



Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans [Depositum](#), site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous. L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT) obtained the permission of the author to use a copy of this document for nonprofit purposes in order to put it in the open archives [Depositum](#), which is free and accessible to all. The author retains ownership of the copyright on this document.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Activation mécanique et chimique des scories de cuivre de la Fonderie Horne
en vue de leur valorisation comme ajout cimentaire dans les remblais miniers
en pâte cimentés**

ACHRAF KHADDARI

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie Minéral

Avril 2025

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

**Activation mécanique et chimique des scories de cuivre de la Fonderie Horne
en vue de leur valorisation comme ajout cimentaire dans les remblais miniers
en pâte cimentés**

Présenté par **Achraf KHADDARI**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Mamert MBONIMPA, président

Tikou BELEM, membre et directeur de recherche

Abdelkabir MAQSoud, membre et codirecteur de recherche

Patrice RIVARD, membre externe

DÉDICACE

À mes parents, à toute ma famille et à mes amis.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer ma gratitude à mon directeur de recherche, le Professeur Tikou Belem, ainsi qu'à mon co-directeur, le Professeur Abdelkadir Maqsoud, pour leur pédagogie, leur générosité dans le partage de leurs connaissances et la motivation qu'ils m'ont apportée tout au long de cette maîtrise. Je leur suis reconnaissante pour leur disponibilité constante, malgré leurs nombreuses responsabilités, et pour leur soutien académique, moral et financier, qui m'a permis de mener ce projet à bien.

Je tiens également à remercier les membres du jury, en particulier le Professeur Mamert Mbonimpa, pour avoir accepté de présider ma présentation orale, ainsi que le Professeur Patrice Rivard, pour avoir accepté d'évaluer mon travail.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers tous les membres de l'équipe de l'URSTM, en particulier Akué-Sylvette Awoh, Cathy Chouinard, Théo Gaxotte, Joël Beauregard, Alain Perreault, Josée Grenier et Julie Beaulieu, pour leurs formations, leurs orientations précieuses et leur collaboration tout au long de mes travaux de laboratoire. Je tiens également à exprimer ma gratitude envers le corps professoral et administratif de l'IRME-UQAT.

Je tiens à remercier le CRSNG, le FRQNT, la Fonderie Horne, ainsi que les partenaires industriels de l'IRME pour leur soutien financier à ce projet de recherche.

Mes remerciements s'adressent également à la fonderie Horne pour son soutien financier, ainsi qu'à son équipe, en particulier Andrée Poirier et Marc Normand, pour leur précieuse collaboration ayant permis l'accès aux matériaux nécessaires à la réalisation de ce projet de recherche.

Je remercie sincèrement le Professeur Ahmed Koubaa pour m'avoir accordé l'accès au laboratoire de biomatériaux de l'UQAT, ainsi qu'Asma Khouaja pour ses orientations lors de mes travaux de laboratoire.

Je tiens également à exprimer mes remerciements et ma gratitude à tous mes collègues étudiants et amis, en particulier à Noureddine Ouffa et Ikram Elkhousi, pour leurs aides et le partage de leurs connaissances tout au long de ce projet.

Enfin, je tiens à exprimer ma gratitude sincère à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce projet.

RÉSUMÉ

L'utilisation du remblai minier en pâte cimenté (RPC) est devenue une pratique incontournable dans les mines souterraines, grâce à ses nombreux avantages en termes de productivité, de sécurité des travailleurs et de réduction de l'impact environnemental sur les sites miniers. Cependant, la hausse continue des coûts du ciment Portland et des ajouts cimentaires, notamment le laitier de haut fourneau granulé et broyé (GGBFS ou slag), rend ce matériau de plus en plus onéreux. Dans de nombreux cas, les liants (ciments et ajouts cimentaires) représentent plus de 75% des coûts totaux liés aux opérations de remblayage.

Pour faire face à cette problématique tout en maintenant les performances du RPC, il est crucial de développer des liants alternatifs qui offrent des propriétés mécaniques satisfaisantes à moindre coût. Une des voies prometteuses consiste à optimiser les formulations en intégrant des matériaux aluminosilicatés disponibles localement, comme les scories de cuivre (CS) de la Fonderie Horne. Cette voie permettrait de réduire le coût global des liants et les émissions de CO₂ liées à la production du clinker servant à la fabrication du ciment Portland, tout en diminuant l'exploitation excessive des ressources naturelles non renouvelables (argiles, gypse, calcaire, etc.). En outre, cette voie de valorisation contribuera à la résolution des problèmes environnementaux liés au stockage en surface des scories, considérées comme des matériaux potentiellement dangereux.

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce projet de maîtrise est d'optimiser différentes stratégies d'activation de la capacité pouzzolanique de trois types de CS issues de la Fonderie Horne, située à proximité des mines abitibiennes. Cela permettrait de valoriser ces scories en tant qu'ajouts cimentaires dans la fabrication de remblais en pâte cimentée (RPC). Pour ce faire, il est nécessaire d'évaluer l'effet de différentes méthodes d'activation, telles que le broyage mécanique et l'activation chimique. Ces approches reposent sur l'utilisation de divers agents, tels que le Na₂SO₄, le NaOH, ainsi que des sous-produits industriels à faible coût, comme la poussière de four à chaux (LKD) et la poussière de l'épurateur à sec circulant (CDSD). Ces agents permettent notamment une substitution partielle du ciment Portland (GU) par CS activées.

Dans un premier temps, des mélanges de RPC simulés (RPCS), utilisant le Sil-Co-Sil® 106 comme squelette inerte, ont été élaborés. Ces mélanges ont permis d'étudier l'effet de l'activation mécanique et chimique sur la réactivité des CS. Les résultats montrent que l'optimisation de la finesse des CS par broyage, sur une durée de 40 à 80 minutes, améliore leur activité pouzzolanique et se traduit par une augmentation de la résistance mécanique des RPCS pouvant atteindre jusqu'à 28%.

De plus, l'activation chimique a également amélioré les performances des RPCS. Par exemple, un liant composé de 30 % de CS2 et 70 % de GU (30CS2/70GU) a atteint une résistance à la compression uniaxiale (UCS) de 1214 kPa à 28 jours, soit environ 80 % de celle du liant de référence 100GU. Le liant 40CS4/60GU, activé avec du Na_2SO_4 à une concentration de 0,3 M, a quant à lui présenté de très bonnes performances, avec une résistance de 1637 kPa à 28 jours, surpassant même celle du liant 100GU. Ainsi, le liant ternaire 55GU/15LKD/30CS3 a atteint 1179 kPa grâce à l'ajout de LKD. Le liant 40GU/10CDS/50CS4 a enregistré une résistance de 914 kPa, bénéficiant des propriétés alcalines et sulfatiques du CDS. Cependant, l'activation avec le NaOH s'est avérée inefficace, produisant une résistance maximale de 282 kPa, probablement en raison de la faible teneur en CaO des CS.

Ensuite, les analyses d'hydratation, telles que l'ATG/ATD, le FTIR et le MEB-EDS, confirment la formation de produits tels que le C-S-H, la portlandite (CH), l'ettringite (AFt) et les monosulfates (AFm), avec des quantités variant selon les liants utilisés. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité des méthodes d'activation appliquées, qui favorisent la dissolution du verre des silicates de fer (Fe_2SiO_4) et de l'aluminate (Al_2O_3), contribuant ainsi à la production d'hydrates à moyen terme.

Par la suite, les formulations de liants optimaux, incluant le liant témoin (100GU) ainsi que le liant de référence (20GU/80GGBFS), largement utilisé dans les mines de l'Abitibi, ont été évaluées à l'aide de RPC formulés avec des résidus miniers réels. Les résultats ont montré que le liant 20GU/80GGBFS présente des résistances élevées à 23°C (avec une UCS à 28 jours pouvant atteindre 3000 kPa), en particulier avec les résidus des mines LaRonde et Goldex. Cette performance est attribuée à l'interaction des sulfates et des carbonates issus des résidus, qui favorise la formation de C-S-H et d'ettringite (AFt) en grande quantité en présence du GGBFS. En revanche, les RPC fabriqués à partir des liants optimisés à base de CS ou du liant témoin (100GU) combinés aux mêmes résidus miniers ont affiché des résistances plus faibles (UCS maximale de 1170 kPa à 28 jours), comparativement aux RPC simulés formulés avec le Sil-Co-Sil® 106 (UCS maximale de 1550 kPa à 28 jours). Cette diminution de performance est attribuée à la forte teneur en sulfates des résidus, qui inhibe les réactions d'hydratation et entraîne l'apparition de microfissurations dans la matrice.

À 60°C, les CS améliorent la réaction pouzzolanique et l'hydratation, augmentant la résistance des RPC au-delà des liants témoins. Toutefois, une exposition prolongée à cette température peut provoquer des fissurations associées à une formation excessive et rapide de C-S-H. Enfin, une évaluation économique sommaire des liants à base de scories de cuivre montre une réduction des coûts allant jusqu'à 39% et une diminution des émissions de $\text{CO}_{2\text{eq}}$ jusqu'à 35% par rapport au 100GU.

ABSTRACT

The use of cemented paste backfill (CPB) has become a key practice in underground mining operations due to its numerous advantages in terms of productivity, worker safety, and reduction of the environmental footprint at mine sites. However, the continuous increase in the cost of Portland cement and supplementary cementitious materials (SCMs), such as ground granulated blast furnace slag (GGBFS or slag), is making CPB increasingly expensive. In many cases, binders (cement and SCMs) account for more than 75% of the total backfilling costs.

To address this challenge while maintaining CPB performance, it is essential to develop alternative binders that are both cost-effective and mechanically reliable. A promising approach involves optimizing binder formulations using locally available aluminosilicate materials, such as copper slag (CS) from the Horne Smelter. This strategy would help reduce binder costs and CO₂ emissions associated with clinker production, while limiting the overexploitation of non-renewable natural resources (e.g., clay, gypsum, limestone). Furthermore, valorizing CS contributes to solving the environmental problems related to surface storage of these potentially hazardous materials.

In this context, the main objective of this master's research project was to optimize various activation strategies to enhance the pozzolanic reactivity of three types of copper slag (CS2, CS3, and CS4) produced by the Horne Smelter, located near Abitibi mining operations. The goal was to valorize these slags as supplementary cementitious materials in the production of CPB. This involved evaluating the effects of different activation methods, including mechanical grinding and chemical activation. These methods employed various agents, such as Na₂SO₄, NaOH, and low-cost industrial by-products like lime kiln dust (LKD) and circulating dry scrubber dust (CDS), enabling partial replacement of Portland cement (GU) with activated CS.

Initially, simulated CPB mixes (SCPB) were prepared using Sil-Co-Sil® 106 as an inert aggregate. These mixes were used to assess the effect of mechanical and chemical activation on CS reactivity. Results showed that optimizing the fineness of CS through grinding for 40 to 80 minutes significantly enhanced their pozzolanic activity, resulting in compressive strength gains of up to 28%.

Moreover, chemical activation further improved SCPB performance. For instance, a binder composed of 30% CS2 and 70% GU (30CS2/70GU) achieved an unconfined compressive strength (UCS) of 1214 kPa at 28 days, representing approximately 80% of the reference 100GU binder.

The 40CS4/60GU binder, activated with 0.3 M Na_2SO_4 , exhibited excellent performance with a UCS of 1637 kPa at 28 days, surpassing the 100GU binder. Similarly, the ternary binder 55GU/15LKD/30CS3 reached 1179 kPa due to the effect of LKD, while 40GU/10CDSD/50CS4 reached 914 kPa, benefiting from the alkaline and sulfate content of CDSD. Conversely, NaOH activation proved ineffective, with a maximum strength of only 282 kPa, likely due to the low CaO content in the CS.

Hydration analyses using TGA/DTG, FTIR, and SEM-EDS confirmed the formation of hydration products such as C-S-H, portlandite (CH), ettringite (AFt), and monosulfates (AFm), with varying quantities depending on the binder composition. These results highlight the effectiveness of the applied activation methods, which promote the dissolution of the glassy matrix in iron silicates (Fe_2SiO_4) and alumina (Al_2O_3), contributing to the generation of hydrates at later ages.

Subsequently, optimal binder formulations were tested with real mine tailings, including the 100GU reference binder and the industry-standard 20GU/80GGBFS binder used in Abitibi mines. The 20GU/80GGBFS binder showed high strength at 23 °C (UCS up to 3000 kPa at 28 days), particularly with LaRonde and Goldex tailings. This is attributed to the favorable interaction between sulfates and carbonates in the tailings, which promotes the formation of C-S-H and ettringite in the presence of GGBFS. In contrast, CPBs made with the CS-based binders or the 100GU binder, combined with the same tailings, displayed lower strengths (UCS up to 1170 kPa), compared to simulated CPBs with Sil-Co-Sil® 106 (UCS up to 1550 kPa). This decrease was attributed to the high sulfate content in the tailings, which inhibited hydration reactions and induced microcracking in the matrix.

At 60 °C, CS significantly enhanced pozzolanic reactivity and hydration kinetics, resulting in strength gains exceeding those of the reference binders. However, prolonged exposure to this temperature led to microstructural cracking due to the rapid and excessive formation of C-S-H. Finally, a preliminary economic assessment showed that CS-based binders could reduce binder costs by up to 39% and CO_2eq emissions by up to 35% compared to the 100GU binder.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT	VII
TABLE DES MATIÈRES	IX
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES	XV
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XX
LISTE DES ANNEXES	XXIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Problématique du sujet de recherche.....	3
1.3 Objectifs de recherche	6
1.3.1 Objectif principal.....	6
1.3.2 Objectif spécifique	6
1.4 Hypothèses de recherche.....	7
1.5 Structure du mémoire	7
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE.....	8
2.1 Généralités sur les remblais miniers.....	8
2.1.1 Remblai rocheux	10
2.1.2 Remblai hydraulique	11
2.1.3 Remblai en pâte cimenté	12
2.2 Propriétés des remblais en pâte cimentés (RPC).....	13

2.2.1	Processus de fabrication et mise en place du RPC.....	13
2.2.2	Principaux ingrédients dans les RPC	15
2.2.3	Propriétés chimiques et cinétiques réactionnelles des liants.....	23
2.2.4	Propriétés mécaniques des remblais miniers.....	36
2.2.5	Liants alternatifs et coût du RPC.....	45
2.3	Scories issues de la métallurgie du cuivre.....	47
2.3.1	Production des CS	47
2.3.2	Propriétés physiques et mécaniques.....	50
2.3.3	Compositions chimiques et minéralogiques des CS	52
2.4	Différents traitements pour l'activation des CS comme liant	53
2.4.1	Activation thermique.....	54
2.4.2	Activation mécanique.....	57
2.4.3	Activation chimique	60
2.4.4	Activation hybride.....	64
2.5	Utilisation des CS dans le remblayage minier	64
2.5.1	Synthèse des différentes travaux existants	64
2.5.2	Retombées environnementales et économiques	66
2.6	Besoins en recherche	68
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		69
3.1	Matériaux utilisés	70
3.1.1	Scories de cuivre (CS).....	70
3.1.2	Réactifs utilisés pour l'activation chimique des CS	72
3.1.3	Liants.....	72
3.1.4	Silice pure broyée.....	73

3.1.5	Résidus miniers	73
3.2	Méthodes de caractérisation	74
3.2.1	Caractérisation physique	74
3.2.2	Résultats de la caractérisation physique	76
3.2.3	Caractérisation chimique et minéralogique	80
3.2.4	Résultats de la caractérisation chimique et minéralogique	81
3.2.5	Étude de l'hydratation des pâtes cimentaires pures	90
3.3	Programme expérimental	93
3.3.1	Activation par broyage et optimisation de la finesse des grains	93
3.3.2	Définitions des différentes grandeurs liées aux RPC	94
3.3.3	Formulation des recettes	97
3.3.4	Préparation des mélanges	98
3.3.5	Essais compression uniaxiale (UCS)	100
CHAPITRE 4	RÉSULTATS ET DISCUSSION	101
4.1	Effet de l'activation mécanique	101
4.1.1	Distribution granulométrique et finesse	101
4.1.2	Analyse minéralogique	105
4.1.3	Propriétés mécaniques	106
4.2	Effet de l'activation chimique	108
4.2.1	Mélanges binaires CS/GU	108
4.2.2	Mélanges binaires avec variable de procédé (CS/GU) + [Na ₂ SO ₄]	114
4.2.3	Mélanges ternaires GU/LKD/CS	117
4.2.4	Mélanges ternaires GU/CDSD/CS	122
4.2.5	Plan factoriel CS + [NaOH]	128

4.3	Analyse du mécanisme d'hydratation.....	130
4.3.1	Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD)	130
4.3.2	Résultats de l'analyse FTIR	135
4.3.3	Résultats de l'analyse MEB-EDS	139
4.4	Résistance mécanique des RPC à base de résidus miniers.....	145
4.4.1	Effet de la taille de l'échantillon sur l'UCS du remblai.....	145
4.4.2	Résistance mécanique des RPC entreposés à T= 23 °C	147
4.4.3	Résistance mécanique des RPC entreposés à T= 60 °C	150
4.5	Évaluation économique et environnementale sommaire.....	153
CHAPITRE 5	CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	158
5.1	Conclusion.....	158
5.2	Recommandations	161
RÉFÉRENCES		162
ANNEXES		176

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Comparaison entre les trois types de remblai (Hassani & Archibald, 1998)	9
Tableau 2.2 Classification des résidus miniers en fonction de la proportion de particules fines (Landriault, 2001).....	17
Tableau 2.3 Comparaison de la distribution granulométrique des résidus utilisés dans le RPC ..	19
Tableau 2.4 Degré d'attaque de l'eau dans les structures en béton et mortier durcis (norme DIN 4030).....	22
Tableau 2.5 Phases essentielles du ciment portland (Neville, 1995)	24
Tableau 2.6 Composition typique des phases minérales de différents types de ciment portland	25
Tableau 2.7 Comparaison entre les mélanges mortier/béton et les remblais en pâte cimentée (Benzaazoua et al., 2010)	34
Tableau 2.8 Propriétés physiques et mécaniques typiques des CS	51
Tableau 3.1 Teneurs en eau et pourcentages de solides des matériaux utilisés	74
Tableau 3.2 Caractéristiques physiques des matériaux utilisés.....	79
Tableau 3.3 Composition chimique des CS, des liants et des réactifs utilisés	82
Tableau 3.4 Composition chimique du Sil-Co-sil® 106 et des résidus miniers	83
Tableau 3.5 Composition chimique des CS, réactifs et liants ajout cimentaire utilisés.....	85
Tableau 3.6 Indices chimiques utilisés pour l'évaluation théorique de l'activité hydraulique des CS, réactifs et liants.....	86
Tableau 3.7 Composition minéralogique des matériaux utilisés (semi-quantification par la méthode de Rietveld, exprimée en % de la fraction cristallisée de l'échantillon).....	89
Tableau 3.8 Bornes des différents composants des plans d'expérience.....	97
Tableau 4.1 Taille des particules et surface Blaine des CS à différents temps de broyage	102
Tableau 4.2 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des formulations de liants binaires CS/GU	109

Tableau 4.3 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS 28 des plans de mélanges CS/GU	113
Tableau 4.4 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des mélanges de liants CS/GU + [Na ₂ SO ₄].....	115
Tableau 4.5 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS28 des plans de mélanges CS/GU + [Na ₂ SO ₄]	117
Tableau 4.6 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des mélanges de liants GU/LKD/CS.....	119
Tableau 4.7 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS28 des plans de mélanges CS/GU/LKD	121
Tableau 4.8 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des mélanges de liants GU/CDSD/CS	124
Tableau 4.9 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS 28j des plans de mélanges GU/CDSD/CS	126
Tableau 4.10 UCS des RPCS préparés avec des mélanges de liants CS3 activés par NaOH.....	128
Tableau 4.11 Valeurs moyennes des rapports atomiques pour le gel C-S-H formé dans chaque pâte de liant après 28 jours de durcissement.....	144
Tableau 4.12 Valeurs estimées des prix et de l'empreinte carbone des matériaux et additifs cimentaires utilisés	154

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Évolution des coûts : a) du ciment GU aux USA (Curry, 2020), et b) du GU et de GGBFS au Québec (Gauthier, 2004 ; Benzaazoua et al., 2005, modifié par Ouffa, 2019)	5
Figure 1.2 Disponibilité de matériaux cimentaires supplémentaires communs (Scrivener et al., 2018).....	5
Figure 2.1 Résistances mécaniques de différents types de remblai en fonction des proportions de liant (Gauthier, 2004).	10
Figure 2.2 Distribution granulométrique des remblais hydrauliques provenant de 20 mines en Australie (Sivakugan et al, 2006).....	12
Figure 2.3 Schéma typique du processus de fabrication du remblai en pâte cimenté à l'usine	14
Figure 2.4 Mise en place du RPC : a) Schéma des composants du chantier remblayé et de la distribution des champs de contrainte (Belem & Benzaazoua, 2008a), b) Acheminement du remblai en pâte par des pipeline (Sivakugan et al., 2015).....	15
Figure 2.5 Schéma des différents composants du RPC (modifié de Belem et Benzaazoua, 2008)	15
Figure 2.6 Plages des courbes granulométriques de 11 résidus miniers canadiens (Yilmaz et al., 2011).....	18
Figure 2.7 Comparaison de la composition chimique des résidus utilisés dans le RPC	20
Figure 2.8 Comparaison des résistances mécaniques de remblais de deux mines différentes (Belem et al., 2000).....	21
Figure 2.9 Effet du type d'eau sur le développement de la résistance des remblais en pâte (Benzaazoua et al., 2002)	22
Figure 2.10 (a) les changements dans la finesse de Blaine des ciments au cours des années), b) Effet de la finesse du ciment sur l'UCS précoce (Qi & Fourie, 2019)	23
Figure 2.11 Diagramme ternaire CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ montrant la composition chimique de quelques liants hydrauliques et pouzzolaniques (Coussy, 2011)	26

Figure 2.12 Variation de l'UCS en fonction du temps de cure pour la recette témoin et les recettes optimales préparées avec 7% de liant (Sahi et al., 2015).....	28
Figure 2.13 Différentes périodes de l'hydratation sur une courbe calorimétrique caractéristique d'un ciment Portland (Bullard et al., 2011).....	30
Figure 2.14 Hydratation du ciment Portland et autres liants et leur interaction avec les sulfates, (modifié par Tariq & Yanful, 2013, d'après Belem & Benzaazoua, 2008a)	32
Figure 2.15 Différentes périodes de l'hydratation sur une courbe calorimétrique caractéristique d'un ciment Portland (Belem & Benzaazoua, 2008a).....	34
Figure 2.16 Analyse MEB-EDS d'échantillons de remblai en pâte avec liant 75GU/25FA : a) 7 jours, b) 28 jours.....	35
Figure 2.17 Rôles assignés au remblai et exigences de résistance (Belem et al., 2009).....	36
Figure 2.18 Principaux facteurs influençant la résistance mécanique du RPC (Belem et al., 2009)	37
Figure 2.19 UCS de laboratoire vs chantier in situ du RPC de la mine de Louvicourt (Belem et al., 2016).....	38
Figure 2.20 Courbe typique d'essais en compression triaxiale sur des remblais en pâte (Belem et al., 2000).....	39
Figure 2.21 Valeurs UCS prédites vs expérimentales : a) Modèle généralisé de prédiction de l'UCS in situ (Belem et al., 2009), b) Performance de l'algorithme BRT (Qi et al., 2018).....	41
Figure 2.22 Graphique d'optimisation correspondant aux liants à base de verre usagé a plusieurs temps de cure (Peyronnard & Benzaazoua, 2012)	43
Figure 2.23 Tracé de Cox et diagramme ternaire correspondant à la réponse UCS ₂₈ (kPa) des mélanges ternaires de liants GGBFS-FAF-CDSD (Ouffa et al., 2023)	44
Figure 2.24 Représentation graphique de la composition de nombreux sous-produits et de ciments conventionnels dans le diagramme ternaire CaO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ (Benzaazoua et al., 2010)	46
Figure 2.25 Production mondiale de CS (modifiée d'après Kundu et al., 2023)	48

Figure 2.26 Organigramme de la production et de l'utilisation des CS.....	49
Figure 2.27 Caractéristiques physique du CS : a-b) Vue macroscopique d'agrégats de GCS, c) Image MEB du GCS (Liu et al., 2024)	51
Figure 2.28 Composition chimique des CS : a) Analyse EDS de la CS (Wang et al., 2021), b) pourcentages moyens des oxydes principaux de CS.....	52
Figure 2.29 Composition minéralogique des CS : a) Analyse EDS - BSE des CS, b) Analyse DRX d'un échantillon de CS (Fan et al., 2018).....	53
Figure 2.30 Classification des méthodes d'activation des CS	54
Figure 2.31 (a) Système de creuset en graphite et (b) équipement de granulation des scories.....	55
Figure 2.32 Analyse DRX des échantillons de CS : (a) CS cristallines (b) CS amorphes (modifiée d'après Potysz & Kierczak, 2019)	56
Figure 2.33 Résistance à la compression des mélanges activés par les alcalis : (a) CS et (b) CS + CS + MK calcinée (d'après Singh et Singh, 2019)	57
Figure 2.34 a) DRX des GCS non traitées et des GCS après 3h de broyage, b) Distribution granulométrique des GCS (d'après Feng et al., 2019)	59
Figure 2.35 UCS des pâtes pures testées à 7, 28 et 90 jours (d'après Feng et al., 2019).....	59
Figure 2.36 Mécanisme de réaction du CS avec un activateur alcalin (Yan et al., 2021).....	61
Figure 2.37 Images MEB de CS activées par des alcalis : a) CS activé par Na_2SiO_3 , b) CS activé par NaOH (Yan et al., 2021)	62
Figure 2.38 UCS des mélanges 80CS/20GU activés sous différentes teneurs de Na_2SiO_3 (Wang et al., 2019).....	63
Figure 2.39 Comparaison de l'UCS et du coût des RPC réalisés avec du ciment GU et des CS activées (Lan et al., 2020)	68
Figure 3.1 Schéma de la méthodologie générale de l'étude.....	69
Figure 3.2 Localisation géographique des sites d'échantillonnage des CS	71
Figure 3.3 Images des réactifs, des liants et des scories de cuivre (CS) utilisés.....	73

Figure 3.4 Chaudière contenant le Sil-Co-Sil® 106 et les résidus miniers utilisés (Goldex et LaRonde).....	73
Figure 3.5 Appareillage de mesures : a) Pycnomètre à hélium, b) Humboldt Blaine, c) Analyseur de surface GEMNI, d) Granulomètre laser Mastersizer 3000.....	76
Figure 3.6 Courbes granulométriques du Sil-Co-sil® 106 et des résidus Goldex et LaRonde.....	77
Figure 3.7 Courbes granulométriques des CS, réactifs, liants et ajout cimentaire.....	78
Figure 3.8 Appareillage d'analyse : a) Diffractomètre rayons X Bruker A.X.S Advance D8, b) Spectromètre de fluorescence X Bruker S2 Ranger, c) Four à combustion ELTRA CS-2000 pour analyse S/C.....	81
Figure 3.9 Projection de la composition chimique des matériaux dans le diagramme ternaire	86
Figure 3.10 Diffractogrammes des rayons X : a) CS, b) Liants et réactifs	88
Figure 3.11 a) Analyseur thermogravimétrique STA 449 F5 Jupiter, b) Spectromètre FTIR IRTracer-100, c) MEB Hitachi TM4000 Plus.....	92
Figure 3.12 Traitement physique des CS par broyage	94
Figure 3.13 Représentation schématique des différentes grandeurs liées au RPC étudié.....	95
Figure 3.14 Préparation et conditionnement des RPC : a) Malaxage du RPC à l'aide d'un malaxeur Eurodib, b) Mise en moules cylindriques (1,2 po × 2,36 po), c) Mesure de l'affaissement (slump) à l'aide du petit cône d'Abrams et d) Mise en moules cylindriques (2 po × 4 po) ..	99
Figure 3.15 Presse mécanique de compression MTS 10/GL de 50 kN de capacité.....	100
Figure 4.1 Distribution granulométrique cumulative des CS en fonction des temps de broyage : a) CS2, b) CS3 et c) CS4.....	103
Figure 4.2 Courbes de diffraction des rayons X des CS pendant différents temps de broyages.	105
Figure 4.3 Effet du temps de broyage sur la surface Blaine et la résistance des CS : a) CS2, b) CS3 et c) CS4	107
Figure 4.4 Évolution de l'UCS des RPCS préparés avec des mélanges liants CS/GU : a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours	110

Figure 4.5 Évolution de l'UCS des RPCS préparés avec des mélanges CS/GU + [Na ₂ SO ₄] : a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours	116
Figure 4.6 Évolution de l'UCS des RPCS préparés avec des mélanges CS/GU/LKD : a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours	120
Figure 4.7 Tracé de Cox et diagramme ternaire correspondant à l'UCS ₂₈ (kPa) des mélanges ternaires de liants CS/GU/LKD : a) CS3 et b) CS4	122
Figure 4.8 Évolution de l'UCS des RPCS des mélanges GU/CDSD/CS : a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours	125
Figure 4.9 Tracé de Cox et diagramme ternaire correspondant à l'UCS ₂₈ (kPa) des mélanges ternaires de liants GU/CDSD/CS : a) CS3 et b) CS4	127
Figure 4.10 Courbes ATG (à droite) / ATD (à gauche) des pâtes de liants pures après 28 jours de cure	130
Figure 4.11 Courbes de l'analyse FTIR des pâtes de liants pures après 28 jours de cure	136
Figure 4.12 Micrographies MEB et Spectres EDS des pâtes pures de liants après 28 jours de durcissement	140
Figure 4.13 Propriétés de résistance de remblais : a) Échantillons de remblais durcis., b) Rapport K entre UCS des échantillons de remblais de (1,3 po × 2,4 po) et (2 po × 4 po)	146
Figure 4.14 UCS des RPC entreposés à T = 23 ± 2 °C ; HR > 90 % : a) Mélanges avec Sil-Co-Sil® 106, b) Mélanges avec les résidus LaRonde, c) Mélanges avec les résidus Goldex	149
Figure 4.15 UCS des RPC entreposés à T = 60 °C : a) Mélanges avec Sil-Co-Sil® 106, b) Mélanges avec les résidus LaRonde, c) Mélanges avec les résidus Goldex	152
Figure 4.16: Analyse économique et environnementale d'une tonne de RPC (résistance de 1000 kPa à 28 jours) : a) Coût estimé des liants, b) Empreinte carbone (CO ₂ eq).	156

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AFm	Monosulfates
AFt	Ettringite
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett et Teller
B _w	Taux massique de liant
C ₂ S	Dicalcium Silicate
C ₃ A	Tricalcium Aluminate
C ₃ S	Tricalcium Silicate
C ₄ AF	Tetracalcium Aluminoferrite
C-A-(S)-H	Calcium (alumino) silicate hydrate
C _c	Coefficient de courbure
CDSD	Circulating Dry Scrubber Dust
CEBC	Couvertures à effet de barrière capillaire
CH	Portlandite
CKD	Cement Kiln Dust
CLSFM	Controlled low strength filling material
CO ₂	Dioxyde de carbone ou gaz carbonique
CRF	Cemented Rockfill
CS	Copper slag
C-S-H	Calcium silicate hydrate
CŜH	Sulfate de calcium hydraté ou gypse

CSRF	Cemented Sand Rockfill
CSWF	Cemented Sand Waste Fill
C_U	Coefficient d'uniformité
C_w	Pourcentage massique de solides
D_{10}	Diamètre des grains à 10% passant
D_{30}	Diamètre des grains à 30% passant
D_{60}	Diamètre des grains à 60% passant
D_{90}	Diamètre des grains à 90% passant
DMA	Drainage minier acide
DNC	Drainage neutre contaminé
DRX	Diffraction des rayons-X
E/C	Rapport eau sur ciment
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
E_h	Potentiel redox
F	Coefficient de Fischer
FA	Fly ash
FTIR	Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy
GCS	Granulated copper slag
GGBFS	Ground granulated blast-furnace slag
D_R ou G_s	Densité relative
GU	General Use Portland cement
HR	Humidité relative
LKD	Lime Kiln Dust
MEB	Microscopie électronique à balayage

MK	Métakaolin
P _{20µm}	Proportion des particules de diamètre < 20 µm
PA	Potentiel de génération d'acidité
pH	Potentiel hydrogène
PN	Potentiel de neutralisation
PNN	Potentiel net de neutralisation
PSD	Particle size distribution
R ²	Coefficient de détermination
RF	Uncemented Rockfill
RIR	Rapport d'intensité de référence
RMSE	Root-mean-square error
RNCan	Ressources naturelles Canada
RPC	Remblai en pâte cimenté
RR	Remblai rocheux
S _s	Surface spécifique massique
UCS	Unconfined/uniaxial compressive strength
UCS28	Unconfined compressive strength at 28 days curing
XRF	X-Rays Fluorescence
ΔH	Enthalpie de réaction
w	Teneur en eau massique

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A Analyses DRX semi-quantitative des matériaux	176
ANNEXE B Article : Utilisation of copper slag as supplementary cementitious materials in cemented paste backfill	180

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

L'industrie minière canadienne joue un rôle essentiel dans l'économie en regroupant des activités telles que la prospection minière, l'extraction et le traitement des minerais. Ce cycle complet commence par l'identification et l'évaluation des réserves minérales qui sont réalisées grâce à des techniques de prospection en surface ou par des sondages géologiques. L'extraction du minerai, qui peut se faire en surface (à ciel ouvert) ou en souterrain, inclut plusieurs étapes clés : la mise en place des infrastructures nécessaires, les travaux préparatoires, l'extraction proprement dite pour isoler les minéraux utiles des rejets, et enfin la fermeture progressive des sites miniers.

Avec la raréfaction des gisements à haute teneur, le traitement des minerais devient une étape cruciale, impliquant des méthodes physico-chimiques et thermiques pour récupérer les substances utiles même en faible proportion (Poulard et al., 2017).

Selon le ministre de l'Énergie et des Ressources naturelles du Canada, en 2022 le secteur des minéraux et des métaux employait directement 420 000 personnes et indirectement 274 000 personnes, pour un total de 694 000 personnes. La contribution directe de ce secteur au produit intérieur brut (PIB) du Canada était de 109 milliards de dollars, soit 6% du PIB total canadien (RNCan, 2024).

Bien que l'exploitation minière et le traitement des minerais présentent des avantages économiques et industriels, ces activités génèrent une quantité importante de rejets solides, notamment les roches stériles et les rejets de concentrateurs encore appelés résidus miniers (Aubertin et al., 2002; Aubertin et al., 1996). Les roches stériles, composées principalement de matériaux rocheux grossiers, sont souvent stockées en surface sous forme de haldes, pouvant atteindre des hauteurs significatives (Aubertin et al., 2002). Les rejets de concentrateurs, issus des procédés de traitement des minerais, se présentent sous forme d'une pulpe constituée d'eau et de particules solides fines. Ces rejets sont généralement entreposés dans des parcs à résidus, confinés par des digues. Ainsi, les industries métallurgiques (ex. des fonderies) associées à cette activité génèrent également d'autres types de résidus, tels que les scories, qui ont une granulométrie encore plus fine. Ces scories proviennent des processus de fusion, de traitement et d'affinage des métaux (ex. du cuivre)

à haute température (environ 1400°C). Si elles ne sont pas recyclées ou réutilisées dans des domaines tels que la construction, les infrastructures routières ou comme amendements, elles sont généralement stockées en surface dans des parcs à résidus (Al-Jabri et al., 2011; Gorai & Jana, 2003).

