 20g de jarosite).

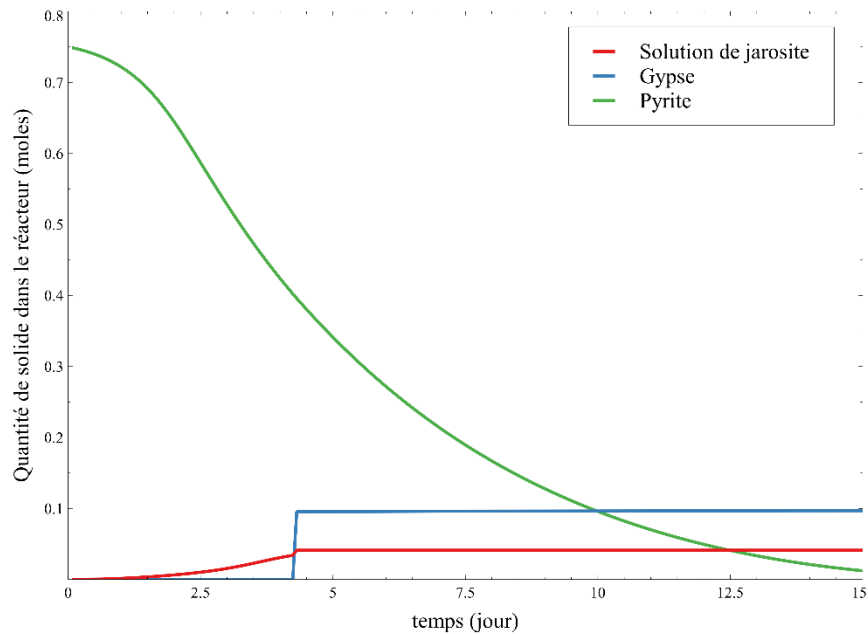


Figure 26 : Quantité de solide dans le réacteur au cours du temps

D. Suivi de l'acidité et du potentiel redox

Les différents indicateurs classiquement utilisés en biolixiviation sont le niveau d'acidité (obtenu par la mesure du pH), le pouvoir oxydant du système (dédié de la mesure du potentiel d'oxydoréduction) et la concentration en biomasse dans l'état planctonique (en solution). En effet cette valeur est différente de la biomasse totale, car une importante partie de cette biomasse se développe à la surface des particules solides et donc très difficilement mesurables.

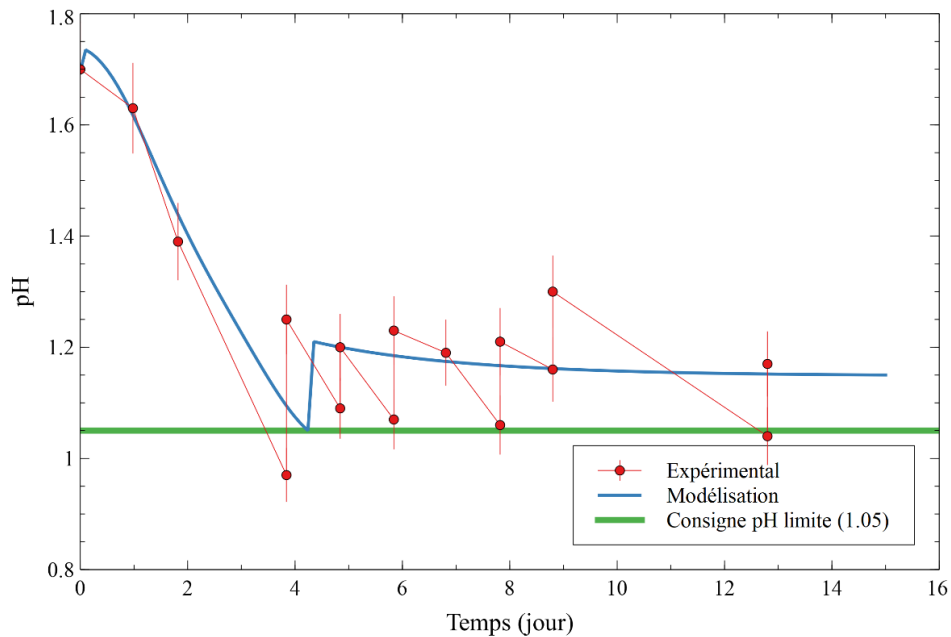
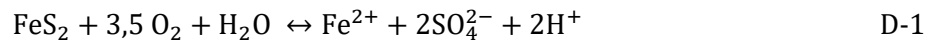


Figure 27: Acidité du réacteur au cours du temps

Comme remarqué précédemment, un ajout de calcite abaisse le niveau d'acidité un peu après le quatrième jour (Figure 27). On remarque tout de même que l'expérience montre une production d'acidité plus importante que dans la simulation. En effet, expérimentalement, on a dû ajouter sept fois de la calcite afin de réguler l'acidité du réacteur. Après interprétation du comportement du réacteur dans la simulation, on remarque qu'une partie non négligeable de la production d'acidité dans le réacteur de biolixiviation provient de la précipitation de jarosite (6 moles de protons produites pour une mole de jarosite produite). Une fois que la production de jarosite est terminée (à cause de la pénurie en potassium), on observe bien une légère baisse du pH due à l'activité de la biomasse, mais en aucun cas une baisse du pH suffisamment importante pour avoir recours à de la calcite.

Une raison pour laquelle la production d'acidité n'est pas aussi importante sur la simulation que sur les données expérimentales peut être que la production de jarosite est plus importante que ce que prévoit la simulation. La principale raison de cette limitation serait due alors au fait de ne pas introduire une composition variable de solution solide de jarosite dans notre modèle. En effet avec une composition variable qui prend en compte le potassium, l'ammonium et l'hydronium, nous pourrions avoir plus de solide produit au cours de l'opération et donc plus d'acidité produite.

Cependant, la production d'acide provient normalement majoritairement de la biolixiviation de la pyrite (la dissolution de la pyrite et la bio-oxydation du soufre produisent des protons, même si la bio-oxydation du fer ferreux en consomme). L'équation globale du processus de biolixiviation de pyrite est :



L'équation D-1 nous permet de savoir que pour 0,75 mole de pyrite, 1.5 mole de proton devraient être produit. Cela veut dire que lorsque la précipitation s'arrête et qu'il reste environ 0.4 mole de pyrite à oxyder, il reste donc 0.8 moles de proton à produire ce qui est plus important que les 0,25 moles de protons produit lors de la précipitation. Or dans la simulation, on observe que la production d'acide par ces phénomènes ne génère pas une baisse aussi prononcée du pH (il faut garder tout de même en tête la nature logarithmique du pH)

Une production d'acide sous-estimée a pour conséquence de sous-estimer également le taux de solide puisque nous n'ajoutons pas autant de calcite pour réguler cette acidité. Au final, on observe une production de gypse moins importante que celle observé expérimentalement.

Pour ce qui concerne le potentiel d'oxydoréduction, la formule classique de Nernst est l'outil qui permet en général de calculer cette grandeur :

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln(10) \log \left(\frac{a_{\text{red}}^{\text{vred}}}{a_{\text{ox}}^{\text{vox}}} \right) \quad \text{D-2}$$

Avec :

E	Potentiel d'oxydoréduction	(V)
E ⁰	Potentiel standard d'oxydoréduction	(V)
R	Constante des gaz parfaits	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
T	Température	(K)
n	Nombre d'électrons transférés dans la demi-réaction	(-)
F	Constante de Faraday	(C.mol ⁻¹)
a _{red} , a _{ox}	Activité chimique du réducteur et de l'oxydant	(-)

Cependant, il faut pouvoir tenir compte de toute la spéciation du fer. Le modèle chimique considéré dans ce travail de modélisation ne prend pas en compte la totalité du fer et du sulfate sous leurs différentes spéciations. (Yue et al., 2016) ont développé une corrélation pour calculer le potentiel redox pour un système dans le cas où ne nous pouvons obtenir les concentrations (ou activités) en fer ferrique et fer ferreux libre en solution :

$$E = -1.10^{-3} \times T^2 + 0.91 \times T + \frac{2.303R}{nF} \times 10^3 \times T \times \log \left(\frac{C_{\text{ferric,nominal}}}{C_{\text{ferrous,nominal}}} \right) + 492 \quad \text{D-3}$$

Les concentrations nominales en fer ferrique (et fer ferreux) correspondent à la quantité de toutes les espèces ferriques (ou fer ferreux) au même degré d'oxydation.

La Figure 28 compare l'utilisation de ces deux expressions pour déterminer le potentiel redox d'une solution à partir de sa composition.

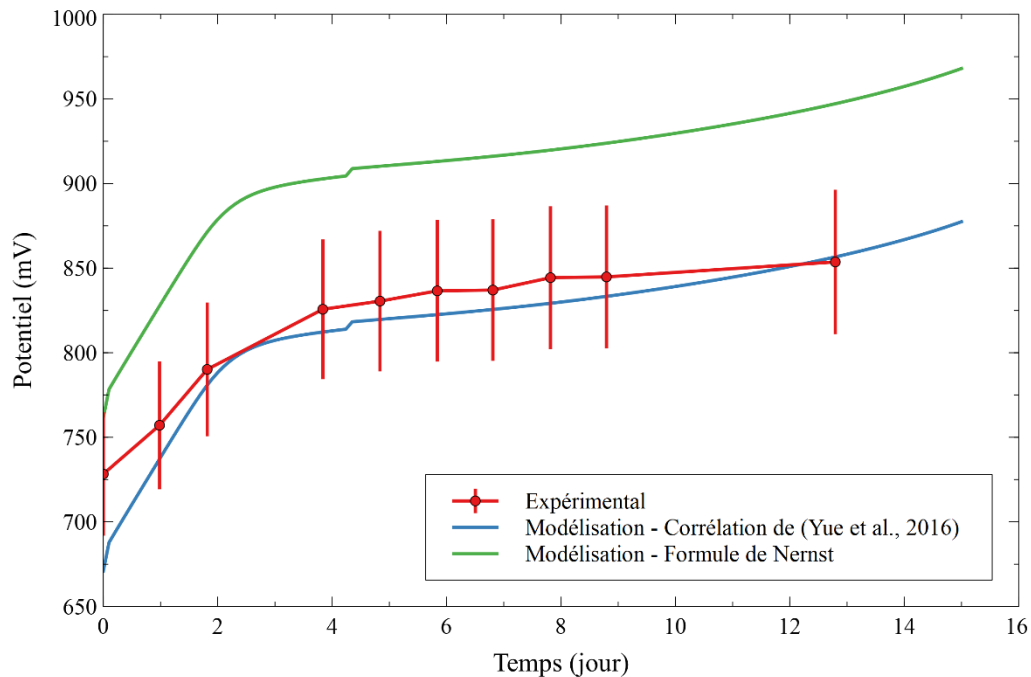


Figure 28 : Potentiel de la solution dans le réacteur au cours du temps

La Figure 28 présente d'une part l'évolution du potentiel redox mesuré expérimentalement du réacteur, et le potentiel calculé par simulation avec les deux relations (équation D-1 et D-2). On peut voir sur cette figure que la corrélation de (Yue et al., 2016) nous permet d'évaluer plus précisément le potentiel

d'oxydoréduction, mais que la formule de Nernst reste cohérente en termes d'allure et de comportement. Le système démarre avec un potentiel redox relativement faible, et augmente au cours de l'opération. Ceci est cohérent puisque la composition en fer ferrique augmente rapidement tandis que la composition en fer ferreux reste assez basse, car l'oxydation biologique du fer ferreux est très rapide.

Ce sont des valeurs et des tendances de potentiel redox que nous retrouvons chez (Wu et al., 2014) qui malgré un départ plus faible en potentiel (légèrement sous 600 mV), arrivent à un plateau entre 5 et 10 jours proche de 800 mV. Leur expérience consistait en une biolixiviation de pyrite en réacteur fermé et en présence d'un consortium de micro-organisme.

Nous retrouvons la même allure chez (Zhang et al., 2008) qui mène aussi une opération de biolixiviation de pyrite en réacteur fermé, cette fois en présence d'*Acidithiobacillus ferrooxidans* et *Leptospirillum ferriphilum*. Leur opération commence tout de même avec un potentiel autour 350 mV, et atteint un plateau à environ 450-550 mV en 5 à 7 jours. Les valeurs plus basses que les nôtres se justifient par le fait qu'ils n'ont pas ramené leur valeur à l'électrode standard à hydrogène.

E. Impact de la granulométrie

La granulométrie de la poudre de minerai a un impact significatif sur la cinétique de dissolution de ce dernier. Ici une étude de sensibilité sur la distribution de taille de grain a été réalisée pour évaluer l'impact d'un concassage plus ou moins fin du minerai. Pour cela, une opération d'homothétie est faite sur la distribution ou bien ici la partition de taille de particule (une distribution n'est que la dérivée de sa partition). La figure 30 présente ainsi la partition originale et les variations sur celle-ci qui seront prises en compte dans différentes simulations pour simuler l'impact d'un broyage plus ou moins fin du minerai. L'opération réalisée ici est une homothétie qui permet d'augmenter ou de diminuer de 10 et 20% les tailles de particules.