Au Canada, environ 650 millions de tonnes de roches stériles et de résidus miniers sont déposés en surface chaque année (RNCan, 2022). On estime qu'environ 7 milliards de tonnes de résidus miniers et 6 milliards de tonnes de roches stériles sont actuellement entreposées en surface. Ainsi, on estime que pour chaque tonne de cuivre produite, environ 2,2 tonnes de scories sont générées (Gorai & Jana, 2003). Le stockage de ces rejets entraîne des risques environnementaux importants liés à des instabilités physiques et chimiques potentielles (Aubertin et al., 2013; Benzaazoua et al., 2004; Bussière & Aubertin, 1999).

Les instabilités physiques, telles que les ruptures de digues ou la liquéfaction des résidus lors de séismes, peuvent provoquer des déversements de résidus, entraînant des inondations, la contamination des sols et l'accumulation de métaux dans les plantes et les animaux. Ces catastrophes peuvent également causer des pertes en vies humaines, en habitats naturels et en matériel (Ishihara, 1984).

L'instabilité chimique des rejets miniers, due à l'interaction entre les minéraux sulfureux, l'eau et l'oxygène, constitue un défi environnemental majeur pour l'industrie minière. Ce phénomène peut entraîner le drainage minier acide (DMA) en l'absence de minéraux neutralisants, résultat de l'oxydation chimique, électrochimique ou biologique des sulfures, notamment la pyrite (FeS_2), largement présente dans les rejets (Aubertin et al., 2002; Bussière et al., 2002). Les eaux de DMA, caractérisées par un faible pH (< 6) et des concentrations élevées en sulfates, métaux lourds et métalloïdes, représentent une source significative de pollution. En revanche, lorsque les rejets contiennent des minéraux neutralisants, le pH des eaux reste proche de la neutralité, mais ces eaux peuvent encore contenir des métaux à des concentrations élevées. Ce phénomène est alors désigné comme drainage neutre contaminé (DNC). Ces processus chimiques, qu'ils soient acides ou neutres, aggravent les impacts écologiques et nécessitent une gestion rigoureuse pour limiter les conséquences environnementales (Bussière & Aubertin, 1999).

Les réglementations environnementales strictes et les coûts élevés de réhabilitation poussent les entreprises minières à adopter des techniques de gestion efficaces pour limiter l'oxydation des

sulfures dans les rejets. Parmi ces méthodes figurent l'envoiement et l'utilisation de couvertures monocouches ou à effet de barrière capillaire (CEBC) pour bloquer l'oxygène, et des recouvrements comme l'argile compactée et les géomembranes comme barrière hydraulique (Benzaazoua et al., 2017; Bussière et al., 2007; Maqsoud et al., 2012). La désulfuration des résidus, qui sépare les sulfures pour un stockage souterrain et laisse des résidus non sulfureux en surface, est également une solution courante (Benzaazoua et al., 2000; Sjöberg et al., 2001). Toutes ces approches visent à réduire les impacts environnementaux liés aux activités minières.

Une méthode supplémentaire pour atténuer les impacts environnementaux liés aux rejets miniers consiste à les stocker sous terre sous forme de remblai minier. Cette pratique, de plus en plus répandue dans les mines souterraines à travers le monde, contribue non seulement à réduire la formation de drainage minier acide en surface, mais également à remplir les excavations souterraines générées par l'extraction du minerai (Belem & Benzaazoua, 2008a; Hassani et al., 2004).

Dans la pratique, on reconnaît principalement trois types de remblai couramment utilisés dans l'industrie minière, et leurs caractéristiques propres dépendent de la nature des matériaux utilisés et de la technique de transport et de mise en place. Il s'agit du remblai rocheux (cimenté ou non), du remblai hydraulique (cimenté ou non) et du remblai en pâte (toujours cimenté) (Grice, 1998; Hassani & Archibald, 1998).

Le remblai en pâte cimentée (RPC) a été introduit au Canada dans les années 1990 comme l'une des solutions efficaces pour le remblayage des vides souterrains, en utilisant les rejets de concentrateurs riches en sulfures. De nos jours, le RPC est largement utilisé par la majorité des mines souterraines canadiennes, ainsi que par de nombreuses exploitations minières à travers le monde, en raison de ses nombreux avantages techniques, économiques, environnementaux et sécuritaires (Belem et al., 2000; Belem et al., 2003; Benzaazoua et al., 2005). Le RPC remplit plusieurs fonctions, mais son rôle principal est de fournir un support secondaire aux terrains. Cette fonction permet une extraction plus complète du minerai, notamment en récupérant les piliers, ce qui optimise la productivité minière (Belem & Benzaazoua, 2008a; Benzaazoua et al., 2004).

1.2 Problématique du sujet de recherche

Le remblai minier en pâte cimenté (RPC) est composé de rejets de concentrateur, d'eau de mélange et d'une petite proportion de liant hydraulique. Il se distingue par ses performances mécaniques et

géochimiques reconnues. En stockant jusqu'à 50% des résidus miniers potentiellement nuisibles pour l'environnement sous terre sous forme de RPC, a par exemple permis de relancer des projets miniers à l'arrêt et à faciliter l'extraction des minerais à des profondeurs accrues (Benzazoua et al., 2004).

En effet, le remblayage souterrain représente environ 25% du coût total de l'exploitation minière, répartis entre les dépenses liées à l'achat des liants, à la préparation (usines et intrants), à la mise en place (construction de barricades, transport et distribution) ainsi qu'aux coûts additionnels, incluant les adjuvants, la gestion des eaux de drainage et le monitoring. Cependant, cette opération reste onéreuse, notamment en raison de l'augmentation continue du prix des liants, qui peut représenter jusqu'à 75% du coût global de remblayage (Behera et al., 2021). Cela souligne l'importance d'identifier des liants alternatifs, à la fois économiques, disponibles et performants, afin d'optimiser cette composante essentielle du processus minier (Edraki et al., 2014 ; Benzazoua et al., 2005; Hassani et al., 1998).

La substitution partielle du ciment Portland à usage courant ou type GU par des sous-produits tels que le laitier de haut fourneau (scories d'aciéries ou Slag ou GGBFS pour *Ground granulated blast-furnace slag*), les cendres volantes des centrales à charbon (ou *fly ashes* - FA), le métakaolin (MK), la fumée de silice ou encore la pouzzolane naturelle, caractérisés par leur potentiel cimentaire, offre une solution prometteuse pour les opérations de remblayage minier (Behera et al., 2021; Benzazoua et al., 2010). Outre les avantages économiques, le recyclage de ces sous-produits industriels représente des bénéfices environnementaux majeurs, notamment une réduction des émissions de CO₂ associées à la production de clinker du ciment Portland, dont la fabrication, à des températures élevées (~1450°C), génère environ 840 kg de CO₂ par tonne de ciment produit (Peyronnard & Benzazoua, 2012).

Bien que l'introduction des ajouts minéraux comme substituts au ciment portland GU ait permis de réduire initialement les coûts, leur prix a augmenté au fil des années (Gélinas, 2023). Par exemple, le laitier de haut fourneau granulé et broyé (GGBFS), bien qu'offrant de meilleures performances mécaniques dans la fabrication du RPC, a vu son coût dépasser celui du ciment GU (Figure 1.1). De plus, la disponibilité mondiale du GGBFS est limitée, représentant seulement 5 à 10% de la production de ciment (Figure 1.2). Cette proportion est peu susceptible d'augmenter, notamment en raison d'une demande en acier qui progresse moins rapidement que celle du ciment

et d'un recours accru au recyclage de l'acier sous la pression des préoccupations environnementales (Scrivener et al., 2018). De plus, la production de fer, et donc de laitier, est concentrée dans quelques pays, rendant cette ressource encore moins accessible dans les régions où la demande en ciment est la plus forte. Ces contraintes renforcent la nécessité d'identifier des liants alternatifs capables d'offrir des performances comparables à celles des liants conventionnels, tout en étant plus accessibles et durables (Benzaazoua et al., 2010; Peyronnard & Benzaazoua, 2012).

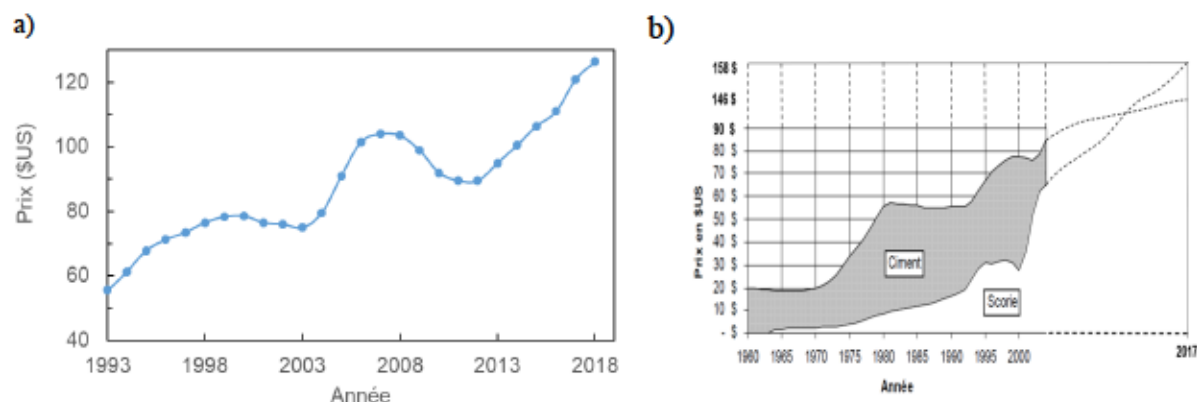


Figure 1.1 Évolution des coûts : a) du ciment GU aux USA (Curry, 2020), et b) du GU et de GGBFS au Québec (Gauthier, 2004 ; Benzaazoua et al., 2005, modifié par Ouffa, 2019)

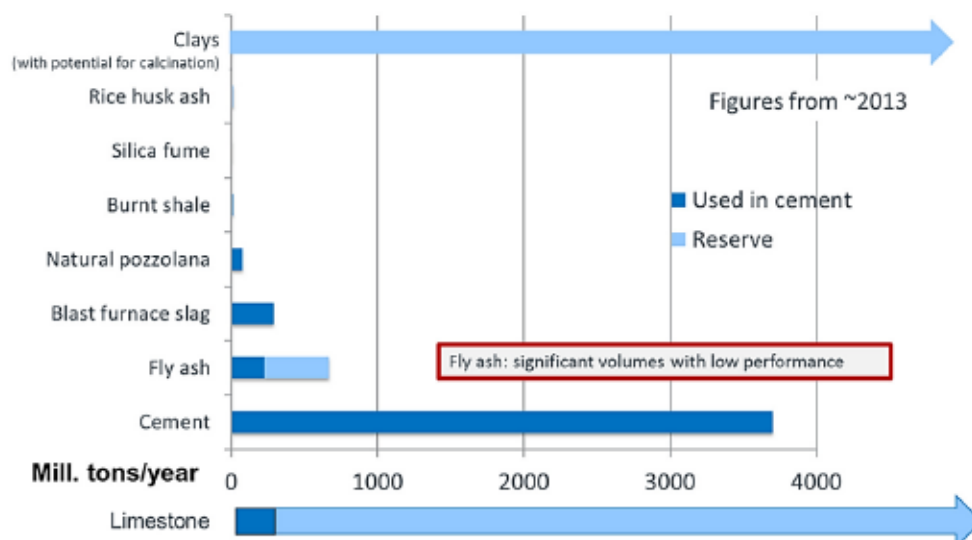


Figure 1.2 Disponibilité de matériaux cimentaires supplémentaires communs (Scrivener et al., 2018)

1.3 Objectifs de recherche

1.3.1 Objectif principal

Ce projet de recherche vise à proposer une voie de valorisation innovante pour les scories de cuivre (CS, *Copper Slag*) issues de la fonderie Horne, en les intégrant comme ajouts cimentaires dans des remblais en pâte cimentée (RPC). Une telle approche permettrait de réduire significativement les coûts d'exploitation liés à l'utilisation de liants hydrauliques, tout en assurant des performances mécaniques satisfaisantes. Par ailleurs, cette valorisation contribuerait à atténuer les impacts environnementaux associés à l'entreposage en surface de ces sous-produits industriels. À plus long terme, les résultats attendus s'inscrivent dans une logique de développement de l'économie circulaire appliquée au secteur minier régional.

1.3.2 Objectif spécifique

L'atteinte de l'objectif principal passera par la réalisation de l'objectif spécifique qui consistera à optimiser différents traitements d'activation (mécanique, alcaline, sulfatique, ou par ajout d'additifs économiques) des CS afin d'améliorer leur réactivité pouzzolanique à travers diverses formulations de liants. Pour ce faire, trois objectifs spécifiques complémentaires ont été définis :

- OS 1 : à partir d'essais de caractérisation de l'hydratation des pâtes pures des liants, analyser sommairement les mécanismes de formation des hydrates des liants optimaux permettant d'obtenir les performances mécaniques souhaitées des RPC ;
- OS 2 : évaluer la performance des liants optimaux dans des formulations avec des remblais en pâte cimentés réels en utilisant des résidus miniers, sous différentes conditions et temps de cure ;
- OS 3 : analyser sommairement des coûts des liants optimaux à base des CS et statuer sur leur contribution à la réduction du bilan carbone. En effet, cette approche peut être considérée comme écologique, car elle permettrait de réduire les émissions de CO₂ liées à la clinkérisation (en remplaçant partiellement le ciment Portland GU dans les remblais cimentés), de diminuer les coûts opérationnels, tout en éliminant des rejets métallurgiques potentiellement dangereux.

1.4 Hypothèses de recherche

Les hypothèses fondamentales de cette recherche peuvent être énoncées comme suit :

- Les CS de la Fonderie Horne possèdent une réactivité pouzzolanique en raison de leur richesse en aluminosilicates (Feng et al., 2019 ; Wang et al., 2019 ; Yan et al., 2021).
- Les remblais miniers cimentés fabriqués à partir de CS activées permettent d'obtenir des résistances mécaniques équivalentes à celles obtenues avec des liants conventionnels (Chen et al., 2021 ; Lu et al., 2023).

1.5 Structure du mémoire

Ce mémoire de maîtrise est structuré en cinq chapitres.

L'introduction (chapitre 1) présente le contexte de l'étude, la problématique et les objectifs poursuivis.

Le chapitre 2 traite de la revue de littérature sur les types de remblais, les propriétés des RPC, ainsi que les caractéristiques et les méthodes d'activation des scories issues de la métallurgie du cuivre pour leur utilisation comme ajouts cimentaires.

Le chapitre 3 présente la méthodologie générale en détaillant les matériaux utilisés, les protocoles expérimentaux pour l'activation des scories, les formulations des RPC, et les essais de compression uniaxiale pour déterminer la résistance mécanique (UCS) sur des échantillons obtenus sous différentes conditions de cure.

Les résultats et la discussion sont présentés dans le chapitre 4 qui met en évidence l'effet des activations mécanique et chimique des CS sur les mécanismes d'hydratation des liants, ainsi que les performances mécaniques des RPC fabriqués avec des résidus réels. Enfin, dans ce chapitre une évaluation économique et environnementale sommaire est réalisée afin de comparer les formulations optimales aux liants conventionnels.

Le chapitre 5 présente les principales conclusions de l'étude ainsi que des recommandations pour des travaux futurs dans ce domaine.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Généralités sur les remblais miniers

Au cours des dernières décennies, grâce à une prise de conscience accrue des avantages du remblayage pour les opérations minières, cette pratique est devenue une partie intégrante de l'exploitation minière.

Historiquement, le remblai minier a été utilisé pour la première fois en 1864, afin de stabiliser les fondations d'une église dans la région de Pennsylvanie, en utilisant du remblai en pulpe cimentée. (Scoble & Piciacchia, 1986). Depuis les années 1950, le remblayage minier a commencé à être pratiqué de manière intensive dans la plupart des mines souterraines à travers le monde. Au Canada, cette pratique avait déjà été adoptée depuis plusieurs années. En effet, la mine Horne de Noranda au Canada a été citée comme le premier site utilisant un remblai consolidé en 1933, composé d'un mélange de résidus de pyrrhotite et de laitier. Plus tard, au début des années 1980, l'exploitation minière à grande échelle au Canada a entraîné une augmentation significative de l'utilisation des remblais miniers (Landriault, 2001).

En effet, les principaux rôles des remblais miniers sont d'assurer la stabilité des chantiers souterrains, qui doivent avoir une résistance suffisante pour prévenir toute forme de remobilisation par liquéfaction, généralement causée par des charges dynamiques. D'autre part, ils permettent de réduire la quantité de rejets issus de l'exploitation et du traitement des minerais à stocker en surface, sous forme de haldes à stériles et de parcs à résidus (Belem et al., 2003; Benzaazoua et al., 2004; Rankine et al., 2007).

Dans la pratique, on reconnaît principalement 3 types de remblai couramment utilisés dans l'industrie minière, et leurs caractéristiques propres dépendent de la nature des matériaux utilisés et de la technique de transport et de mise en place. Il s'agit du remblai rocheux (cimenté ou non), du remblai hydraulique (cimenté ou non) et du remblai en pâte (toujours cimenté) (Grice, 1998; Hassani & Archibald, 1998). Le Tableau 2.1 décrit une brève comparaison entre les propriétés de ces trois types de remblai.

Tableau 2.1 Comparaison entre les trois types de remblai (Hassani & Archibald, 1998)

Propriétés	Remblai hydraulique	Remblai en pâte	Remblai rocheux
État de mise en place	60% à 70% solides (massique)	70% à 85% solides (massique)	Sec
Système de transport souterrain	Par gravité à travers forage/conduite	Par gravité, peut être pompé à travers forage/conduite	Levage, équipement mobile, système de ciment séparé
Application du liant	Cimenté ou non	Cimenté uniquement	Cimenté ou non
Rapport eau/ciment (E/C)	Rapport élevé, liant faible	Rapport moyen, liant moyen	Rapport faible, liant élevé
Débit de mise en place	100 à 200 tonnes/h	50 à 200 tonnes/h	100 à 400 tonnes/h
Phénomène de ségrégation	Sédimentation et ségrégation du remblai, faible développement de la résistance	Pas de ségrégation	Stockage et ségrégation lors de la mise en place, résistance et rigidité réduites
Rigidité	Faible	Faible ou haute	Rigidité haute, si bien mis en place
Quantité de liant	Grande quantité	Moins de liant requis	Quantités modérées
Coûts des barricades	Coûteux	Peu coûteux	Pas nécessaire
Écoulement d'eau	Excessif	Négligeable	Pas de ruissellement d'eau
Coûts en capital	Coûts en capital faibles	Plus élevés que pour le remblai hydraulique	Coûts en capital modérés
Coûts d'exploitation	Faible coût de distribution ; coût le plus bas pour un remblai non cimenté	Coût le plus bas pour un remblai cimenté	Coûts d'exploitation élevés

2.1.1 Remblai rocheux

Dans l'industrie minière, le remblai rocheux (RR) est souvent utilisé par les mines souterraines qui produisent des quantités considérables de stériles. Pour sa fabrication ces roches stériles sont concassées, tamisées et mélangées à l'aide d'équipements mécaniques, en tenant compte de la distribution granulométrique des particules (généralement de 0 à 40 mm, pouvant aller jusqu'à 100 mm). Un coulis de liant, peut être ajouté ou non, avec un pourcentage massique variant entre 2 et 8% (Grice, 1998; Hassani & Archibald, 1998; Sheshpari, 2015a). Le RR se divise en deux catégories principales : le RF (*Uncemented Rockfill*), constitué de roches stériles sans ciment, et le CRF (*Cemented Rockfill*), un mélange de roches et d'un agent liant (jusqu'à 8 %). Pour améliorer la stabilité et réduire les problèmes de ségrégation et de dilution du minerai, on peut utiliser des méthodes telles que le CSRF (*Cemented Sand Rockfill*) ou le CSWF (*Cemented Sand Waste Fill*), qui intègrent du sable cimenté pour renforcer la structure.

En effet, les recherches ont montré que le remblai rocheux offre les résistances mécaniques les plus élevées par rapport aux autres méthodes de remblayage (remblai en pâte et remblai hydraulique). Cela a été confirmé par des tests de compression uniaxiale (UCS) réalisés sur plusieurs échantillons, avec des valeurs variantes entre 1 et 10 MPa, en fonction du taux massique de ciment et de la granulométrie. (Cordova et al., 2016 ; Gauthier, 2004). La Figure 2.1 illustre les tests de résistances mécaniques en fonction des proportions de liants pour différents types de remblai.

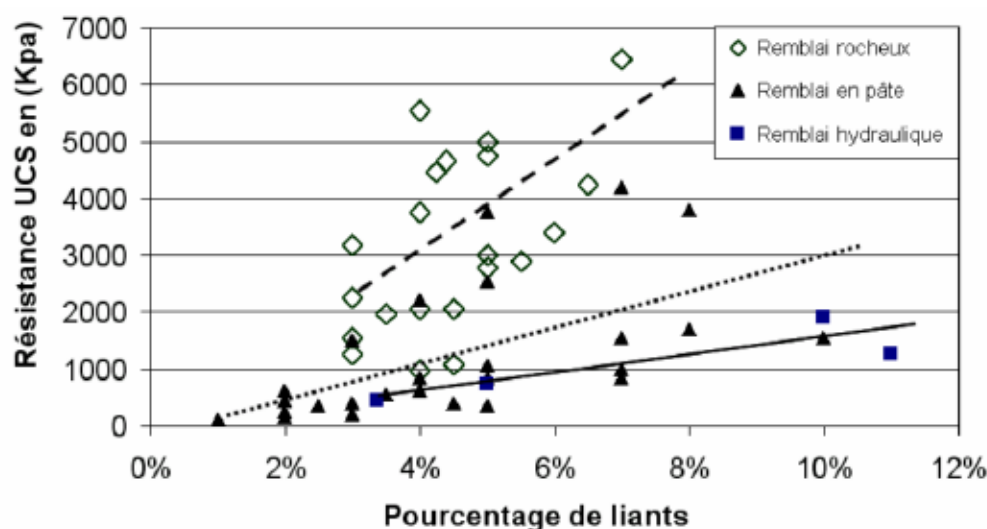


Figure 2.1 Résistances mécaniques de différents types de remblai en fonction des proportions de liant (Gauthier, 2004).

2.1.2 Remblai hydraulique

Le remblai hydraulique (RH) est un mélange très fluide composé de rejets de concentrateur granoclassés par hydro-cyclonage. Dans ce type de remblai, les particules très fines sont généralement éliminées pour améliorer la perméabilité du matériau. Par conséquent, les particules de taille inférieure ou égale à 10 μm doivent représenter moins de 10%, et dans la plupart des cas, beaucoup moins (Potvin et al., 2005; Sivakugan et al., 2006). Les boues de remblai hydraulique ont une proportion de solides inférieure à 70% (Grice, 1998). Ainsi, La perméabilité du matériau de remblai hydraulique doit être comprise entre 10^{-5} et 10^{-6} m/s. L'excès d'eau dans le matériau de remblai est drainé par gravité et assisté par un système de drainage.

Le RH peut être placé avec ou sans ciment, ce dernier étant l'une des méthodes les moins coûteuses dans les mines lorsque des particules de déchets de petite taille sont disponibles (Potvin et al., 2005). Le transport du remblai hydraulique se fait à travers des pipelines vers les vides souterrains. Cependant, des règles strictes doivent être appliquées dans la conception des remblais et des barricades, ainsi que dans le contrôle des propriétés des matériaux de remblai. Environ 50% du volume de la boue étant de l'eau, il est nécessaire d'avoir des installations de drainage avec des briques poreuses spéciales pour construire des barricades devant les points de tirage ou les galeries horizontales (Sivakugan et al., 2006). La négligence dans cette section a causé plusieurs incidents mortels en raison de la liquéfaction, des inondations rapides, des problèmes de canalisations et de l'absence de barricades poreuses (Bloss & Chen, 1998 ; Sheshpari, 2015a).

Pour pallier ce problème, le remblai en pâte cimentée remplace le remblai hydraulique lorsque des résistances mécaniques sont requises ou lorsque les matériaux de déchets contiennent une grande quantité de particules très fines (Potvin et al., 2005). La Figure 2.2 montre la distribution granulométrique de 20 matériaux de remblai hydraulique provenant de mines australiennes, ainsi que des matériaux de remblai hydraulique cimenté et de remblai en pâte (Sivakugan et al., 2006). On peut voir que les matériaux de remblai hydraulique se situent dans une bande étroite avec les matériaux de remblai hydraulique cimenté. L'effet du ciment sur la distribution granulométrique est limité. Dans les remblais en pâte, la fraction fine est généralement plus importante que dans les remblais hydrauliques ou hydrauliques cimentés, mais leur fraction colloïdale (inférieure à 2 μm) est négligeable.

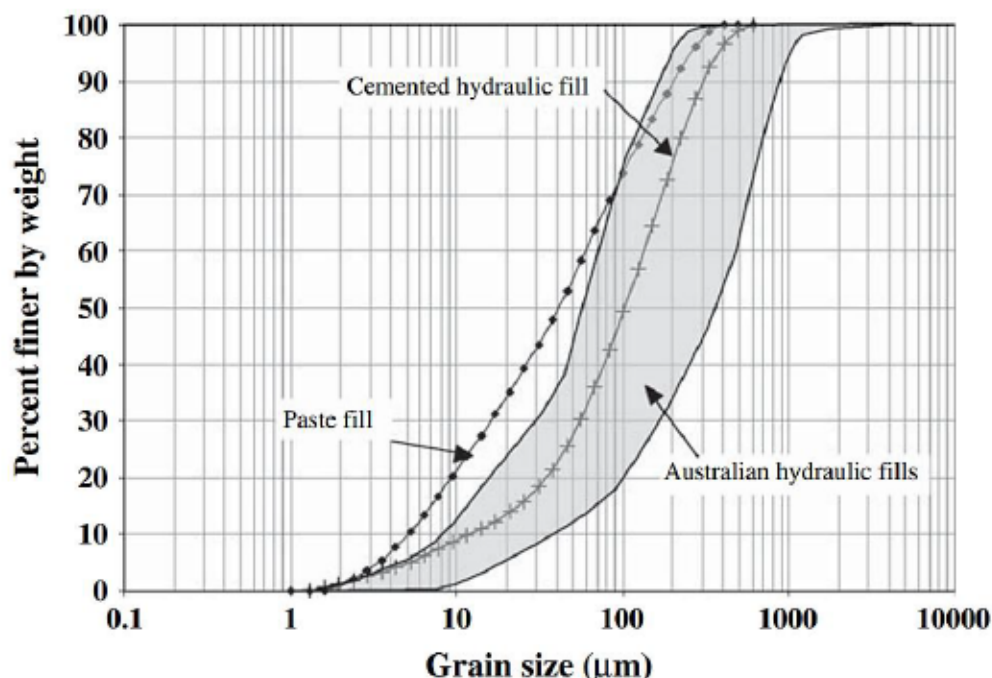


Figure 2.2 Distribution granulométrique des remblais hydrauliques provenant de 20 mines en Australie (Sivakugan et al, 2006)

2.1.3 Remblai en pâte cimenté

Le remblai en pâte fait partie de la catégorie générale des résidus épaissis, un concept introduit par Eli Robinsky au milieu des années 1970, lorsqu'il a décrit l'élimination en surface des résidus concentrés en utilisant des pipelines (Robinsky, 1975). Cependant, le premier véritable remblai en "pâte" a été produit à la mine de Bad Grund en Allemagne en 1979. L'acceptation du remblai en pâte, comme alternative viable au remblai en boue hydraulique et au remblai rocheux, ne s'est réellement produite qu'au début des années 1990 avec la construction et le fonctionnement réussi de plusieurs systèmes de remblai en pâte cimentée au Canada et en Australie. Au Québec, c'est à la mine Louvicourt près de Val-d'Or que le remblai en pâte fut utilisé pour la première fois en 1994.

L'utilisation du remblai en pâte cimentée (RPC) comme matériau de remblayage des mines souterraines est devenue une technologie largement adoptée dans la plupart des mines modernes à travers le monde (Belem et al., 2003; Grice, 1998; Hassani & Archibald, 1998).

2.2 Propriétés des remblais en pâte cimentés (RPC)

Le RPC est un mélange de résidus fins de traitement avec une teneur en eau (obtenue par filtration des résidus épaissis à un pourcentage de solides compris entre 78% et 85%), d'un liant hydraulique composé d'un ou plusieurs réactifs cimentaires avec une proportion entre 2% et 8% du poids total sec, et enfin, d'eau de mélange pour ajuster le pourcentage de solides de la pâte (entre 70% et 85%) en fonction de la consistance désirée (Benzaazoua et al., 2005; Benzaazoua et al., 2004; Grice, 1998; Sheshpari, 2015a). Selon la densité des résidus cette plage de pourcentage de solides doit donner lieu à un affaissement au cône d'Abrams allant de 6 pouces (152 mm) à 10 pouces (254 mm) ; ce qui permet un transport efficace du RPC via des pipelines (Belem & Benzaazoua, 2008a; Belem et al., 2003). L'agent liant peut être du ciment Portland à usage général (type GU), utilisé seul ou en combinaison avec un ajout minéral.

Le RPC, étant une méthode couramment utilisée, est considéré comme un support secondaire des terrains afin de fournir un soutien structurel dans les mines souterraines. Cela permet une récupération optimale des réserves minières et assure la sécurité des travailleurs (Landriault, 1995). De plus, cette pratique réduit les quantités de résidus potentiellement générateurs de drainage minier acide (DMA) et de drainage neutre contaminé (DNC) en réutilisant jusqu'à 50 % des résidus. Par conséquent, elle limite les zones et les installations de stockage en surface, telles que les parcs à résidus (Mostafa Benzaazoua et al., 2004). Cependant, ces ouvrages peuvent causer d'énormes dégâts humains et matériels en cas de rupture. Dans ce qui suit, nous présentons un bref aperçu du processus et de la mise en place du RPC.

2.2.1 Processus de fabrication et mise en place du RPC

Le minerai extrait par la mine subit plusieurs opérations de traitement visant à obtenir, d'une part, un concentré de valeur économique et, d'autre part, un résidu sans valeur commerciale. Ces résidus sont d'abord introduits dans un épaisseur de grande capacité pour augmenter la concentration de solides de 35% en masse à environ 55 à 60% en masse. Un flocculant est ajouté pour faciliter la filtration. Ensuite, les résidus épaissis sont pompés de l'épaisseur vers un réservoir de rétention de grande capacité (après destruction du cyanure). À partir du réservoir tampon, les résidus épaissis sont acheminés par gravité vers des filtres à disques pour produire un gâteau de filtration avec une concentration de solides d'environ 70 à 82% en masse. Le gâteau de filtration est ensuite déchargé sur un convoyeur à bande (ou réversible) et acheminé vers un alimentateur à vis pour le pesage. Enfin, les lots de gâteaux de filtration sont mélangés dans un mélangeur à spirale (ou à vis) avec un liant et de l'eau ajoutés pendant environ 45 seconds pour produire une pâte d'une consistance

spécifiée ou d'une valeur d'affaissement (ou "slump") optimale compris entre 152 mm et 254 mm (Belem & Benzaazoua, 2008b; Belem et al., 2003). La Figure 2.3 illustre un schéma représentatif du processus de fabrication du remblai, tel que décrit précédemment.

Les propriétés rhéologiques ou le comportement du RPC sont les principaux contrôleurs de la fluidité ou de la maniabilité du RPC, ce qui dépend de facteurs tels que la densité et la concentration des mélanges de RPC, les caractéristiques des composants du mélange de RPC, l'effet de la température, le temps de cisaillement et le pH (Sheshpari, 2015a).

Une fois que tous les paramètres de transport ont été déterminés avec précision, le RPC est acheminé vers les ouvertures souterraines par des pipelines, sous l'effet de la gravité ou sous l'effet conjoint de celle-ci et d'une pompe à déplacement positif. La Figure 2.4 présente un chantier remblayé typique ainsi que ses différentes composantes, en plus de la répartition du champ de contraintes. Cela souligne l'importance de connaître en amont les niveaux de pression exercés dans le chantier (Belem & Benzaazoua, 2008a).

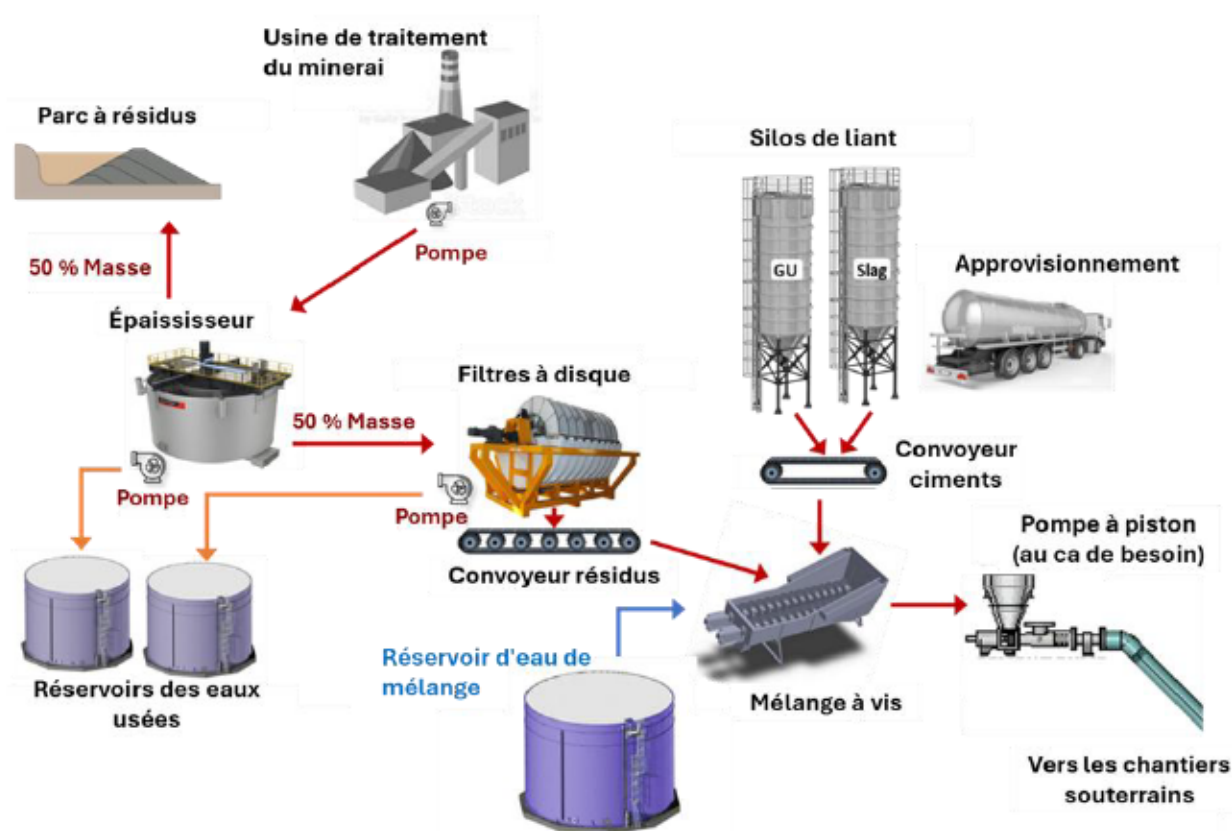


Figure 2.3 Schéma typique du processus de fabrication du remblai en pâte cimentée à l'usine

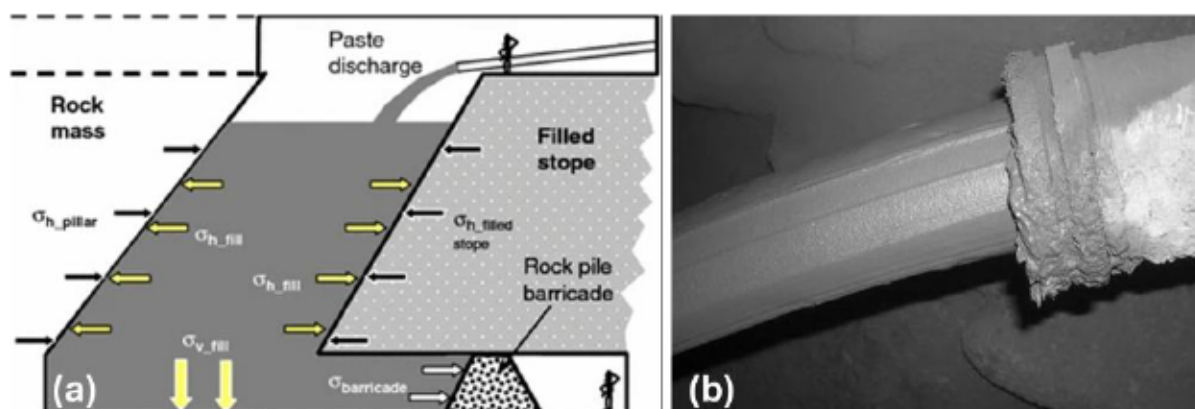


Figure 2.4 Mise en place du RPC : a) Schéma des composants du chantier remblayé et de la distribution des champs de contrainte (Belem & Benzaazoua, 2008a), b) Acheminement du remblai en pâte par des pipeline (Sivakugan et al., 2015)

2.2.2 Principaux ingrédients dans les RPC

Chaque composant du remblai en pâte cimenté (résidus, eau et liant) joue un rôle crucial dans le transport, la mise en place et l'acquisition de la résistance à court et à long terme (Belem et al., 2000; Benzaazoua et al., 2005). La Figure 2.5 montre les principaux éléments affectant la qualité finale du remblai en pâte.

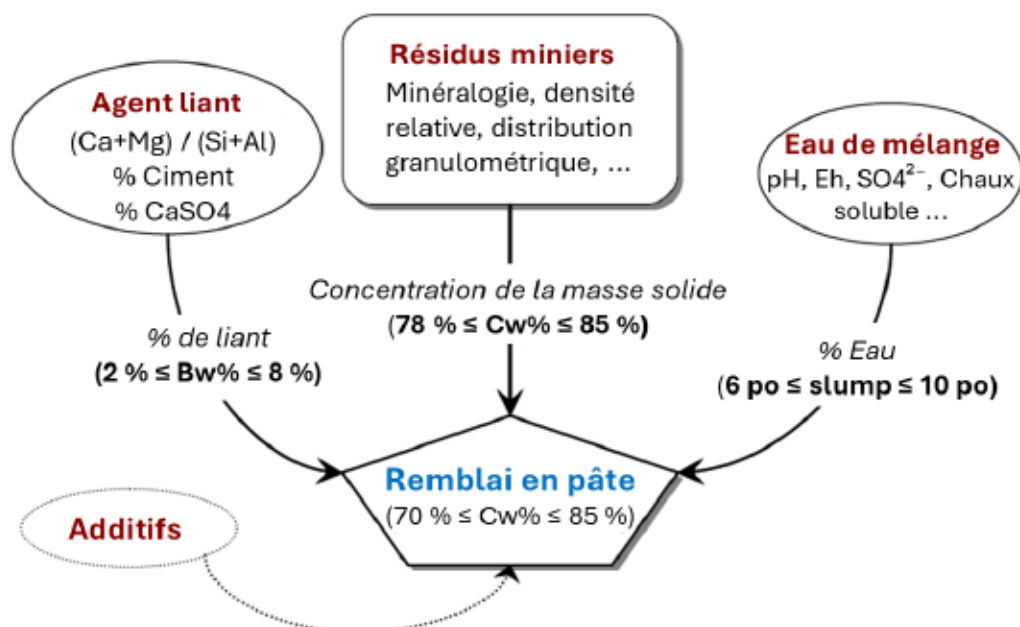


Figure 2.5 Schéma des différents composants du RPC (modifié de Belem et Benzaazoua, 2008)

2.2.2.1 *Résidus miniers*

Les résidus miniers sont principalement constitués de roches finement broyées pour atteindre la maille de libération lors du traitement des minerais provenant des gisements exploités. Ces résidus, dont la teneur en métal recherché est nulle ou très faible, sont donc écartés sans être exploités (Tordoff et al., 2000). Leur gestion constitue un défi majeur pour les compagnies minières en raison des coûts élevés associés à la gestion de parcs à résidus (empreinte au sol, dépenses de réhabilitation et de restauration). Par exemple, au Québec, le gouvernement impose des lois strictes obligeant le suivi et la surveillance environnementale (incluant la gestion des haldes à stériles et des parcs à résidus) pour obtenir l'autorisation de débiter les activités minières.

Par ailleurs, les opérations de remblai minier peuvent réutiliser jusqu'à 50% des résidus (Belem et al., 2003). Les propriétés de base des résidus miniers, telles que la distribution granulométrique, la densité, et la composition minéralogique et chimique, varient souvent selon le contexte géologique et métallogénique de la région.

a) Caractéristiques physiques des résidus

Les caractéristiques physiques des résidus comprennent la densité, la forme des particules, la porosité et la distribution granulométrique (PSD). Ces paramètres influencent les forces interparticulaires et la perméabilité influence le drainage des RPC. Parmi toutes les caractéristiques physiques des résidus, la granulométrie pourrait être le facteur le plus crucial affectant la résistance du remblai en pâte. Plus le matériau est fin, plus la surface spécifique est importante, attirant ainsi plus de molécules d'eau pour la réaction d'hydratation du ciment (Belem et al., 2001; Ercikdi et al., 2009).

La proportion de fines (particules de diamètre inférieur à 20 μm) joue un rôle essentiel dans les performances du remblai en pâte, comme indiqué dans le Tableau 2.2. La présence de particules fines dans le remplissage en pâte améliore la capacité de rétention d'eau, empêche le saignement de l'eau dans le remplissage en pâte et facilite le transport des particules plus grossières. La quantité de fines (< 20 μm) dans le remblai en pâte doit être située entre 15 et 35 % atteindre des résistances mécaniques élevés (Belem & Benzaazoua, 2008b; Landriault, 2001; Yilmaz et al., 2011).

Tableau 2.2 Classification des résidus miniers en fonction de la proportion de particules fines (Landriault, 2001).

Catégorie des résidus	C _w (%)	% des très fines P _{20µm}	Résistance mécanique (UCS)
Grossier	78 - 85	15 - 35	Élevée
Moyen	70 - 78	35 - 60	Moyenne
Fin	< 70	> 60	Faible

Les autres paramètres de la courbe granulométrique, tels que le coefficient d'uniformité (C_U) et le coefficient de courbure (C_C), sont également essentiels pour déterminer la gradation des matériaux de remblai (Belem & Benzaazoua, 2008b; Landriault, 1995). Les valeurs de C_U et C_C sont déterminées à partir des valeurs de D_{10} (granulométrie à 10% passant), D_{30} (granulométrie à 30% passant), et D_{60} (granulométrie à 60% passant) selon les équations suivantes :

$$C_U = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (2.1)$$

$$C_C = \frac{D_{30}^2}{D_{10} \times D_{60}} \quad (2.2)$$

Si le C_C varie de 1 à 3, l'échantillon de résidus est considéré comme bien classé ; si le $C_U > 5$, les tailles des particules ne sont pas uniformément réparties. De plus, pour un C_U entre 5 et 20, la distribution des tailles de particules est quelque peu étalée, tandis que pour un C_U entre 20 et 200, la distribution des tailles de particules est largement étalée (Belem & Benzaazoua, 2008b). En règle générale, un minimum de 15% en poids de particules ayant un diamètre inférieur à 20 µm (fraction fine) est considéré comme suffisant pour générer les propriétés de rétention d'eau nécessaires au transport de la pâte de résidus à travers un système de forage/conduite (Landriault, 1995). Lors d'une investigation en laboratoire sur l'effet de la teneur en particules fines sur le développement de la résistance, il a été constaté que l'UCS maximale était atteinte par un échantillon de remblai contenant 47-53 % en poids de fines (Fall et al., 2004).

La Figure 2.6 présente l'enveloppe de onze courbes de distribution granulométrique (PSD) des résidus de mines de roches dures canadiennes.

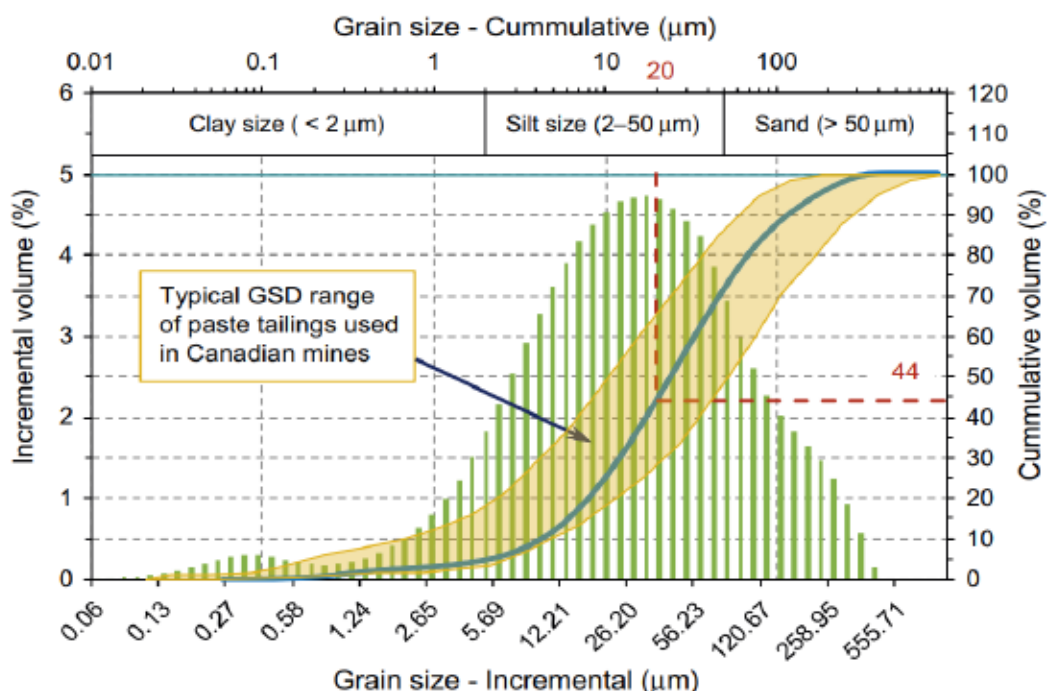


Figure 2.6 Plages des courbes granulométriques de 11 résidus miniers canadiens (Yilmaz et al., 2011)

Le Tableau 2.3 présente les résultats de la densité et de la distribution granulométrique de divers types de résidus miniers rapportés dans la littérature. On observe que le D_{30} varie de 6,7 à 45,6 μm. La densité (G_s) varie dans entre 2,83 et 4,13. Cette dernière est principalement influencée par la minéralogie.

Tableau 2.3 Comparaison de la distribution granulométrique des résidus utilisés dans le RPC

Minéraux	Pays	G _s	D ₁₀ (µm)	D ₃₀ (µm)	D ₆₀ (µm)	D ₉₀ (µm)	C _u	C _c	Référence
Polymétallique	Canada	3,3	3,2	10,1	12	98,8	3,7	11,6	(Belem et al., 2000)
Polymétallique	Canada	3,7	2,7	8	22,5	80	8,3	1,05	(Belem et al., 2016)
Or	Canada	2,74	3,5	10,5	36,2	129,7	10,4	0,88	(Ouffa et al., 2020)
Zn-Pb-Cu	Australie	3,18	22,5	45,6	60	72,5	2,6	0,82	(Rankine & Sivakugan, 2007)
Plomb-zinc	Inde	2,91	11,7	22,5	50,7	89,1	4,3	0,85	(Behera et al., 2020)
Uranium	Inde	2,83	3,45	12,4	32,7	112	9,4	1,36	(Panchal et al., 2018)
Cuivre-zinc	Turque	4,13	1,7	6,7	22,8	58,4	13,4	9,4	(Cihangir et al., 2012)
Fer	Chine	-	5,6	13,7	35,4	123,7	6,3	0,94	(Chen et al., 2017)
Tungstène	Chine	-	3,2	20	57,4	80,7	17,9	2,2	(Peng et al., 2015)

b) Caractéristiques minéralogique et chimique des résidus

Pour comprendre d'avantage l'influence des résidus, leurs caractéristiques minéralogiques ne peuvent pas être ignorées car la composition chimique a un impact significatif sur les caractéristiques et le fonctionnement du remblai (Benzaazoua et al., 2002; Cayouette, 2003). Par exemple, la présence d'une grande quantité d'argile minérale (ex. muscovite, talc) et de quartz affecte respectivement la capacité de rétention d'eau et l'abrasivité (usure du pipeline) du remblai (Benzaazoua et al., 2002; Ouffa et al., 2020). De même, un excès de sulfure dans les déchets peut réduire la résistance de la masse de remblai à long terme (Benzaazoua et al., 1999; Fall et al., 2004). Une telle réduction de la résistance associée à la production d'acide lorsque les résidus riches en sulfures réagissent avec l'eau et que l'acide affaiblit les liaisons des hydrates, tels que le silicate de calcium hydraté (C-S-H). La Figure 2.7 illustre la composition chimique des résidus issus de différents pays. Il est révélé que les différents résidus cités dans la littérature comprennent

principalement du SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO et Fe_2O_3 . Cependant, une variation importante de la composition chimique des résidus est observée. Cette variation peut être due à des différences de type de roche, d'origine, de type de minerai extrait et de la géologie régionale.

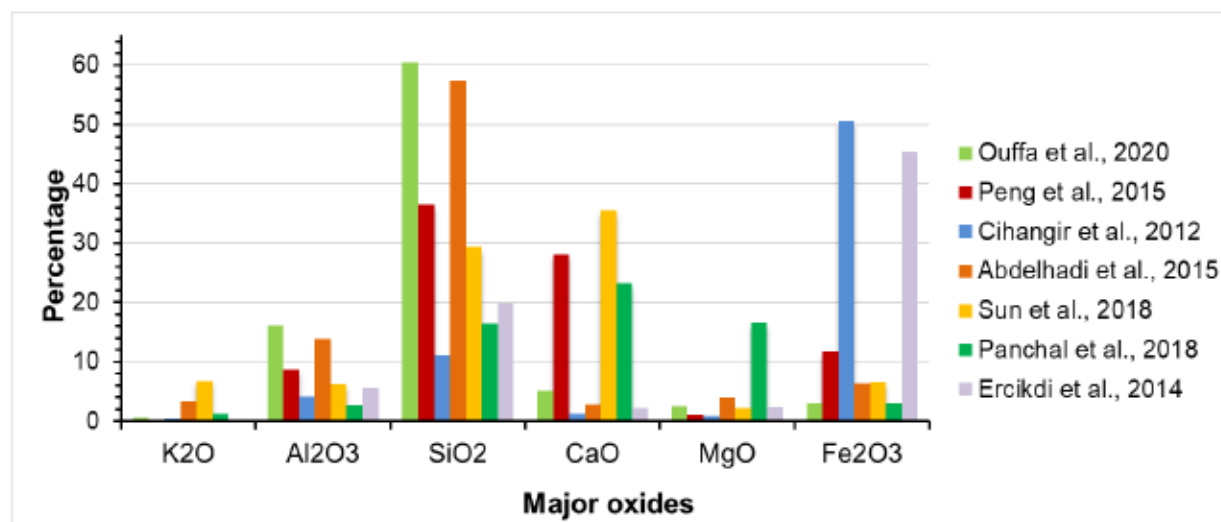


Figure 2.7 Comparaison de la composition chimique des résidus utilisés dans le RPC

Dans ce contexte, Belem et al., (2000) ont utilisé les mêmes recettes de mélange pour préparer des remblais en pâte avec des résidus miniers provenant de deux mines canadiennes, dont la minéralogie et la granulométrie diffèrent. Les résultats ont montré que les remblais préparés à partir des résidus de la mine Louvicourt (LVT), ayant une granulométrie moyenne et contenant 16% de soufre, présentent une UCS plus élevée que ceux de la mine Hemlo (HMO), où les résidus sont grossiers et contiennent seulement 5% de soufre (Figure 2.8). Toutefois, une concentration élevée de sulfures peut entraîner la dégradation des produits d'hydratation, ce qui favorise la formation de minéraux secondaires expansifs tels que le gypse et l'ettringite. Ces derniers peuvent provoquer des fissures dans le remblai, compromettant ainsi sa résistance mécanique et sa durabilité (Benzaazoua et al., 2004; Fall et al., 2004).

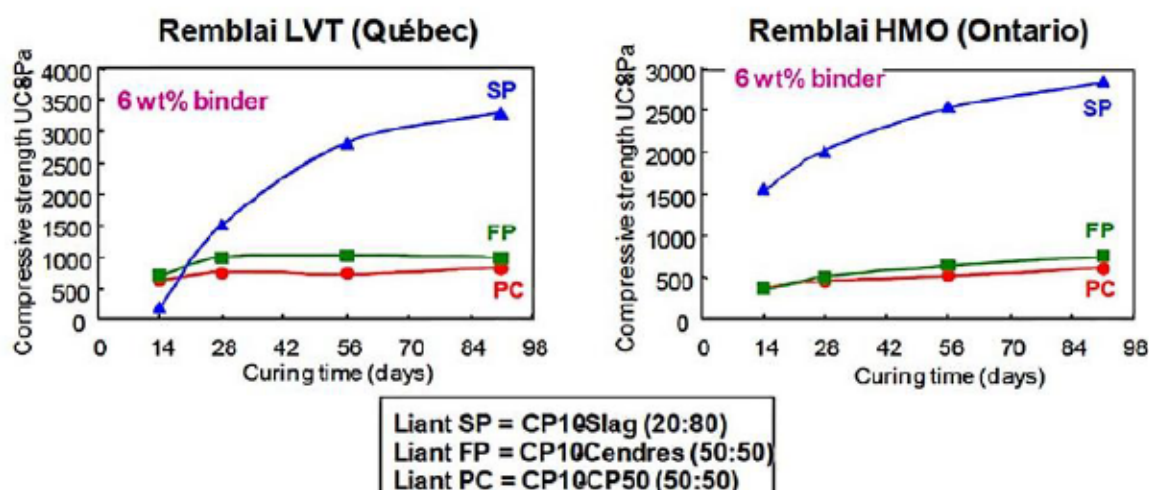


Figure 2.8 Comparaison des résistances mécaniques de remblais de deux mines différentes (Belem et al., 2000)

2.2.2.2 Eau de mélange

L'eau joue un rôle crucial dans l'hydratation des liants, ce qui est essentiel pour que le remblai atteigne la résistance requise. De plus, comme l'ajout d'eau est souvent nécessaire pour le pompage de la pâte, la teneur en eau volumique du RPC dépasse largement les besoins d'hydratation, avec un rapport E/C variant entre 7 et 12 (Benzaazoua et al., 2003). En fonction de la disponibilité, cette eau peut être de l'eau de procédé recyclée de la mine ou de l'eau douce.

Les paramètres géochimiques les plus importants de l'eau de mélange sont la teneur en sulfates (SO_4^{2-} en ppm), le pH (acidité) et le potentiel redox (Eh). Lorsque Eh est positif, la solution contient des composés oxydants. L'eau acide et les sels de sulfate attaquent les liaisons cimentaires dans le remblai, entraînant une perte de résistance, de durabilité et de stabilité (Belem & Benzaazoua, 2008b; Mostafa Benzaazoua et al., 2004; Mitchell et al., 1982). Le Tableau 2.4 présente les degrés d'attaque de l'eau sur le béton durci (norme DIN 4030), qui peuvent être appliqués au remblai en pâte cimentée. Si l'un des trois critères est rempli, il n'est pas nécessaire de vérifier les autres. Un ciment résistant aux sulfates est requis lorsque la teneur en sulfates dépasse 400 mg/L (Belem & Benzaazoua, 2008b).

Tableau 2.4 Degré d'attaque de l'eau dans les structures en béton et mortier durcis (norme DIN 4030)

Degrés d'attaque	Intervalle de pH	Teneur en sulfates (SO_4^{2-} (mg/L))	Teneur en Mg^+ (mg/L)
Faible	6.5 – 5.5	200-600	300-1 000
Fort	5.5 - 4.5	600-3000	1000-3000
Très fort	<5.5	>3000	>3000

La Figure 2.9 montre que, lors de l'utilisation d'un liant mélangé de ciment Portland et de laitier de haut fourneau granulé (GGBFS) avec le même échantillon de résidus, mélangé à trois types d'eau différents, le durcissement du RPC est lent pour les trois eaux après 14 jours. Au-delà de cette période et jusqu'à 28 jours de durcissement, l'UCS atteint une valeur maximale avec les eaux exemptes de sulfates (eau du robinet et eau de lac), soit 600 kPa de plus qu'un mélange avec l'eau de traitement de la mine A, riche en sulfates (Benzaazoua et al., 2002).

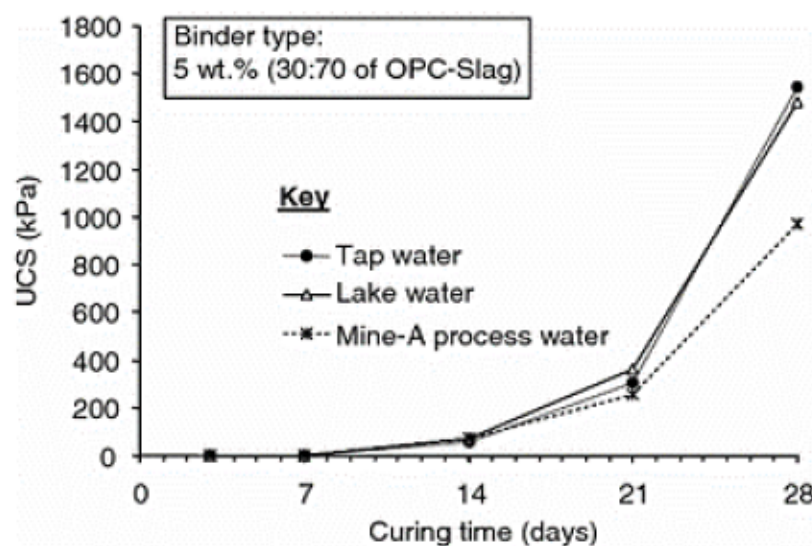


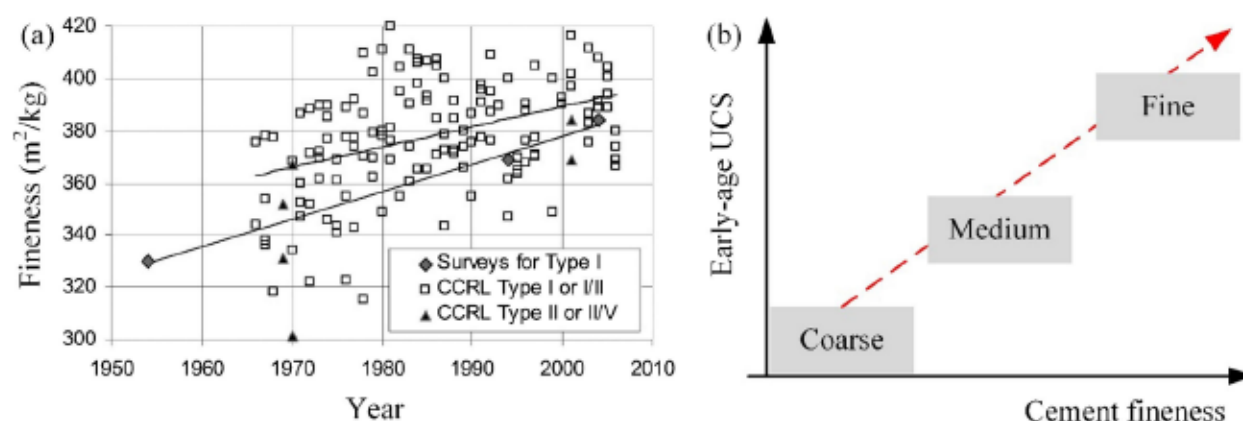
Figure 2.9 Effet du type d'eau sur le développement de la résistance des remblais en pâte (Benzaazoua et al., 2002)

2.2.2.3 Liants hydrauliques

Le liant hydraulique est une substance anhydre qui réagit en présence d'eau pour former des hydrates, lesquels sont responsables du durcissement progressif du matériau. Ces matériaux sont utilisés dans la préparation du RPC (une proportion entre 2% et 8% de la masse des résidus secs) pour générer aussi bien de la cohésion afin de satisfaire les exigences de conception de support de

terrain (Belem et al., 2003; Benzaazoua et al., 2005). À l'exception des ciments manufacturés (tels que les ciments Portland), il existe une variété limitée de réactifs liants alternatifs sur le marché. Principalement, ces matériaux appelés ajouts minéraux sont des types de déchets recyclés d'autres industries ou des pouzzolanes naturelle, tels que le laitier de haut fourneau (*Slag*), les cendres volantes (*Fly ash*), la fumée de silice, le métakaolin, la chaux, la poudre de calcaire. (Behera et al., 2020; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Tariq & Yanful, 2013). Ces ajouts minéraux sont utilisés pour améliorer la résistance mécanique du RPC et réduire les coûts associés au liant.

Cependant, l'influence de la finesse du ciment sur la résistance à long terme n'a pas été étudiée de manière approfondie pour chaque type de ciment. En outre, il doit exister une finesse optimale du ciment, car une diminution continue de la taille des particules de ciment nécessitera non seulement une grande quantité d'énergie de mise à la terre, mais affectera également négativement la maniabilité et les propriétés rhéologiques des mélanges de ciment frais (Bentz et al., 2008; Hammat et al., 2021; Hu et al., 2014; Qi & Fourie, 2019).



2.2.3 Propriétés chimiques et cinétiques réactionnelles des liants

2.2.3.1 Composition chimique du ciment portland

Le ciment Portland est fabriqué en mélangeant soigneusement des matières premières spécifiques qui apportent la chaux (CaO : entre 60 et 67%), la silice (SiO_2 : entre 17 et 25%), l'alumine (Al_2O_3 : entre 3 et 8%) et la ferrite (Fe_2O_3 : entre 0,5 et 6 %) (Bogue, 1955; Neville, 1995). Ces composants sont chauffés dans des fours rotatifs à une température de 1450°C , produisant un matériau

intermédiaire appelé clinker. Une fois refroidi, le clinker est finement broyé. À ce stade, une petite quantité de gypse est ajoutée pour contrôler le temps de prise.

La chaux provient principalement de roches calcaires (CaCO_3 de 75 à 80%), tandis que l'alumine, la silice et l'oxyde de fer sont dérivés des argiles ($\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ de 20 à 25%). Ces matières premières, présentes sous forme de calcaire, d'argile ou de marne, contiennent également d'autres oxydes considérés comme des impuretés. Le ciment Portland à usage général (GU) est le liant le plus largement employé dans le RPC, grâce à sa grande disponibilité et à sa polyvalence (Manca et al., 1983; Rankine & Sivakugan, 2007). Le Tableau 2.5 liste les principales phases du ciment Portland.

Tableau 2.5 Phases essentielles du ciment portland (Neville, 1995)

Nom	Nom chimique	Notation cimentaire	Formule chimique	Proportion (%)
Alite	Silicate tricalcique	C_3S	$3\text{CaO}.\text{SiO}_2$	50-60
Bélite	Silicate bi-calcique	C_2S	$2\text{CaO}.\text{SiO}_2$	15-25
Célite	Aluminate tricalcique	C_3A	$3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$	5-12
Ferrite	Ferroaluminate tétracalcique	C_4AF	$4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$	5-8
Gypse	Sulfate de calcium hydraté	$\text{C}\bar{\text{S}}\text{H}$	$\text{CaO}.\text{SO}_3$	2-6

Il existe principalement cinq types de ciments Portland, qui se différencient par leur teneur en C_3A ($3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$) et leur finesse. En termes de performance, ces types de ciment se distinguent principalement par leur vitesse d'hydratation et leur capacité à résister aux attaques sulfatiques. (Tableau 2.6).

Tableau 2.6 Composition typique des phases minérales de différents types de ciment portland

Type de ciment	C ₃ S (%)	C ₂ S (%)	C ₃ A (%)	C ₄ AF (%)	Finesse Blaine (kg/m ³)
GU : ciment à usage général	55	19	10	7	370
MS : ciment hydraulique à résistance modérée aux sulfates	51	24	6	11	370
HE : ciment hydraulique à haute résistance initiale	56	19	10	7	540
LH : ciment hydraulique à faible chaleur d'hydratation	28	49	4	12	380
HS : ciment hydraulique à haute résistance aux sulfates	38	43	4	9	380

2.2.3.2 Composition chimique ajouts minéraux

Récemment, les chercheurs et ingénieurs utilisent de plus en plus des matériaux pouzzolaniques et des sous-produits industriels pour améliorer la structure du remblai en pâte cimentée (RPC). Leur objectif est de réduire les coûts et d'améliorer la performance du RPC, en produisant des matériaux durables avec des caractéristiques uniques (Saedi et al., 2020 ; Sheshpari, 2015b ; Song et al., 2019). Les pouzzolanes, des composés siliceux ou alumino-siliceux amorphes, réagissent avec la chaux dans un environnement humide pour former des produits insolubles comme le silicate de calcium hydraté. Cela renforce et stabilise le RPC en consommant le Ca(OH)_2 produit lors de l'hydratation du ciment Portland. De plus, l'utilisation de pouzzolanes peut réduire les effets néfastes de l'attaque sulfatique en diminuant ou en éliminant certains hydrates dans le ciment, notamment en abaissant la teneur en C_3A ou en remplaçant une partie du ciment par des pouzzolanes appropriées (Tariq & Yanful, 2013). Plus de 60% de la littérature mentionne l'utilisation de cendres volantes et de scories comme liant alternatif dans le remblayage en pâte (Behera et al., 2020; Qi & Fourie, 2019; Sahi et al., 2015; Sheshpari, 2015b; Tariq & Yanful, 2013). Les liants hydrauliques et pouzzolaniques peuvent être distinguées, par leur composition, dans un diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figure 2.11).

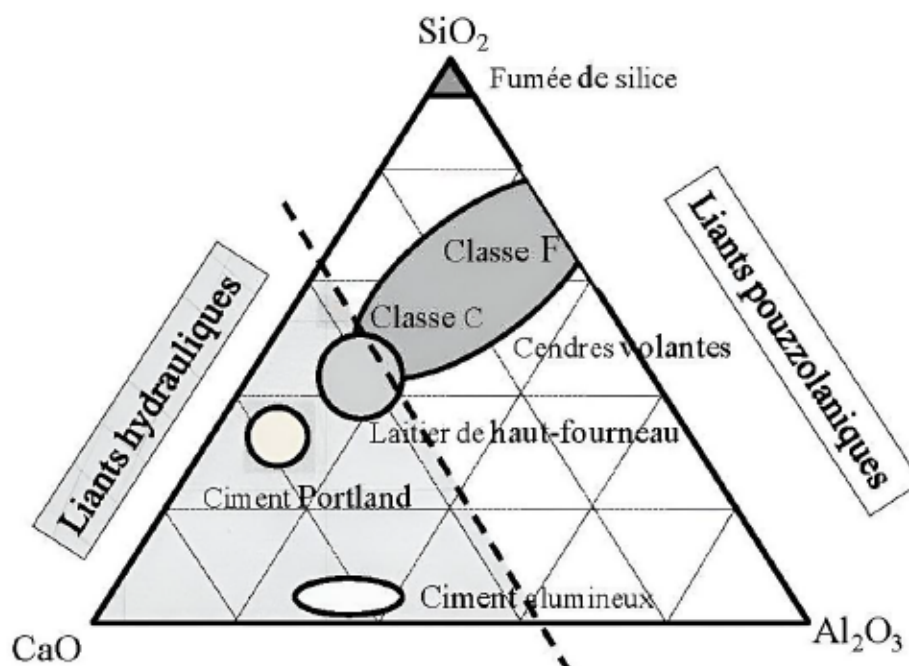


Figure 2.11 Diagramme ternaire CaO-Al₂O₃-SiO₂ montrant la composition chimique de quelques liants hydrauliques et pouzzolaniques (Coussy, 2011)

a) Cendres volantes (fly ash)

Les cendres volantes, sont des sous-produits des centrales électriques au charbon, broyés en fine poussière et calcinés à plus de 1200°C. Ces matériaux sont principalement composés de minéraux ferro-aluminosilicates sphériques et amorphes de taille limoneuse (Sale et al., 1997). La norme ASTM C618 classe les cendres volantes en deux types principaux : les cendres volantes de classe C (FA-C) et de classe F (FA-F), basées sur leur composition chimique. Les cendres de classe C doivent contenir au moins 50% des oxydes principaux (SiO₂, Al₂O₃ et Fe₂O₃), tandis que ce pourcentage doit être d'au moins 70% pour les cendres de classe F.

Les propriétés pouzzolaniques des cendres de classe C s'accompagnent de propriétés cimentaires, et leur teneur élevée en calcium peut atténuer le potentiel acide des résidus miniers (Roy & Griffin, 1982).

Benzaazoua et al. (1999), Hassani et al. (2007) et Sahi (2016) ont observé que le remplacement de 30 à 50 % du ciment Portland par des cendres volantes augmente la valeur UCS du RPC (contenant des résidus sulfurés) plus qu'un RPC contenant 100% de ciment Portland à court et à long terme.

De leur côté, Ramlochan et al. (2004) ont conclu que les liants avec une proportion élevée de cendres volantes et une teneur faible à modérée en chaux ne sont pas de bons choix pour les mélanges de RPC.