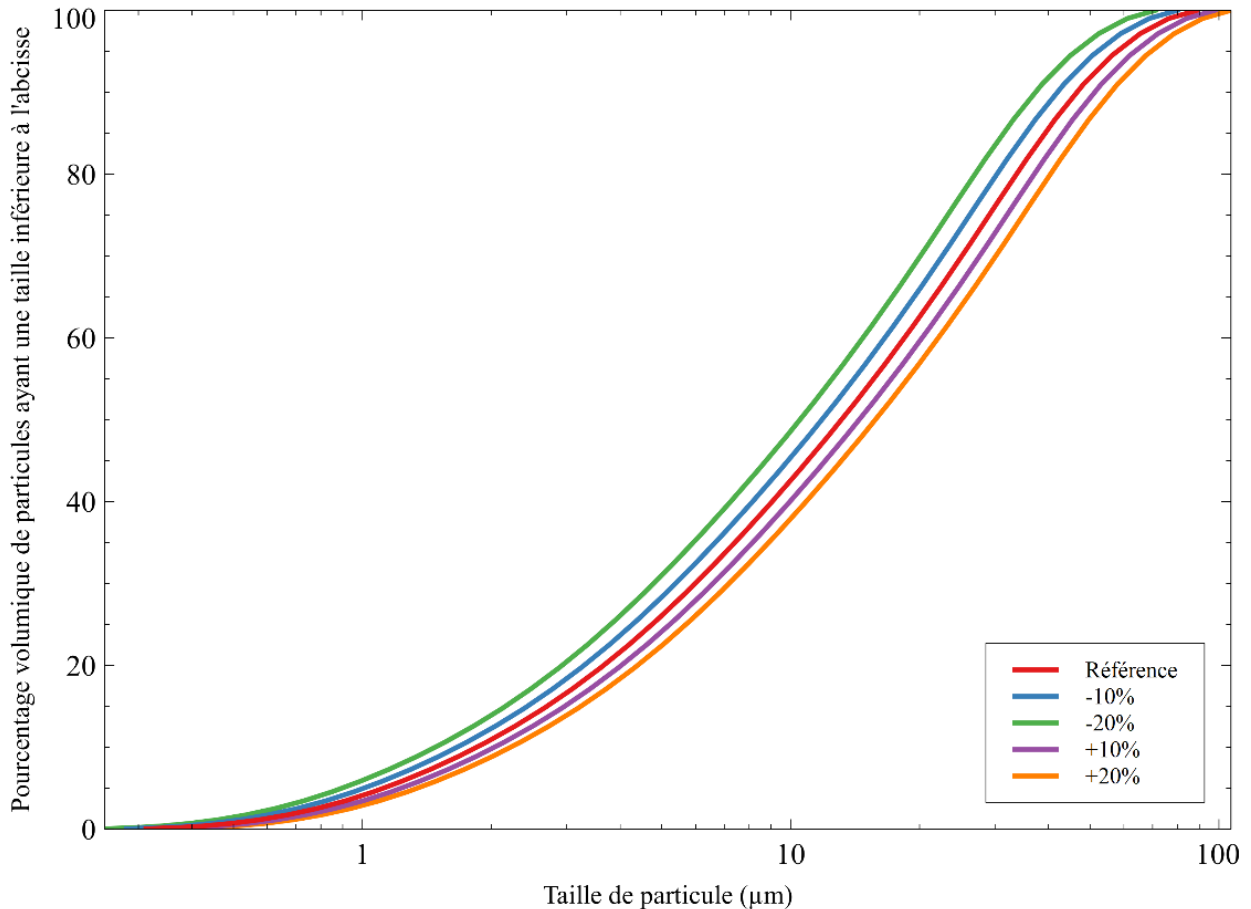


Figure 29 : Partition de taille de particule solide de référence, et les variations faites sur celle-ci dans le cadre de l'analyse de sensibilité sur la qualité du concassage du minerai

Concrètement, cela signifie que le minerai a été concassé plus ou moins fin. Cette manipulation permettra d'évaluer l'impact de la distribution de taille de particule sur la cinétique de dissolution du minerai.

La Figure 30 décrit l'évolution de la surface réactive en fonction de l'épaisseur des particules qui a réagi (lié donc à la quantité de minerai qui a réagi) pour différentes hypothèses sur la granulométrie du minerai. Elle illustre l'importance d'estimer correctement la surface réactive. Elle montre la surface réactive moyenne restante d'une particule en fonction de l'épaisseur du solide qui a réagi selon plusieurs hypothèses. Le rapport entre les surfaces dans les cas « sphérique homogène » et l'utilisation de la distribution de taille de particule réelle peut atteindre 1000.

Cela signifie qu'un ordre de grandeur de différence très important existe entre les deux, ce qui a un impact équivalent sur la cinétique de dissolution globale. Il est donc important de tenir compte de la distribution de taille de grain pour la dissolution du minerai, surtout dans le cas où le concassage du minerai n'est pas suffisamment fin pour les considérer comme directement en solution comme le suppose l'étude de (Rashidi et al., 2012) par exemple.

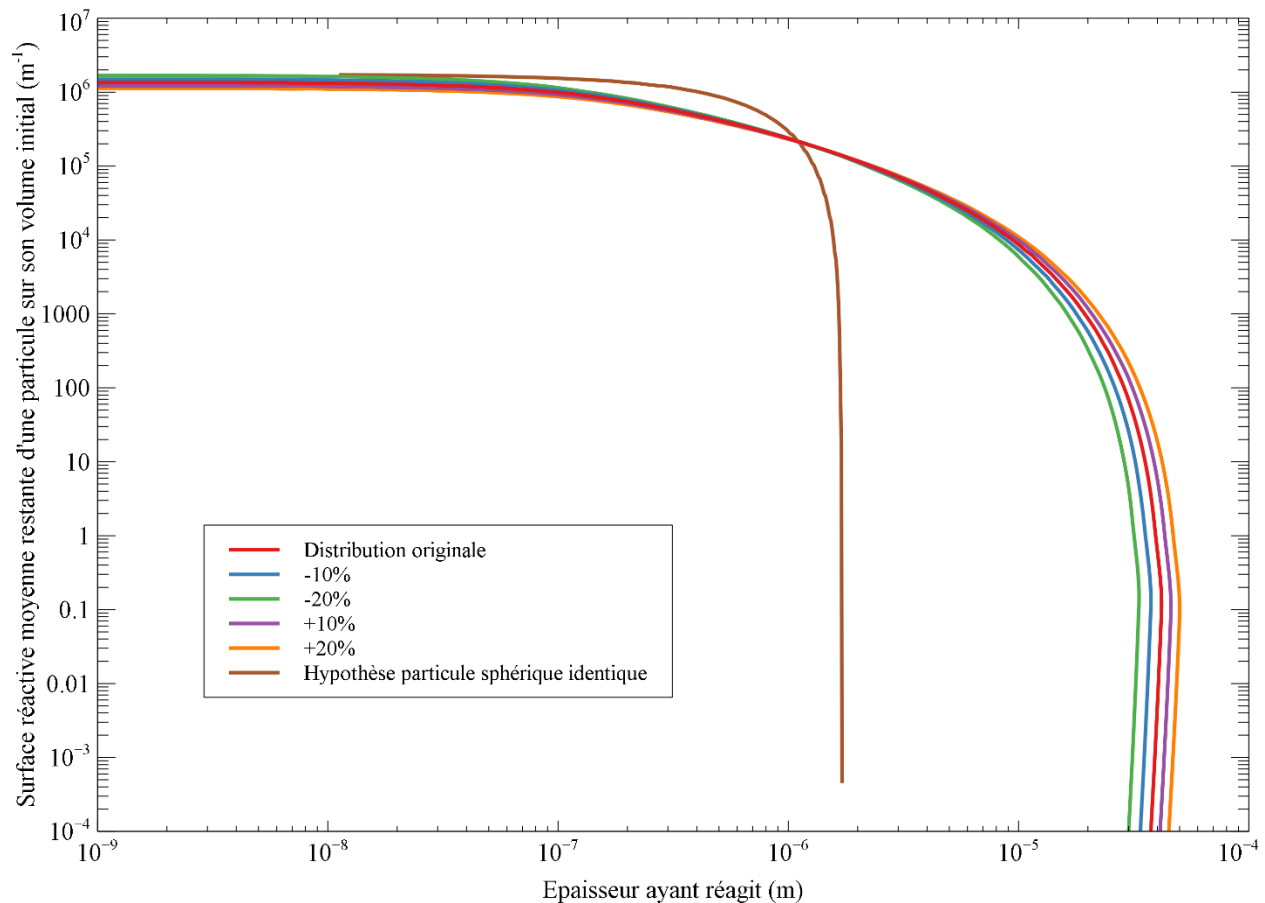


Figure 30 : Impact de la prise en compte de la granulométrie sur la surface réactive au fur et à mesure que l'on dissout le solide

La Figure 31 montre l'impact de la qualité du broyage dans la cinétique de dissolution du minerai par l'observation de la quantité de cobalt en solution au cours du temps. On remarque que plus les tailles des particules sont petites, plus la cinétique de dissolution est rapide. Cela est cohérent, car si, pour une masse constante de solide, la taille des particules est plus petite alors la surface interfaciale est plus importante.

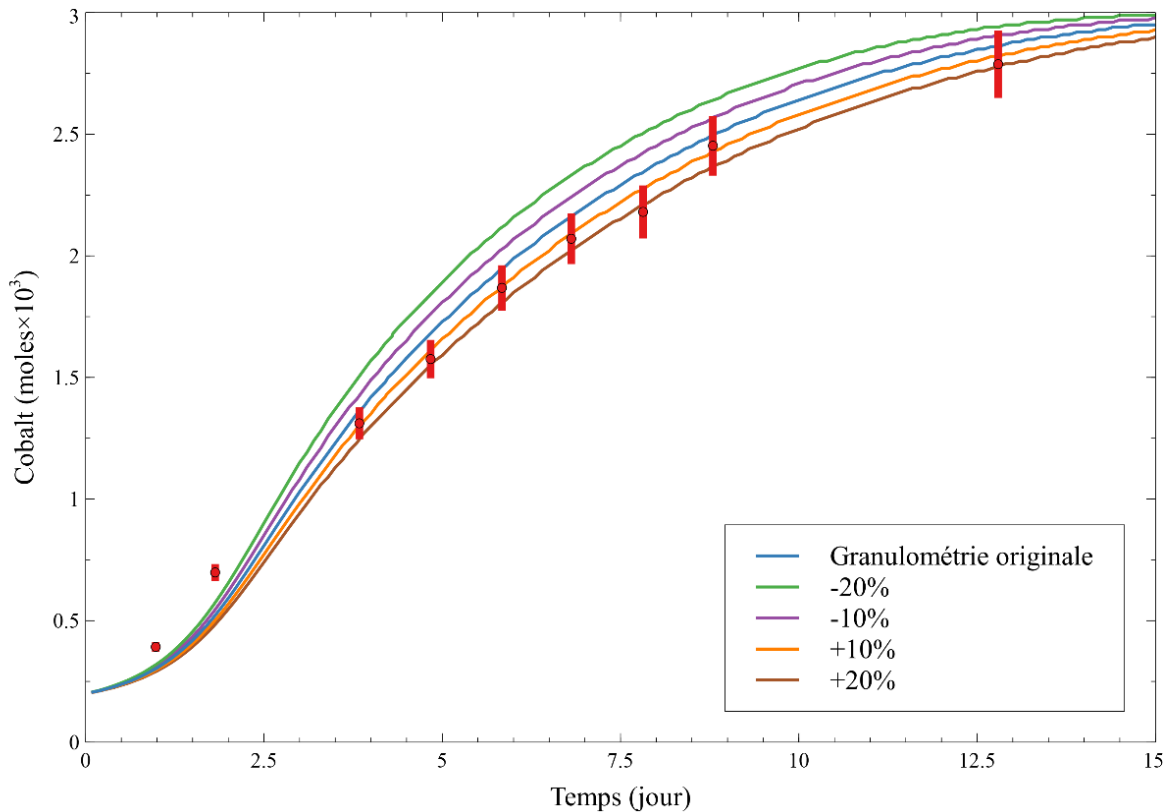


Figure 31 : Impact de la qualité du broyage sur la performance du réacteur. La variation porte sur le diamètre des particules solides. Les points rouges sont les mesures expérimentales du cobalt en solution

L'impact de la granulométrie n'est pas très marqué dans les trois à quatre premiers jours, puis la différence sur la cinétique de dissolution du minerai commence à devenir relativement importante. On comprend alors que le nombre de particules de grande taille est important, car la surface de ces particules limite la cinétique de dissolution du minerai. Moins il restera des particules de grande taille après le broyage, moins de temps il sera nécessaire de passer dans le réacteur pour tout dissoudre.

Au contraire, on peut aussi conclure que dans les premiers temps de la réaction, ce n'est pas la surface du minerai qui est limitante, car il est riche en particules de petite taille qui offrent une surface réactive importante. À cette période, c'est la quantité de fer ferrique qui est limitante. La quantité de fer ferrique en début de simulation est sensiblement identique dans les différentes situations. Cela explique le comportement relativement similaire du réacteur, quelle que soit la granulométrie concernée.

L'outil peut donc permettre de trouver un optimum technico-économique entre le dimensionnement du procédé de biolixiviation en réacteur discontinu et la qualité du broyage. Cela peut se faire dans un premier temps en établissant plusieurs échantillons à différentes granulométries, évaluer/obtenir le coût à l'échelle industrielle de ces opérations, et utiliser l'outil de simulation pour dimensionner le réacteur dans chacun des cas. Ainsi nous aurons la possibilité de contrôler un paramètre important du coût d'investissement (dimension du réacteur) et un paramètre non négligeable du coût d'opération (finesse du broyage). On notera tout de même que la qualité du broyage n'impacte pas seulement le dimensionnement du réacteur, mais aussi la gestion et circulation des boues, le mélange et l'aération par exemple.

F. Paramètres opératoires favorisant ou non la précipitation

Comme mentionné dans le chapitre 1, plusieurs solutions nutritives peuvent être utilisées pour cultiver les micro-organismes dans des conditions de biolixiviation. On y retrouve toujours globalement les mêmes nutriments : potassium, ammonium, phosphate, magnésium en milieu acide, mais dans des proportions qui peuvent un peu varier.

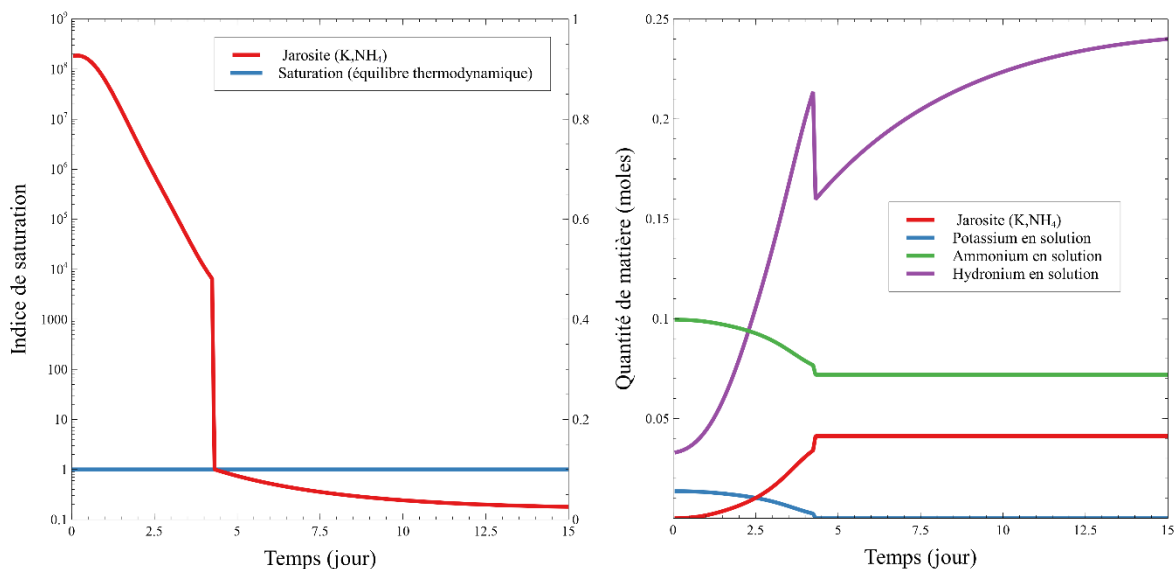


Figure 32 :Indice de saturation de la solution solide de jarosite (K,NH_4) à gauche, et quantité de jarosite, de potassium, d'ammonium et d'hydronium dans le réacteur à droite en moles (solution nutritive OKm)

La Figure 32 montre l'évolution du réactif limitant la précipitation de la jarosite : ici c'est le potassium. De plus, on remarque l'impact fort de la précipitation de jarosite sur l'acidité du système. On sait d'après l'étude de la littérature (chapitre 1), que la solubilité du fer croît avec l'acidité de la solution. C'est aussi quelque chose qu'on retrouve, car après avoir consommé suffisamment de potassium pour être à l'équilibre thermodynamique, le système n'y reste pas (on ne suppose pas de dissolution pour le moment) et la saturation en jarosite diminue quand le pH diminue.