En revanche, les cendres volantes de classe C avec une teneur élevée en chaux sont recommandées pour renforcer les RPC.

b) Laitiers de hauts fourneaux (blast furnace slag)

Le laitier ferreux, sous-produit non métallique de la production de fer, est composé de silicates et d'aluminosilicates de calcium et d'autres bases. Il est formé avec le fer en état fondu dans le haut fourneau (température variante entre 1350 et 1550°C), puis refroidi à l'eau sous pression. Les grains vitreux formés sont ensuite broyés pour obtenir des particules fines de la taille souhaitée. Les laitiers doivent être amorphes et nécessitent dans la plupart des cas des activateurs (alcalis ou chaux) pour agir comme agents pouzzolaniques (Massazza, 1998). En combinaison avec du ciment Portland, l'hydratation commence, transférant ensuite la réaction au laitier, libérant des ions calcium et aluminium, et formant un gel C-S-H en plus grande quantité (Neville, 1995).

Plusieurs chercheurs ont montré que l'utilisation combinée du laitier et du ciment Portland ordinaire (GU) améliore les propriétés mécaniques et réduit la conductivité hydraulique du RPC (Belem et al., 2000; Belem et al., 2010; Benzaazoua et al., 2002; Benzaazoua et al., 2006; Benzaazoua et al., 2010; Cihangir et al., 2012; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Zhao et al., 2018). Cependant, pour des résidus miniers à haute teneur en sulfures, l'utilisation du laitier comme liant n'est pas appropriée. Les laitiers ferreux sont efficaces comme agents liants, tandis que les laitiers non ferreux (cuivre, nickel, plomb) nécessitent un traitement supplémentaire pour initier des réactions pouzzolaniques (Al-Jabri et al., 2011; Q. Chen et al., 2021; Shi et al., 2008; Wu et al., 2018).

Benzaazoua et al. (2002) ont examiné diverses formulations de remblai en pâte, contenant différentes concentrations de soufre (32%, 15,9% et 5,2%), en utilisant un liant composé de 20% de ciment Portland (GU) et de 80% de laitier (Slag), avec des proportions variant de 3% à 6%. Les résultats de cette étude ont indiqué que le liant à base de laitier fournissait de faibles résistances pour les résidus à haute teneur en soufre, tandis que les résistances étaient relativement élevées pour les résidus à faible et moyenne teneur en soufre.

Sahi et al. (2015) ont élaboré plusieurs formulations de remblai en pâte en utilisant des résidus à faible teneur en soufre quatre types de liants : 100GU, un mélange de 20GU/80Slag, un mélange de 70GU/30FA-F et 53GU/47FA-C. Ils ont observé que les échantillons de remblai préparés avec le liant à base de laitier présentaient les valeurs d'UCS les plus élevées (Figure 2.12).

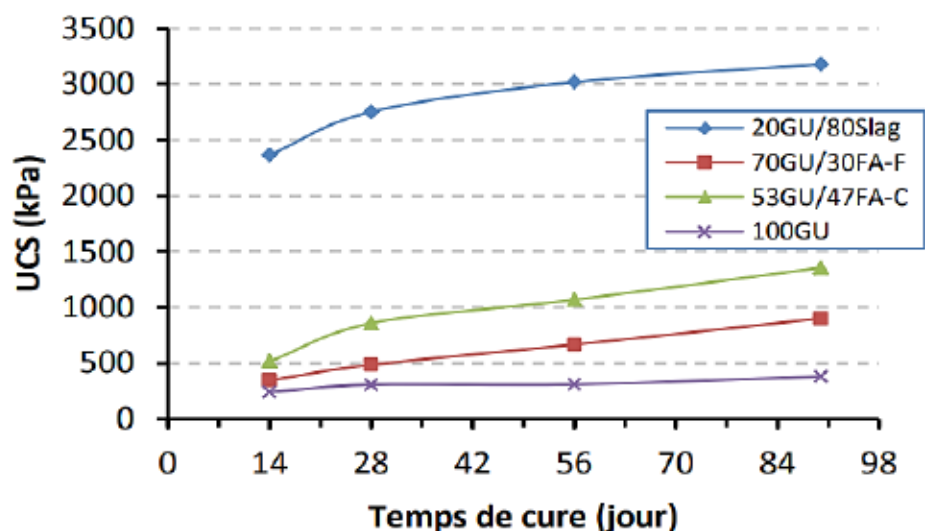


Figure 2.12 Variation de l'UCS en fonction du temps de cure pour la recette témoin et les recettes optimales préparées avec 7% de liant (Sahi et al., 2015)

c) Pouzzolanes naturelles

Le tuf volcanique et la pierre ponce sont considérés comme des pouzzolanes naturelles et sont généralement utilisés dans la production de ciments mélangés. Ils peuvent être ajoutés au mélange de RPC comme matériaux pouzzolaniques économiques (Tariq & Yanful, 2013). L'ajout de pouzzolanes naturelles améliore la résistance des ciments Portland à faible teneur en C_3A face aux attaques de sulfate. Ce processus est principalement dû à la réduction de l'hydroxyde de calcium dans les mortiers, retardant et arrêtant la formation de gypse (Sheshpari, 2015b). Des recherches ont montré que le processus de gain de résistance des échantillons de RPC ralentit lorsque des pouzzolanes naturelles sont ajoutées dans une proportion de 10 à 30% en poids (Ercikdi et al., 2010; Ercikdi et al., 2009).

2.2.3.3 Hydratation du liant dans les remblais cimentés (RPC)

a) Hydratation des principales phases du ciment Portland

Les propriétés principales et la durabilité du remblai dépendent en grande partie des caractéristiques de la pâte de ciment durcie. Il est donc crucial de comprendre la structure de cette pâte lorsqu'elle est hydratée. Chimiquement, l'hydratation du ciment Portland résulte de plusieurs réactions entre les minéraux du clinker, les sulfates de calcium et l'eau. Ces réactions se produisent à la fois simultanément et successivement à des rythmes différents, s'influençant mutuellement. Ce processus complexe implique les principaux composés du ciment tels que le C_3S , le C_2S , le C_3A et le

C_4AF , qui réagissent pour former de nouveaux composés insolubles, conduisant à la prise et au durcissement progressif du matériau (Neville, 1995).

➤ Hydratation du di- et du tri-silicate de calcium

Les silicates tricalciques et dicalciques (C_3S et C_2S) constituent plus de 80% du ciment Portland. Le C_3S est reconnu comme étant la phase la plus cruciale dans le ciment, car il est responsable du développement rapide de la résistance à court terme. En revanche, le C_2S réagit beaucoup plus lentement et contribue à la résistance à long terme du ciment. Ces deux phases de silicate réagissent avec l'eau pour former de l'hydroxyde de calcium et un gel C-S-H (hydrate de silicate de calcium), conformément aux équations suivantes (Neville, 1995) :



La formule générale de C-S-H (hydrate de silicate de calcium) est $(CaO)_x(SiO_4)_y(H_2O)_z$ avec $0.6 < x/y < 4$ et $1 < z < 4$. Il est le principal contributeur à la résistance du RPC.

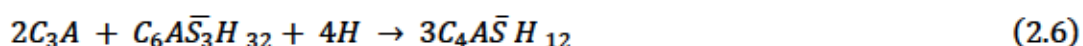
Où ΔH est la variation d'enthalpie lors de la réaction chimique.

➤ Hydratation des aluminates

Dans le ciment Portland, l'hydratation du C_3A implique une réaction avec les ions sulfate fournis par le gypse. Son hydratation est fortement exothermique et sa vitesse de réaction est très rapide, raison pour laquelle les cimentiers ajoutent du gypse au clinker pour contrôler ces réactions. Pour contrôler ces réactions, la réaction primaire (équation 2.5) décrit l'interaction entre les aluminates et le gypse, qui réagissent pour former des cristaux de trisulfoaluminate de calcium hydraté $(CaO)_6(AlO_3)_3,32H_2O$, appelé aussi l'ettringite :

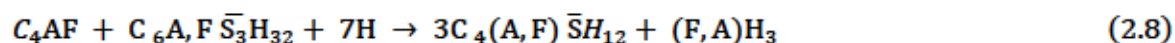
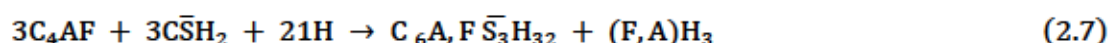


L'ettringite est un produit d'hydratation stable uniquement lorsqu'il y a une grande quantité de sulfate. Si ce dernier est totalement consommé avant que le C_3A ne soit complètement hydraté, l'ettringite dissout pour former du monosulfate de calcium hydraté $(CaO)_3(Al_2O_3)(CaSO_4),12H_2O$.



➤ Phase Ferrite

La phase ferrite (C_4AF) forme des produits d'hydratation similaires à ceux du C_3A , mais est moins réactive. Les réactions d'hydratation sont plus lentes et génèrent moins de chaleur. Ainsi, ces réactions produisent des hydrates de fer et d'aluminate de calcium, contribuant à la durabilité et à la résistance à long terme du ciment selon les équations suivantes :



b) Cinétique d'hydratation du ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland est un processus complexe impliquant plusieurs phases et réactions chimiques (Figure 2.13).

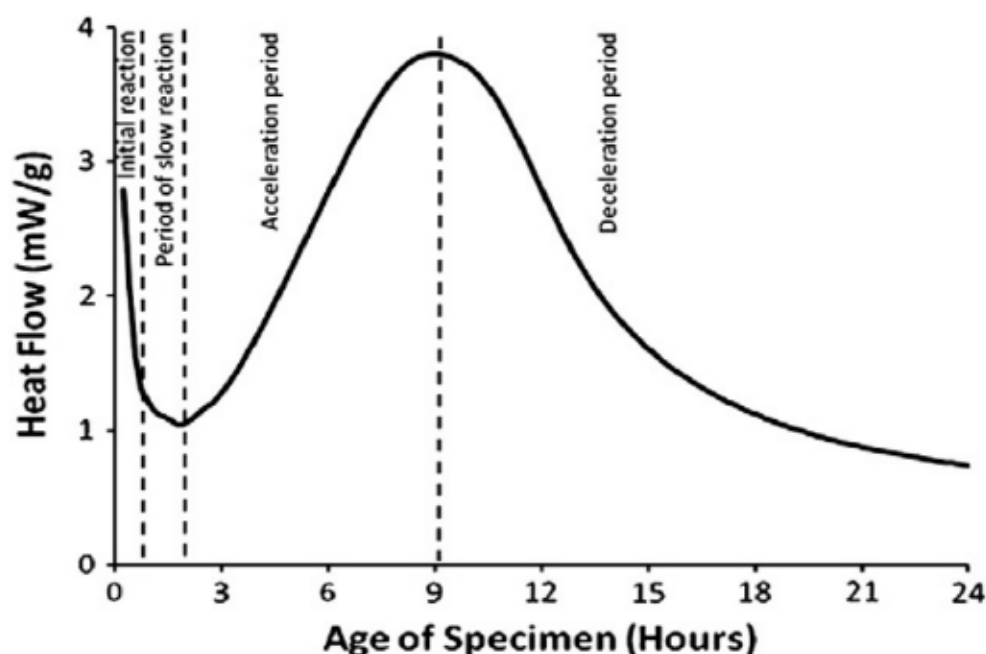


Figure 2.13 Différentes périodes de l'hydratation sur une courbe calorimétrique caractéristique d'un ciment Portland (Bullard et al., 2011)

Les principales étapes sont les suivantes (Bensted, 1987; Bullard et al., 2011; Neville, 1995) :

➤ Période 1 : réactions initiales (t=0 à 1h)

Cette phase débute dès que l'eau entre en contact avec le ciment et dure quelques minutes. Le C_3S et le C_3A des grains de ciment réagissent immédiatement avec l'eau, produisant de l'ettringite et des composés C-S-H (métastables). Durant ce processus, des ions sont libérés dans la solution.

➤ Période 2 : phase dormante ($t=1$ à $2h$)

Pendant cette période, l'activité chimique est faible, ce qui se traduit par un dégagement minimal de chaleur. Un gel amorphe de C-S-H, dit métastable, se forme autour des grains de ciment, et aucune portlandite (CH) ne précipite (Soroka, 1980). L'hydratation peut être retardée en raison de la formation de ce gel C-S-H autour des grains de C_3S et C_3A .

➤ Période 3 : phase d'accélération ($t=2$ à $9h$)

Cette phase se caractérise par un fort dégagement de chaleur en raison de l'activité chimique intense, conduisant à la formation rapide de gros cristaux de Portlandite (CH), de l'Ettringite et le gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H), qui est essentiel pour la résistance mécanique du ciment.

➤ Période 4 : phase de ralentissement (à partir de $t= 9h$)

À mesure que l'hydratation progresse, les produits d'hydratation commencent à remplir les pores de la pâte. Pendant cette période, le dégagement de chaleur diminue et l'ettringite primaire se dissout pour se transformer en ettringite secondaire.

c) Hydratation des liants alternatifs

Dans le but de réduire les coûts et d'améliorer la performance du remblai en pâte cimentée (RPC), l'utilisation de matériaux pouzzolaniques et de sous-produits industriels est devenue une pratique couramment reconnue (Belem et al., 2000; Belem et al., 2010; Benzaazoua et al., 2002; Benzaazoua et al., 2006; Benzaazoua et al., 2010; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Sahi et al., 2015). La Figure 2.14 illustre le processus d'hydratation de ciment portland ordinaire (GU) dans un RPC enrichi en minéraux sulfurés (pyrite, pyrrhotite), ainsi que l'influence fonctionnelle potentielle des matériaux pouzzolaniques et des activateurs d'hydratation lorsqu'ils sont utilisés en remplacement partiel du ciment portland (GU). Lors du mélange avec de l'eau des ions OH^- sont libérés, ce qui tamponne la solution interstitielle à un pH compris entre 12 et 13. En fonction de la formation de C-S-H primaire, le taux de durcissement de la RPC augmente (Tariq & Yanful, 2013). De manière concomitante, la portlandite se forme et réagit ensuite avec les pouzzolanes pour générer des C-S-H supplémentaires. Cela pourrait également améliorer la microstructure en produisant un empilement de particules plus dense avec une réduction probable de la porosité. En l'absence d'additifs pouzzolaniques, des teneurs élevées en sulfate présentes dans les résidus et/ou l'eau de traitement peuvent réagir avec la portlandite et le C_3A pour former du gypse secondaire avec des

propriétés de gonflement (Fall et al., 2004). Cela peut entraîner une attaque interne au sulfate, mettant en danger l'intégrité structurelle du RPC (Belem & Benzaazoua, 2008a; Benzaazoua et al., 2004).

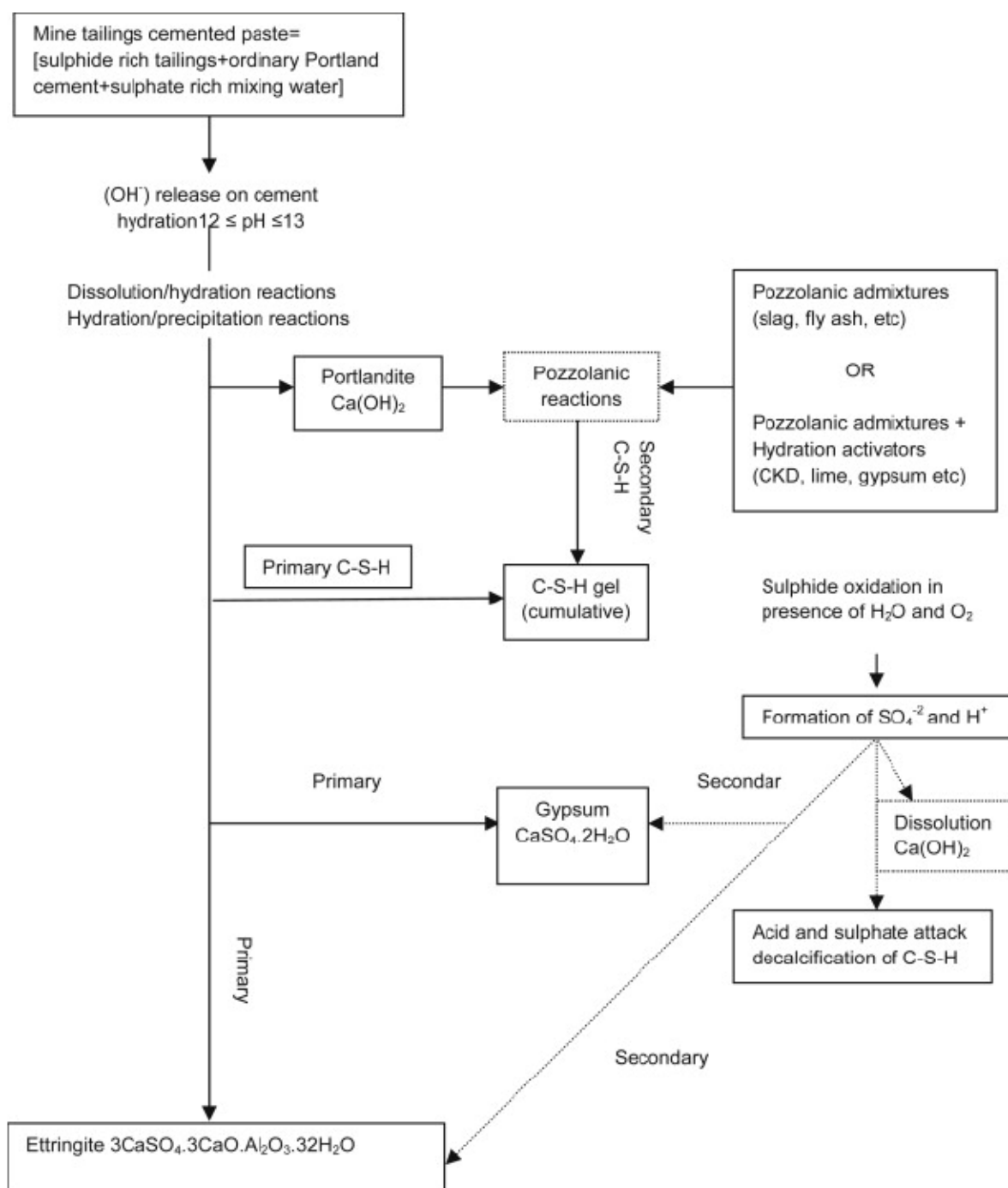


Figure 2.14 Hydratation du ciment Portland et autres liants et leur interaction avec les sulfates, (modifié par Tariq & Yanful, 2013, d'après Belem & Benzaazoua, 2008a)

➤ Réactions d'ajouts minéraux

Selon leur teneur en CaO (composition chimique), les ajouts minéraux actifs se divisent en deux catégories (Kabange, 2013) :

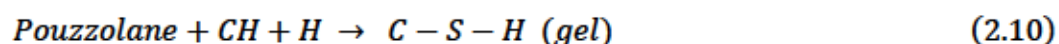
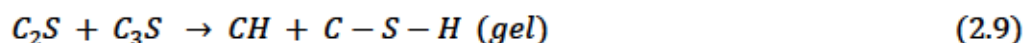
$\text{CaO/SiO}_2 \geq 1$: ajouts minéraux à caractère hydraulique latent

$\text{CaO/SiO}_2 \lll 1$: ajouts minéraux pouzzolaniques

Le premier groupe inclut des matériaux capables de faire prise et de durcir en présence d'eau. Cependant, la réaction d'hydratation est très lente et nécessite une activation préalable, qui peut être chimique, mécanique ou thermique. Parmi ces matériaux, on trouve les laitiers granulés de hauts fourneaux (GBFS) et la poudre de ciment (CKD - Cement Kiln Dust).

Le deuxième groupe comprend les matériaux pouzzolaniques tels que les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux, les fumées de silice, la pouzzolane et le métakaolin. Ces matériaux, de nature silico-alumineuse, ne possèdent pas de propriétés liantes intrinsèques. Cependant, lorsqu'ils sont finement broyés et exposés à l'humidité, ils réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ambiante pour former des composés à propriétés liantes (ASTM C125-07).

La principale réaction pouzzolanique implique la consommation de la portlandite (CH) produite par le ciment Portland, qui agit comme un activateur. Les réactions peuvent être décrites comme suit :



Cette réaction pouzzolanique est influencée par plusieurs facteurs, notamment la structure de la phase vitreuse, la disponibilité des sites actifs, la température, la finesse des grains et le rapport eau/matières solides (Smolczyk, 1978).

d) Processus de durcissement dans les remblais en pâte cimentés

Il est crucial de comprendre que les processus de durcissement dans les remblais en pâte cimentée (RPC) diffèrent considérablement de ceux rencontrés dans la préparation de mortier et de béton. Le Tableau 2.7 ci-dessous résume ces différences. Par conséquent, aucune extrapolation ne peut être faite entre ces deux types de matériaux pour comprendre leur comportement (Benzaazoua et al., 2004; Benzaazoua et al., 2010). La principale différence réside dans le rapport eau/ciment (E/C).

Tableau 2.7 Comparaison entre les mélanges mortier/béton et les remblais en pâte cimentée (Benzaazoua et al., 2010)

Paramètre	Mortier/Béton	Remblai en pâte
Teneur en liant	> 12%	< 8%
Rapport E/C (ratio pondéral)	< 0,5	> 5
Taille des grains d'agréats	mm-cm	µm-mm
Degré de saturation	Non saturé	Saturé (>95%)
Précipitation dans le processus de durcissement	Négligeable	Phénomène important
Résistance mécanique	> 5 MPa	< 2 MPa
Durcissement	Quelques heures	Plus d'un mois
Sulfure	Présent accidentellement	Fréquemment présent
Attaque interne de sulfate	Rare	Fréquente

Le durcissement du RPC résulte non seulement de l'hydratation du liant, mais aussi de la précipitation de phases hydratées à partir de l'eau interstitielle de la pâte (Belem & Benzaazoua, 2008a; Benzaazoua et al., 2010). Ce processus se déroule en deux étapes : une phase initiale de dissolution-hydratation rapide, où 15 à 25 % du ciment total (en masse) se dissout, suivie d'une phase d'hydratation-précipitation prolongée, où des phases hydratées comme le C-S-H contribuent au durcissement du remblai (Benzaazoua et al., 2004).

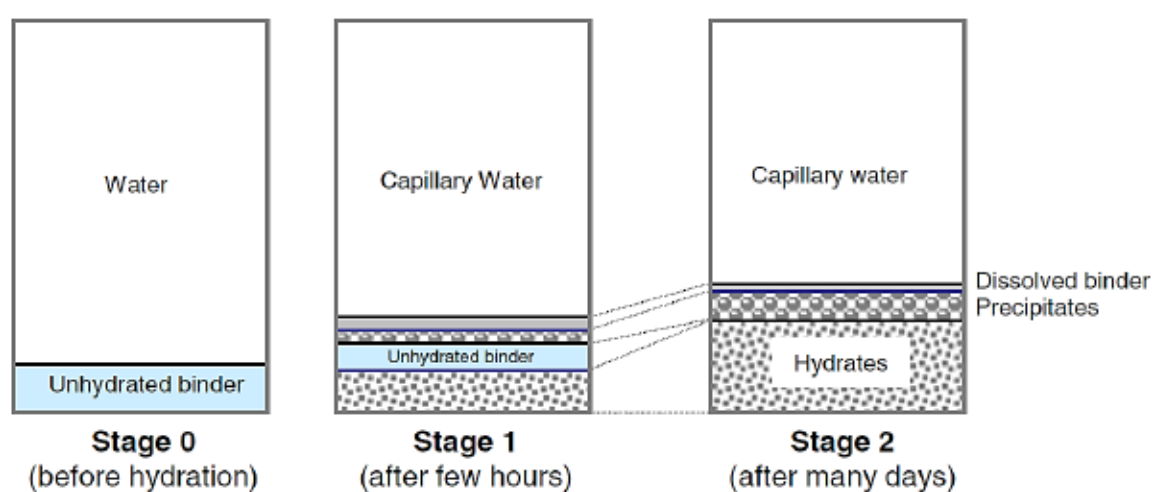


Figure 2.15 Différentes périodes de l'hydratation sur une courbe calorimétrique caractéristique d'un ciment Portland (Belem & Benzaazoua, 2008a)

Pour mieux comprendre l'hydratation du ciment dans le RPC, le MEB-EDS (Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS) est une méthode particulièrement efficace pour analyser le développement microstructural et étudier la croissance des produits d'hydratation du ciment au cours du durcissement. Par exemple, Behera et al. (2020) ont étudié la microstructure de RPC avec un liant 75GU/25FA (8 % en masse totale) après 7, 14, 28 et 56 jours de durcissement en utilisant le MEB-EDS.

Les résultats ont montré qu'une microstructure lâche et poreuse explique la moindre résistance aux premiers jours de durcissement (Figure 2.16-a). En revanche, une matrice cimentaire compacte et dense correspond à une résistance accrue avec le temps. Après 28 jours, des microstructures en forme de plaques, principalement de la portlandite, se développent dans la matrice cimentaire. De plus, des cristaux en forme d'aiguille d'ettringite (Figure 2.16-b) ont été détectés après 14 jours dans des échantillons contenant le liant 75GU/25FA. Ces observations sont cohérentes avec l'évolution de la résistance mécanique au fil du temps.

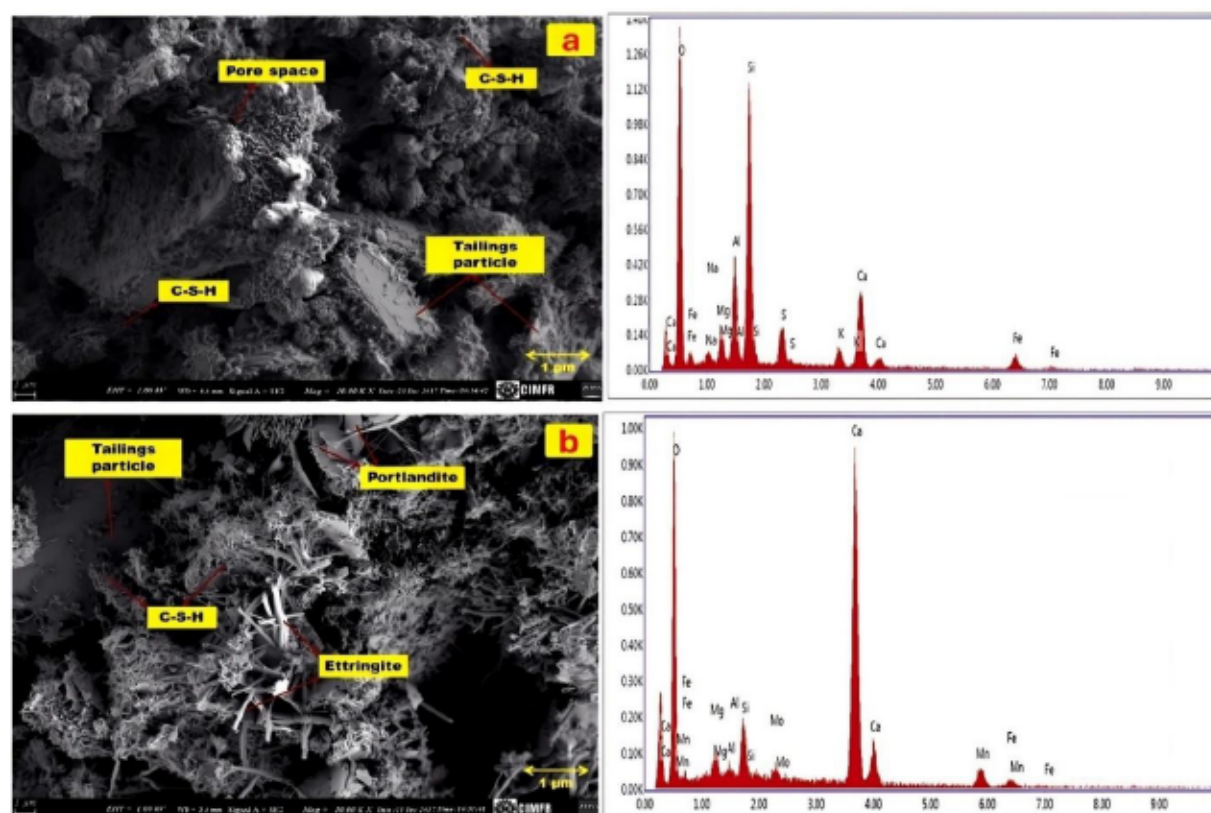


Figure 2.16 Analyse MEB-EDS d'échantillons de remblai en pâte avec liant 75GU/25FA : a) 7 jours, b) 28 jours

2.2.4 Propriétés mécaniques des remblais miniers

2.2.4.1 Facteurs influençant la résistance mécanique

Les critères de conception des structures de RPC incluent la performance mécanique, la stabilité des barricades, la performance environnementale et la durabilité. Les RPC doivent supporter certaines contraintes de charge pour assurer un environnement de travail souterrain sûr, tout en offrant une bonne fluidité pour le transfert et une conductivité hydraulique appropriée pour le drainage sans endommager les barricades (Belem & Benzaazoua, 2008a; Belem et al., 2000; Landriault, 1995; Mitchell et al., 1982).

La résistance requise pour la conception des RPC est contrôlée par le type de fonction qu'ils remplissent sous terre (Figure 2.17). Les chercheurs ont indiqué que l'UCS requise pour les RPC peut varier entre 0,2 MPa et 5 MPa, lorsque la masse rocheuse environnante a une UCS de 5 MPa à 240 MPa MPa (Belem & Benzaazoua, 2008a; Belem et al., 2004; Nasir, 2009).

Ainsi, la résistance mécanique et son évolution sont influencées par plusieurs facteurs. La Figure 2.18 illustre schématiquement l'aperçu de ces facteurs qui peuvent affecter les propriétés des RPC déposés dans les chantiers souterrains ouverts. Pour obtenir des réponses physiques et mécaniques plus réalistes des remblais il est inévitable de prendre en compte tous ces facteurs (Belem et al., 2016).

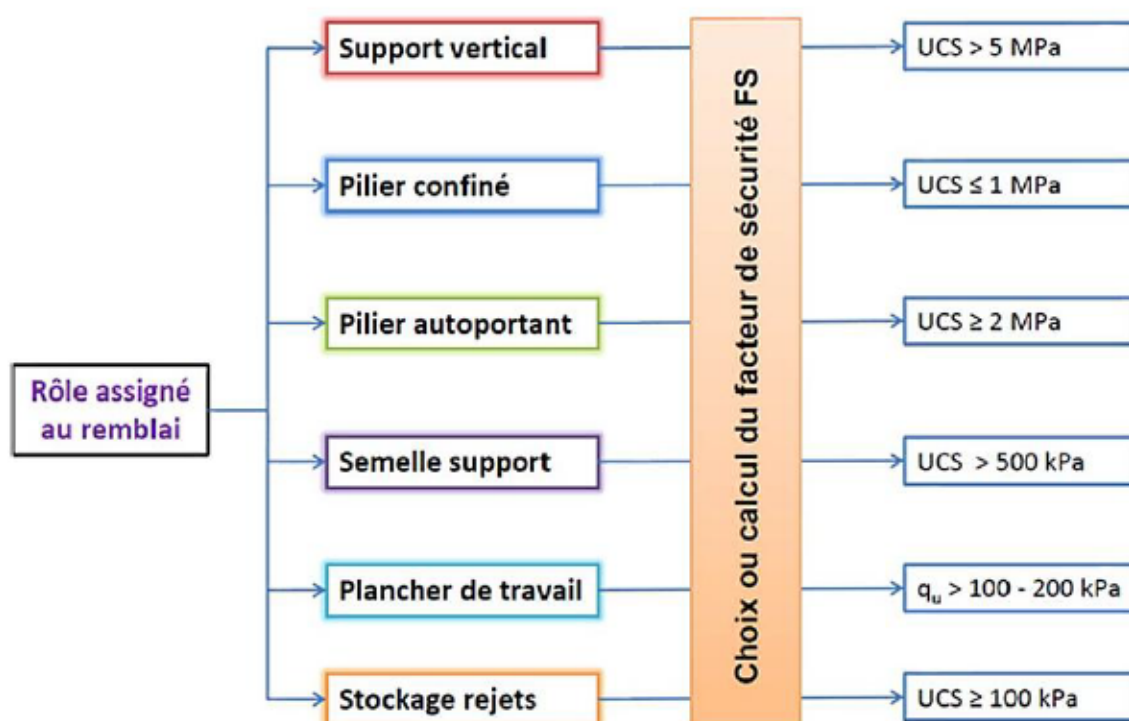


Figure 2.17 Rôles assignés au remblai et exigences de résistance (Belem et al., 2009)

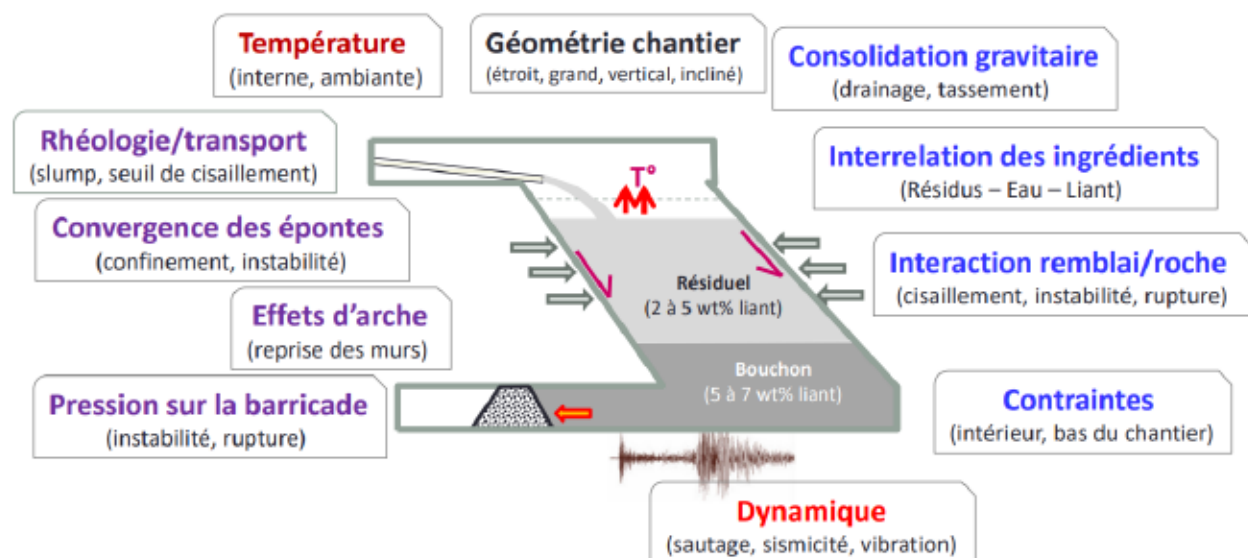


Figure 2.18 Principaux facteurs influençant la résistance mécanique du RPC (Belem et al., 2009)

2.2.4.2 Techniques d'acquisition des propriétés mécaniques du RPC

Le RPC est un matériau géotechnique dont les propriétés mécaniques, telles que la résistance à la compression, à la traction et au cisaillement, dépendent de facteurs comme la cohésion, l'angle de friction interne et la pression interstitielle. Ces facteurs varient en fonction des composants du RPC (Belem & Benzaazoua, 2008a; Belem et al., 2016). Les propriétés mécaniques des RPC sont évaluées par des essais en laboratoire, des tests sur le terrain, ainsi que par des simulations numériques et des modèles mathématiques.

a) Essais en laboratoire

Les essais en laboratoire peuvent être conduits sur des éprouvettes de remblai coulées ou sur des échantillons de remblai carottés in situ. Les principaux types d'essais sont ceux détaillés dans les sous-sections suivantes :

➤ Résistance en compression uniaxiale (UCS)

Ces essais permettent de déterminer la résistance en compression simple d'un échantillon de RPC en appliquant une charge axiale jusqu'à sa rupture. La contrainte axiale correspondante à la charge maximale à la rupture est appelée résistance en compression uniaxiale (UCS). La courbe contrainte-déformation obtenue permet de calculer le module de déformation élastique ou module de Young.

Ce test est couramment utilisé dans la conception, l'optimisation en laboratoire et le contrôle de qualité du RPC, en raison de sa simplicité et de sa fiabilité (Abdul-Hussain & Fall, 2012; Sheshpari, 2015a).

Des recherches ont montré que l'UCS des carottes de RPC peut être 2 à 6 fois plus élevée que celle des échantillons moulés, pour une même recette de mélange et un temps de durcissement donné (Belem et al., 2006; Cayouette, 2003). Cette différence de résistance à la compression est attribuable aux conditions de durcissement spécifiques sur le chantier, telles que la géométrie, la convergence des parois, l'effet de drainage, et la consolidation par gravité du RPC, qui dépendent des propriétés physico-géochimiques du RPC et des caractéristiques de la masse rocheuse environnante (Belem et al., 2016; Ghirian & Fall, 2017; Yilmaz et al., 2014).

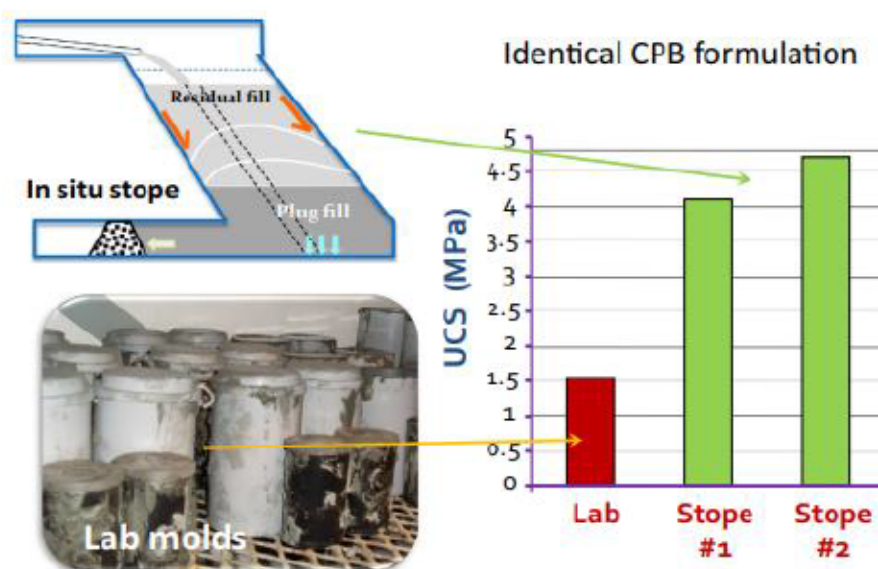


Figure 2.19 UCS de laboratoire vs chantier in situ du RPC de la mine de Louvicourt (Belem et al., 2016)

➤ Essais de traction indirecte (ou brésiliens)

Ces tests permettent de mesurer la résistance à la traction indirecte (R_T ou σ_T) du remblai cimenté. Ce paramètre est crucial pour la conception des faces exposées des chantiers remblayés. Selon des recherches, ce test peut être 4 à 10 (Johnson et al., 2015) fois moins élevée que l'UCS (Keita et al., 2022; Koupouli, 2015).

➤ Essais de compression triaxiale

Ce type d'essai permet de simuler l'état de contrainte réel du remblai en chantier afin d'obtenir ses paramètres intrinsèques, tels que la cohésion et l'angle de frottement, utiles lors de la phase de conception (Belem & Benzaazoua, 2008a; Belem et al., 2002; Koupouli, 2015). Au cours de cet essai l'échantillon est placé dans une cellule rigide puis est soumis à une pression de confinement σ_3 suivie de l'application d'un déviateur de contrainte ($\sigma_1 - \sigma_2$). Il existe principalement trois types d'essai triaxial selon les conditions de drainage et la consolidation. L'essai UU (essai non consolidé-non drainé), essai CU (consolidé-non drainé), Essai CD (consolidé-drainé).

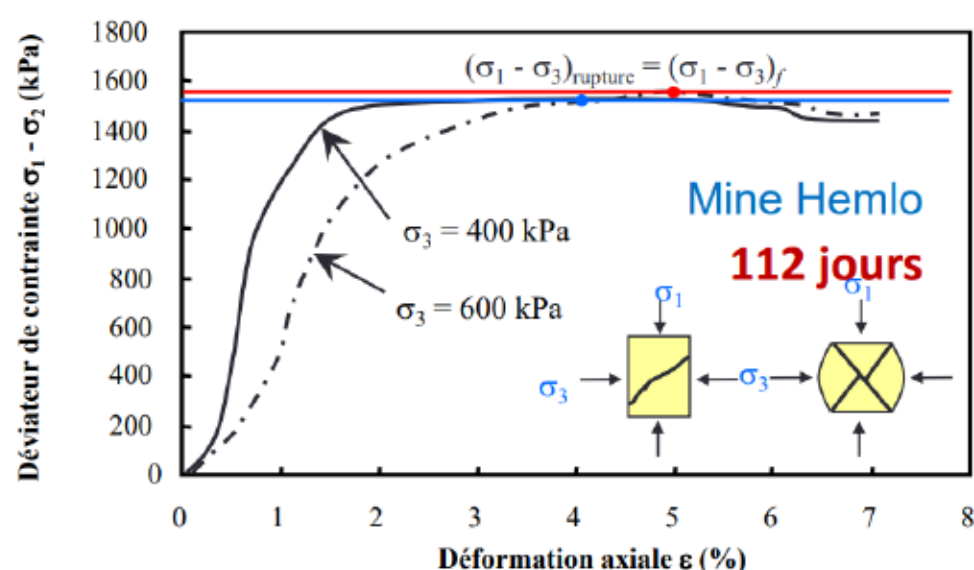


Figure 2.20 Courbe typique d'essais en compression triaxiale sur des remblais en pâte (Belem et al., 2000)

La résistance au cisaillement d'un RPC est souvent analysée à l'aide du critère de Mohr-Coulomb, en raison de sa simplicité. Ce critère est exprimé selon l'équation suivant :

$$\tau = c' + \sigma n' \tan \phi' \quad (2.11)$$

Où :

τ : la résistance au cisaillement, c' : la cohésion drainée, σ' : la contrainte normale effective et ϕ' : l'angle de frottement interne effectif

b) Essais in situ

Plusieurs instruments de mesure géotechniques peuvent être utilisés sur le terrain pour évaluer les propriétés hydro-géomécaniques des RPC et la surveillance des barricades en temps réel. Parmi ces techniques, on trouve à titre d'exemple les cellules de pression totale (mesure les contraintes totales dans le RPC ou l'interface avec la paroi rocheuse), les scissomètres (mesurent la cohésion non drainée des RPC), le pressiomètre (la pression limite et le module de déformation) et les piézomètres pour déterminer la pression interstitielle dans un RPC. Dans ce contexte, plusieurs travaux ont déjà été réalisés par différents chercheurs (Belem et al., 2004; Hasan et al., 2014; Hassani et al., 2004; Thompson et al., 2012; Yilmaz et al., 2010).

c) Simulations numériques et modèles prédictifs

Les logiciels de calcul comme PHASE2 et FLAC (basés sur les éléments finis et la méthode des éléments discrets...) permettent de simuler les paramètres physico-mécaniques des chantiers miniers excavés et remblayés, en tenant compte de la distribution des contraintes et de la propagation des ondes de dynamitage (Liu et al., 2017; Suazo & Villavicencio, 2018).

Les modèles prédictifs (empiriques, statistiques ou utilisant des techniques d'intelligence artificielle) constituent également des méthodes efficaces pour réduire les coûts des essais mécaniques, notamment pour la prédiction de l'UCS des RPC. Ces méthodes sont justifiées par leur simplicité, leur rapidité et les résultats satisfaisants qu'elles fournissent, surtout lors des phases préliminaires d'un projet. Cependant, pour garantir la fiabilité de ces modèles, plusieurs paramètres doivent être introduits, tels que le type et le pourcentage de liant, la granulométrie et les paramètres minéralogiques des résidus, la densité, le temps de cure, la masse solide et le rapport eau/ciment (E/C).

La Figure 2.21 montre deux exemples de performance des modèles utilisés pour prédire l'UCS des RPC. Belem et al. (2009) ont introduit un modèle empirique généralisé qui fournit généralement un bon accord (une marge d'erreur ne dépassant pas $\pm 25\%$) avec les valeurs mesurées provenant de plusieurs auteurs, avec. Qi et al. (2018) ont évalué l'algorithme BRT, qui fait partie des techniques d'intelligence artificielle, sur 585 tests UCS d'échantillons RPC. Ce modèle a révélé une performance très élevée avec un coefficient de corrélation (R) de 0,93 et une erreur quadratique moyenne (MSE) de 0,14.

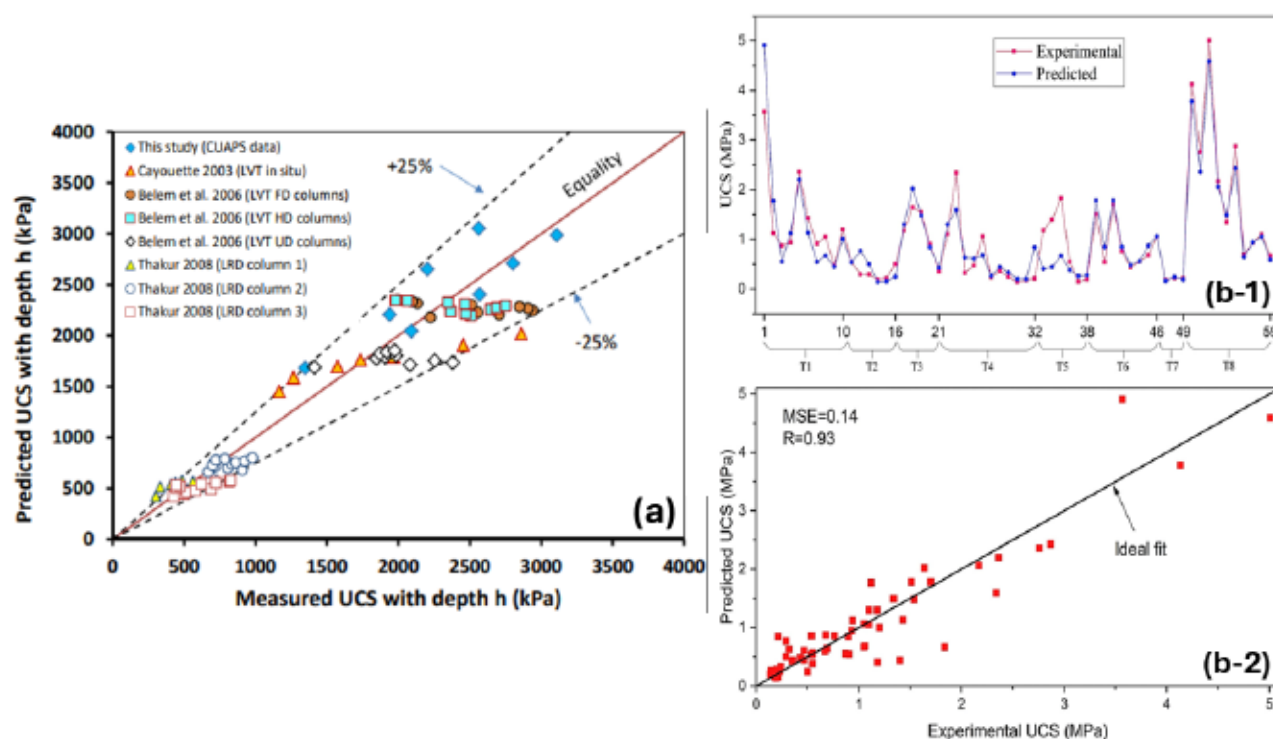


Figure 2.21 Valeurs UCS prédites vs expérimentales : a) Modèle généralisé de prédiction de l'UCS in situ (Belem et al., 2009), b) Performance de l'algorithme BRT (Qi et al., 2018)

2.2.4.3 Méthodes de formulation et optimisation des recettes de RPC

La gestion de la qualité et de la performance des remblais en pâte est complexe, nécessitant la recherche de la recette optimale. Les plans d'expériences sont une méthode statistique efficace pour maximiser les informations obtenues avec un nombre d'essais réduit. Ils permettent de diminuer le nombre d'essais, d'identifier les paramètres influents, d'évaluer les interactions entre paramètres, d'augmenter la précision des résultats et de modéliser mathématiquement l'expérience (Collombier, 1995).

Dans la littérature, plusieurs types de plans d'expériences existent, tels que les plans de mélange, hybrides, factoriels, fractionnaires, et ceux de Plackett et Burman. Pour mieux comprendre ces méthodes, nous présenterons un aperçu des plans par la méthode Taguchi et des plans de mélange, qui sont les plus utilisés pour la formulation et l'optimisation des recettes de RPC. (Bouzalakos et al., 2013; Ouffa et al., 2022; Peyronnard & Benzaazoua, 2012).

a) Méthode Taguchi

La méthode Taguchi est dédiée à l'optimisation des performances des produits ou des procédés. Elle propose également une méthode d'analyse des résultats expérimentaux afin d'identifier la valeur optimale de chaque paramètre testé. Dans cette section, seuls les grands aperçus de la méthode Taguchi sont présentés. De plus amples détails sont disponibles dans la littérature spécialisée (Roy, 2010; Taguchi, 1987).

L'un des avantages de la méthode Taguchi est sa robustesse contre le bruit, qui fait référence à des facteurs incontrôlables qui peuvent affecter les résultats expérimentaux. À des fins d'optimisation, la méthode de Taguchi spécifie trois types de paramètres (facteurs de bruit) (Hadi et al., 2017) :

- (i) Plus c'est petit, mieux c'est : l'objectif de l'optimisation est de minimiser la réaction (par exemple, réduire le taux de sécrétion d'eau) ;
- (ii) Plus c'est gros, mieux c'est : l'objectif est de maximiser la réponse (p. ex., maximiser le UCS) ;
- iii) Nominal est le meilleur : l'objectif est d'atteindre une valeur cible, telle que la valeur cible de chute.

Pour interpréter les résultats expérimentaux, le rapport S/B est calculé pour chaque expérience (Eq. 2.12). Le « signal » représente la réponse souhaitée (par exemple, UCS), tandis que le « bruit » correspond à l'ensemble des paramètres d'une expérience particulière. La définition spécifique du rapport signal/bruit dépend de l'objectif d'optimisation.

$$\frac{S}{B} = -10 \log_{10} \left[\frac{1}{n} \sum_j^n \frac{1}{Y_{ij}^2} \right] \quad (2.12)$$

Où : i est le numéro de l'expérience ; j le numéro de la répétition ; n le nombre de répétitions pour chaque expérience ; et Y_{ij} : réponse pour la jème répétition de la ième expérience.

La Figure 2.22 illustre, à titre d'exemple, les graphiques d'optimisation obtenus pour les liants à base de verre post-consommation (WG) pour un RPC (Peyronnard & Benzaazoua, 2012). Comme mentionné précédemment, la valeur optimale d'un paramètre donné correspond à celle qui procure le rapport signal/bruit (S/N) le plus élevé. Ainsi, pour les liants à base de WG, la teneur optimale en poussières de four à ciment (CKD) est de 5 %, quel que soit le temps de durcissement.

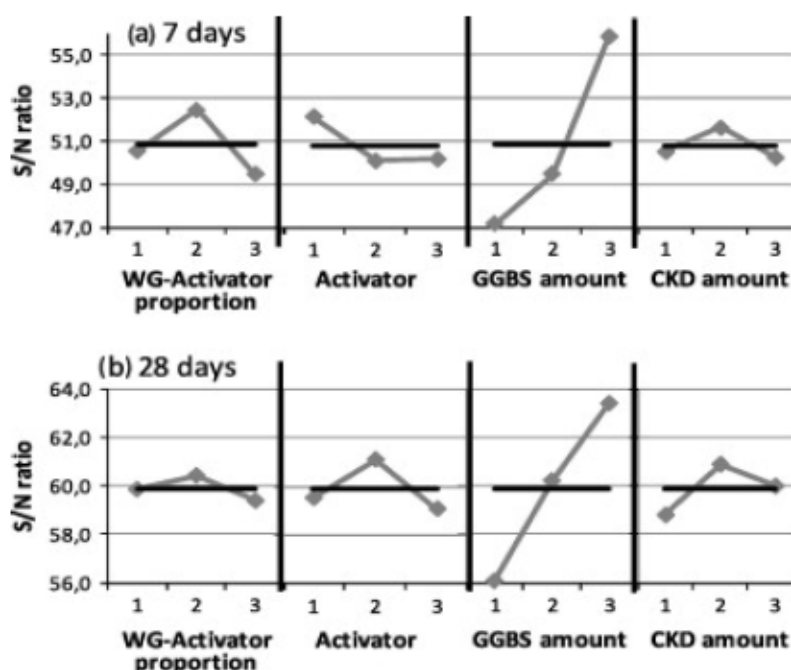


Figure 2.22 Graphique d'optimisation correspondant aux liants à base de verre usagé à plusieurs temps de cure (Peyronnard & Benzaazoua, 2012)

b) Plans de mélanges

Un mélange se définit comme une substance obtenue en combinant deux ou plusieurs ingrédients différents, selon certaines proportions. La performance souhaitée du mélange dépend essentiellement des proportions de ses différents constituants. Dans le contexte des mélanges, les facteurs étudiés sont donc les proportions volumiques (X_i) des divers constituants (i) utilisés dans la formulation. La somme de ces proportions doit être égale à un, signifiant ainsi qu'ils sont interdépendants (Goupy & Creighton, 2006). Le domaine expérimental est donc restreint par la relation suivante :

$$\sum_i X_i = 1 \quad (2.13)$$

Ainsi, les propriétés d'une réponse (Y , comme l'UCS) dépendent de celles des facteurs (X_i). Il est donc essentiel de choisir judicieusement la fonction qui les relie. Cette fonction peut être représentée par un modèle mathématique approprié. En fonction de la complexité du phénomène dans le domaine expérimental, plusieurs modèles polynomiaux de différents degrés peuvent être utilisés (Goupy & Creighton, 2006). Les plus fréquemment utilisés sont les suivants :

➤ Modèle polynomial du premier degré à n coefficients

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n \quad (2.14)$$

➤ Modèle polynomial du second degré (quadratique) à $[n + n(n-1)/2]$ coefficients

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \beta_{12} x_1 \cdot x_2 + \beta_{23} x_2 \cdot x_3 + \dots + \beta_{n-1,n} x_{n-1} \cdot x_n \quad (2.15)$$

➤ Modèle polynomial du troisième degré (cubique réduit) à $[n + n(n-1)(n-2)/6]$ coefficients.

$$Y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_n x_n + \beta_{12} x_1 \cdot x_2 + \beta_{23} x_2 \cdot x_3 + \dots + \beta_{n-1,n} x_{n-1} \cdot x_n + \beta_{123} x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + \dots + \beta_{n-2,n-1,n} x_{n-2} \cdot x_{n-1} \cdot x_n \quad (2.16)$$

Par exemple, Ouffa et al. (2023) ont testé la performance de la substitution du liant par des poussières sèches en circulation (CDSD) provenant du processus de désulfuration pour la formulation du RPC.

Dans ce contexte, l'UCS28 des mélanges ternaires de liants GGBFS-FAF-CDSD peut être modélisée par l'équation 2.17 ($R^2 = 0,96$) avec un total de 16 mélanges. Le maximum calculé est de 2 161 kPa atteint pour GGBFS (X_1) = 0,8, FAF (X_2) = 0 et CDSD (X_3) = 0,2. La valeur mesurée est de $2\,212 \pm 134$ kPa. En revanche, l'ajout de FA-F diminue l'UCS28 du mélange 66GGBFS/16FAF/18CDSD. Le tracé de Cox et le diagramme ternaire utilisant l'équation 2.17 sont présentés à la Figure 2.23.

$$UCS28 = 1140X_1 - 1338X_2 + 8624X_3 - 13915X_1X_3 + 18240X_1X_3(X_1 - X_3) \quad (2.17)$$

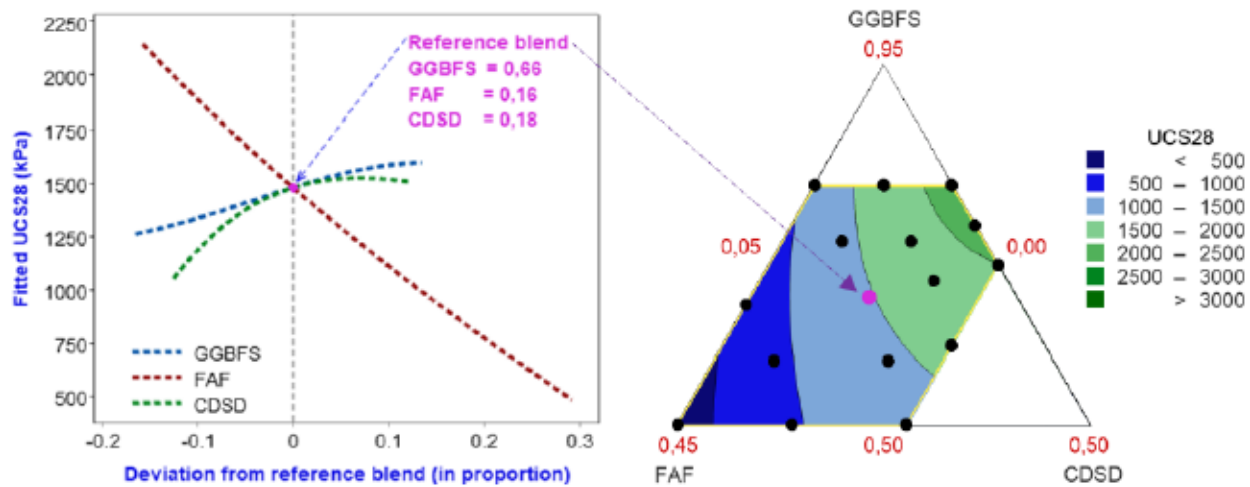


Figure 2.23 Tracé de Cox et diagramme ternaire correspondant à la réponse UCS28 (kPa) des mélanges ternaires de liants GGBFS-FAF-CDSD (Ouffa et al., 2023)

2.2.5 Liants alternatifs et coût du RPC

L'économie est la principale préoccupation dans le remblayage minier et c'est la principale raison pour laquelle le remblayage n'est pas pratiqué dans quelques mines souterraines.

Le coût du remblayage varie généralement de 2 \$ à 20 \$ par mètre cube, en fonction de l'objectif du remblayage (Behera et al., 2020). Cette pratique supporte 25 % du coût total de l'extraction, dont 75 % est le coût du liant (Edraki et al., 2014; Hassani et al., 1998). L'optimisation du mélange, sans oublier ses exigences de transportabilité et de mise en place, aident à réduire le coût du remblayage, en utilisant de liants alternatifs.

2.2.5.1 Variété des sous-produits industriels

L'utilisation de sous-produits industriels caractérisés par certaines propriétés hydrauliques (potentiel cimentaire) est très prometteuse pour les opérations de remblayage minier. En plus des avantages économiques, le recyclage de ces déchets industriels conduit à des bénéfices environnementaux significatifs, notamment la réduction des émissions de dioxyde de carbone liées à la production de ciments Portland. Ces sous-produits incluent, en plus de ceux actuellement utilisés (laitier de haut fourneau provenant des industries sidérurgiques et cendres volantes des centrales à charbon), des scories des fonderies de métaux de base, du verre post-consommation, des cendres de cogénération, de la chaux, des poussières de ciment (CKD), Poussière de four à chaux (LKD), etc., dont la chimie est présentée dans la Figure 2.24. Cette perspective est très prometteuse pour les industries du ciment et des mines (Benzaazoua et al., 2010; Elzeadani et al., 2022; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Zhao et al., 2018).

En effet, il est clair que le liant incluant le ciment Portland et le GBFS confère jusqu'à présent le meilleur comportement mécanique, en raison de leurs compositions chimiques et minéralogiques. En revanche, les prix du ciment ainsi que la proximité du client (localisation de la mine) par rapport à l'usine de ciment (et/ou à la source d'additif cimentaire) dicteront une grande partie du coût total. Actuellement, le prix du GBFS est estimé de 260 \$CAN/tonne, suivi par le ciment Portland GU avec un coût de 175 \$CAN/tonne et enfin les cendres volantes de type F (120 \$CAN/tonne) (Gélinas, 2023; Ouffa et al., 2023). En plus, selon une estimation approximative, l'utilisation de GGBFS et de FA dans la production de ciment était respectivement de l'ordre de 44 millions de tonnes et 40 millions de tonnes respectivement en 2015 (Singh & Singh, 2019). Alors que la

consommation de ciment augmente rapidement, ces matériaux devraient répondre à environ 20 % des besoins de la production totale de ciment d'ici 2050.

Par conséquent, la recette de liant utilisée par une mine donnée peut être optimisée en fonction des autres matériaux aluminosilicatés disponibles localement, tels que la scorie de cuivre à proximité d'une fonderie, afin de réduire le prix global de ciment. D'où l'intérêt de ce projet de recherche qui vise à trouver le processus de valorisation optimale permettant l'activation des CS de la Fonderie Home, qui se trouve à proximité des mines abitibiennes, pour jouer le rôle d'un ajout cimentaire, tout en éliminant les problèmes environnementaux.

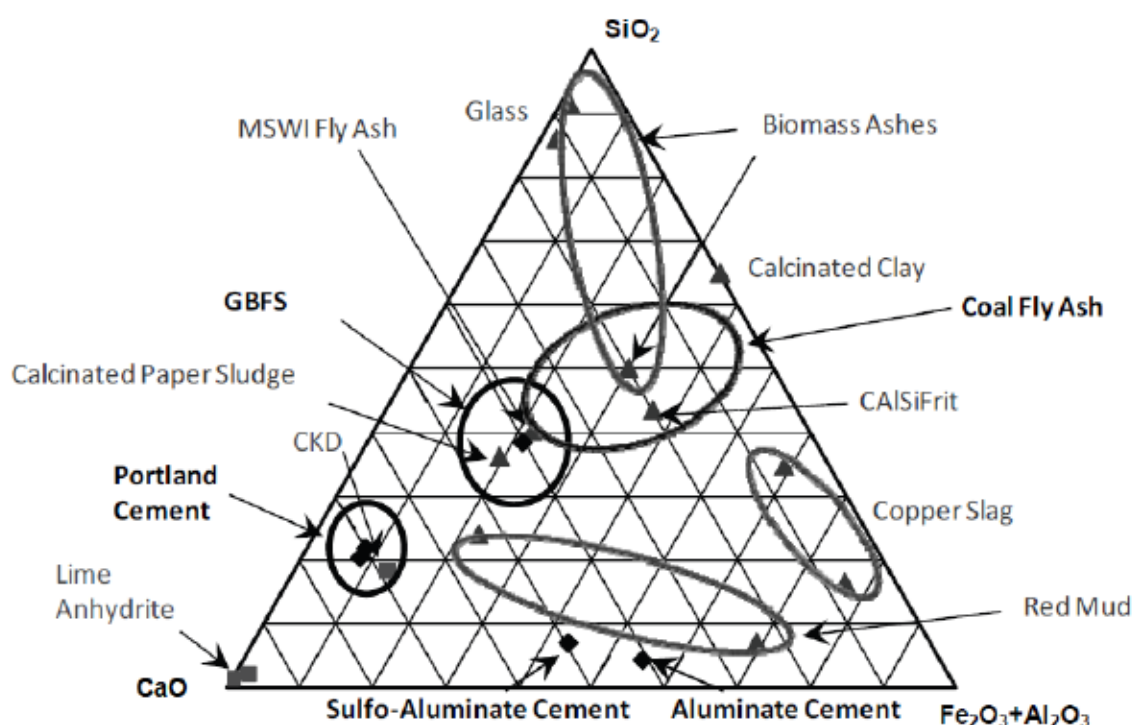


Figure 2.24 Représentation graphique de la composition de nombreux sous-produits et de ciments conventionnels dans le diagramme ternaire $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Benzaazoua et al., 2010)

Dans ce contexte, plusieurs recherches considèrent que des mélanges contenant jusqu'à 30 % de CS comme substitut de ciment GU montrent des résistances acceptables, et beaucoup d'entre elles performant bien en comparaison avec un liant uniquement à base de ciment Portland (Chen et al., 2021; Petrakis et al., 2019; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Zhou et al., 2024). Cependant, ces matériaux (CS) possèdent une activité pouzzolanique faible, ce qui nécessite de pratiquer des traitements à la fois simples et efficaces (thermiques, mécaniques, chimiques ou hybride) pour atteindre la résistance mécanique nécessaire pour un remblayage en pâte cimentée (RPC).

Dans ce contexte, les sections qui suivent permettront de présenter les caractéristiques des CS comme sous-produit de la métallurgie, ainsi que les principales méthodes de traitement qui permettent d'utiliser ce matériau comme ajout cimentaire dans le RPC.

2.3 Scories issues de la métallurgie du cuivre

Le cuivre est un métal souple et malléable, largement utilisé dans les domaines de l'électricité, de la plomberie, de la machinerie et de l'électroménager, ce qui en fait un matériau stratégique à l'échelle mondiale. Grâce à sa capacité à former des alliages, sa demande ne cesse de croître. Face à l'épuisement progressif des ressources primaires (minerais contenant généralement entre 0,5 et 2 % de Cu ; Moskalyk & Alfantazi, 2003), les industriels s'intéressent de plus en plus aux ressources secondaires, dont les scories de cuivre. En 2021, la production mondiale de cuivre affiné s'élevait à 24,9 Mt, dont 4,1 Mt provenaient de sources secondaires. Le Canada représentait alors 2,4 % de la production mondiale (Ayres et al., 2013).

Le cuivre est majoritairement produit par voie pyrométallurgique, générant d'importantes quantités de scories comme sous-produit – environ 2,2 t de scories par tonne de cuivre produit (Kart et al., 2021 ; Murari et al., 2015). Ces scories contiennent encore des métaux valorisables (Pb, Zn, Co, Ni, Mo), mais aussi des éléments toxiques et non biodégradables présentant un risque environnemental (Gabasiane et al., 2021). Leur valorisation, que ce soit par la récupération des métaux ou par leur réutilisation dans les matériaux de construction, constitue une alternative durable compatible avec les principes de l'économie circulaire (Al-Jabri et al., 2011 ; Wu et al., 2010 ; Zhou et al., 2024).

2.3.1 Production des CS

La production annuelle de scories des fonderies de cuivre a atteint une valeur de 43 millions de tonnes de cuivre en 2020 (Kundu et al., 2023). La contribution de l'Asie à la production mondiale de fonderies de cuivre a connu une forte augmentation, passant de 27% en 1990 à 64% en 2020. La domination de l'Asie est principalement attribuée à l'expansion soudaine des fonderies chinoises. La Chine a contribué à elle seule à près de 50% de la production mondiale de fonderies de cuivre en 2020. Le Japon (8%), le Chili (6%) et la Fédération de Russie (5%) ont été les autres contributeurs importants. La Figure 2.25 montre la part continentale dans la production annuelle de CS (Group, 2014).

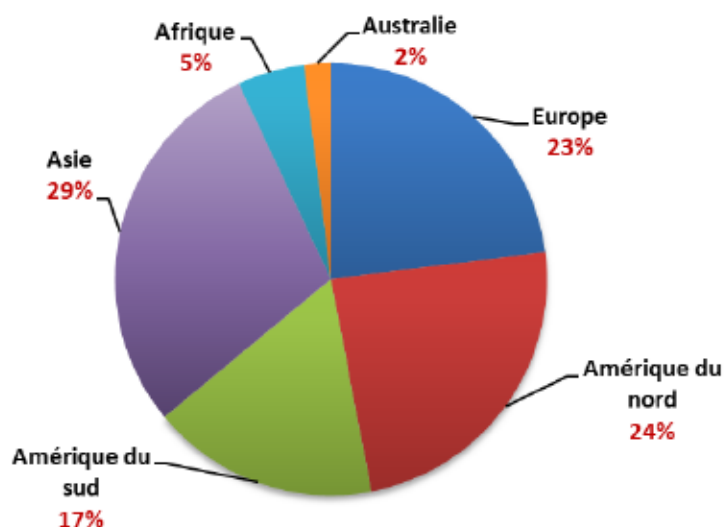


Figure 2.25 Production mondiale de CS (modifiée d'après Kundu et al., 2023)

Les fonderies de cuivre du monde entier utilisent une grande variété de technologies pour récupérer des éléments précieux à partir des concentrés de cuivre et des déchets industriels. En 2022, les mines canadiennes ont produit 510 782 tonnes de cuivre en concentré, soit une augmentation de 0,3% par rapport à leur plus bas niveau de 509 350 tonnes en 2021. Les cinq raffineries de cuivre du Canada se trouvent à Terre-Neuve-et-Labrador, au Québec, en Ontario et en Alberta.

À l'échelle locale, la filière métallurgique du cuivre au Québec est représentée par l'affinerie CCR, située à Montréal-Est, et la Fonderie Horne, située à Rouyn-Noranda. Ce dernier produit environ 200 000 tonnes d'anodes de cuivre par an, pour une valeur de 2,4 milliards de dollars. Actuellement, les approvisionnements de la Fonderie Horne sont composés à 85% de concentrés de cuivre et à 15% de cuivre recyclé. Elle est le plus grand centre de recyclage de composants électroniques en Amérique du Nord (Glencore, 2024).

2.3.1.1 Processus général de traitement

Les minéraux de sulfure de cuivre les plus couramment présents dans les minerais sont la chalcopirite (CuFeS_2), la bornite (Cu_5FeS_4) et la chalcocite (Cu_2S). Outre les minéraux d'intérêt, d'autres minéraux sulfurés, tels que la sphalérite ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$), la galène (PbS), la pyrite (FeS_2), la magnétite ($\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$), la malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$) et l'azurite ($\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$), sont également associés aux minerais de cuivre. Le traitement des minerais non sulfurés est basé sur des méthodes hydrométallurgiques. Par conséquent les minerais sulfurés de cuivre contiennent entre 0,5 et 2%

de Cu constituent une matière première principale pour la production pyrométallurgique (Potysz et al., 2015).