On peut donc se demander quel est l'impact de la composition de la solution nutritive ou du niveau d'acidité dans le réacteur. Les résultats obtenus sont à analyser avec précautions étant donné que :

- Nous ne maîtrisons pas l'impact de la solution nutritive et du niveau d'acidité sur l'activité biologique
- Nous ne maîtrisons pas l'impact du niveau d'acidité sur la cinétique d'oxydoréduction du minerai

La Figure 33, issue du travail de (Dutrizac and Jambor, 2000) sur les jarosites, présente la composition de la solution de jarosite en fonction de la composition de la solution aqueuse à l'équilibre. En se basant sur ce graphique pour estimer la composition de la solution solide, on observe qu'en diminuant de moitié la quantité de potassium en solution : on obtient une solution solide à 40% de potassium. On peut donc réaliser une simulation en partant avec moitié moins de potassium, et en fixant la composition de la jarosite à 40% de potassium en première approximation. Voici l'un des résultats de cette simulation sur la Figure 34 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** décrite ci-dessous.

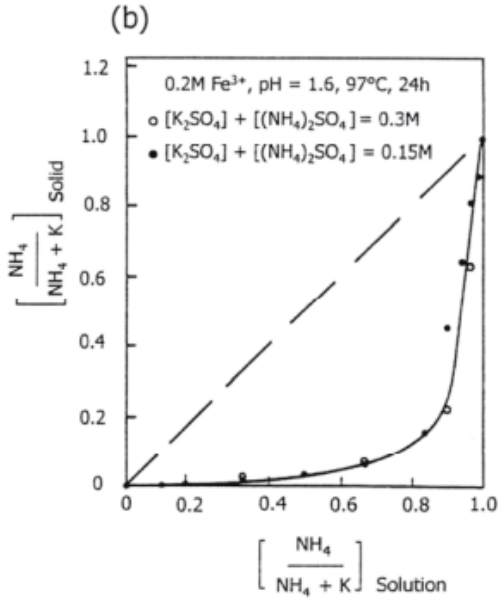


Figure 33 : Étude de la composition d'une solution solide de jarosite K-NH₄ (par partition molaire) en fonction de la composition (par partition molaire) de la solution (Dutrizac and Jambor, 2000)

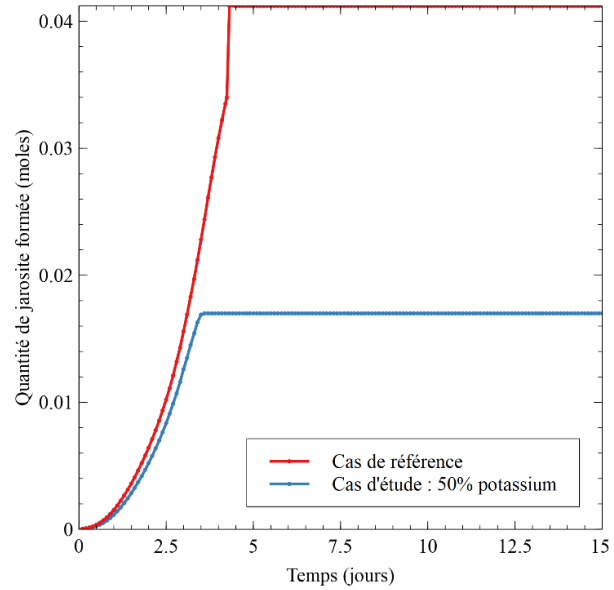


Figure 34 : Quantité de jarosite formée dans le cas de référence et dans un cas d'étude mettant en jeu une quantité de potassium initiale divisée par deux

La Figure 34 présente la quantité de jarosite dans le réacteur au cours du temps dans deux situations : un cas de référence et un cas où nous avons diminué de moitié la quantité de potassium en solution. Comme déjà mentionné précédemment, on observe de nouveau que c'est la quantité de potassium qui limite la précipitation. On remarque également que lorsque la précipitation de jarosite est moins prononcée (moins de solides produits) le pH reste suffisamment élevé (pH>1.05) ce qui permet d'éviter d'avoir à contrôler l'acidité par l'ajout de calcite.

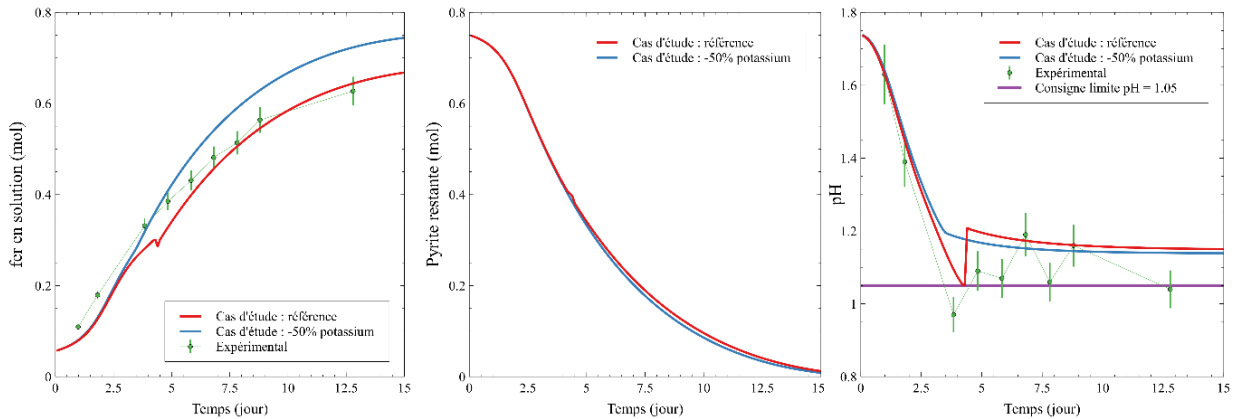


Figure 35 : comparaison du cas d'étude de référence et du cas d'étude avec moitié moins de potassium : visuel sur le fer en solution, la pyrite restante dans le réacteur et le pH de la solution

On comprend que la quantité de précipités formés est liée à la composition de la solution nutritive : dans notre situation, plus nous avons de cations, plus nous aurons de précipités, plus la production d'acide sera importante et donc plus nous ajouterons de la calcite pour contrôler la chute du pH.

On observe sur la Figure 35 des points de comparaisons entre les deux situations étudiées (cas de référence et cas avec moitié moins de potassium). On peut voir qu'une diminution de la quantité de potassium entraîne une baisse de la quantité de précipités de jarosite produite dans le réacteur, et par conséquent il en résulte une solution plus riche en fer ferrique. Cela a un impact moindre sur la cinétique de dissolution car lorsque cette différence se creuse par rapport au cas de référence, c'est la surface de solide qui est limitante.

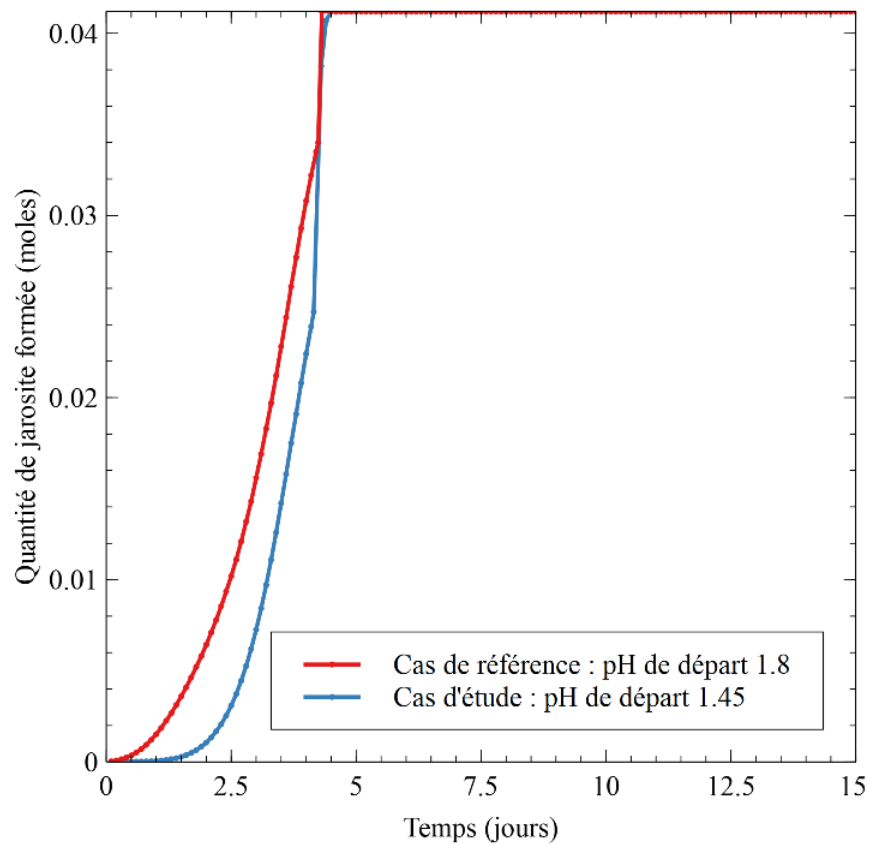


Figure 36 : Quantité de jarosite formée dans le cas de référence et dans un cas d'étude où le pH initial a été ajusté à 1.45

Dans une démarche similaire, la Figure 36 présente la quantité de jarosite qui a précipité au cours du temps dans deux cas d'études : un cas de référence (démarrage à pH = 1.8) et un cas dans lequel le pH initial est fixé à 1,45. On observe alors que la diminution du pH initial n'a apparemment pas d'incidence significative sur la précipitation de jarosite, si ce n'est qu'elle est légèrement plus lente (indice de saturation plus faible).

G. Conséquences de la composition de la solution solide constante

La Figure 37, a été proposée par (Dutrizac and Jambor, 2000) suite à des expériences où ils mettaient en solution aqueuse des quantités importantes et bien définies de potassium, d'ammonium, de sulfates et de fer ferrique, à haute température (pour accélérer la cinétique de précipitation) en réacteur fermé agité pendant 24h. Elle montre que la composition de la solution solide évolue en fonction de la composition de la solution aqueuse. On détermine facilement sur ce graphique que la solution solide est initialement riche en potassium, puis s'enrichit en ammonium au fur et à mesure que le potassium est consommé. Par exemple, une solution aqueuse avec une partition molaire de 0,1 en potassium produit une solution solide de jarosite avec une partition molaire de 0,9 de potassium. Cela est en accord avec les données de l'étude bibliographique qui indiquent la précipitation du potassium principalement sous forme de jarosite.

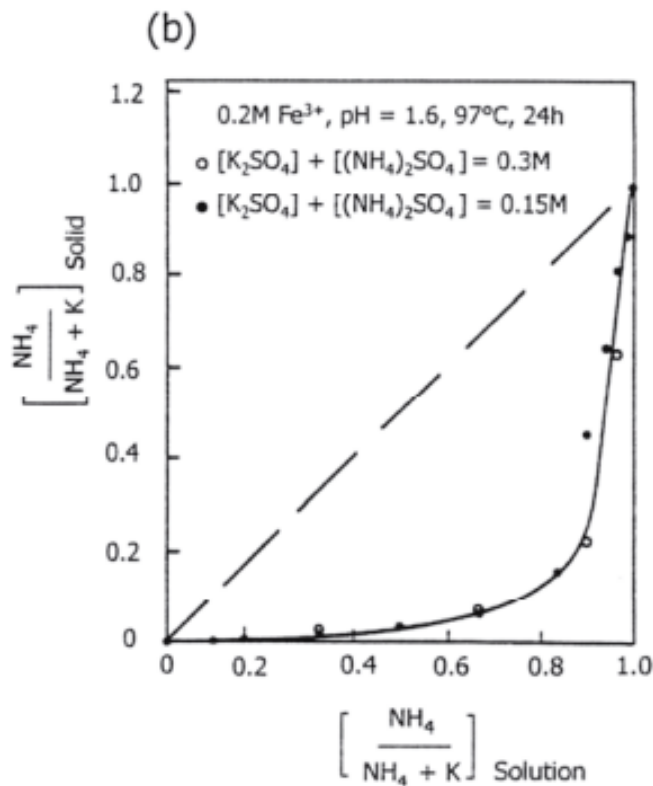


Figure 37 : Étude de la composition d'une solution solide de jarosite K-NH₄ (par partition molaire) en fonction de la composition (par partition molaire) de la solution (Dutrizac and Jambor, 2000)

La Figure 37 nous permet aussi de souligner la cohérence de la composition fixée de la solution de jarosite (K, NH₄). En effet, avec une partition molaire initiale (voir ci-dessus) d'ammonium sur potassium de 0,9 pour la solution aqueuse, on devrait obtenir une solution de jarosite (K, NH₄) en équilibre avec cette solution avec environ 0,8 en partition molaire de potassium. Il faut tout de même rester prudent avec cette analyse, car les conditions opératoires de ces données de la littérature ne sont pas les mêmes que celles appliquées en biolixiviation.