Tout d'abord, les minerais extraits par les méthodes de minage passent par des étapes de minéralurgie telles que le concassage, le broyage, la séparation magnétique, la flottation et la lixiviation pour obtenir le concentré de cuivre (contenant environ 30% de Cu). Ensuite, la pyrométallurgie vise à obtenir du métal pur au cours d'un processus comprenant plusieurs étapes : concentration, fusion et affinage/électro-affinage permettant d'atteindre différentes puretés (99,5-99,9 %) de cuivre (Kulczycka et al., 2016; Kundu et al., 2023; Wang et al., 2015).

Les CS, sont générées après le processus de fusion et de raffinage. Ces matériaux peuvent être refroidis à l'air libre ou sous pression, puis concassés et broyés pour être utilisés comme matériau cimentaire ou comme agrégats dans le béton. Ils peuvent également être utilisés dans la construction des chaussées ou dans le remblayage (Figure 2.26).

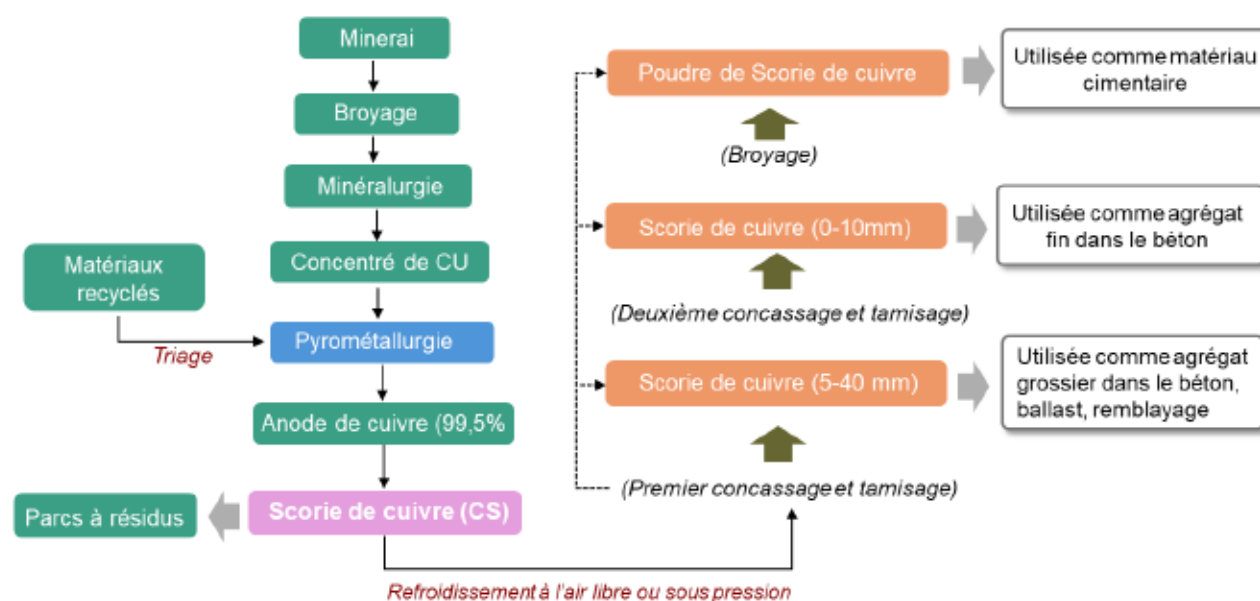
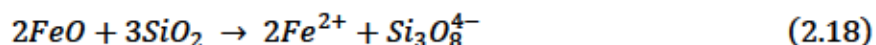


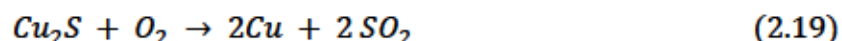
Figure 2.26 Organigramme de la production et de l'utilisation des CS

2.3.1.2 Formation des CS

Dans le minerai, les oxydes et les sulfures se combinent de manière covalente pour former une phase Cu/Fe/O/S en l'absence de silice. Lors de la fusion, la silice rajoutée se combine avec les oxydes pour former des anions silicates fortement liés qui se regroupent pour former la phase de scories selon la réaction chimique suivante :



Les sulfures, restant sous forme de phase matte covalente distincte, se différencient des scories silicatées. L'ajout de silice (SiO_2) favorise l'isolement du cuivre dans la matte, tandis que la chaux (CaO) et l'alumine (Al_2O_3) stabilisent la structure des scories (Shi & Qian, 2000). Ces dernières, fondues à 1000-1300°C, sont évacuées du four. Une étape ultérieure consiste en l'oxydation de la matte de cuivre en fusion selon la réaction chimique suivante :



2.3.2 Propriétés physiques et mécaniques

Les CS, stockées directement dans des parcs à résidus (sous forme de pulpe) ou refroidies à l'air/eau, ont une couleur noire et un aspect vitreux. Leur densité varie en fonction de la teneur en fer, allant de 3,1 à 3,9. Le Tableau 2.8 illustre certaines propriétés physiques et mécaniques des échantillons de CS testés par plusieurs chercheurs dans le monde (Gopalakrishnan & Nithiyanantham, 2020; Gorai & Jana, 2003; Kundu et al., 2023; Shi & Qian, 2000; Wu et al., 2010).

En effet, le mode de refroidissement influence la forme des CS. Lorsque la scorie liquide est refroidie lentement (refroidie à l'air), elle forme un cristal dense et dur ; si le CS fondu est rapidement refroidi en versant de l'eau, il forme des scories granulaires amorphes (GCS) (Shi et al., 2008). Les CS refroidies à l'air ont de bonnes propriétés mécaniques, telles que la résistance à l'usure et la stabilité, tandis que les propriétés poreuses des scories granulaires dictent leur absorption d'eau plus élevée et leur poids unitaire plus faible (Gorai & Jana, 2003).

D'un point de vue morphologique, les scories sont constituées de particules irrégulières avec des arêtes vives et un aspect vitreux à leur surface (Figure 2.27-a et b), indiquant la présence de phases vitreuses. La Figure 2.27-c représente une image MEB d'un échantillon de scories granulaires de cuivre (vue microscopique).

Tableau 2.8 Propriétés physiques et mécaniques typiques des CS

Propriété	Valeur
Apparence	Noir, vitreux, plus vésiculaire lorsqu'il est granulé
Absorption d'eau	15 – 60%
Finesse (cm ² /g)	1200 – 2000 (pulpe à la sortie de l'usine)
Densité apparente	144–162 lbs par pied cube
Conductivité électrique (mS/cm)	20 – 30
Densité spécifique	3,1–3,9
Dureté	5–7 sur l'échelle de Mohs
Perte par abrasion (%)	24,1 – 36
Perte de solidité au sulfate de sodium (%)	0,70 - 0,90
Angle de frottement interne	40–53 degrés

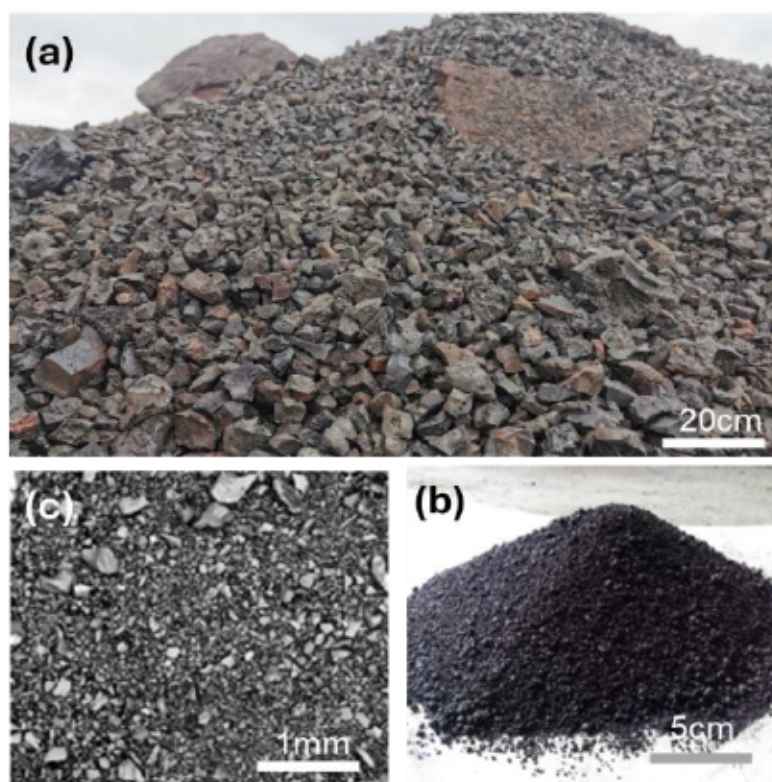


Figure 2.27 Caractéristiques physique du CS : a-b) Vue macroscopique d'agrégats de GCS, c) Image MEB du GCS (Liu et al., 2024)

2.3.3 Compositions chimiques et minéralogiques des CS

2.3.3.1 Composition chimique des CS

La composition d'une scorie spécifique dépend du type de four, du processus métallurgique utilisé pour la produire et de la composition du minerai extrait. La principale composition chimique des CS est l'oxyde ferrique Fe_2O_3 (35 - 65%) suivi par la silice (SiO_2), avec une teneur variante entre 24 et 40% en poids, accompagnée de petites quantités de chaux (CaO) (0,5 - 17%) et d'alumine (Al_2O_3) (2 - 15%). De plus, elles contiennent des quantités moindres (entre 0,06 et 2,02% en poids) de MgO , K_2O , S, MnO , TiO_2 , P_2O_5 , SO_3 et Na_2O (Phiri et al., 2021; Shi et al., 2008). Ainsi, les CS peuvent contenir des quantités significatives de métaux précieux, avec une moyenne de 1,83% en poids de Zn (zinc), 1,67% d'Ag, 1,36% de Mg, 1,19% de Cu, 0,94% de Pb et 0,48% de Co. Cela suscite un intérêt croissant pour la récupération secondaire de ces métaux précieux en utilisant diverses techniques telles que la flottation, l'hydrométallurgie et la pyrométallurgie (Gorai & Jana, 2003).

La Figure 2.28 montre les pourcentages moyens des oxydes principaux des CS provenant de plusieurs fonderies dans le monde, ainsi qu'un exemple d'analyse EDS d'un échantillon de CS (Gorai & Jana, 2003; Phiri et al., 2021; Shi et al., 2008; Wang et al., 2021) .

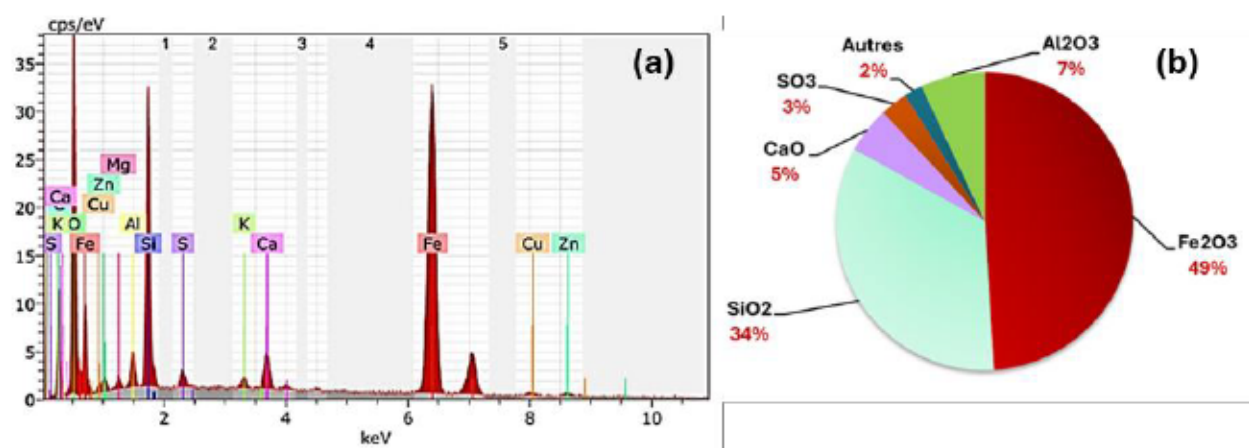


Figure 2.28 Composition chimique des CS : a) Analyse EDS de la CS (Wang et al., 2021), b) pourcentages moyens des oxydes principaux de CS

2.3.3.2 Composition minéralogique des CS

Dans les CS, le silicate de fer est le composant principal, constituant la matrice de base des scories. Le fer est principalement cristallisé sous forme de fayalite (Fe_2SiO_4) et de magnétite (Fe_3O_4) lors

du processus de fusion de la matte ou du refroidissement à l'eau. On peut observer certaines morphologies caractéristiques des phases cristallines (Feng et al., 2020; Zhang et al., 2020).

Selon une recherche menée par Fan et al. (2018), il a été clairement observé que la magnétite se présente sous forme de cristaux cubiques d'environ 1 μm de diamètre (Fig. 2.29, phase 1), tandis que la fayalite (avec une teneur élevée en aluminium et en zinc) se présente sous forme de cristaux en forme de fuseau, avec de longues branches fines (Fig. 2.29-a, phases 2 et 3), distribuées dans la matrice vitreuse (Fig. 2.29-a, phase 4). Ainsi, une analyse DRX d'un échantillon de CS est présentée dans la Figure. 2.29-b).

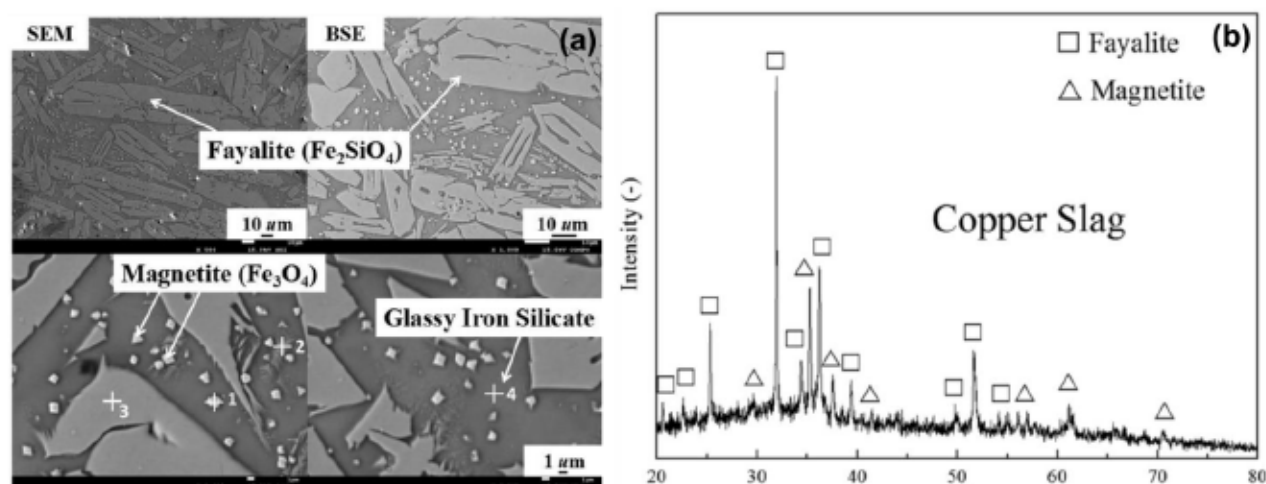


Figure 2.29 Composition minéralogique des CS : a) Analyse EDS - BSE des CS, b) Analyse DRX d'un échantillon de CS (Fan et al., 2018)

2.4 Différents traitements pour l'activation des CS comme liant

Les études sur l'utilisation des CS comme ajout cimentaire soulignent la nécessité d'un prétraitement en raison de leur faible réactivité pouzzolanique. Les variations dans la phase amorphe, ainsi que dans la composition chimique et minéralogique, expliquent les résultats variables observés malgré des traitements similaires. Pour améliorer leur efficacité en tant qu'ajout cimentaire, il est essentiel d'accroître leur réactivité à l'aide de techniques d'activation telles que les méthodes thermiques, chimiques, mécaniques ou hybrides, souvent mentionnées dans la littérature (Chen et al., 2021; Feng et al., 2024; Feng et al., 2020; Gomez-Casero et al., 2024; Saedi et al., 2020; Song et al., 2019; Tossavainen et al., 2007; Yan et al., 2021). La classification de ces méthodes d'activation est illustrée dans la Figure 2.30.

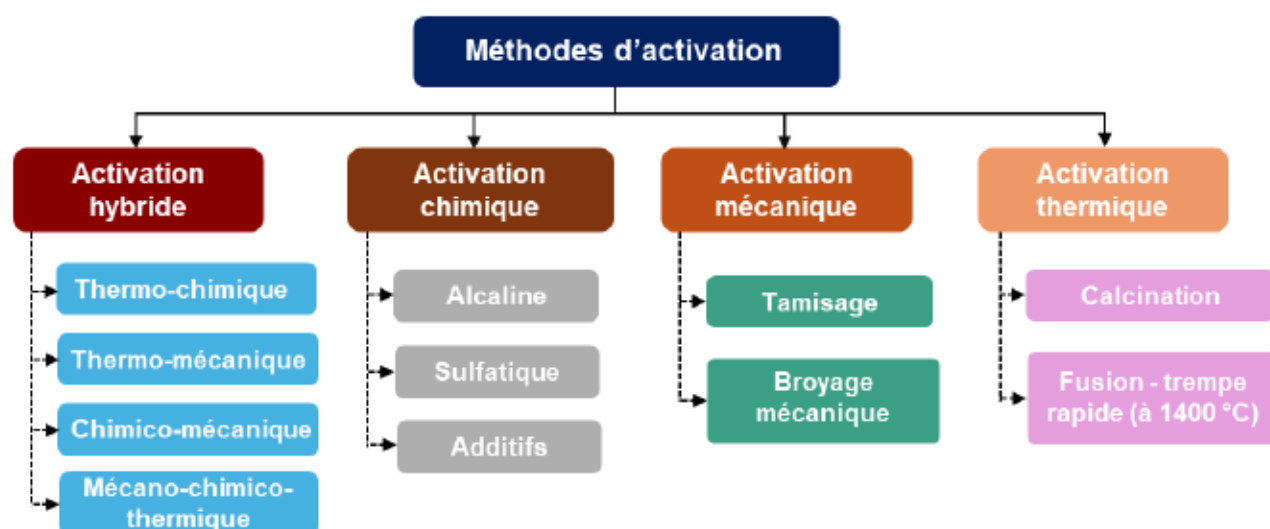


Figure 2.30 Classification des méthodes d'activation des CS

2.4.1 Activation thermique

2.4.1.1 Fusion et refroidissement à l'eau sous pression (trempe)

En général, le processus de granulation est similaire pour l'ensemble des scories ferreuses et non ferreuses, bien que les temps et les températures de fusion et de refroidissement varient selon le type de scorie. Dans ce contexte, (Tossavainen et al., 2007) ont testé le processus de refroidissement rapide par granulation à l'eau sur quatre types de scories d'acier.

Le dispositif utilisé dans cette étude se compose de deux parties principales (Figure 2.31) :

(a) Système de creusets en graphite : Ce système permet la refusion des matériaux tout en minimisant les réactions entre le matériau réfractaire et les scories. Il comprend un creuset extérieur fabriqué en béton réfractaire (80% MgO) et un couvercle réfractaire. Le système peut être fermé pour minimiser l'intrusion d'air et l'oxydation du creuset intérieur en graphite.

(b) Système de Granulation : Les scories refondues dans le système de creusets en graphite deviennent liquides en environ une heure à une température d'environ 1400°C. Elles sont ensuite versées dans la tête de granulation, comme indiqué dans la Figure 2.31-b. Les jets d'eau formés dans la tête de granulation frappent le laitier versé, générant des granulés de laitier qui sont collectés au fond du réservoir d'eau. La durée du taraudage et de la granulation est de quelques secondes.

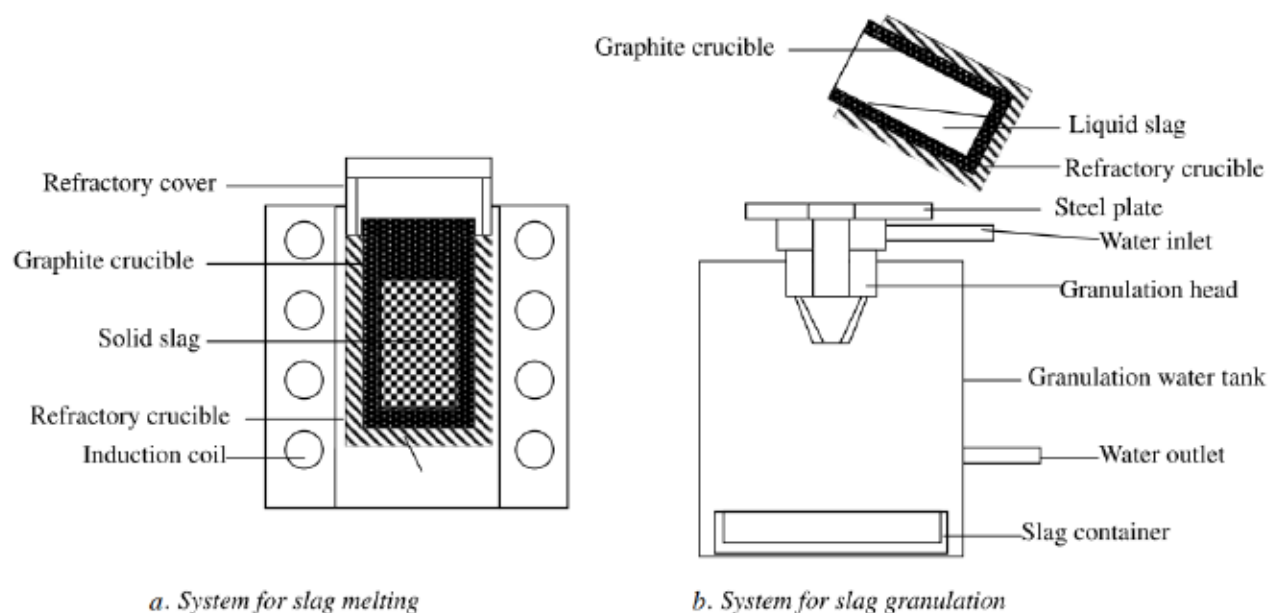


Figure 2.31 (a) Système de creuset en graphite et (b) équipement de granulation des scories

Après fusion à une température d'environ 1400°C , les CS granulées deviennent majoritairement amorphes, avec un pourcentage de phase amorphe pouvant atteindre jusqu'à 98% après traitement. La Figure 2.32 présente un exemple d'analyse DRX de deux échantillons de CS provenant d'une ancienne production de cuivre. (a) représente des scories cristallines qui n'ont subi aucun traitement ou refroidissement rapide par trempe, tandis que (b) montre des scories amorphes (GCS) obtenues après granulation par refroidissement à l'eau sous pression (Potysz & Kierczak, 2019).

Plusieurs recherches ont démontré que la réactivité des matériaux pouzzolaniques, tels que les CS, dépend de leur composition chimique et de la structure des phases amorphes. Les matériaux vitreux comme les GCS possèdent généralement un faible degré de polymérisation, ce qui leur confère des propriétés pouzzolaniques les rendant utiles comme ajouts cimentaires (Feng et al., 2020; Nazer et al., 2016; Wang et al., 2021).

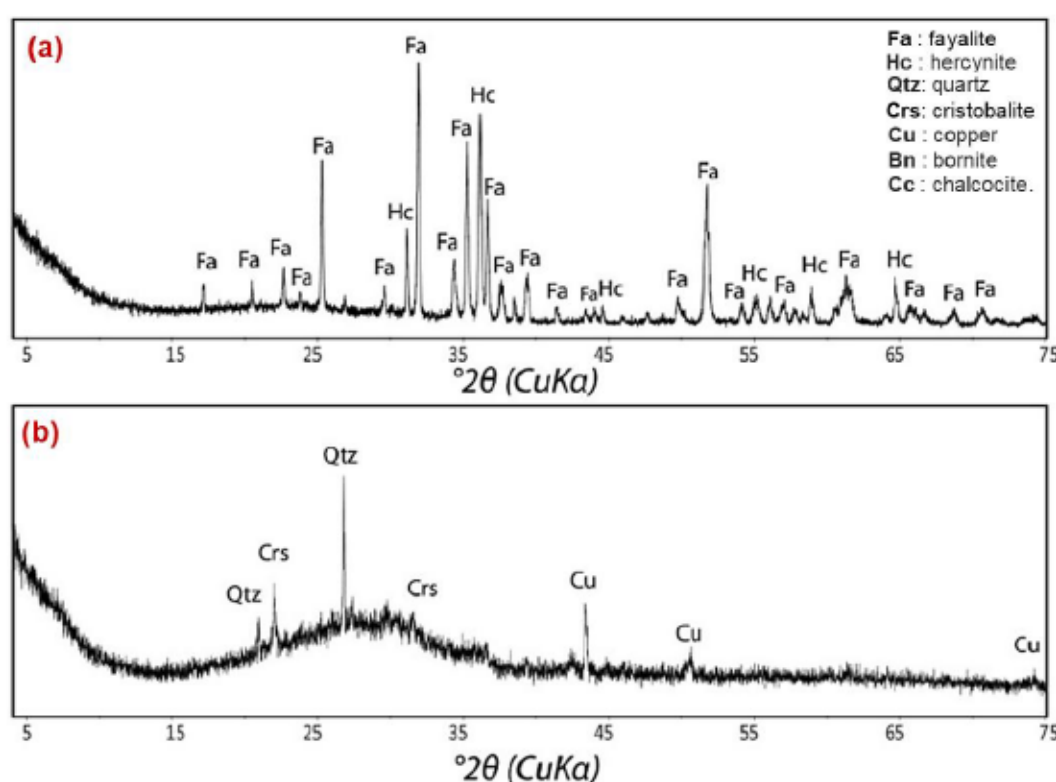


Figure 2.32 Analyse DRX des échantillons de CS : (a) CS cristallines (b) CS amorphes (modifiée d'après Potysz & Kierczak, 2019)

2.4.1.2 Activation par calcination

L'activation par calcination améliore l'activité cimentaire des CS en deux manières principales (Feng et al., 2024). Premièrement, elle transforme les phases cristallines minérales, modifiant ainsi leur morphologie structurale. Deuxièmement, elle élimine les substances volatiles comme l'eau, les groupes hydroxyles et les impuretés, ce qui purifie les composants principaux et améliore la structure des pores. Cette combinaison crée des défauts dans les phases cristallines, réduisant leur force et libérant des substances réactives, augmentant ainsi leur réactivité cimentaire. (Baki et al., 2024) ont étudié la réactivité des roches volcaniques (obsidiennes) mélangées à des argiles, calcinées à 800°C pendant 3 heures. Ils ont constaté que la calcite se transformait en chaux amorphe, augmentant la réactivité pouzzolanique.

Pour les CS, l'ajout de matériaux riches en CaO, SiO₂ ou Al₂O₃, comme le métakaolin ou la chaux renforce leur activité pouzzolanique. Dans ce contexte, Singh & Singh (2019) ont étudié l'effet de la substitution de 30% des CS par du métakaolin (MK) calciné à 600-800°C et activé par des solutions alcalines (NaOH et Na₂SiO₃). Les résultats ont montré que ces mélanges présentent une

résistance à la compression maximale de 40,78 MPa et 45,31 MPa à 28 jours, supérieure à celle des CS seules activées par des alcalines.

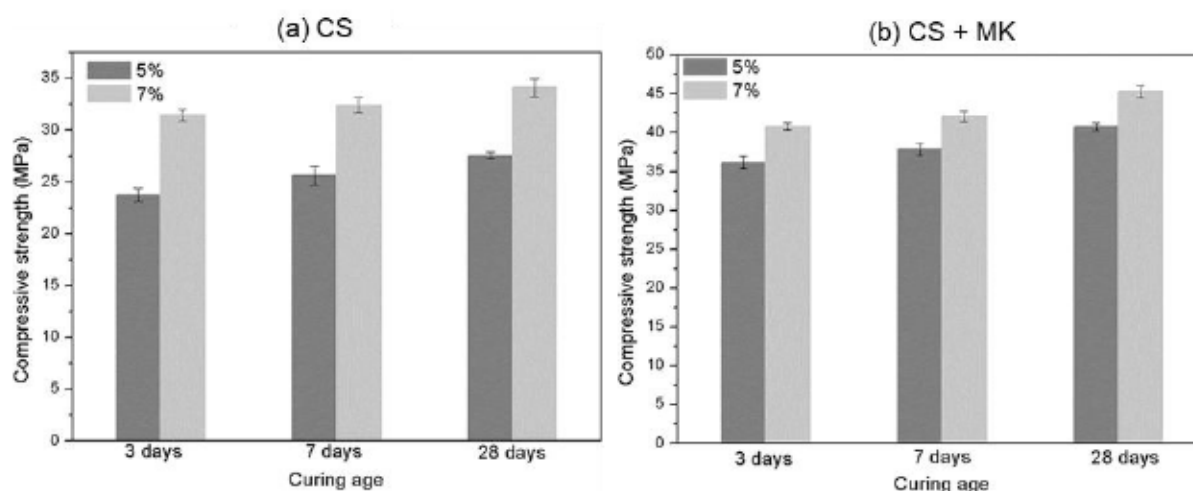


Figure 2.33 Résistance à la compression des mélanges activés par les alcalis : (a) CS et (b) CS + CS + MK calcinée (d'après Singh et Singh, 2019)

Il a été observé que l'ajout de métakaolin (MK) dans les mortiers de CS activés par alcalis améliore la résistance à la compression, augmentant de plus de 32% par rapport aux CS seules. Cela s'explique par le fait que le MK, riche en silicate et alumine, libère ces composants une fois calciné à 800°C, formant un gel réticulaire qui agit comme un liant. De plus, les particules fines de MK fournissent une grande surface pour l'activation alcaline.

En revanche, l'activation thermique optimale par calcination nécessite souvent un apport énergétique important et plusieurs tests, accompagnés d'un contrôle rigoureux des variations de température. Ersoy et al. (2019) ont constaté que des températures élevées favorisent la formation des microfissures et le gonflement dans les minéraux argileux, ce qui réduit l'efficacité de l'activation cimentaire.

Actuellement, il y a un manque de recherches sur la corrélation entre la transformation de phase et l'activité cimentaire, ainsi que sur la distribution et l'impact des composants volatils.

2.4.2 Activation mécanique

2.4.2.1 Traitement par tamisage

Ce type de traitement consiste à effectuer une classification granulométrique par tamisage afin de sélectionner une classe granulaire spécifique. Ce prétraitement est souvent réalisé dans le cadre de

l'évaluation de l'effet d'une activation alcaline ou sulfatée sur la fraction fine, ce qui permet d'augmenter la réactivité des scories sans passer par le broyage mécanique, qui peut modifier les propriétés chimiques et minéralogiques (phases) des scories (Jin & Chen, 2022; Saedi et al., 2020). Dans d'autres cas, cette méthode est parfois utilisée après un broyage mécanique pour réduire le temps et l'énergie nécessaires à l'obtention de la surface spécifique souhaitée pour une meilleure réactivité. Toutefois, son utilisation à l'échelle industrielle est déconseillée en raison des difficultés de gestion des poussières générées (Pensis et al., 2010).

2.4.2.2 *Activation par broyage mécanique*

L'activation mécanique est utilisée pour améliorer la surface spécifique des matériaux, accélérant ainsi le taux d'hydratation en diminuant la taille des particules. Cela provoque des désordres structuraux, des propriétés physicochimiques ce qui défauts dans la structure. La littérature montre que l'activation mécanique par broyage à haute énergie est un moyen efficace d'améliorer la réactivité des sous-produits industriels et des matériaux pouzzolaniques, tels que les CS (Jin & Chen, 2022; Saedi et al., 2020; Song et al., 2019; Zhu et al., 2022) .

(Feng et al., 2019) ont étudié l'effet de l'activation mécanique sur des CS granulées (GCS) afin d'améliorer leur activité pouzzolanique. Un broyeur à vibrations a été utilisé pour broyer les GCS pendant 1, 2 et 3 heures, produisant ainsi des échantillons avec des surfaces spécifiques respectives de 0,67, 1,03 et 1,37 m²/g, respectivement. Les échantillons ont ensuite été utilisés pour remplacer 30 % du ciment Portland (CP) afin d'obtenir trois liants CP-GCS (Feng et al., 2019).

La Figure 2.34-a montre la présence de pics de fayalite et de magnétite dans l'analyse DRX de la poudre de GCS non broyée. Ces pics de diffraction, correspondant aux phases cristallines, ont disparu après une heure de broyage vibratoire, suggérant qu'une vitrification complète de la poudre GCS a été réalisée. La distribution granulométrique des échantillons de GCS (Figure 2.34-b) indique que la réduction la plus significative de la taille des particules a été obtenue au cours de la première heure de broyage, avec une taille médiane (D₅₀) passant de 152,2 à 9,4 µm. Pour une augmentation supplémentaire du temps de broyage (2 heures et 3 heures), l'effet de réduction semble être atténué.

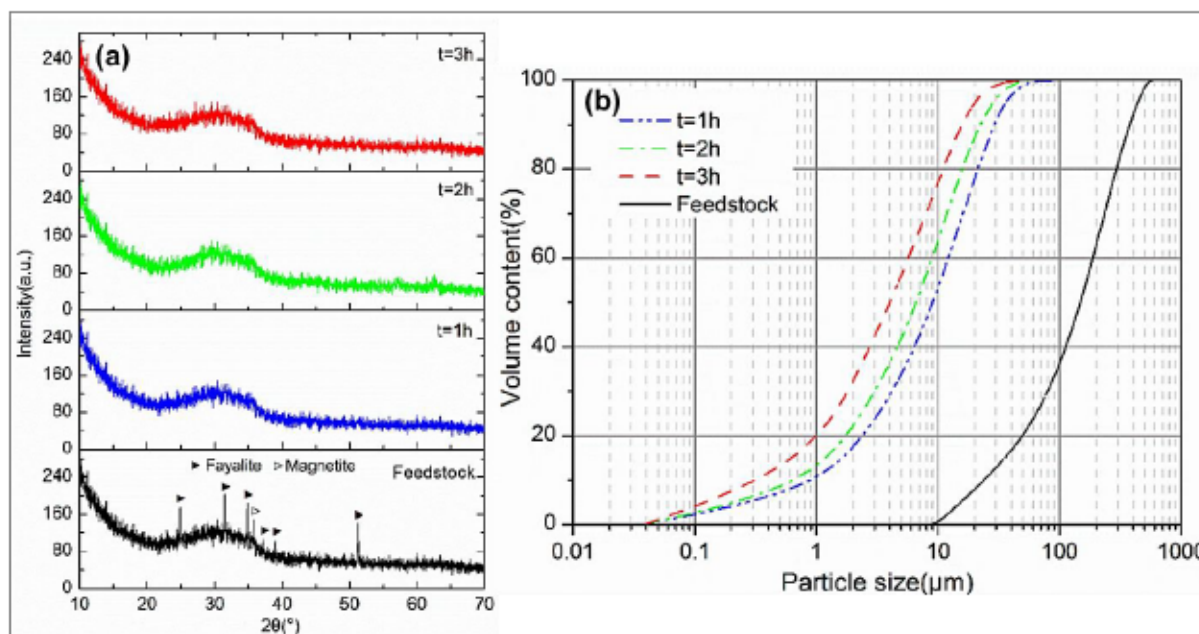


Figure 2.34 a) DRX des GCS non traitées et des GCS après 3h de broyage, b) Distribution granulométrique des GCS (d'après Feng et al., 2019)

Les résultats de l'UCS après 90 jours de durcissement pour le liant 30GCS/70GU (CS3) avec le temps de broyage le plus long ($t=3h$) correspond une surface spécifique plus élevée ($1,37 \text{ m}^2/\text{g}$) atteint 35,7 MPa, ce qui est supérieur à la résistance des autres liants et proche de la valeur de résistance de 39,3 MPa obtenue par les pâtes PC (100 GU) de référence (Figure 2.35). Le pourcentage de chaux fixée par les pâtes de liant à 28 jours est corrélé avec le degré de réaction pouzzolanique et le développement de la résistance.