Par ailleurs, on voit aussi que si la composition de la solution, notamment les compositions en potassium et ammonium, change entre l'instant t et l'instant $t + \Delta t$, la composition de la solution solide de jarosite

changera aussi. C'est une des limites de l'hypothèse d'une solution solide de jarosite dont la composition est fixée. En effet, pour bien modéliser la précipitation il faudrait envisager de trouver un algorithme capable de changer les coefficients stœchiométriques de la réaction au cours du temps en fonction de la composition de la solution, ou de définir une phase « jarosite » qui solubiliserait le potassium, l'ammonium et même l'hydronium, puis à l'aide d'un modèle thermodynamique (coefficients d'activité par exemple), définir l'état d'équilibre et proposer une cinétique adaptée. Ce sont des choses qui ont déjà été réalisées dans le cadre de l'extraction liquide-liquide : la difficulté réside dans le développement d'un modèle de coefficients d'activité pour la solution solide, et la régression pour obtenir des paramètres d'interactions.

H. Conclusion sur les capacités de prédiction de l'outil de calcul

Dans le cadre de ce travail, nous avons pu élaborer un outil de simulation dynamique d'un réacteur de biolixiviation de pyrite cobaltifère en réacteur chimique discontinu parfaitement agité. Cet outil est capable de simuler pour différente granulométrie de minerai la formation de précipités au cours du temps, et la cinétique de dissolution. Nous pouvons aussi suivre les compositions des différentes espèces qui évoluent dans le réacteur, le pH et le potentiel d'oxydoréduction au cours du temps. Il peut également être utilisé dans le but d'identifier certains verrous scientifiques qui subsistent quant à la description et la modélisation des nombreux phénomènes impliqués dans la biolixiviation, par exemple le réel impact des micro-organismes sur l'acidité du système, le manque de maîtrise en modélisation et thermodynamique de la précipitation de solutions solides, et sur la prédiction des différentes étapes de la précipitation.

La particularité majeure de ce travail de modélisation réside dans sa description quantitative de la phase réactionnelle. Cela permet d'avoir une approche combinant thermodynamique et cinétique pour décrire la formation de précipités et les transferts gaz liquide. L'outil numérique comporte des algorithmes permettant de gagner du temps de calcul (gestion des équilibres thermodynamiques, gestion du solide, calcul de la surface en fonction de la quantité de solide) et est modulable afin de pouvoir modifier toutes ses composantes (modèle thermodynamique, transformation physique ou chimique, méthode numérique). De plus il comporte un algorithme d'ajustement de paramètres.

Conclusions

Ces travaux de thèse sont inscrits dans une collaboration de recherche entre le BRGM et le LaTEP sur la biolixiviation de pyrite cobaltifère. L'objectif premier de cette étude était de développer un outil de calcul permettant de simuler le comportement d'un réacteur batch de biolixiviation. Pour cela plusieurs étapes étaient proposées : développer un modèle de réacteur basé sur un mécanisme réactionnel cohérent et caractérisé par des modèles cinétiques adaptés, étudier la nature des précipités susceptibles de se former au cours de l'opération et être capable de prédire leurs apparitions et enfin développer un outil de calcul basé sur cette modélisation.

Pour rendre compte de ce travail, le chapitre 1 proposera une revue de la littérature sur : la biolixiviation en générale, les conditions opératoires qui tentent à favoriser les performances du procédé, et la nature des précipités qui apparaissent au cours de la biolixiviation. Le chapitre 2 présentera la démarche utilisée pour modéliser le réacteur et les outils de calcul associés. Enfin, le chapitre 3 présentera des résultats de simulation obtenus avec l'outil de calcul alors développé ainsi qu'une analyse de certains phénomènes observés lors de la biolixiviation.

De cette étude, on peut retenir que la biolixiviation est une opération complexe, faisant appel à différents domaines scientifiques et techniques. Les conditions opératoires idéales de la biolixiviation sont un optimum entre les conditions de survie et de prolifération des micro-organismes dans le réacteur, et les conditions d'opération favorables à une cinétique de dissolution maximale. Le consortium de micro-organismes utilisé dans le cadre de cette étude est capable de vivre à un niveau d'acidité très bas (jusqu'à un pH de 1). On observe peu de précipités de fer à ces faibles pH car ce dernier est très soluble dans ces conditions, ce qui est intéressant car plus le système est riche en fer ferrique, plus la cinétique de dissolution est rapide. On tâchera alors de rester entre un pH 1 et 2 pour optimiser la conduite du procédé.

En termes de potentiel redox, on remarque dans le cas de la pyrite qu'un fort potentiel est synonyme d'une dissolution rapide. Cela est cohérent avec les résultats obtenus : un haut potentiel d'oxydoréduction signifie une concentration en fer ferrique importante et par conséquent plus d'oxydant disponible pour attaquer le minerai. Aussi, un fort potentiel est associé à la précipitation du fer, souvent sous forme de jarosite. Ceci est en adéquation avec les résultats de simulation car à haut potentiel on observe une importante quantité de fer ferrique (qui est l'un des réactifs principaux impliqué dans la précipitation de jarosite).

Aussi concernant la précipitation, le contrôle de l'acidité du procédé par ajout de calcite (ou lait de chaux) apporte du calcium dans un système riche en sulfate entraînant alors (à chaque ajout) la formation d'un nouveau précipité, le gypse.

Un autre point important de notre travail est la prise en compte des distributions de taille de particule dans le modèle. Cela a permis d'améliorer considérablement la qualité des simulations. L'hypothèse particules supposées sphériques et de taille homogène (souvent prise à la taille médiane de la distribution) est trop simplificatrice. Hormis quelques cas d'étude, par exemple si la dispersion est minime, ou si les tailles de particules sont très petites, il est nécessaire de décrire correctement l'évolution de la surface réactive au cours du temps. L'algorithme développé pour prendre en compte cela permet d'économiser une importante capacité de calcul et donc de réduire considérablement le temps de calcul.

Notre outil de calcul propose une approche globale par bilan et permet de suivre la composition au cours du temps pour les différentes phases, ce qui suit une démarche différente de la plupart des autres modèles de biolixiviation qui eux se concentrent plutôt sur un aspect en particulier de l'opération. D'autre part, les autres travaux de modélisation présents dans la littérature permettent très rarement de suivre les paramètres opératoires tels que le pH et le potentiel d'oxydo-réduction. Notre outil peut suivre ces grandeurs, puisque nous avons accès à la composition exhaustive du système à chaque instant. La description thermodynamique complète du système grâce au modèle thermodynamique ULPDHS est aussi une « nouveauté » dans le domaine de la modélisation de la biolixiviation en réacteur fermé. Cela permet de réaliser les calculs d'équilibres chimiques et de phases de manière plus rigoureuse tout en gardant des capacités prédictives.

La température joue aussi un rôle important dans la performance de la biolixiviation. Les cinétiques de réactions augmentent avec la température, bien souvent en suivant la loi d'Arrhenius. Les micro-organismes sont généralement capables de proliférer dans une certaine plage de température fixée ce qui va conditionner le comportement thermique du réacteur et devra être pris en compte dans le système de refroidissement. Un bilan de chaleur a été écrit en supposant un régime de fonctionnement isotherme et a été intégré dans l'outil de calcul en attendant d'avoir les données nécessaires pour l'employer notamment les capacités calorifiques des espèces ioniques manquantes (données actuellement manquantes).

Le développement de cet outil repose sur un gros travail de programmation notamment en termes d'algorithmique, d'implémentation des méthodes numériques ou encore d'ergonomie du code (lié au souhait de développer un outil avec une structure modulable). Concernant les algorithmes, ils ont été développés de façon à ce que le programme de calcul puisse fonctionner sur un ordinateur ordinaire et cela dans le but de créer, à terme, un outil facilement transposable dans un logiciel de simulation de procédé.

Au final cette étude a permis de mettre en exergue différents points qui nécessiteraient un réel approfondissement :

- En supposant la composition de la solution solide fixée au cours du temps, nous vérifions bien le bilan matière initial et final pour le potassium et l'ammonium. Ce bilan a également été vérifié au cours du temps pour le potassium. En revanche, pour l'ammonium, la qualité des données expérimentales relatives à cet élément ne nous a pas permis de faire un suivi correct au cours de l'opération. Cependant il semble évident que même en fixant la composition de la solution de jarosite (comme nous l'avons fait), cela n'aurait pas conduit à une prédiction plus fidèle de la réalité

De plus, l'impossibilité de pouvoir prendre en compte le cation hydronium dans la solution de jarosite par manque de données expérimentales a pu entraîner une sous-estimation de la quantité de jarosite effectivement précipitée. Si c'est le cas, cela expliquerait le manque d'acidité produite d'après la simulation comparée aux données expérimentales. Pour mieux décrire la précipitation d'une solution solide de jarosite, deux méthodes sont envisageables :

- On peut imaginer développer une composition variable d'une solution de jarosite $(K_x(NH_4)_y(H_3O)_z)Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$ avec une fonction $\vec{f}(x, y, z, m_i, T) = 0$ qui permettrait d'obtenir les coefficients stœchiométriques de la solution de jarosite qui précipite à

l'instant t en fonction de la composition de la solution et développer un algorithme capable de changer les coefficients stœchiométriques de la réaction de précipitation de jarosite afin de précipiter la bonne solution à chaque instant.

- On peut définir la solution de jarosite comme une phase à part entière, capable de solubiliser les cations monovalents. Ainsi en ayant un modèle thermodynamique adapté, et en supposant avoir suffisamment de données pour ajuster les paramètres de ce dernier, nous pourrions décrire ce système comme il en existe dans la modélisation des systèmes multiphasiques avec plusieurs phases liquides comme par exemple en extraction liquide-liquide (mathématiquement c'est la même formulation).
- La cinétique de précipitation comporte un facteur mathématique empirique qui permet de rendre compte de la vitesse de nucléation. Pour avoir un modèle basé entièrement sur des phénomènes physico-chimiques, il est possible de s'orienter vers un bilan de population. La précipitation est toujours en deux étapes ; nucléation et croissance. Le bilan de population permet de rendre compte de ces deux phénomènes tout en gardant la possibilité d'avoir une approche thermodynamique, c'est-à-dire que ces phénomènes soient gouvernés par l'écart à la saturation comme le sont les phénomènes de précipitations que nous avons étudiés. (Abbas and Romagnoli, 2007; Blandin et al., 2001; Derdour et al., 2017; Mignon et al., 1996; Trampuž et al., 2021; Verkoeyen et al., 2002) ont utilisé ce type d'approche pour modéliser leurs systèmes. On arrive à des systèmes d'équations aux dérivées partielles, et la discrétisation par rapport à la variable taille des particules permet de rendre ce dernier solvable. Cependant cela requiert une capacité de calcul non négligeable, à moins de trouver des algorithmes minimisant la demande en capacité de calcul (ou le temps de calcul).
- D'une manière générale, l'ajustement de paramètres sur des données expérimentales de biolixiviation peut paraître intéressant, mais cette méthodologie comporte une importante faiblesse. Tous les phénomènes sont interdépendants. Les paramètres obtenus ne sont valables qu'ensemble, en tant que jeu de paramètres. Ces derniers ne doivent pas être utilisés individuellement. Pour aller plus loin dans la démarche, il serait nécessaire quand cela est possible, d'isoler chacun des phénomènes et obtenir des données expérimentales pour chaque phénomène et ajuster les paramètres associés.
- Due à l'impossibilité de mesurer la quantité de biomasse présente à la surface du minerai, la quantité totale de biomasse est sous-estimée car nous n'avons en fait que la mesure de la biomasse en solution (c'est à dire libre). Par conséquent, l'activité des micro-organismes est alors surestimée lors de l'ajustement des paramètres. Mieux maîtriser leurs comportements, et leurs développements à la surface des solides nous permettra de développer des modèles cinétiques plus précis.
- Pour exploiter le bilan enthalpique, il faut être capable de calculer l'enthalpie d'une solution électrolytique idéale. Pour cela, on peut la considérer comme un mélange quelconque de constituants. Dès lors, il semble nécessaire d'obtenir les capacités calorifiques de chacun de ces constituants. Cela implique d'obtenir les capacités calorifiques d'espèces vraies en solution aqueuse, c'est-à-dire des ions pour la plupart. Deux autres approches sont cependant envisageables :
 - La première peut s'appliquer si la capacité calorifique de l'eau pure n'est pas très différente de celle de la solution. Dans ce cas on peut supposer que du point de vue du bilan enthalpique, la solution se comporte comme de l'eau pure. Si nécessaire, on peut

éventuellement appliquer une correction empirique à la capacité calorifique de l'eau pure pour tenir compte d'un quelconque écart.

- La deuxième solution est basée sur des méthodes statistiques nécessitant un grand nombre de données de capacités calorifiques de la solution en fonction de sa composition et de sa température. Un sous-programme utilisant ce type de méthodes pourrait estimer avec précision la capacité calorifique de la solution.

Bibliographie

- Abbas, A., Romagnoli, J.A., 2007. Multiscale modeling, simulation and validation of batch cooling crystallization. *Separation and Purification Technology, Biological & Pharmaceutical Products Development Symposium* 53, 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.06.027>
- Acevedo, F., 2000. The use of reactors in biomining processes. *Electronic journal of biotechnology* 3, 10–11.
- Achard, C., 1992. Modelisation des proprietes d'équilibre de milieux biologiques et alimentaires a l'aide de modeles predictifs. Contribution a la mise en place d'un logiciel de simulation des procedes biotechnologiques (These de doctorat). Clermont-Ferrand 2.
- Achard, C., Gros, J.B., Dussap, C.G., 1992. Prédiction de l'activité de l'eau, des températures d'ébullition et de congélation de solutions aqueuses de sucres par un modèle UNIFAC. *Industries alimentaires et agricoles* 109, 93–101.
- Ahonen, L., Tuovinen, O.H., 1993. Solid-Phase Alteration and Iron Transformation in Column Bioleaching of a Complex Sulfide Ore, in: *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 79–89. <https://doi.org/10.1021/bk-1994-0550.ch007>
- Akcil, A., Ciftci, H., Deveci, H., 2007a. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate. *Minerals Engineering* 20, 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.016>
- Akcil, A., Ciftci, H., Deveci, H., 2007b. Role and contribution of pure and mixed cultures of mesophiles in bioleaching of a pyritic chalcopyrite concentrate. *Minerals Engineering* 20, 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.016>
- Alpers, C.N., Nordstrom, Darell.K., Ball, J.W., 1989. Solubility of jarosite solid solutions precipitated from acid mine waters, Iron Mountain, California, U.S.A. Solubilité des solutions solides de jarosite précipitées à partir des eaux minières acides, Iron Mountain, Californie, U. S. A. *sgeol* 42, 281–298. <https://doi.org/10.3406/sgeol.1989.1829>
- Anjum, F., Shahid, M., Akcil, A., 2012. Biohydrometallurgy techniques of low grade ores: A review on black shale. *Hydrometallurgy* 117–118, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.01.007>
- Bacelar-Nicolau, P., Johnson, D.B., 1999a. Leaching of pyrite by acidophilic heterotrophic iron-oxidizing bacteria in pure and mixed cultures. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 585–590. <https://doi.org/10.1128/aem.65.2.585-590.1999>
- Bacelar-Nicolau, P., Johnson, D.B., 1999b. Leaching of pyrite by acidophilic heterotrophic iron-oxidizing bacteria in pure and mixed cultures. *Applied and Environmental Microbiology* 65, 585–590. <https://doi.org/10.1128/aem.65.2.585-590.1999>
- Bai, S., Xu, Z., Wang, M., Liao, Y., Liang, J., Zheng, C., Zhou, L., 2012. Both initial concentrations of Fe(II) and monovalent cations jointly determine the formation of biogenic iron hydroxysulfate precipitates in acidic sulfate-rich environments. *Materials Science and Engineering: C* 32, 2323–2329. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.07.003>
- Baker, B.J., Banfield, J.F., 2003. Microbial communities in acid mine drainage. *FEMS Microbiology Ecology* 44, 139–152. [https://doi.org/10.1016/S0168-6496\(03\)00028-X](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(03)00028-X)
- Basciano, Laurel C., Peterson, R.C., 2007. Jarosite-hydronium jarosite solid-solution series with full iron site occupancy: Mineralogy and crystal chemistry. *American Mineralogist* 92, 1464–1473. <https://doi.org/10.2138/am.2007.2432>
- Basciano, L. C., Peterson, R.C., 2007. The crystal structure of ammoniojarosite, $(\text{NH}_4)\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_w(\text{OH})_6$ and the crystal chemistry of the ammoniojarosite–hydronium jarosite solid-solution series. *Mineral. mag.* 71, 427–441. <https://doi.org/10.1180/minmag.2007.071.4.427>

- Becci, A., Amato, A., Rodríguez-Maroto, J.M., Beolchini, F., 2021. Bioleaching of End-of-Life Printed Circuit Boards: Mathematical Modeling and Kinetic Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 60, 4261–4268. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c05566>
- Bigham, J.M., Nordstrom, D.K., 2000. Iron and Aluminum Hydroxysulfates from Acid Sulfate Waters. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 351–403. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.7>
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Pfab, G., 1996a. Influence of pH on mineral speciation in a bioreactor simulating acid mine drainage. *Applied Geochemistry* 11, 845–849. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(96\)00052-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(96)00052-2)
- Bigham, J.M., Schwertmann, U., Traina, S.J., Winland, R.L., Wolf, M., 1996b. Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 2111–2121. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00091-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00091-9)
- Blanc, Ph., Lassin, A., Piantone, P., Azaroual, M., Jacquemet, N., Fabbri, A., Gaucher, E.C., 2012. Thermoddem: A geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Applied Geochemistry* 27, 2107–2116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>
- Blandin, A.F., Mangin, D., Nallet, V., Klein, J.P., Bossoutrot, J.M., 2001. Kinetics identification of salicylic acid precipitation through experiments in a batch stirred vessel and a T-mixer. *Chemical Engineering Journal* 81, 91–100. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00227-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00227-8)
- Blanger, O., 2019. Détermination des constantes cinétiques de *Acidithiobacillus caldus* par suivis de cultures en bioréacteur, en vue de la modélisation du procédé de biolixiviation (other). Université de Lorraine.
- Blight, K., Ralph, D.E., Thurgate, S., 2000. Pyrite surfaces after bio-leaching: A mechanism for bio-oxidation. *Hydrometallurgy* 58, 227–237. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00136-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00136-5)
- Bondi, A.A., 1968. Physical properties of molecular crystals liquids, and glasses.
- Boon, M., 1998. Theoretical and experimental methods in the modelling of bio-oxidation kinetics of sulphide minerals.
- Boon, M., Hansford, G.S., Heijnen, J.J., 1995. The role of bacterial ferrous iron oxidation in the bio-oxidation of pyrite. *Biohydrometallurgical processing* 1, 153–163.
- Boon, M., Heijnen, J.J., 1998. Chemical oxidation kinetics of pyrite in bioleaching processes. *Hydrometallurgy* 48, 27–41. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00072-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00072-8)
- Boon, M., Heijnen, J.J., 1998. Gas-liquid mass transfer phenomena in bio-oxidation experiments of sulphide minerals: A critical review of literature data. *Hydrometallurgy* 48, 187–204. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(97\)00077-7](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(97)00077-7)
- BOON, M., HEIJNEN, J.J., HANSFORD, G.S., 1998. The Mechanism and Kinetics of Bioleaching Sulphide Minerals. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 19, 107–115. <https://doi.org/10.1080/08827509608962433>
- Bouffard, S.C., 2005. Review of Agglomeration Practice and Fundamentals in Heap Leaching. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 26, 233–294. <https://doi.org/10.1080/08827500590944009>
- Bouffard, S.C., Rivera-Vasquez, B.F., Dixon, D.G., 2006. Leaching kinetics and stoichiometry of pyrite oxidation from a pyrite–marcasite concentrate in acid ferric sulfate media. *Hydrometallurgy* 84, 225–238. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.008>
- Brandl, H., 2008. Microbial Leaching of Metals, in: *Biotechnology: Second Edition*. pp. 191–224. <https://doi.org/10.1002/9783527620937.ch8>
- Brandl, H., 2001. Microbial Leaching of Metals, in: Rehm, H. -J., Reed, G. (Eds.), *Biotechnology Set*. Wiley, pp. 191–224. <https://doi.org/10.1002/9783527620999.ch8k>

- Brierley, C.L., Brierley, J.A., 1973. A chemoautotrophic and thermophilic microorganism isolated from an acid hot spring. *Canadian journal of microbiology* 19, 183–188. <https://doi.org/10.1139/m73-028>
- Brochot, S., Durance, M.V., Villeneuve, J., d'Hugues, P., Mugabi, M., 2004. Modelling of the bioleaching of sulphide ores: application for the simulation of the bioleaching/gravity section of the Kasese Cobalt Company Ltd process plant. *Minerals Engineering, Processing and Disposal of Minerals Industry Waste '03* 17, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2003.09.016>
- Cézac, P., 1997. Analyse d'un réacteur de biolixiviation : approche expérimentale et modélisation thermodynamique (thesis). Toulouse, INPT.
- Chandra, A.P., Gerson, A.R., 2011. Redox potential (Eh) and anion effects of pyrite (FeS₂) leaching at pH 1. *Geochimica et cosmochimica acta* 75, 6893–6911.
- Chandra, A.P., Gerson, A.R., 2010. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports* 65, 293–315. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2010.08.003>
- Clark, M., Batty, J., Van Buuren, C., Dew, D., Eamon, M., 2006. Biotechnology in minerals processing: Technological breakthroughs creating value. *Hydrometallurgy* 83, 3–9.
- Colmer, A.R., Hinkle, M.E., 1947. The role of microorganisms in acid mine drainage: A preliminary report. *Science* 106, 253–256. <https://doi.org/10.1126/science.106.2751.253>
- COLMER, A.R., TEMPLE, K.L., HINKLE, M.E., 1950. An iron-oxidizing bacterium from the acid drainage of some bituminous coal mines. *Journal of bacteriology* 59, 317–328. <https://doi.org/10.1128/jb.59.3.317-328.1950>
- Coram, N.J., Rawlings, D.E., 2002. Molecular relationship between two groups of the genus *Leptospirillum* and the finding that *Leptospirillum ferriphilum* sp. nov. Dominates south African commercial biooxidation tanks that operate at 40°C. *Applied and Environmental Microbiology* 68, 838–845. <https://doi.org/10.1128/AEM.68.2.838-845.2002>
- Córdoba, E. M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A., 2008a. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part II: Effect of redox potential. *Hydrometallurgy* 93, 88–96. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.016>
- Córdoba, E. M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A., 2008b. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects. *Hydrometallurgy* 93, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.015>
- Córdoba, E.M., Muñoz, J.A., Blázquez, M.L., González, F., Ballester, A., 2008. Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part IV: The role of redox potential in the presence of mesophilic and thermophilic bacteria. *Hydrometallurgy* 93, 106–115. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.005>
- Coussine, C., 2012. Procédés de fabrication des eaux mères et des sels à valeur ajoutée : application aux eaux minérales naturelles chlorurées sodiques fortes - Modélisation thermodynamique et étude expérimentale. (thesis). Pau.
- Coutu, A., Hernández-Shek, M.A., Mottelet, S., Guérin, S., Rocher, V., Pauss, A., Ribeiro, T., 2022. A coupling model for solid-state anaerobic digestion in leach-bed reactors: Mobile-Immobile water and anaerobic digestion model. *Bioresource Technology Reports* 17, 100961. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2022.100961>
- Crundwell, F., 2005. The leaching number: Its definition and use in determining the performance of leaching reactors and autoclaves. *Minerals Engineering, Selected papers from Bio and Hydrometallurgy '05, Cape Town, South Africa* 18, 1315–1324. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.06.014>
- Crundwell, F.K., 2013. The dissolution and leaching of minerals: Mechanisms, myths and misunderstandings. *Hydrometallurgy* 139, 132–148. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.08.003>

- Crundwell, F.K., 2000. Modeling, simulation, and optimization of bacterial leaching reactors. *Biotechnology and Bioengineering* 71, 255–265. [https://doi.org/10.1002/1097-0290\(2000\)71:4<255::AID-BIT1015>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/1097-0290(2000)71:4<255::AID-BIT1015>3.0.CO;2-9)
- Crundwell, F.K., 1995. Progress in the mathematical modelling of leaching reactors. *Hydrometallurgy* 39, 321–335. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00039-J](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00039-J)
- Crundwell, F.K., 1994. Mathematical modelling of batch and continuous bacterial leaching. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal* 54, 207–220. [https://doi.org/10.1016/0923-0467\(94\)00209-6](https://doi.org/10.1016/0923-0467(94)00209-6)
- Cunha, M.L., Gahan, C.S., Menad, N., Sandström, Å., 2008. Possibilities to use oxidic by-products for precipitation of Fe/As from leaching solutions for subsequent base metal recovery. *Minerals Engineering* 21, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.07.009>
- d’Hugues, P., Cezac, P., Battaglia, F., Morin, D., 1999. Bioleaching of a cobaltiferous pyrite at 20% solids: a continuous laboratory-scale study, in: Amils, R., Ballester, A. (Eds.), *Process Metallurgy, Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21 Century - Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium*. Elsevier, pp. 167–176. [https://doi.org/10.1016/S1572-4409\(99\)80016-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80016-9)
- d’Hugues, P., Cezac, P., Cabral, T., Battaglia, F., Truong-Meyer, X.M., Morin, D., 1997. Bioleaching of a cobaltiferous pyrite: A continuous laboratory-scale study at high solids concentration. *Minerals Engineering* 10, 507–527. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(97\)00029-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(97)00029-0)
- d’Hugues, P., Joulain, C., Spolaore, P., Michel, C., Garrido, F., Morin, D., 2008. Continuous bioleaching of a pyrite concentrate in stirred reactors: Population dynamics and exopolysaccharide production vs. bioleaching performance. *Hydrometallurgy, 17th International Biohydrometallurgy Symposium, IBS 2007, Frankfurt a.M., Germany, 2-5 September 2007* 94, 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.045>
- Daintith, J. (Ed.), 2008. *A Dictionary of Chemistry, A Dictionary of Chemistry*. Oxford University Press.
- Daoud, J., Karamanev, D., 2006. Formation of jarosite during Fe²⁺ oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Minerals Engineering* 19, 960–967. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.10.024>
- Das, T., Ayyappan, S., Roy Chaudhury, G., 1999. Factors affecting bioleaching kinetics of sulfide ores using acidophilic micro-organisms. *BioMetals* 12, 1–10. <https://doi.org/10.1023/A:1009228210654>
- Das, T., Sen, P.K., 2001. Bio reactor simulation and modeling for a gold bio leaching process. *Minerals Engineering* 14, 305–316. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(01\)00003-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(01)00003-6)
- Davidson, L.E., Shaw, S., Benning, L.G., 2008. The kinetics and mechanisms of schwertmannite transformation to goethite and hematite under alkaline conditions. *American Mineralogist* 93, 1326–1337. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2761>
- Derdour, L., Reckamp, J.M., Pink, C., 2017. Development of a reactive slurry salt crystallization to improve solid properties and process performance and scalability. *Chemical Engineering Research and Design* 121, 207–218. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2017.03.005>
- Donati, E.R., Sand, W. (Eds.), 2007. *Microbial processing of metal sulfides*. Springer, Dordrecht.
- Dutrizac, J., Riveros, P., 2006. *Iron Control Technologies: Proceedings of the Third International Symposium on Iron Control in Hydrometallurgy, Montreal, Canada, October 1-4, 2006*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Dutrizac, J.E., Jambor, J.L., 2000. Jarosites and Their Application in Hydrometallurgy. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 40, 405–452. <https://doi.org/10.2138/rmg.2000.40.8>
- Ehrlich, H.L., 1999. Past, present and future of biohydrometallurgy, in: Amils, R., Ballester, A. (Eds.), *Process Metallurgy, Biohydrometallurgy and the Environment Toward the Mining of the 21 Century - Proceedings of the International Biohydrometallurgy Symposium*. Elsevier, pp. 3–12. [https://doi.org/10.1016/S1572-4409\(99\)80002-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4409(99)80002-9)