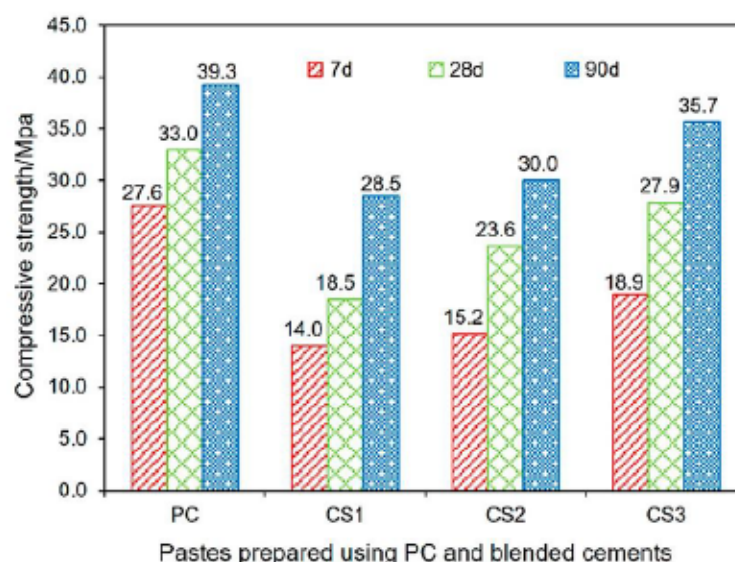


Figure 2.35 UCS des pâtes pures testées à 7, 28 et 90 jours (d'après Feng et al., 2019)

À mesure que le temps de broyage augmente, le coût de l'activation mécanique augmente également. De plus, un broyage prolongé provoque la compaction et l'aggrégation des particules fines, réduisant ainsi la surface spécifique (S_s). Les agrégats formés sont ensuite brisés à nouveau, ce qui entraîne une consommation d'énergie élevée et un coût accru à l'échelle industrielle, soulignant l'importance d'optimiser ce processus (Saedi et al., 2020 ; Lan et al., 2020).

2.4.3 Activation chimique

2.4.3.1 Activation alcaline

L'activation alcaline s'effectue à l'aide de réactifs alcalins sous forme d'hydroxyde ou de sels alcalins, tels que le $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH , KOH , Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 et K_2CO_3 , qui sont couramment utilisés comme activateurs. Il a été rapporté que le type et la dose de l'activateur, la température de durcissement, la surface spécifique du laitier, ainsi que les caractéristiques minéralogiques, chimique et structurelles du laitier, sont des paramètres importants affectant le processus d'activation alcaline (Feng et al., 2024; Jin & Chen, 2022; Nazer et al., 2016; Saedi et al., 2020; Singh & Singh, 2019; Yan et al., 2021). Les scories activées par les alcalis sont plus résistantes aux attaques acides et sulfatées que le ciment Portland ordinaire (Cihangir et al., 2012).

La Figure 2.36 décrit schématiquement le mécanisme de réaction du CS avec un activateur alcalin (Yan et al., 2021). (a) La surface du CS, composée de cristaux de silicate et d'une phase amorphe avec un réseau polymérisé de tétraèdres de silicate, commence à se dissoudre sous l'action des ions OH^- dans la solution alcaline (NaOH par exemple). (b) Ensuite, le réseau est détruit par les ions OH^- , libérant des ions Ca^{2+} et $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dans la solution ; les ions Ca^{2+} se coordonnent avec les ions $[\text{SiO}_4]^{4-}$ pour former du C-S-H par des réactions de condensation. (c) La sursaturation de la solution entraîne la précipitation des produits réactifs (par exemple, le gel C-S-H) sur la surface en réaction. (d) Le gel C-S-H continue de croître et se diffuse progressivement de la surface dans les espaces interstitiels entre les différents produits de réaction et les CS non réagis. Lorsque le gel C-S-H durcit, les substances séparées sont liées ensemble, ce qui augmente la résistance du CS activé par les alcalis.

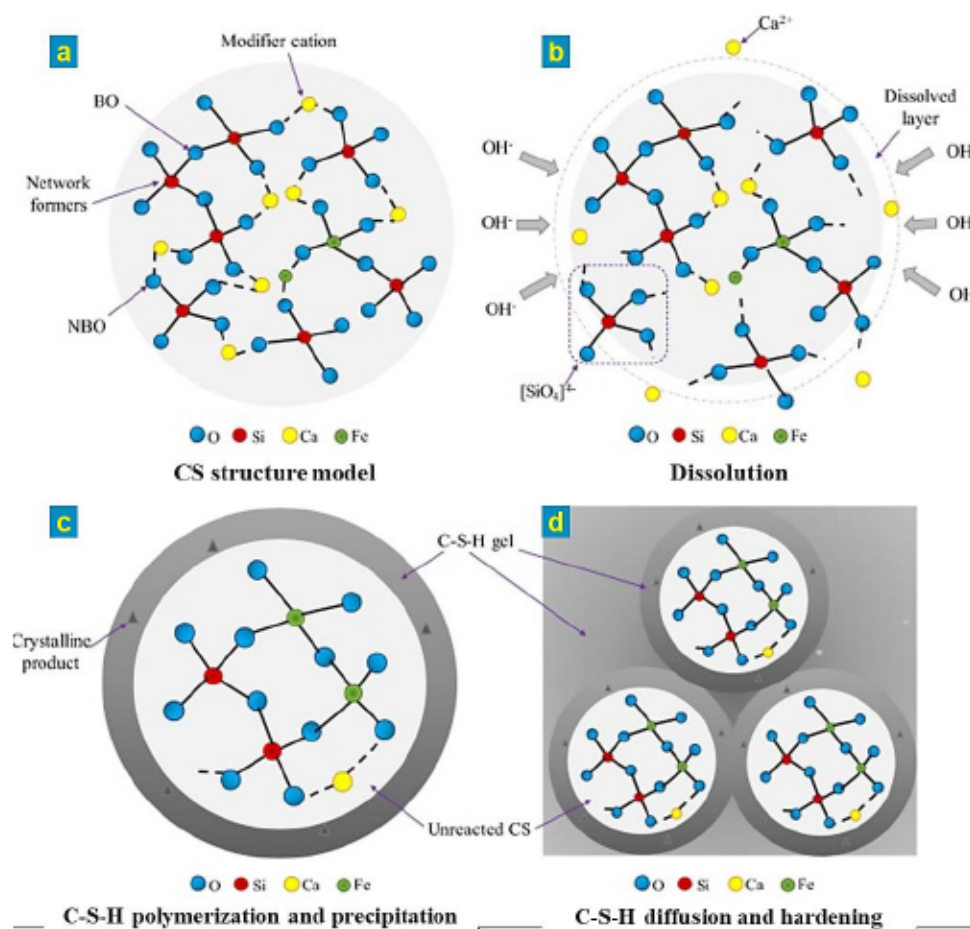


Figure 2.36 Mécanisme de réaction du CS avec un activateur alcalin (Yan et al., 2021)

Yan et al. (2021) ont comparé l'efficacité du silicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{SS}$) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH/HS) pour activer les CS en tant que matériau cimentaire. Le SS s'est avéré nettement plus performant, atteignant une résistance à la compression de 30,3 MPa après 28 jours de durcissement, contre seulement 4,7 MPa pour le HS. Les analyses microscopiques (MEB) ont révélé que la CS activée avec le SS produisait un gel C-S-H principalement amorphe et hautement polymérisé (Figure 2.37-a), tandis que la CS activée avec le HS présentait une structure poreuse composée de plombiérine, limitant ses performances (Figure 2.37-b).

Cependant, l'utilisation d'activateurs alcalins à faible concentration peut ralentir l'activation, tandis que des concentrations élevées peuvent engendrer des problèmes de fragilité, affectant la résistance du matériau (Cihangir et al., 2012). De plus, l'activation alcaline demeure une méthode coûteuse : à titre d'exemple, le prix du NaOH anhydre peut atteindre environ 800 à 1 000 CAD par tonne, ce qui constitue un facteur économique non négligeable pour une mise en œuvre à grande échelle.

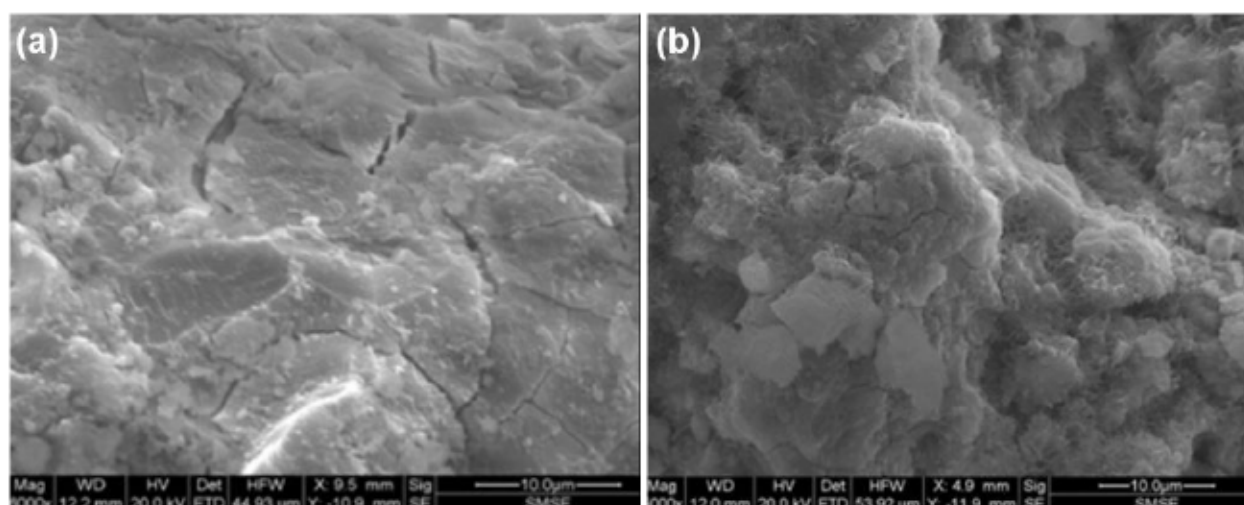


Figure 2.37 Images MEB de CS activées par des alcalis : a) CS activé par Na_2SiO_3 , b) CS activé par NaOH (Yan et al., 2021)

2.4.3.2 Activation sulfatique

Le sulfate de calcium (CaSO_4) et le sulfate de sodium (Na_2SO_4) font partie des sulfates utilisés pour le processus d'activation. Le principe de l'activation sulfatique comprend la dissolution de la structure du réseau de silice, ce qui pourrait être associé à l'ajout de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ aux matériaux pouzzolaniques, où les ions sulfate réagissent avec les aluminates induits par les scories (Abdullah et al., 2012; Goupy & Creighton, 2006; Saedi et al., 2020). Les mécanismes d'activation par le sulfate peut être résumés comme suit (Lee et al., 2003; Poon et al., 2001; Saedi et al., 2020) :

- (1) Les réactifs activateurs de sulfate provoquent une réduction rapide de la production de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans le système scorie-ciment au cours de la première étape du processus d'hydratation.
- (2) La quantité d'ettringite produite ($3\text{CaSO}_4 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$) aux premiers âges en présence d'un activateur est beaucoup plus élevée dans le système scorie-ciment, et la structure du réseau de silice est rompue en milieu alcalin.
- (3) La décomposition et la dissolution de l'aluminosilicate réagissent avec les ions Ca^{2+} , entraînant la formation du gel C-S-H réduit la porosité et la taille des pores. Au fil du temps, l'ettringite se convertit en monosulfite et en d'autres produits, mais des quantités négligeables d'ettringite subsistent pendant 28 jours.

Dans ce contexte, Wang et al. (2019) ont étudié l'effet de l'activation sulfatique en utilisant du sulfate de sodium (Na_2SO_4) sur un mélange constitué de 20 % de ciment Portland (GU) et 80 % de CS (Figure 2.38).

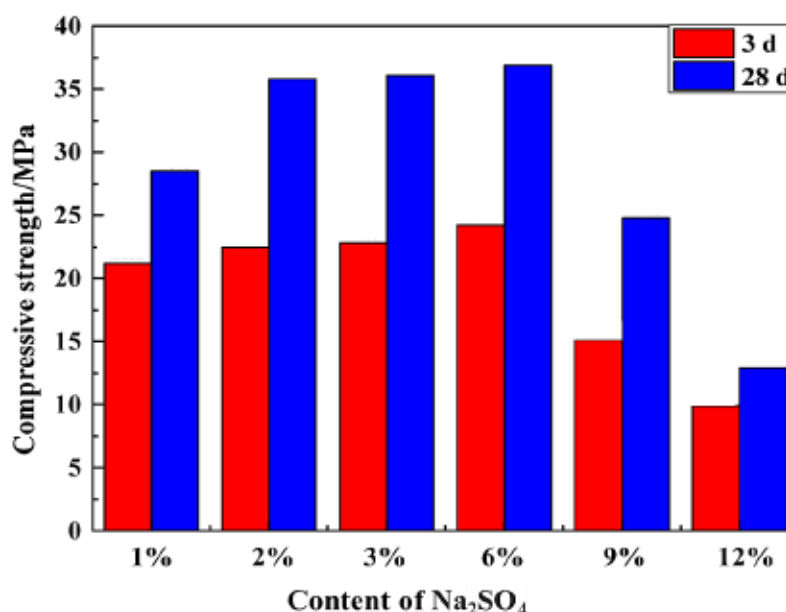


Figure 2.38 UCS des mélanges 80CS/20GU activés sous différentes teneurs de Na_2SiO_3 (Wang et al., 2019)

Les résultats ont montré qu'une teneur en Na_2SO_4 de 1 % à 6 % est bénéfique pour améliorer la résistance à la compression, pouvant atteindre jusqu'à 23,3 MPa à 3 jours et 36,1 MPa à 28 jours pour une dose de 2 %. À 6 % de Na_2SO_4 , on constate une augmentation négligeable de la résistance. En revanche, une concentration très élevée (9 % et 12 %) de Na_2SO_4 impacte négativement la résistance, qui peut diminuer jusqu'à 13,4 MPa à 28 jours. Cela est expliqué par un phénomène de salage, qui peut détruire les macrostructures et aggraver les propriétés mécaniques à cause d'un excès d'ions Na^+ . De plus, un rapport additif élevé de SO_4^{2-} provoque une érosion, entraînant une détérioration de la structure externe à un stade ultérieur.

En effet, un dosage optimal de 2 % de Na_2SO_4 réduit les coûts et améliore de manière stable les valeurs de résistance à la compression uniaxiale (UCS) à un stade ultérieur.

2.4.3.3 Activation par des additifs

L'activation des composés est réalisée à l'aide d'une combinaison d'activateurs, où l'effet de ces additifs combinés est supérieur à celui de chaque activateur seul (Sajedi & Razak, 2011; Wang et al., 2021). Des ajouts comme le gypse, l'alumine (Al_2O_3) et la chaux (CaO) sont les principaux produits utilisés pour améliorer la réactivité des CS en modifiant leur structure minérale (Feng et al., 2020; Wang et al., 2019; Zhang et al., 2023). Dans certains cas, les accélérateurs organiques les plus courants sont les alcanolamines telles que la triisopropanolamine et la triéthanolamine, qui

sont des produits chimiques couramment utilisés en combinaison avec des activateurs pour augmenter la résistance mécanique du ciment en accélérant les réactions d'hydratation. Lan et al. (2020) ont mentionné qu'un pourcentage optimal de chaux, de NaOH et de triéthanolamine pour activer les CS est respectivement de 28 %, 2 % et 0,1 %, respectivement. Les CS sont hydratés avec du CaO dans un milieu alcalin pour former des hydrates tels que C-S-H et C-(A)-H, ce qui confère une bonne résistance structurelle.

Zhang et al. (2022) ont développé une approche pour améliorer la réactivité des CS en modifiant leur structure minérale à l'aide de CaO et Al_2O_3 , tous deux à 10 % en poids. Les pâtes de ciment mélangées ont été formulées à partir de 70 % de ciment et de 30 % de CS modifiées. Les résultats de l'UCS ont montré un ratio d'environ 93 % (23 MPa) à 28 jours par rapport à la référence (100 % ciment Portland), ce qui améliore l'activité pouzzolanique des CS.

2.4.4 Activation hybride

Afin d'augmenter les effets des méthodes d'activation sur les scories, l'activation hybride est réalisée à l'aide d'une combinaison de différentes méthodes. Les méthodes d'activation hybrides comprennent les approches mécano-chimiques, chimico-thermiques, mécano-thermiques et mécano-chimico-thermiques. Selon la littérature, les méthodes hybrides semblent offrir une résistance à la compression plus élevée pour les systèmes cimentaires que chacune des méthodes d'activation prises individuellement (Saedi et al., 2020; Sajedi & Razak, 2011; Zhu et al., 2022).

2.5 Utilisation des CS dans le remblayage minier

Le RPC offre une solution pour réutiliser les rejets miniers, estimés entre 7 et 10 milliards de tonnes par an (Sari et al., 2022). Cependant, en raison du coût élevé du ciment, représentant 75% des dépenses totales, l'intégration des CS comme ajout cimentaire apparaît comme une alternative prometteuse pour réduire les coûts.

2.5.1 Synthèse des différents travaux existants

Le coût et l'empreinte environnementale de la production de ciment pourraient être partiellement évités dans le remblai minier en utilisant des matériaux cimentaires ou pouzzolaniques alternatifs industriels/naturels comme liants. Par exemple, des recherches ont démontré que les CS peuvent

servir de matériau de remplacement du ciment, compte tenu de leur composition chimique (Zhou et al., 2024). Les scories de cuivre (CS) sont composées principalement de matériaux silico-alumineux à faible teneur en CaO (<10 %) et à haute teneur en Fe_2O_3 (généralement >50 %). En présence d'humidité, les CS à grains fins réagissent chimiquement avec l'hydroxyde de calcium à température ambiante, formant des composés aux propriétés pouzzolaniques adéquates pour le RPC, qui exige des résistances faibles de 0,5 à 4 MPa (Chakrawarthy et al., 2021; Heidrich, 2022; Sánchez de Rojas et al., 2008; Shi et al., 2008).

Peyronnard & Benzaazoua. (2012) ont mené une étude pour l'optimisation des liants à base de sous-produits pour l'application de RPC. Les CS activées par poussière de four à ciment (CKD) et anhydrite ont montré le potentiel cimentaire le plus faible parmi les sous-produits testés. De plus, sans GGBS, les liants à base de CS ne permettent pas de développer une résistance supérieure à celle obtenue avec du ciment Portland (GU 100). Néanmoins, les résultats obtenus en utilisant un RPC simulé à base de Sil-Co-Sil 106 avec un $B_w = 4,5 \%$ montrent que le mélange 20CS/80GU donne une UCS de 470 kPa à 28 jours (soit 90 % de l'UCS de 100GU).

Chen et al. (2021) ont étudié la faisabilité de l'utilisation de scories de cuivre granulées (GCS) modifiées et non modifiées comme remplacement partiel du ciment GU dans les RPC à base de résidus miniers de plomb et de zinc. Ils ont évalué le Na_2SiO_4 et le CaO comme activateurs. La substitution de 20% de GU par des CS non modifiées a entraîné une légère augmentation (0,07 MPa) de l'UCS après 28 jours. Cela suggère que le remplacement de GU par des CS activées donne un résultat positif. De plus, le Na_2SiO_4 a démontré des propriétés activatrices supérieures à celles du CaO pour améliorer l'activité pouzzolanique des CS.

Lu et al. (2023) ont développé un RPC à base d'une quantité élevée de CS modifiées. Leurs résultats ont montré que la composition optimale est de 69/15/6/2/8 pour CS/GU : poudre de gypse : NaOH : chaux éteinte. L'UCS de l'échantillon augmentait avec une teneur en ciment plus élevée et une teneur en NaOH plus faible. Les résistances UCS à 7 jours, 14 jours et 28 jours pour un mélange avec $C_w = 70 \%$ et $B_w = 10 \%$ ont atteint respectivement 0,8 MPa, 1 MPa et 1,3 MPa, répondant ainsi aux exigences de RPC de la plupart des mines.

Dans le même contexte, (Liu et al., 2024) ont testé la performance d'un RPC fabriqué à partir de résidus d'une mine de cuivre et de CS comme matériaux cimentaires, activés à l'aide de boues rouges (RM), un sous-produit du traitement du minerai de bauxite. Par exemple, un mélange

optimal de RPC constitué de 53% de CS, 25% de GU, 15% de RM et 7% de NaOH (20% de la masse totale) donne une UCS de 3,08 MPa à 28 jours (soit 85% de l'UCS de 100% GU). Cette étude montre que l'augmentation de la teneur en RM en milieu alcalin facilite la décomposition des monomères d'aluminium (Al) à partir des RM et remplace partiellement le silicium (Si) dans le gel C-S-H pour former un gel C-(A)-S-H, ce qui contribue à la résistance du RPC.

2.5.2 Retombées environnementales et économiques

2.5.2.1 Retombées environnementales

Sur le plan environnemental, les CS et les résidus miniers occupent des surfaces très étendues, ce qui pose des problèmes de gestion. De plus, les réactions de décomposition et d'oxydation des minéraux sulfurés dans le concentré conduisent à la production de drainage minier acide (DMA), responsable de nombreux problèmes environnementaux (destruction de la faune et de la flore, contamination des eaux de surface et souterraines, pollution des sols, toxicité humaine, etc.). Par conséquent, leur utilisation sous forme de RPC dans de telles conditions permet une double élimination de ces problèmes environnementaux.

Les recherches menées par (Argane et al., 2015; He et al., 2021; Vargas et al., 2020) ont conclu que l'impact environnemental résultant de la lixiviation du RPC est négligeable, car l'incorporation de résidus et de scories dans le remblai minier réduit le risque de lixiviation d'éléments toxiques tel que le Cu, Pb, Mn, Zn, Ni, Cd et Cr en les emprisonnant dans la matrice cimentaire.

Zhou et al. (2024) a analysé le cycle de vie du recyclage des CS comme matériau de remplacement du ciment Portland dans le RPC. À partir des scénarios de mélanges de remblai avec un rapport liant/solide de 4% et 8% et des ratios de remplacement de 10%, 20% et 30% du ciment GU par des CS. Cela approuve que cette pratique pourrait atténuer le réchauffement climatique, réduire la pollution de l'eau, limiter l'épuisement des ressources (argiles, gypses, calcaires, etc.) et minimiser l'occupation des terres. Ces avantages proviennent principalement de la réduction de la production de ciment, entraînant une baisse significative de la consommation d'énergie et des émissions de CO₂, notamment lors de la calcination du clinker (1 tonne de clinker Portland génère directement 0,55 tonne de CO₂). Selon une étude réalisée par (Wang et al., 2021), le remplacement jusqu'à 20% du GU par des CS pourrait réduire jusqu'à 400 MJ/m³ d'énergie consommée, accompagné d'une réduction de l'empreinte carbone estimée à 170 kg CO₂/m³.

En plus des avantages environnementaux, cette application apporte des impacts positifs sur le public et les communautés locales, renforçant la durabilité et la réputation des industries.

Cependant, les impacts négatifs sur la santé humaine et les écosystèmes terrestres sont associés aux émissions de métaux lourds pendant l'extraction, le traitement et la fusion du cuivre. Des mesures telles que l'amélioration de l'efficacité énergétique et le traitement des gaz d'échappement peuvent réduire ces émissions (Wang et al., 2015). Il est important de noter que l'application du recyclage n'augmente pas les émissions, car les processus d'extraction et de traitement du cuivre sont déjà nécessaires pour répondre à la demande de cuivre métallique. Par conséquent, les impacts négatifs ne sont pas directement liés au recyclage lui-même.

En conclusion, l'industrie minière devrait adopter le recyclage et l'utilisation des CS dans la production de remblais miniers comme substitut au ciment, contribuant ainsi aux avantages environnementaux.

2.5.2.2 Estimation des coûts et avantages économiques

L'inclusion d'un ajout cimentaire dans le RPC est avantageuse si elle permet de réduire la quantité de ciment consommée tout en répondant aux exigences de disponibilité, de transport et de résistance requises pour le remblayage souterrain. Le coût du remblayage varie généralement de 2 \$ à 20 \$ par mètre cube, selon la méthode d'extraction et l'objectif du remblayage (Behera et al., 2021). Ce dernier représente 20% du coût total de l'extraction, dont 75 % sont attribués au coût du liant, le ciment Portland étant le seul liant utilisé (Edraki et al., 2014; Hassani et al., 1998). Par conséquent, l'optimisation du mélange de remblai en utilisant un liant alternatif peut aider à réduire le coût du remblayage.

Dans ce contexte Lan et al. (2020) ont inventé un nouveau matériau de remplissage à faible résistance contrôlée (*controlled low strength fill material* - CLSFM) à base de CS activées par la chaux, le NaOH et la triéthanolamine. L'analyse économique (Figure 2.39) a montré que, dans les mêmes conditions de résistance du corps de remplissage, le coût de remplissage du CLSFM est inférieur à celui du remplissage basé uniquement sur le ciment Portland. Par conséquent, l'utilisation du CLSFM permet non seulement de consommer une grande quantité de CS, mais également de réduire le coût de remplissage, rendant cette pratique plus écologique et conforme à la politique environnementale du gouvernement local.

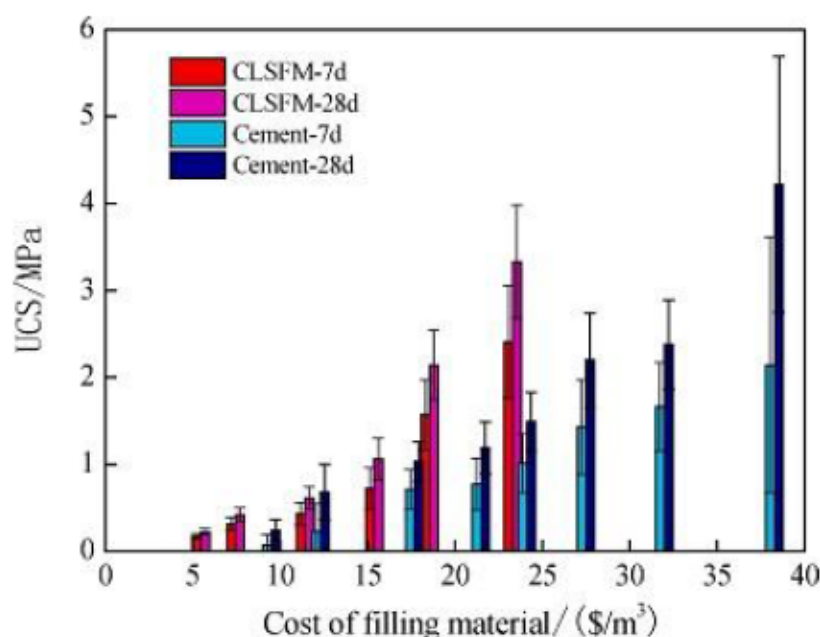


Figure 2.39 Comparaison de l'UCS et du coût des RPC réalisés avec du ciment GU et des CS activées (Lan et al., 2020)

2.6 Besoins en recherche

Actuellement, le coût du RPC ne cesse d'augmenter en raison de la hausse continue des prix du ciment Portland et des laitiers de haut fourneau, ainsi que de la disponibilité limitée et incertaine des ajouts cimentaires. Parallèlement, les CS générées par les fonderies représentent un défi environnemental et social majeur.

Dans ce contexte, notre projet vise à optimiser différentes stratégies d'activation des CS issues de la fonderie Horne, afin de les intégrer efficacement comme ajouts cimentaires dans des formulations de remblais en pâte cimentée (RPC). Par la suite, des formulations de pâtes pures ainsi que des RPC réels à base de résidus miniers seront élaborées et caractérisées, afin d'identifier les mélanges optimaux pour les applications de remblayage minier. Cette approche permettra non seulement de valoriser les scories en les intégrant comme ajouts cimentaires, mais aussi de réduire la consommation de ciment Portland. En conséquence, il sera possible de diminuer le coût global du remblayage dans les mines de la région abitibienne, tout en assurant les performances mécaniques exigées pour la durabilité du RPC.

CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre présente la méthodologie générale du projet de recherche, incluant la description des matériaux de base utilisés dans cette étude, ainsi que les techniques analytiques employées pour atteindre les objectifs fixés au début de l'étude. La Figure 3.1 schématise la méthodologie adoptée pour la réalisation du projet dont le concept scientifique repose essentiellement sur une démarche expérimentale.

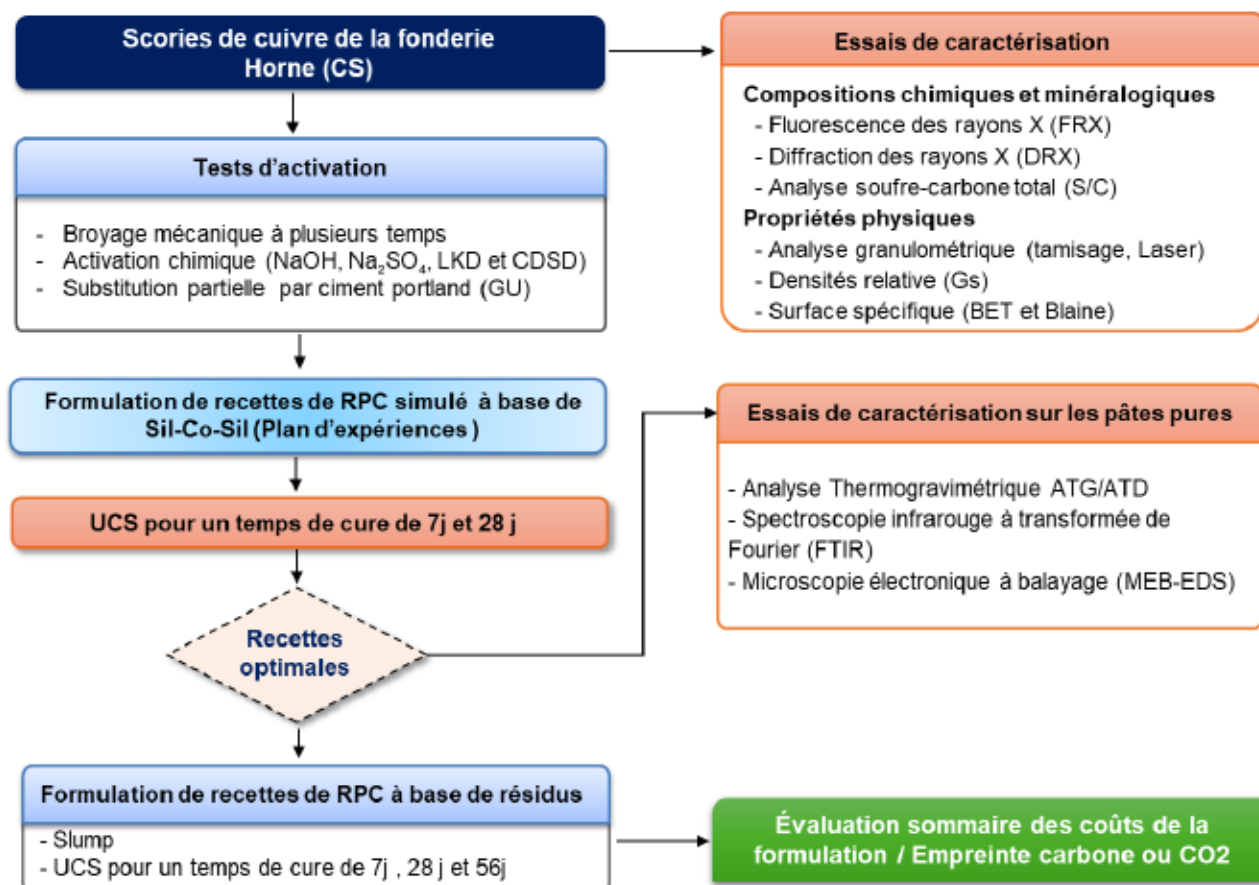


Figure 3.1 Schéma de la méthodologie générale de l'étude

Cette méthodologie vise à valoriser les CS de la Fonderie Horne, en les incorporant comme ajout cimentaire dans la formulation de RPC. Le processus débute par des tests d'activation des scories, incluant un broyage mécanique et une activation chimique à l'aide de divers agents tels que le NaOH, le Na₂SO₄, le LKD (*Lime Kiln Dust*), et le CDSD (*Circulating Dry Scrubber Dust*), ainsi qu'une substitution partielle par du ciment Portland (GU).

Par la suite, des plans d'expériences sont mis en œuvre pour formuler des recettes de RPC simulées (RPCS), en utilisant comme squelette des mélanges, de la fine silice pure qu'est le Sil-Co-Sil® 106. Les

recettes optimales seront ensuite identifiées et utilisées pour formuler des remblais en pâte cimentée (RPC) à base de résidus miniers, dont certaines propriétés, telles que l'affaissement (mesuré au cône d'Abrams standard), seront évaluées. Par la suite, l'UCS des RPC sera mesurée après des périodes de cure de 7, 28 et 56 jours. Des essais de caractérisation microstructurale, chimique et thermique sont ensuite réalisés sur des échantillons de pâtes pures afin de comprendre les mécanismes réactionnels et la nature des hydrates formés dans chaque recette d'activation des CS. Enfin, une analyse des coûts de la formulation et de l'empreinte carbone est effectuée pour évaluer la viabilité économique et environnementale des RPC formulés en utilisant des CS activées comme ajout cimentaire.

3.1 Matériaux utilisés

3.1.1 Scories de cuivre (CS)

Quatre types distincts de scories, issues des procédés de métallurgie du cuivre à la Fonderie Home, ont été utilisés comme matériaux de base dans cette étude. La Figure 3.2 présente la localisation géographique des sites d'échantillonnage des CS. Une quantité d'environ 25 kg de chaque type a été prélevée manuellement à l'aide d'une pelle mécanique, puis conservée dans des chaudières plastiques. Les échantillons ont ensuite été transportés et entreposés à l'URSTM (Unité de recherche et de service en technologie minérale), à température ambiante, jusqu'à leur utilisation en laboratoire.