- Eneroth, E., Koch, C.B., 2004. Fe-Hydroxysulphates from Bacterial Fe²⁺ Oxidation, in: Elzain, M.E., Yousif, A.A., al Rawas, A.D., Gismelseed, A.M. (Eds.), ICAME 2003. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 423–429. https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2852-6_64
- Ericsson, M., Söderholm, P., 2013. Mineral Depletion and Peak Production, in: Dannreuther, R., Ostrowski, W. (Eds.), *Global Resources: Conflict and Cooperation*. Palgrave Macmillan UK, London, pp. 222–231. https://doi.org/10.1057/9781137349149_12
- Falco, L., Pogliani, C., Curutchet, G., Donati, E., 2003a. A comparison of bioleaching of covellite using pure cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* or a mixed culture of *Leptospirillum ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy* 71, 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00170-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00170-1)
- Falco, L., Pogliani, C., Curutchet, G., Donati, E., 2003b. A comparison of bioleaching of covellite using pure cultures of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* or a mixed culture of *Leptospirillum ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans*. *Hydrometallurgy, Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development* 71, 31–36. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(03\)00170-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(03)00170-1)
- Foroutan, A., Naderi, H., Khalesi, M.R., Dehghan, R., 2020. An improved model of continuous leaching systems using segregation approach. *International Journal of Mining and Geo-Engineering* 54, 129–133. <https://doi.org/10.22059/ijmge.2020.288222.594823>
- Fowler, T.A., Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 2001. On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy, Biohydrometallurgy and the environment-toward the mining of the 59*, 257–270. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00172-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00172-9)
- Fowler, T.A., Holmes, P.R., Crundwell, F.K., 1999. Mechanism of Pyrite Dissolution in the Presence of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 2987–2993. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.7.2987-2993.1999>
- Free, M., 2013a. *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*. TMS-Wiley, Hoboken, New Jersey.
- Free, M., 2013b. *Hydrometallurgy: fundamentals and applications*. TMS-Wiley, Hoboken, New Jersey.
- Gaboreau, S., Vieillard, P., 2004. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 3307–3316. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.10.040>
- Gaïda, L.B., 2007. Méthode de contribution de groupes pour la représentation des propriétés d'équilibre dans les solutions aqueuses. Prise en compte de l'hydratation variable des espèces (phdthesis). Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II ; Université d'Auvergne - Clermont-Ferrand I.
- Garfinkel, D., Marbach, C.B., Shapiro, N.Z., 1977. STIFF DIFFERENTIAL EQUATIONS. *Annu. Rev. Biophys. Bioeng.* 6, 525–542. <https://doi.org/10.1146/annurev.bb.06.060177.002521>
- Garrels, R., Thompson, M., 1960. Oxidation of pyrite by iron sulfate solution. *American Journal of Science* 258, 57–67.
- Gavin, H.P., 2019. The Levenberg-Marquardt algorithm for nonlinear least squares curve-fitting problems. Department of Civil and Environmental Engineering, Duke University 19.
- Gehrke, T., Telegdi, J., Thierry, D., Sand, W., 1998. Importance of extracellular polymeric substances from *Thiobacillus ferrooxidans* for bioleaching. *Applied and environmental microbiology* 64, 2743–2747.
- Ghorbani, Y., Franzidis, J.-P., Petersen, J., 2016. Heap Leaching Technology—Current State, Innovations, and Future Directions: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 37, 73–119. <https://doi.org/10.1080/08827508.2015.1115990>
- Gilbertson, B.P., 2000. Creating value through innovation: biotechnology in mining. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy* 109, 61–67. <https://doi.org/10.1179/mpm.2000.109.2.61>

- Golik, V.I., Gabaraev, O.Z., Razorenov, Y.I., Maslennikov, S.A., 2022. Metal leaching from ore dressing tailings. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy* 65, 511–518. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2022-7-511-518>
- Golyshina, O.V., Pivovarova, T.A., Karavaiko, G.I., Kondratéva, T.F., Moore, E.R., Abraham, W.R., Lünsdorf, H., Timmis, K.N., Yakimov, M.M., Golyshin, P.N., 2000. *Ferroplasma acidiphilum* gen. nov., sp. nov., an acidophilic, autotrophic, ferrous-iron-oxidizing, cell-wall-lacking, mesophilic member of the Ferropasmaceae fam. nov., comprising a distinct lineage of the Archaea. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 50, 997–1006. <https://doi.org/10.1099/00207713-50-3-997>
- Gramp, J.P., Jones, F.S., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H., 2008. Monovalent cation concentrations determine the types of Fe(III) hydroxysulfate precipitates formed in bioleach solutions. *Hydrometallurgy*, 17th International Biohydrometallurgy Symposium, IBS 2007, Frankfurt a.M., Germany, 2-5 September 2007 94, 29–33. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.019>
- Gramp, J.P., Wang, H., Bigham, J.M., Jones, F.S., Tuovinen, O.H., 2009. Biogenic Synthesis and Reduction of Fe(III)-hydroxysulfates. *Geomicrobiology Journal* 26, 275–280. <https://doi.org/10.1080/01490450902892597>
- Guezennec, A.-G., Hanke, M., Chmielarz, A., Jouliau, C., Menard, Y., d’Hugues, P., 2014. Biohydrometallurgy: an alternative to pyrometallurgy for copper recovery in a polymineral concentrate. Presented at the Hydrometallurgy 2014, p. 10 p.
- Guezennec, A.-G., Jouliau, C., d’Hugues, P., Spolaore, P., Menard, Y., Hanke, M., Chmielarz, A., 2012. Biohydrometallurgy applied to carbonate-rich polymineral concentrate for copper recovery, in: XXVI International Mineral Processing Congress. New Delhi, India, p. 15 p.
- Guezennec, A.-G., Jouliau, C., Delort, C., Bodéan, F., Hedrich, S., D’hugues, P., 2018. CO₂ mass transfer in bioleaching reactors: CO₂ enrichment applied to a complex copper concentrate. *Hydrometallurgy* 180, 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.08.006>
- Guezennec, A.-G., Jouliau, C., Jacob, J., Archane, A., Ibarra, D., de Buyer, R., Bodéan, F., d’Hugues, P., 2017. Influence of dissolved oxygen on the bioleaching efficiency under oxygen enriched atmosphere. *Minerals Engineering, Biohydrometallurgy* 106, 64–70. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.016>
- Hallberg, K.B., Lindström, E.B. 1994, n.d. Characterization of *Thiobacillus caldus* sp. nov., a moderately thermophilic acidophile. *Microbiology* 140, 3451–3456. <https://doi.org/10.1099/13500872-140-12-3451>
- Hansford, G.S., Chapman, J.T., 1992. Batch and continuous biooxidation kinetics of a refractory gold-bearing pyrite concentrate. *Minerals Engineering* 5, 597–612. [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(92\)90057-G](https://doi.org/10.1016/0892-6875(92)90057-G)
- Hansford, G.S., Miller, D.M., 1993. Biooxidation of a gold-bearing pyrite-arsenopyrite concentrate. *FEMS Microbiology Reviews* 11, 175–181. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1993.tb00282.x>
- Hatzikioseyan, A., Tsezos, M., 2006. Modelling of microbial metabolism stoichiometry: Application in bioleaching processes. *Hydrometallurgy*, 16th International Biohydrometallurgy Symposium 83, 29–34. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.034>
- Havlík, T., 2008. *Hydrometallurgy: principles and applications*, Woodhead publishing in materials. Cambridge International Science Publ. [u.a.], Cambridge.
- He, S., Oddo, J.E., Tomson, M.B., 1994a. The Seeded Growth of Calcium Sulfate Dihydrate Crystals in NaCl Solutions up to 6 m and 90°C. *Journal of Colloid and Interface Science* 163, 372–378. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1116>

- He, S., Oddo, J.E., Tomson, M.B., 1994b. The Nucleation Kinetics of Calcium Sulfate Dihydrate in NaCl Solutions up to 6 m and 90°C. *Journal of Colloid and Interface Science* 162, 297–303. <https://doi.org/10.1006/jcis.1994.1042>
- Helbronner, A., Rudolfs, W., 1922. L'attaque des minéraux par bacteries. *Oxidation de la blende*. C. r 174, 1378.
- Hita, R., Wang, H., Bigham, J.M., Torrent, J., Tuovinen, O.H., 2008. Bioleaching of a pyritic sludge from the Aznalcóllar (Spain) mine spillage at ambient and elevated temperatures. *Hydrometallurgy* 93, 76–79. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.03.004>
- Hong, J., Silva, R.A., Park, Jeonghyun, Lee, E., Park, Jayhyun, Kim, H., 2016. Adaptation of a mixed culture of acidophiles for a tank biooxidation of refractory gold concentrates containing a high concentration of arsenic. *Journal of Bioscience and Bioengineering* 121, 536–542. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2015.09.009>
- Hubau, A., 2019. Conception d'un procédé de biolixiviation pour la valorisation des métaux contenus dans les déchets de cartes électroniques (phdthesis). Université Paris sciences et lettres.
- Hubau, A., Guezennec, A.-G., Jouliau, C., Falagán, C., Dew, D., Hudson-Edwards, K.A., 2020. Bioleaching to reprocess sulfidic polymetallic primary mining residues: Determination of metal leaching mechanisms. *Hydrometallurgy* 197, 105484. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105484>
- Huberts, R., 1994. Modelling of ferrous sulphate oxidation by iron oxidizing bacteria: A chemiosmotic and electrochemical approach. University of the Witwatersrand.
- Jensen, A.B., Webb, C., 1995. Ferrous sulphate oxidation using thiobacillus ferrooxidans: a review. *Process Biochemistry* 30, 225–236. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(95\)85003-1](https://doi.org/10.1016/0032-9592(95)85003-1)
- Jin, D., Wang, X., Liu, L., Liang, J., Zhou, L., 2020. A novel approach for treating acid mine drainage through forming schwertmannite driven by a mixed culture of *Acidiphilium multivorum* and *Acidithiobacillus ferrooxidans* prior to lime neutralization. *Journal of Hazardous Materials* 400, 123108. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123108>
- Johnson, D.B., 2014. Biomining—biotechnologies for extracting and recovering metals from ores and waste materials. *Current Opinion in Biotechnology, Chemical biotechnology • Pharmaceutical biotechnology* 30, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2014.04.008>
- Johnson, D.B., 1998. Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms. *FEMS Microbiology Ecology* 27, 307–317. [https://doi.org/10.1016/S0168-6496\(98\)00079-8](https://doi.org/10.1016/S0168-6496(98)00079-8)
- Johnson, J.W., Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1992. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C. *Computers & Geosciences* 18, 899–947. [https://doi.org/10.1016/0098-3004\(92\)90029-Q](https://doi.org/10.1016/0098-3004(92)90029-Q)
- Jouliau, C., Fonti, V., Chapron, S., Bryan, C.G., Guezennec, A.-G., 2020. Bioleaching of pyritic coal wastes: bioprospecting and efficiency of selected consortia. *Research in Microbiology*. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2020.08.002>
- Kakhu, A.I., Pantelides, C.C., 2003. Dynamic modelling of aqueous electrolyte systems. *Computers & Chemical Engineering* 27, 869–882. [https://doi.org/10.1016/S0098-1354\(03\)00002-4](https://doi.org/10.1016/S0098-1354(03)00002-4)
- Kaksonen, A.H., Boxall, N.J., Gumulya, Y., Khaleque, H.N., Morris, C., Bohu, T., Cheng, K.Y., Usher, K.M., Lakaniemi, A.-M., 2018. Recent progress in biohydrometallurgy and microbial characterisation. *Hydrometallurgy* 180, 7–25. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.06.018>
- Kaksonen, A.H., Deng, X., Bohu, T., Zea, L., Khaleque, H.N., Gumulya, Y., Boxall, N.J., Morris, C., Cheng, K.Y., 2020. Prospective directions for biohydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 195, 105376. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105376>
- Kaksonen, A.H., Morris, C., Rea, S., Li, J., Usher, K.M., McDonald, R.G., Hilario, F., Hosken, T., Jackson, M., du Plessis, C.A., 2014a. Biohydrometallurgical iron oxidation and precipitation: Part II — Jarosite

- precipitate characterisation and acid recovery by conversion to hematite. *Hydrometallurgy* 147–148, 264–272. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.015>
- Kaksonen, A.H., Morris, C., Rea, S., Li, J., Wylie, J., Usher, K.M., Ginige, M.P., Cheng, K.Y., Hilario, F., du Plessis, C.A., 2014b. Biohydrometallurgical iron oxidation and precipitation: Part I — Effect of pH on process performance. *Hydrometallurgy* 147–148, 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.04.016>
- Karavaiko, G.I., Bogdanova, T.I., Tourova, T.P., Kondrat'eva, T.F., Tsaplina, I.A., Egorova, M.A., Krasil'nikova, E.N., Zakharchuk, L.M., 2005. Reclassification of 'Sulfobacillus thermosulfidooxidans subsp. thermotolerans' strain K1 as *Alicyclobacillus tolerans* sp. nov. and *Sulfobacillus disulfidooxidans* Dufresne et al. 1996 as *Alicyclobacillus disulfidooxidans* comb. nov., and emended description of the genus *Alicyclobacillus*. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 55, 941–947. <https://doi.org/10.1099/ij.s.0.63300-0>
- Kelly, D.P., Wood, A.P. 2000, n.d. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology* 50, 511–516. <https://doi.org/10.1099/00207713-50-2-511>
- Kinnunen, P., 2004. High-Rate Ferric Sulfate Generation and Chalcopyrite Concentrate Leaching by Acidophilic Microorganisms.
- Kinnunen, P.H.-M., Puhakka, J.A., 2005. High-rate iron oxidation at below pH 1 and at elevated iron and copper concentrations by a *Leptospirillum ferriphilum* dominated biofilm. *Process Biochemistry* 40, 3536–3541. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2005.03.050>
- Konishi, Y., Kogasaki, K., Asai, S., 1997. Bioleaching of pyrite by *Acidianus brierleyi* in a continuous-flow stirred-tank reactor. *Chemical Engineering Science, Festschrift for Professor M. M. Sharma* 52, 4525–4532. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(97\)00296-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(97)00296-0)
- Konishi, Y., Kubo, H., Asai, S., 1992. Bioleaching of zinc sulfide concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering* 39, 66–74. <https://doi.org/10.1002/bit.260390111>
- Konishi, Y., Yoshida, S., Asai, S., 1995. Bioleaching of pyrite by acidophilic thermophile *Acidianus brierleyi*. *Biotechnology and Bioengineering* 48, 592–600. <https://doi.org/10.1002/bit.260480606>
- Kotsiopoulos, A., 2012. Development of an unsteady state model for the tank bioleaching of sulphide mineral concentrates in flow reactor systems.
- Kovalenko, E., Malakhova, P., 1983. THE SPORE-FORMING IRON-OXIDIZING BACTERIUM *SULFOBACILLUS-THERMOSULFIDOOXIDANS*. *Microbiology* 52, 760–763.
- Krebs, S., 2006. Modeling of the thermodynamic properties of electrolyte solutions for industrial interests (These de doctorat). Paris 6.
- Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H., 1997. Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews* 20, 605–617. [https://doi.org/10.1016/S0168-6445\(97\)00037-5](https://doi.org/10.1016/S0168-6445(97)00037-5)
- Kumar, S.R., Gandhi, K.S., 1990. Modelling of Fe²⁺ + oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl Microbiol Biotechnol* 33, 524–528. <https://doi.org/10.1007/BF00172545>
- Kutschke, S., Guézennec, A.G., Hedrich, S., Schippers, A., Borg, G., Kamradt, A., Gouin, J., Giebner, F., Schopf, S., Schlömann, M., Rahfeld, A., Gutzmer, J., D'Hugues, P., Pollmann, K., Dirlich, S., Bodéan, F., 2015. Bioleaching of Kupferschiefer blackshale – A review including perspectives of the Ecometals project. *Minerals Engineering, Biohydrometallurgy* 75, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.015>
- Lach, A., 2015. Modélisation thermodynamique des propriétés d'excès des saumures naturelles et industrielles (These de doctorat). Pau.

- Larsen, B.L., Rasmussen, P., Fredenslund, A., 1987. A modified UNIFAC group-contribution model for prediction of phase equilibria and heats of mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 2274–2286. <https://doi.org/10.1021/ie00071a018>
- Larsson, L., Olsson, G., Holst, O., Karlsson, H.T., 1990. Pyrite oxidation by thermophilic archaeobacteria. *Applied and Environmental Microbiology* 56, 697–701. <https://doi.org/10.1128/aem.56.3.697-701.1990>
- Lasaga, A.C., 2014. *Kinetic Theory in the Earth Sciences*, Kinetic Theory in the Earth Sciences. Princeton University Press.
- Lasaga, A.C., 1998. *Kinetic theory in the earth sciences*, Princeton series in geochemistry. Princeton University Press, Princeton, N.J.
- Leahy, M.J., Schwarz, M.P., 2009. Modelling jarosite precipitation in isothermal chalcopyrite bioleaching columns. *Hydrometallurgy* 98, 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.04.017>
- Li, L., Polanco, C., Ghahreman, A., 2016. Fe(III)/Fe(II) reduction-oxidation mechanism and kinetics studies on pyrite surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 774, 66–75. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.04.035>
- Liao, X., Ye, M., Li, S., Liang, J., Zhou, S., Fang, X., Gan, Q., Sun, S., 2021. Simultaneous recovery of valuable metal ions and tailings toxicity reduction using a mixed culture bioleaching process. *Journal of Cleaner Production* 316, 128319. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128319>
- Liao, Y., Zhou, L., Bai, S., Liang, J., Wang, S., 2009. Occurrence of biogenic schwertmannite in sludge bioleaching environments and its adverse effect on solubilization of sludge-borne metals. *Applied Geochemistry* 24, 1739–1746. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2009.05.003>
- Lindsay, W.L., Schwab, A.P., 1982. The chemistry of iron in soils and its availability to plants. *Journal of Plant Nutrition* 5, 821–840. <https://doi.org/10.1080/01904168209363012>
- Liu, F., Shi, J., Duan, J., Zhou, L., Xu, J., Hao, X., Fan, W., 2018. Significance of jarosite dissolution from the biooxidized pyrite surface on further biooxidation of pyrite. *Hydrometallurgy* 176, 33–41. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.003>
- Liu, J., Li, B., Zhong, D., Xia, L., Qiu, G., 2007. Preparation of jarosite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* oxidation. *J Cent. South Univ. Technol.* 14, 623–628. <https://doi.org/10.1007/s11771-007-0119-8>
- Longmire, P., Brookins, D.G., Thomson, B.M., 1990. Hydrogeochemical Interactions and Evolution of Acidic Solutions in Soil, in: *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 154–168. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0416.ch012>
- Lourakis, M.I., 2005. A brief description of the Levenberg-Marquardt algorithm implemented by levmar. *Foundation of Research and Technology* 4, 1–6.
- Madsen, K., Nielsen, H.B., Tingleff, O., 2004. *Methods for non-linear least squares problems*.
- Mahmoud, A., Cézac, P., Hoadley, A.F.A., Contamine, F., D'Hugues, P., 2017a. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation, Environmental Biotechnologies for Sustainable Development (EBSuD)* 119, 118–146. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.015>
- Mahmoud, A., Cézac, P., Hoadley, A.F.A., Contamine, F., D'Hugues, P., 2017b. A review of sulfide minerals microbially assisted leaching in stirred tank reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation, Environmental Biotechnologies for Sustainable Development (EBSuD)* 119, 118–146. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.015>
- Marquardt, D.W., 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics* 11, 431–441.
- Melchior, D.C., Bassett, R.L., American Chemical Society, American Chemical Society (Eds.), 1990. *Chemical modeling of aqueous systems II*, ACS symposium series. American Chemical Society, Washington, DC.

- Meruane, G., Salhe, C., Wiertz, J., Vargas, T., 2002. Novel electrochemical-enzymatic model which quantifies the effect of the solution Eh on the kinetics of ferrous iron oxidation with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnology and Bioengineering* 80, 280–288. <https://doi.org/10.1002/bit.10371>
- Mignon, D., Manth, T., Offermann, H., 1996. Kinetic modelling of batch precipitation reactions. *Chemical Engineering Science, Chemical Reaction Engineering: From Fundamentals to Commercial Plants and Products* 51, 2565–2570. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(96\)00115-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(96)00115-7)
- Morin, D., 2010. La biolixiviation des minerais sulfurés. *Géosciences* 82–89.
- Morin, D.H.R., 2007. Bioleaching Of Sulfide Minerals In Continuous Stirred Tanks, in: Donati, E.R., Sand, W. (Eds.), *Microbial Processing of Metal Sulfides*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 133–150. https://doi.org/10.1007/1-4020-5589-7_7
- Mudd, G.M., 2007. An Assessment of the Sustainability of the Mining Industry in Australia. *Australian Journal of Multi-Disciplinary Engineering* 5, 1–12. <https://doi.org/10.1080/14488388.2007.11464750>
- Natarajan, K. A., 2018a. Chapter 5 - Methods in Biohydrometallurgy and Developments: Dump, Heap, In Situ, and Stirred Tank Bioleaching, in: Natarajan, K.A. (Ed.), *Biotechnology of Metals*. Elsevier, Amsterdam, pp. 81–106. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804022-5.00005-0>
- Natarajan, K. A., 2018b. Chapter 4 - Bioleaching Mechanisms, in: Natarajan, K.A. (Ed.), *Biotechnology of Metals*. Elsevier, Amsterdam, pp. 49–80. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804022-5.00004-9>
- Natarajan, K.A., 2018. *Biotechnology of Metals*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00161-7>
- Nemati, M., Harrison, S.T.L., Hansford, G.S., Webb, C., 1998. Biological oxidation of ferrous sulphate by *Thiobacillus ferrooxidans*: a review on the kinetic aspects. *Biochemical Engineering Journal* 1, 171–190. [https://doi.org/10.1016/S1369-703X\(98\)00006-0](https://doi.org/10.1016/S1369-703X(98)00006-0)
- Nordstrom, D.K., Plummer, L.N., Langmuir, D., Busenberg, E., May, H.M., Jones, B.F., Parkhurst, D.L., 1990. Revised Chemical Equilibrium Data for Major Water—Mineral Reactions and Their Limitations, in: *Chemical Modeling of Aqueous Systems II*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, pp. 398–413. <https://doi.org/10.1021/bk-1990-0416.ch031>
- Norris, P.R., 2007. Acidophile Diversity in Mineral Sulfide Oxidation, in: Rawlings, D.E., Johnson, D.B. (Eds.), *Biomining*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 199–216. https://doi.org/10.1007/978-3-540-34911-2_10
- Nurmi, P., Ahonen, L., Tuovinen, O.H., 2009. Thermodynamic Modelling of Iron Solubility in Sulphide Mineral Leaching. *AMR* 71–73, 441–444. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.71-73.441>
- Nurmi, P., Özkaya, B., Sasaki, K., Kaksonen, A.H., Riekkola-Vanhanen, M., Tuovinen, O.H., Puhakka, J.A., 2010. Biooxidation and precipitation for iron and sulfate removal from heap bioleaching effluent streams. *Hydrometallurgy* 101, 7–14. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.11.004>
- Oelkers, E.H., Helgeson, H.C., 1988. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Aqueous tracer diffusion coefficients of ions to 1000°C and 5 kb. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 63–85. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(88\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(88)90057-9)
- Okibe, N., Gericke, M., Hallberg, K.B., Johnson, D.B., 2003. Enumeration and Characterization of Acidophilic Microorganisms Isolated from a Pilot Plant Stirred-Tank Bioleaching Operation. *Applied and Environmental Microbiology* 69, 1936–1943. <https://doi.org/10.1128/AEM.69.4.1936-1943.2003>
- Olson, G.J., 1994. Microbial oxidation of gold ores and gold bioleaching. *FEMS Microbiology Letters* 119, 1–6.

- Olson, G.J., Brierley, J.A., Brierley, C.L., 2003. Bioleaching review part B: Appl Microbiol Biotechnol 63, 249–257. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1404-6>
- Othusitse, N., Muzenda, E., 2015. Predictive models of leaching processes: A critical review, in: 7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology (ICLTET'2015), Irene, Pretoria (South Africa).
- Petersen, J., 2016. Heap leaching as a key technology for recovery of values from low-grade ores – A brief overview. Hydrometallurgy, SI: IC-LGO 2015 165, 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.001>
- Petersen, J., 2010. Modelling of bioleach processes: Connection between science and engineering. Hydrometallurgy, 18th International Biohydrometallurgy Symposium, IBS2009, Bariloche-Argentina, 13-17 September 2009 104, 404–409. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.02.023>
- Petersen, J., Dixon, D.G., 2007. Modelling zinc heap bioleaching. Hydrometallurgy 85, 127–143. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.09.001>
- Pinches, A., Chapman, J.T., Te Riele, W.A.M., Van Staden, M., 1988. The performance of bacterial leach reactors for the preoxidation of refractory gold-bearing sulphide concentrates.
- Pirt, J.S., 1965. The maintenance energy of bacteria in growing cultures. Proc. R. Soc. Lond. B. 163, 224–231. <https://doi.org/10.1098/rspb.1965.0069>
- Pouget, C., 2017. Modélisation et simulation des systèmes électrolytiques multiphasiques réactifs dans l'environnement ProSim : Application aux géo-ressources (thesis). Pau.
- Prior, T., Giurco, D., Mudd, G., Mason, L., Behrisch, J., 2012. Resource depletion, peak minerals and the implications for sustainable resource management. Global Environmental Change, Global transformations, social metabolism and the dynamics of socio-environmental conflicts 22, 577–587. <https://doi.org/10.1016/j.gloenvcha.2011.08.009>
- Quatrini, R., Appia-Ayme, C., Denis, Y., Jedlicki, E., Holmes, D.S., Bonnefoy, V., 2009. Extending the models for iron and sulfur oxidation in the extreme Acidophile Acidithiobacillus ferrooxidans. BMC Genomics 10, 394. <https://doi.org/10.1186/1471-2164-10-394>
- Rashidi, A., Safdari, J., Roosta-Azad, R., Zokaei-Kadijani, S., 2012. Modeling of uranium bioleaching by Acidithiobacillus ferrooxidans. Annals of Nuclear Energy 43, 13–18. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2011.12.020>
- Rawlings, D.E., 2005. Characteristics and adaptability of iron- and sulfur-oxidizing microorganisms used for the recovery of metals from minerals and their concentrates. Microb Cell Fact 4, 13. <https://doi.org/10.1186/1475-2859-4-13>
- Rawlings, D.E., 2004. Microbially-assisted dissolution of minerals and its use in the mining industry. Pure and Applied Chemistry 76, 847–859.
- Rawlings, D.E., 2002. Heavy Metal Mining Using Microbes. Annu. Rev. Microbiol. 56, 65–91. <https://doi.org/10.1146/annurev.micro.56.012302.161052>
- Rawlings, D.E., 1997. Mesophilic, Autotrophic Bioleaching Bacteria: Description, Physiology and Role, in: Rawlings, D.E. (Ed.), Biomining: Theory, Microbes and Industrial Processes, Biotechnology Intelligence Unit. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 229–245. https://doi.org/10.1007/978-3-662-06111-4_11
- Rawlings, D.E., Johnson, D.B. (Eds.), 2007a. Biomining. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-34911-2>
- Rawlings, D.E., Johnson, D.B., 2007b. The microbiology of biomining: development and optimization of mineral-oxidizing microbial consortia. Microbiology 153, 315–324.

- Rawlings, D. E., Tributsch, H., Hansford, G.S., 1999. Reasons why 'Leptospirillum'-like species rather than Thiobacillus ferrooxidans are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology-Reading* 145, 5–14.
- Rawlings, D.E., Tributsch, H., Hansford, G.S., 1999. Reasons why 'Leptospirillum'-like species rather than Thiobacillus ferrooxidans are the dominant iron-oxidizing bacteria in many commercial processes for the biooxidation of pyrite and related ores. *Microbiology* 145, 5–13. <https://doi.org/10.1099/13500872-145-1-5>
- Regenspurg, S., Peiffer, S., 2005. Arsenate and chromate incorporation in schwertmannite. *Applied Geochemistry* 20, 1226–1239. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.12.002>
- Reiss, A.G., Gavrieli, I., Rosenberg, Y.O., Reznik, I.J., Luttge, A., Emmanuel, S., Ganor, J., 2021. Gypsum Precipitation under Saline Conditions: Thermodynamics, Kinetics, Morphology, and Size Distribution. *Minerals* 11, 141. <https://doi.org/10.3390/min11020141>
- Reznik, I.J., Gavrieli, I., Antler, G., Ganor, J., 2011. Kinetics of gypsum crystal growth from high ionic strength solutions: A case study of Dead Sea – seawater mixtures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 2187–2199. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2011.01.034>
- Reznik, I.J., Gavrieli, I., Ganor, J., 2009. Kinetics of gypsum nucleation and crystal growth from Dead Sea brine. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6218–6230. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.018>
- Ripmeester, J.A., Ratcliffe, C.I., Dutrizac, J.E., Jambor, J.L., 1986. Hydronium ion in the alunite-jarosite group. *The Canadian Mineralogist* 24, 435–447.
- Rizet, L., Charpentier, P.-E., 2000. *Métallurgie extractive Hydrométallurgie* [WWW Document]. Ref : TIP554WEB - “Élaboration et recyclage des métaux.” URL <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-elaboration-et-recyclage-metaux-tiame/archive-2/metallurgie-extractive-hydrometallurgie-m2235/> (accessed 3.1.20).
- Roberto, F.F., Schippers, A., 2022. Progress in bioleaching: part B, applications of microbial processes by the minerals industries. *Appl Microbiol Biotechnol*. <https://doi.org/10.1007/s00253-022-12085-9>
- Rohrig, B., 2015. *Smartphones: Smart Chemistry* [WWW Document]. American Chemical Society. URL <https://www.acs.org/content/acs/en/education/resources/highschool/chemmatters/past-issues/archive-2014-2015/smartphones.html> (accessed 9.13.22).
- Rohwerder, T., Gehrke, T., Kinzler, K., Sand, W., 2003. Bioleaching review part A: *Appl Microbiol Biotechnol* 63, 239–248. <https://doi.org/10.1007/s00253-003-1448-7>
- Rohwerder, T., Sand, W., 2007. Mechanisms and biochemical fundamentals of bacterial metal sulfide oxidation, in: Donati, E.R., Sand, W. (Eds.), *Microbial Processing of Metal Sulfides*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 35–58. https://doi.org/10.1007/1-4020-5589-7_2
- Rossi, G., 2001. The design of bioreactors. *Hydrometallurgy, Biohydrometallurgy and the environment-toward the mining of the 59*, 217–231. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00161-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00161-4)
- Rossi, G., 1990. *Biohydrometallurgy*. McGraw-hill.
- Run, G., Clark, T., 2004. Fundamentals of metal sulfide biooxidation. *Mining Engineering(Colorado)* 56, 40–46.
- Sánchez-España, J., Yusta, I., Diez-Ercilla, M., 2011. Schwertmannite and hydrobasaluminite: A re-evaluation of their solubility and control on the iron and aluminium concentration in acidic pit lakes. *Applied Geochemistry* 26, 1752–1774. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.020>
- Sand, W., Gehrke, T., 2006. Extracellular polymeric substances mediate bioleaching/biocorrosion via interfacial processes involving iron (III) ions and acidophilic bacteria. *Research in Microbiology* 157, 49–56.
- Sand, W., Gehrke, T., Jozsa, P.-G., Schippers, A., 2001. (Bio) chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 159–175.

- Sand, W., Gerke, T., Hallmann, R., Schippers, A., 1995. Sulfur chemistry, biofilm, and the (in) direct attack mechanism—a critical evaluation of bacterial leaching. *Applied microbiology and biotechnology* 43, 961–966.
- Sandy Jones, F., Bigham, J.M., Gramp, J.P., Tuovinen, O.H., 2014. Synthesis and properties of ternary (K, NH₄, H₃O)-jarosites precipitated from *Acidithiobacillus ferrooxidans* cultures in simulated bioleaching solutions. *Materials Science and Engineering: C* 44, 391–399. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.08.043>
- Sasaki, K., Nakamuta, Y., Hirajima, T., Tuovinen, O.H., 2009. Raman characterization of secondary minerals formed during chalcopyrite leaching with *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 95, 153–158. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.05.009>
- Sasaki, K., Tsunekawa, M., Hasebe, K., Konno, H., 1995. Effect of anionic ligands on the reactivity of pyrite with Fe(III) ions in acid solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 101, 39–49. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(95\)03142-Z](https://doi.org/10.1016/0927-7757(95)03142-Z)
- Schippers, A., 2007. Microorganisms Involved in Bioleaching and Nucleic Acid-Based Molecular Methods for Their Identification and Quantification, in: Donati, E.R., Sand, W. (Eds.), *Microbial Processing of Metal Sulfides*. Springer Netherlands, Dordrecht, pp. 3–33. https://doi.org/10.1007/1-4020-5589-7_1
- Schippers, A., Breuker, A., Blazejak, A., Bosecker, K., Kock, D., Wright, T.L., 2010. The biogeochemistry and microbiology of sulfidic mine waste and bioleaching dumps and heaps, and novel Fe(II)-oxidizing bacteria. *Hydrometallurgy*, 18th International Biohydrometallurgy Symposium, IBS2009, Bariloche-Argentina, 13-17 September 2009 104, 342–350. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.01.012>
- Schippers, A., Hedrich, S., Vasters, J., Drobe, M., Sand, W., Willscher, S., 2014. Biomining: metal recovery from ores with microorganisms. *Adv Biochem Eng Biotechnol* 141, 1–47. https://doi.org/10.1007/10_2013_216
- Schippers, A., Hedrich, S., Vasters, J., Drobe, M., Sand, W., Willscher, S., 2013. Biomining: metal recovery from ores with microorganisms, in: *Geobiotechnology I*. Springer, pp. 1–47.
- Schippers, A., Jozsa, P., Sand, W., 1996. Sulfur Chemistry in Bacterial Leaching of Pyrite. *Appl Environ Microbiol* 62, 3424–3431.
- Schippers, Axel, Jozsa, P.-G., Sand, W., 1996. Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite. *Applied and Environmental Microbiology* 62, 3424–3431.
- Schippers, A., Rohwerder, T., Sand, W., 1999. Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: implications for bioleaching and biodepyritization of coal. *Applied Microbiology and Biotechnology* 52, 104–110.
- Schippers, A., Sand, W., 1999. Bacterial Leaching of Metal Sulfides Proceeds by Two Indirect Mechanisms via Thiosulfate or via Polysulfides and Sulfur. *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 319–321. <https://doi.org/10.1128/AEM.65.1.319-321.1999>
- Seegerer, A., Neuner, A., Kristjansson, J.K., Stetter, K.O., 1986. *Acidianus infernus* gen. nov., sp. nov., and *Acidianus brierleyi* Comb. nov.: Facultatively Aerobic, Extremely Acidophilic Thermophilic Sulfur-Metabolizing Archaeobacteria. *International Journal of Systematic Bacteriology* 36, 559–564. <https://doi.org/10.1099/00207713-36-4-559>
- Silva, R.A., Park, Jeonghyun, Lee, E., Park, Jaikoo, Choi, S.Q., Kim, H., 2015. Influence of bacterial adhesion on copper extraction from printed circuit boards. *Separation and Purification Technology* 143, 169–176. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.038>
- Silverman, M.P., 1967. Mechanism of Bacterial Pyrite Oxidation. *Journal of Bacteriology* 94, 1046–1051.
- Silverman, M.P., Ehrlich, H.L., 1964. Microbial Formation and Degradation of Minerals, in: *Advances in Applied Microbiology*. Elsevier, pp. 153–206. [https://doi.org/10.1016/S0065-2164\(08\)70626-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2164(08)70626-9)

- Silverman, M.P., Lundgren, D.G., 1959. STUDIES ON THE CHEMOAUTOTROPHIC IRON BACTERIUM FERROBACILLUS FERROOXIDANS. *J Bacteriol* 77, 642–647.
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic Mine Drainage: The Rate-Determining Step. *Science* 167, 1121–1123. <https://doi.org/10.1126/science.167.3921.1121>
- Smith, S.L., Johnson, D.B., 2018. Growth of *Leptospirillum ferriphilum* in sulfur medium in co-culture with *Acidithiobacillus caldus*. *Extremophiles* 22, 327–333. <https://doi.org/10.1007/s00792-018-1001-3>
- Song, Y., Yang, L., Wang, H., Sun, X., Bai, S., Wang, N., Liang, J., Zhou, L., 2019. The coupling reaction of Fe²⁺ bio-oxidation and resulting Fe³⁺ hydrolysis drastically improve the formation of iron hydroxysulfate minerals in AMD. *Environmental Technology* 0, 1–10. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1701564>
- Srichandan, H., Mohapatra, R.K., Parhi, P.K., Mishra, S., 2019. Bioleaching approach for extraction of metal values from secondary solid wastes: A critical review. *Hydrometallurgy* 189, 105122. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105122>
- Tao, H., Dongwei, L., 2014. Presentation on mechanisms and applications of chalcopyrite and pyrite bioleaching in biohydrometallurgy – a presentation. *Biotechnology Reports* 4, 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.09.003>
- Temple, K.L., Colmer, A.R., 1951. The autotrophic oxidation of iron by a new bacterium: *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of bacteriology* 62, 605–611.
- Torma, A.E., 1977. The role of *Thiobacillus ferrooxidans* in hydrometallurgical processes, in: Ghose, T.K., Fiechter, A., Blakebrough, N. (Eds.), *Advances in Biochemical Engineering*, Volume 6, *Advances in Biochemical Engineering*. Springer, Berlin, Heidelberg, pp. 1–37. https://doi.org/10.1007/3-540-08363-4_1
- Trampuž, M., Teslić, D., Likozar, B., 2021. Crystal-size distribution-based dynamic process modelling, optimization, and scaling for seeded batch cooling crystallization of Active Pharmaceutical Ingredients (API). *Chemical Engineering Research and Design* 165, 254–269. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2020.10.029>
- Tributsch, H., 2001. Direct versus indirect bioleaching. *Hydrometallurgy* 59, 177–185.
- Tuovinen, O.H., Niemelä, S.I., Gyllenberg, H.G., 1971. Tolerance of *Thiobacillus ferrooxidans* to some metals. *Antonie van Leeuwenhoek* 37, 489–496. <https://doi.org/10.1007/BF02218519>
- van der Voet, E., Salminen, R., Eckelman, M., Norgate, T., Mudd, G., Hisschier, R., Spijker, J., Vijver, M., Selinus, O., Posthuma, L., 2013. Environmental challenges of anthropogenic metals flows and cycles. *United Nations Environment Programme*.
- Van Driessche, A.E.S., Stawski, T.M., Kellermeier, M., 2019. Calcium sulfate precipitation pathways in natural and engineered environments. *Chemical Geology* 530, 119274. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119274>
- Vera, M., Schippers, A., Sand, W., 2013. Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of bacterial metal sulfide oxidation—part A. *Appl Microbiol Biotechnol* 97, 7529–7541. <https://doi.org/10.1007/s00253-013-4954-2>
- Verkoeijen, D., A. Pouw, G., M. H. Meesters, G., Scarlett, B., 2002. Population balances for particulate processes—a volume approach. *Chemical Engineering Science*, Population balance modelling of particulate systems 57, 2287–2303. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00118-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00118-5)
- Vilcáez, J., Inoue, C., 2009. Mathematical modeling of thermophilic bioleaching of chalcopyrite. *Minerals Engineering*, Special issue: Computational Modelling 22, 951–960. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2009.03.001>

- Wang, H., Bigham, J.M., Jones, F.S., Tuovinen, O.H., 2007. Synthesis and properties of ammoniojarosites prepared with iron-oxidizing acidophilic microorganisms at 22–65°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 155–164. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.09.001>
- Wang, H., Bigham, J.M., Tuovinen, O.H., 2006. Formation of schwertmannite and its transformation to jarosite in the presence of acidophilic iron-oxidizing microorganisms. *Materials Science and Engineering: C, Second Asian Symposium on Biomineralization (ASB-2)* 26, 588–592. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2005.04.009>
- Wang, X., Jiang, H., Fang, D., Liang, J., Zhou, L., 2019. A novel approach to rapidly purify acid mine drainage through chemically forming schwertmannite followed by lime neutralization. *Water Research* 151, 515–522. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.12.052>
- Watling, H.R., 2006. The bioleaching of sulphide minerals with emphasis on copper sulphides — A review. *Hydrometallurgy* 84, 81–108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.05.001>
- Weerasekara, N.S., Frutos, F.J.G., Cara, J., Lockwood, F.C., 2008. Mathematical modelling of demineralisation of high sulphur coal by bioleaching. *Minerals Engineering* 21, 234–240. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.10.007>
- Williamson, M.A., Rimstidt, J.D., 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 5443–5454. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90241-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90241-0)
- Wu, B., Wen, J.-K., Chen, B.-W., Yao, G.-C., Wang, D.-Z., 2014. Control of redox potential by oxygen limitation in selective bioleaching of chalcocite and pyrite. *Rare Met.* 33, 622–627. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0364-6>
- Yahya, A., Johnson, D.B., 2002. Bioleaching of pyrite at low pH and low redox potentials by novel mesophilic Gram-positive bacteria. *Hydrometallurgy* 63, 181–188. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(01\)00224-9](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(01)00224-9)
- Ying, H., Feng, X., Zhu, M., Lanson, B., Liu, F., Wang, X., 2020. Formation and transformation of schwertmannite through direct Fe³⁺ hydrolysis under various geochemical conditions. *Environ. Sci.: Nano* 7, 2385–2398. <https://doi.org/10.1039/D0EN00252F>
- Yue, G., Guezennec, A.-G., Asselin, E., 2016. Extended validation of an expression to predict ORP and iron chemistry: Application to complex solutions generated during the acidic leaching or bioleaching of printed circuit boards. *Hydrometallurgy* 164, 334–342. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.027>
- Zhang, L., Qiu, G., Hu, Y., Sun, X., Li, J., Gu, G., 2008. Bioleaching of pyrite by *A. ferrooxidans* and *L. ferriphilum*. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18, 1415–1420. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(09\)60018-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(09)60018-2)
- Zhang, S., Yan, L., Xing, W., Chen, P., Zhang, Y., Wang, W., 2018. *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its potential application. *Extremophiles* 22, 563–579. <https://doi.org/10.1007/s00792-018-1024-9>
- Zheng, X., Li, D., 2016. Synergy between *Rhizobium phaseoli* and *Acidithiobacillus ferrooxidans* in the Bioleaching Process of Copper. *BioMed Research International* 2016, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2016/9384767>
- Zhu, J., Zhang, J., Li, Q., Han, T., Hu, Y., Liu, X., Qin, W., Chai, L., Qiu, G., 2014. Bioleaching of heavy metals from contaminated alkaline sediment by auto- and heterotrophic bacteria in stirred tank reactor. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 24, 2969–2975. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63433-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63433-6)
- Zinser, A., Rihko-Struckmann, L., Sundmacher, K., 2016. Dynamic method for computation of chemical and phase equilibria. *Computers & Chemical Engineering* 89, 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2016.02.014>

Zinser, A., Ye, K., Rihko-Struckmann, L., Sundmacher, K., 2015. A Dynamic Method for Computing Thermodynamic Equilibria in Process Simulation, in: Gernaey, K.V., Huusom, J.K., Gani, R. (Eds.), Computer Aided Chemical Engineering, 12 International Symposium on Process Systems Engineering and 25 European Symposium on Computer Aided Process Engineering. Elsevier, pp. 299–304. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63578-5.50045-1>