- **Rejets-scories (CS1) :** Il s'agit de scories refroidies, rebroyées et retraitées pour une seconde extraction du cuivre, sous forme de pulpe contenant 10 % de matières solides. Ce type de scories a été écarté du programme expérimental en raison de sa très faible réactivité, confirmée par les essais préliminaires réalisés en laboratoire.
- **Rejets frais scories-boues (CS2) :** Il s'agit d'un mélange de scories de type CS1 et des boues issues de l'usine d'acide sulfurique. Cette usine traite les gaz de procédé (SO_2) pour les convertir en acide sulfurique (H_2SO_4). Ce rejet est généralement envoyé vers le parc à résidus actif Quémont 2, situé à environ 2,5 km au Nord-Est de la Fonderie Home. Le parc Quémont 2 couvre une superficie estimée à 105 hectares. Le dépôt des rejets dans ce parc a commencé en 1949. Entre 1949 et 2018, la quantité des rejets-scories-boues est estimée à 15,3 Mt.
- **Rejets anciens scories-boues (CS3) :** Il s'agit du même type de scories que le type CS2, mais qui ont été déposées depuis un certain temps.
- **Scories anciennes (CS4) :** Il s'agit de scories provenant des fours réverbères et refroidies à l'air libre. Actuellement, la fonderie Home les utilise comme agrégats pour le remblayage sur son site.



Figure 3.2 Localisation géographique des sites d'échantillonnage des CS

3.1.2 Réactifs utilisés pour l'activation chimique des CS

- **Poussière de four à chaux (LKD, *Lime Kiln Dust*)** : Sous-produit du processus de fabrication de la chaux, le LKD a été choisi en raison sa forte alcalinité (riche en CaO). Cette alcalinité favoriserait probablement l'activation chimique des CS. Ce produit est approvisionné par Graymont, Inc. – Usine de Bedford (QC, Canada).
- **Poussière de l'épurateur à sec circulant (CDSD, *Circulating Dry Scrubber Dust*)** : Cette poussière provient de la compagnie Rio Tinto Fer et Titane (QC, Canada). La technologie CDS (*Circulating Dry Scrubber*) a été mise en service à l'automne 2014, permettant de réduire les émissions de SO₂ provenant des quatre fours rotatifs de l'usine d'enrichissement de minerai d'hémo-ilménite située à Havre-Saint-Pierre. Les poussières de CDSD contiennent généralement des quantités considérables de chaux (CaO) et de trioxyde de soufre (SO₃), des composants clés pour augmenter la réactivité des CS, tout en contribuant à la réduction des déchets industriels.
- **Hydroxyde de sodium anhydre ou soude caustique (NaOH)** : Fourni par Avantor Inc. (OH, États-Unis), avec un degré de pureté de 98% (en pastilles). Ce composé a été utilisé en solution pour l'activation alcaline (géopolymérisation) des CS.
- **Sulfate de sodium anhydre (Na₂SO₄)** : Fournis par Avantor Inc. (OH, États-Unis), avec un degré de pureté de 98,5% (en poudre fine). Ce composé a été utilisé en solution pour l'activation sulfatique des CS.

La Figure 3.3 présente les images de ces différents réactifs utilisés.

3.1.3 Liants

Le ciment Portland à usage courant ou ordinaire (type GU) est utilisé pour une substitution partielle avec les CS et d'autres ajouts minéraux. Le laitier de hauts fourneaux granulé et finement broyé (GGBFS) est utilisé pour formuler des mélanges de RPC avec des résidus miniers, en utilisant un liant composé de 20% de GU et 80% de GGBFS (20GU/80GGBFS). Ce type de liant est couramment utilisé par la plupart des mines dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Le ciment Portland GU et le GGBFS ont été fournis par Lafarge Canada Inc. (Figure 3.3).

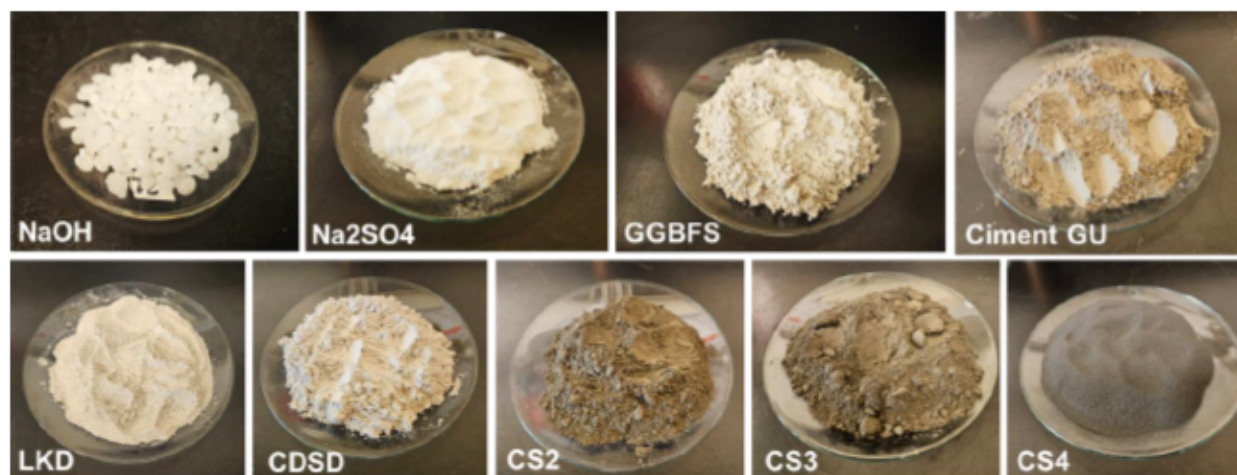


Figure 3.3 Images des réactifs, des liants et des scories de cuivre (CS) utilisés

3.1.4 Silice pure broyée

La silice pure finement broyée, désignée par son nom commercial Sil-Co-Sil® 106, a été utilisée (sous forme sèche) comme squelette dans les mélanges de remblai en pâte cimenté simulé (RPCS). Ce Sil-Co-Sil® 106 est fourni par US Silica Company (Figure 3.4).

3.1.5 Résidus miniers

Deux types de résidus miniers ont été utilisés pour l'élaboration des mélanges de remblai en pâte cimenté réels (RPC) : les résidus provenant de la mine LaRonde et les résidus provenant de la mine Goldex, propriétés de Agnico Eagle Ltée, et situées dans la région de l'Abitibi. À leur réception au laboratoire, ces résidus ont été filtrés pour ramener leur pourcentage solide à environ 80%, puis homogénéisés et placés dans des chaudières (Figure 3.4).

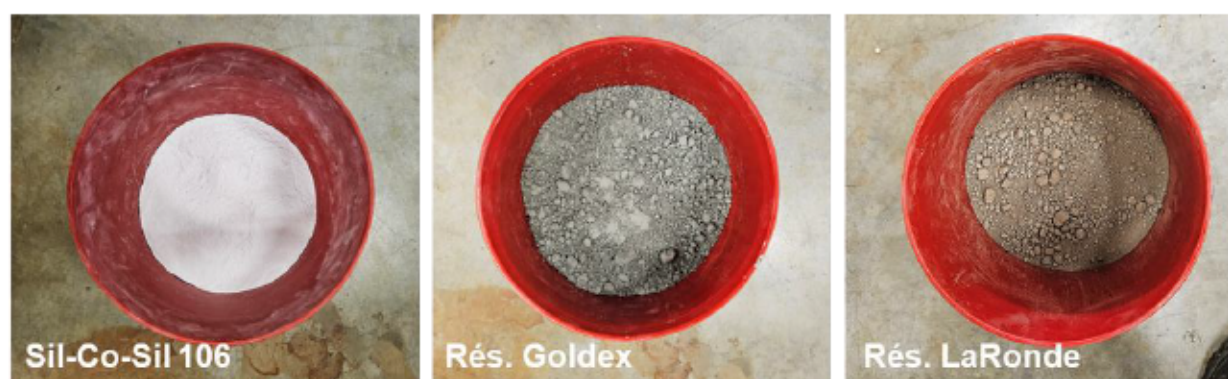


Figure 3.4 Chaudière contenant le Sil-Co-Sil® 106 et les résidus miniers utilisés (Goldex et LaRonde)

3.2 Méthodes de caractérisation

3.2.1 Caractérisation physique

3.2.1.1 Teneur en eau massique et pourcentage solide

La teneur en eau massique initiale (w_0) constitue un paramètre clé et essentiel pour calculer les proportions des ingrédients de base des différentes formulations des mélanges de RPCS ou de RPC. Elle peut être obtenue connaissant la masse humide (M_h), la masse sèche (M_s) ainsi que la masse d'eau (M_w) des résidus, comme suit :

$$w_0 (\%) = \frac{(M_h - M_s)}{M_s} \times 100 = \frac{M_w}{M_s} \times 100 \quad (3.1)$$

Quant au pourcentage de solides initial ($C_{w0\%}$), il est directement lié à la teneur en eau massique initiale (w_0) et peut être calculé comme suit :

$$C_{w0\%} = \frac{M_{solide} = M_s}{M_{total} = M_T} \times 100 = \frac{100}{100 + w_0 (\%)} \times 100 \quad (3.2)$$

La teneur en eau initiale (w_0) des scories, des réactifs et des résidus miniers utilisés a été déterminée à partir des prises d'échantillons humides de mesure, placées dans des bacs en aluminium, puis séchées dans une étuve à 60°C jusqu'à ce qu'une masse constante soit atteinte, après des pesées consécutives effectuées à 24 heures d'intervalle. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Teneurs en eau et pourcentages de solides des matériaux utilisés

	Scories CS2	Scories CS3	CDSD	Résidus LaRonde	Résidus Goldex
Teneur en eau w_0 (%)	28,4	23,7	11,5	16,1	17,8
Pourcentage solides $C_{w0\%}$	77,9	80,8	89,7	87,6	84,9

3.2.1.2 Densité relative des grains solides

La densité relative (D_R ou G_s), plus exactement la masse volumique (ρ_s) des grains solides des matériaux a été déterminée en utilisant un pycnomètre à hélium AccuPyc 1330 de Micrometrics (Figure 3.5a), en conformité avec la norme ASTM C128. Une prise d'échantillon de masse connue est placée dans le cylindre de mesure du pycnomètre. L'hélium, sous une pression d'environ 145

kPa, est ensuite injecté dans la cuve contenant le matériau, permettant de remplir les espaces vides afin d'en déduire le volume des grains solides (V_s). Une fois le volume V_s déterminé et connaissant la masse initiale de la prise d'échantillon, l'appareil calcule la masse volumique des grains solides à partir de laquelle la densité relative des grains solides peut en être déduite.

3.2.1.3 *Surface spécifique BET*

La surface spécifique (SSA-BET) peut être déterminée grâce à des mesures d'adsorption de gaz inertes, comme l'azote, en appliquant la théorie des isothermes d'adsorption BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette méthode est basée sur l'adsorption de molécules de gaz sur la surface du matériau. La surface spécifique est calculée à partir de la quantité d'azote adsorbée. Dans cette étude, la surface spécifique des matériaux a été déterminée à l'aide de l'analyseur de surface GEMINI de Micromeritics, en adoptant le modèle théorique BET (Figure 3.5c).

3.2.1.4 *Surface spécifique Blaine*

L'appareil de perméabilité à l'air de Blaine détermine la finesse du ciment et des produits cimentaires en termes de surface spécifique exprimée en surface totale en centimètres carrés par gramme de ciment. Le Blaine fonctionne en aspirant une quantité définie d'air à travers un lit de ciment présentant une valeur de porosité connue. Le nombre et la taille des pores dans un lit préparé de porosité définie sont fonction de la taille des particules et déterminent le débit du flux d'air à travers le lit. Dans le cadre de ce projet, la surface spécifique Blaine (SSA-Blaine) des matériaux a été mesurée à l'aide l'appareil de perméabilité à l'air Humboldt Blaine (Figure 3.5b), en suivant les recommandations de la norme ASTM C204.

3.2.1.5 *Distribution granulométrique*

L'analyse de la distribution granulométrique des matériaux fin et ultrafins a été réalisée à l'aide du granulomètre laser Mastersizer 3000 de Malvern Panalytical (Figure 3.5d). Cet appareil permet de mesurer des particules dont la taille varie entre 0,05 et 900 μm . La granulométrie laser repose sur le principe de la diffraction et de la diffusion d'un faisceau laser lorsqu'il interagit avec une particule solide. Les particules traversent un faisceau laser, qui est diffracté à un angle dépendant de leur taille. Les angles de déviation mesurés sont ensuite utilisés pour calculer le diamètre des particules. Les résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes semi-logarithmiques, montrant la distribution granulométrique volumique du matériau étudié. Pour les scories, les liants et les réactifs, de l'alcool a été utilisé comme milieu dispersant : propan-2-ol ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH-CH}_3$), aussi

appelé isopropanol afin d'assurer une bonne dispersion et éviter la réaction de la poudre des échantillons de liant. Cependant, le seul matériau grossier est le CS4. Son analyse granulométrique a donc été réalisée par tamisage, conformément aux normes CSA-A23.2-09 et ASTM C-136, en utilisant une série de tamis ISO R-20 aux ouvertures standardisées : 1,25 mm, 2,5 mm, 5 mm, 10 mm, 14 mm, 20 mm, 28 mm, 40 mm, 56 mm et 80 mm ou plus.

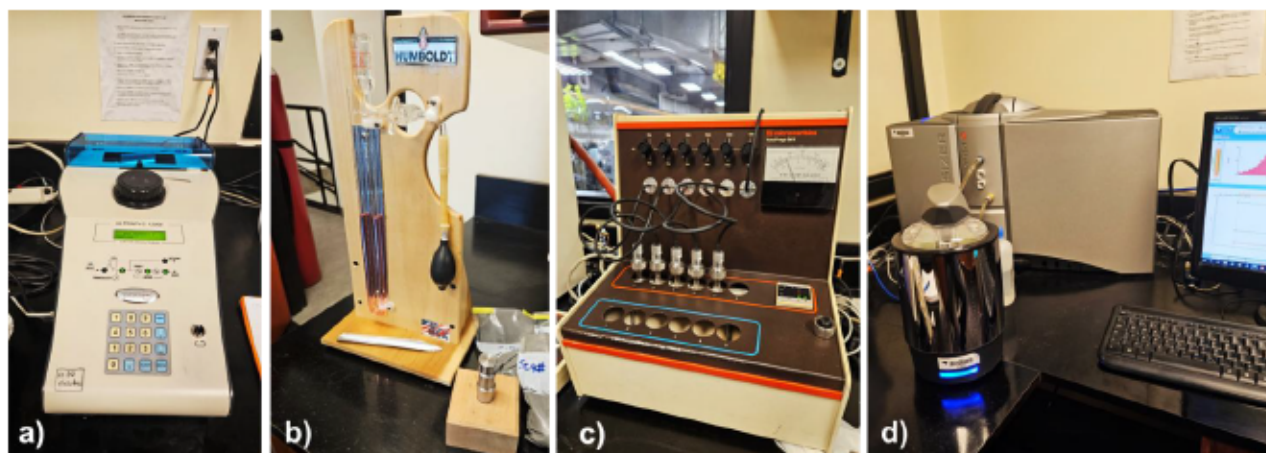


Figure 3.5 Appareillage de mesures : a) Pycnomètre à hélium, b) Humboldt Blaine, c) Analyseur de surface GEMNI, d) Granulomètre laser Mastersizer 3000

3.2.2 Résultats de la caractérisation physique

3.2.2.1 Résidus miniers et silice pure – Sil-Co-Sil® 106

La Figure 3.6 et le Tableau 3.2 présentent les résultats de la caractérisation physique des échantillons de résidus et de silice pure (Sil-Co-Sil 106) utilisés dans ce projet. L'analyse de ces données révèle que le paramètre $P_{20\mu\text{m}}$ (%), qui correspond à la proportion de particules très fines ($d < 20 \mu\text{m}$), des résidus de Goldex, de LaRonde et le Sil-Co-Sil® 106 présentent des valeurs respectives de 32%, 39% et 47%. Selon la classification de GolderPaste Technology (1997), les remblais miniers formulés avec les résidus Goldex sont classés comme « grossiers », tandis que ceux à base de résidus LaRonde ou du Sil-Co-Sil sont classés comme « moyens ».

La proportion des très fines particules exercera une influence sur les propriétés rhéologiques et mécaniques des remblais en pâte cimentés. Plus la valeur du $P_{20\mu\text{m}}$ (%) est élevée, plus la résistance mécanique du remblai tend à être faible. Cependant, sa valeur doit être au moins de 15% pour garantir un transport efficace du remblai et sans trop d'abrasivité des conduites (Landriault et al., 1997). De plus, le paramètre $P_{75\mu\text{m}}$ (%) correspondant à la proportion de particules fines ($d < 75$

μm) joue un rôle crucial dans l'amélioration de la capacité de rétention d'eau et la prévention du ressuage d'eau dans le remblai en pâte. Le Sil-Co-Sil® 106 présente la plus grande valeur de $P_{75\mu\text{m}}$ (%) comparativement aux résidus miniers, atteignant 84%.

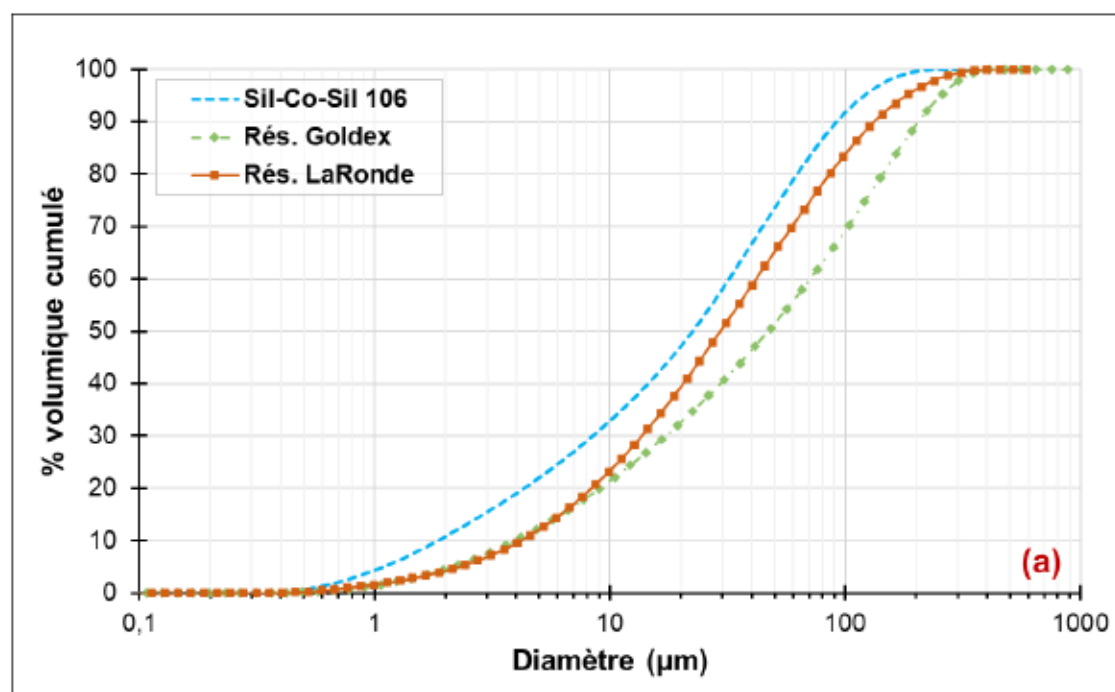


Figure 3.6 Courbes granulométriques du Sil-Co-sil® 106 et des résidus Goldex et LaRonde

Un autre paramètre important est la densité relative (D_R ou G_s), qui influence la quantité de ciment à ajouter dans la formulation du RPC. En effet, elle est calculée en fonction de la masse des résidus secs et de ce fait, pour un taux massique de liant donné, plus la densité relative est élevée, plus la quantité de ciment nécessaire calculée sera importante. Ce qui aura pour conséquence positive d'améliorer la résistance mécanique du RPC. Les résidus LaRonde présentent la densité relative la plus élevée ($G_s = 3,16$).

Globalement, les paramètres physiques de ces matériaux (squelette du remblai) sont similaires à ceux des rejets de concentrateur produits par la majorité des mines exploitant en roches dures.

3.2.2.2 Scories, liants et réactifs chimiques

La Figure 3.7 et le Tableau 3.2 présentent les courbes de distribution granulométriques et les principales caractéristiques physiques (densité relative, surface spécifique, finesse, etc.) des scories, des liants et des réactifs chimiques utilisés dans cette étude. Parmi les paramètres les plus importants figure la finesse de ces matériaux, qui est directement liée à leur réactivité cimentaire.

La densité relative (D_R ou G_s), comprise entre 2,43 et 3,46, la surface spécifique BET (SSA-BET), variant de 0,54 à 9,56 m^2/g , et la surface spécifique Blaine (SSA-Blaine), comprise entre 0,32 et 1,23 m^2/g , sont également des indicateurs importants pour comprendre les réactions d'hydratation.

Une attention particulière doit être portée aux CDSD, qui présentent une surface spécifique BET très élevée, de l'ordre de 9,56 m^2/g . Les scories CS3, CS2 et le LKD affichent des valeurs de surface spécifique BET, respectivement de 6,18, 3,96 et 0,74 m^2/g . Ces valeurs offrent un avantage notable, car elles permettent une réactivité accrue de ces matériaux bruts, réduisant ainsi les coûts associés au broyage. Les CS4 sont des matériaux grossiers, majoritairement composés (97%) de particules dont le diamètre varie entre 10 mm et 40 mm, avec une granulométrie relativement serrée ($C_U = 1,66 < 2$). Par conséquent, le CS4 nécessitera un broyage supplémentaire par rapport aux autres matériaux afin d'atteindre la finesse optimale comme ajout cimentaire actif.

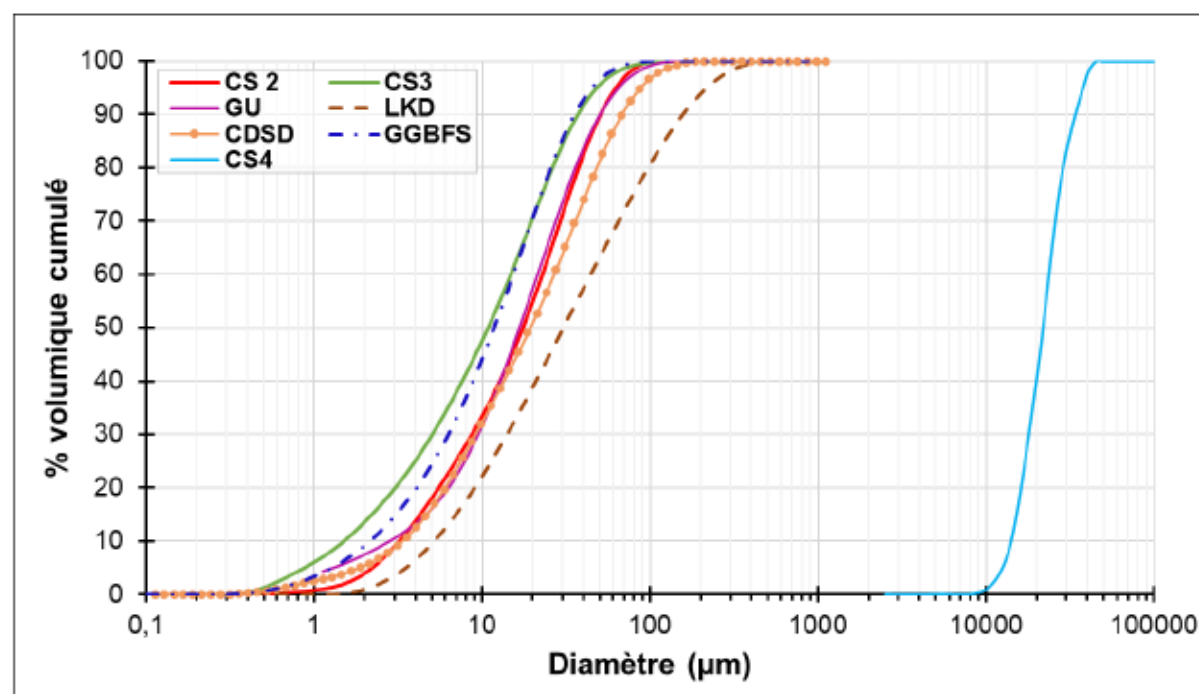


Figure 3.7 Courbes granulométriques des CS, réactifs, liants et ajout cimentaire

Tableau 3.2 Caractéristiques physiques des matériaux utilisés

	Scories de cuivre			Aditifs		Liants		Squelette	Résidus	
	CS2	CS3	CS4	CDSD	LKD	GU	GGBFS	Sil-Co-Sil 106	LaRonde	Goldex
Densité relative (GS)	3,44	3,44	3,46	2,43	2,72	3,11	2,91	2,63	3,16	2,82
S.S.A BET (m ² /g)	3,96	6,18	-	9,56	0,74	1,65	3,87	0,93	-	-
S.S.A Blaine (m ² /g)	0,64	0,79	-	1,23	0,51	0,53	0,74	0,41	-	-
CU = D ₆₀ /D ₁₀	6,77	8,44	1,66	8,67	8,65	7,06	7,16	16,74	9,54	17,93
CC= D ₃₀ ² /D ₆₀ ×D ₁₀	0,94	0,97	1,02	0,99	0,84	1,46	1,20	1,28	1,03	1,05
D ₁₀ (µm)	3,42	1,76	14350	3,12	5,16	3,05	2,16	1,87	4,54	3,96
D ₂₀ (µm)	5,51	2,92	17260	5,98	8,87	6,65	4,1	4,58	8,57	9,0
D ₃₀ (µm)	8,63	5,0	18740	9,16	13,92	9,78	6,33	8,67	14,23	17,2
D ₄₀ (µm)	12,95	7,6	19940	13,86	20,83	12,76	8,91	14,46	20,95	29,49
D ₅₀ (µm)	17,74	10,87	22560	18,91	30,91	16,47	11,89	24,01	30,42	46,99
D ₆₀ (µm)	23,14	14,86	23890	27,04	44,61	21,53	15,47	31,3	43,31	71,02
D ₇₀ (µm)	29,86	19,66	26280	35,93	64,74	27,45	19,96	45,61	59,32	102,77
D ₈₀ (µm)	38,14	26,27	29140	48,36	97,57	35,84	25,96	64,3	86,12	143,84
D ₉₀ (µm)	51,03	37,84	33450	67,86	157,46	51,14	36,09	96,11	134,3	204,52

3.2.3 Caractérisation chimique et minéralogique

3.2.3.1 Analyse du soufre et du carbone total (S/C)

Cette méthode permet de déterminer la teneur en carbone et en soufre dans des échantillons solides. Toutefois, la mesure de ces éléments dans des échantillons qui ne fondent pas à une température de 1400°C (comme certains alliages) est impossible. L'échantillon est placé dans une fournaise à haute température en présence d'oxygène, provoquant la décomposition de la matière en dioxyde de carbone et dioxyde de soufre. Les gaz formés (CO₂ et SO₂) sont ensuite dirigés vers un détecteur infrarouge. Un système informatisé calcule et affiche les concentrations totales de carbone et de soufre dans l'échantillon. L'appareil utilisé pour cette analyse est le four à combustion *ELTRA CS-2000 Carbon/Sulfur determinator* (Figure 3.8c). Dans le cadre de cette étude, l'analyse S/C permet d'estimer de manière approximative si les résidus et les CS présentent un potentiel de génération de drainage minier acide.

Les valeurs mesurées servent à déterminer le potentiel de génération d'acidité (PA) et le potentiel de neutralisation (PN) des matériaux, en utilisant les équations suivantes (Miller et al., 1991) :

$$PA = \%S \times 31,25 \quad (3.3)$$

$$PN = \%C \times 83,3 \quad (3.4)$$

Les résultats sont interprétés en fonction du critère de bilan acide-base (Miller et al., 1991), qui prend en compte le potentiel net de neutralisation (PNN), défini comme la différence entre le PN et le PA. Si le PNN est de -20 kg CaCO₃/t, le matériau est considéré comme générateur de drainage minier acide (DMA). En revanche, si le PNN est supérieur à 20 kg CaCO₃/t, le matériau est jugé non-générateur. Une zone d'incertitude existe entre -20 et 20 kg CaCO₃/t.

3.2.3.2 Analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (FRX)

Les analyses par fluorescence des rayons X (FRX/XRF) sont effectuées à l'aide de l'appareil Bruker ED-XRF *X-ray Fluorescence Spectrometer Ranger S2* (Figure 3.8b). Cet appareil utilise la technique de fluorescence des rayons X pour déterminer la composition élémentaire des échantillons. Avant chaque mesure, l'appareil est calibré. Ensuite, l'échantillon est placé dans l'appareil et soumis à un bombardement de rayons X à haute énergie, ce qui excite les atomes. Lorsque ceux-ci retournent à leur état stable, ils émettent des rayons X (fluorescence). L'énergie

émission est spécifique à chaque élément chimique, tandis que l'intensité de cette fluorescence est directement liée à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

3.2.3.3 Analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation minéralogique est effectuée par diffraction des rayons X (DRX/XRD), une technique basée sur l'interaction des rayons X avec la matière. Au cours de l'analyse, l'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X, et les rayons diffractés sont mesurés en fonction de l'angle de déviation 2θ . Chaque minéral présent dans l'échantillon provoque une diffraction à des angles spécifiques, conformément à la loi de Bragg, en fonction de ses caractéristiques cristallographiques. L'intensité des rayons diffractés à chaque angle est enregistrée et représentée sous forme de diffractogramme. Cette technique permet de déterminer la structure interne des matériaux et de quantifier les phases minérales présentes. Avant l'analyse, l'échantillon doit être soigneusement séché, finement broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à boulets, puis homogénéisé. L'analyse est réalisée avec un diffractomètre Bruker AXS Advance D8 (Figure 3.8a), en mode $\theta/2\theta$, couvrant des angles de diffraction allant de 5° à 70° . Les logiciels Eva et TOPAS sont utilisés pour l'identification et la quantification des phases minérales.

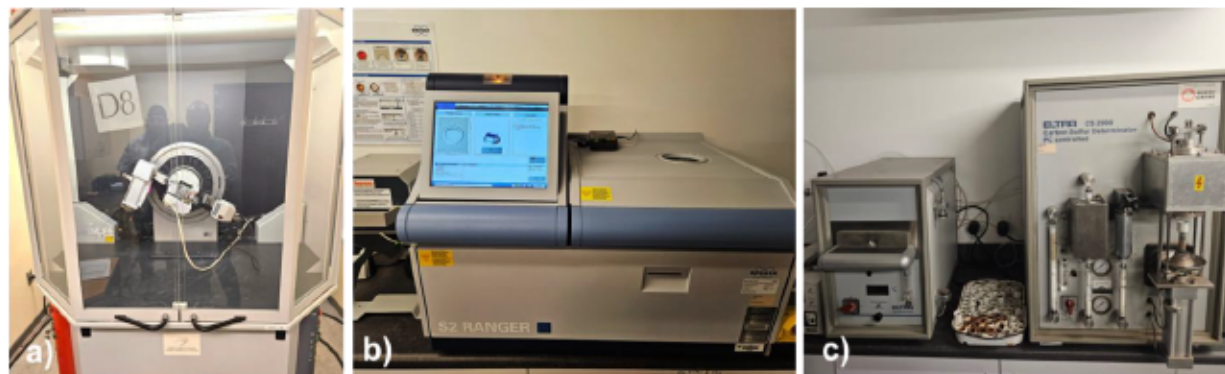


Figure 3.8 Appareillage d'analyse : a) Diffractomètre rayons X Bruker A.X.S Advance D8, b) Spectromètre de fluorescence X Bruker S2 Ranger, c) Four à combustion ELTRA CS-2000 pour analyse S/C

3.2.4 Résultats de la caractérisation chimique et minéralogique

3.2.4.1 Résultats de l'analyse soufre-carbone

Afin d'évaluer le potentiel acidogène et neutralisant des rejets, les analyses du soufre et du carbone totaux sont interprétées selon le critère du bilan acide-base (Miller et al., 1991), qui détermine le potentiel net de neutralisation (PNN) (Tableau 3.3). Les résultats indiquent que les CS CS2, CS3,

CS4 ainsi que les résidus de LaRonde présentent un potentiel de génération d'acidité, alors que les résidus de Goldex ne sont pas générateurs d'acide.

Lorsqu'une mine dispose à la fois de résidus générateurs et non générateurs d'acide, le choix du matériau de remblayage doit prioritairement se porter sur les résidus problématiques. Dans cette étude, il est crucial d'évaluer le comportement mécanique et la durabilité des RPC fabriqués à partir de résidus générateurs d'acide (cas des résidus de la mine LaRonde) et de résidus non générateurs d'acide (cas des résidus de la mine Goldex), afin de valider la réactivité des CS à l'échelle industrielle en tant qu'ajout cimentaire.

Tableau 3.3 Composition chimique des CS, des liants et des réactifs utilisés

Matériaux	C _{total} (% p/p)	S _{total} (% p/p)	PA (kg CaCO ₃ /t)	PN (kg CaCO ₃ /t)	PNN (PN-PA)	Interprétation
CS2	0,04	1,89	59,05	3,52	-55,53	Générateur
CS3	0,07	2,14	66,84	5,70	-61,14	Générateur
CS4	0,02	1,21	37,87	2,02	-35,86	Générateur
Résidus Goldex	1,09	0,15	4,56	90,80	86,23	Non-Générateur
Résidus LaRonde	0,34	9,62	300,59	28,32	-272,27	Générateur

3.2.4.2 Résultats de l'analyse chimique

a) Résidus miniers et silice pure – Sil-Co-Sil® 106

Les résultats de l'analyse chimique (FRX/XRF) des résidus miniers prélevés à la sortie de l'usine de flottation et après épaississement, ainsi que de silice pure (Sil-Co-Sil® 106), sont présentés dans le Tableau 3.4. Ces résultats montrent que les résidus de la mine LaRonde présentent des teneurs élevées en soufre (SO₃ = 23,8%) et en fer (Fe₂O₃ = 17,42%). En effet, la présence de minéraux sulfurés ainsi que de sulfates solubles dans l'eau interstitielle pourrait avoir un effet néfaste sur la résistance mécanique des remblais en raison de l'attaque sulfatique (Benzaazoua et al., 2002).

Les résidus de la même Goldex se caractérisent par une haute teneur en SiO₂ (60,5%), suivie de l'alumine (Al₂O₃ = 16,1%). Ils contiennent également une quantité non négligeable d'alcalins, ce qui rend ces résidus non générateurs d'acidité et utilisables comme matériaux de neutralisation pour limiter l'oxydation des sulfures et la génération de drainage minier acide, comme cela a été fait sur l'ancien site minier Manitou.

Le Sil-Co-Sil® 106, utilisé comme squelette pour les mélanges de remblai en pâte simulé (RPCS), atteint une pureté de 97,4% en SiO₂.

Tableau 3.4 Composition chimique du Sil-Co-sil® 106 et des résidus miniers

Oxydes majeurs (%)	Sil-Co-Sil 106	Résidus LaRonde	Résidus Goldex
SiO ₂	97,4	46,7	60,5
SO ₃	< 0,01	23,88	0,65
Al ₂ O ₃	1,76	7,12	16,1
CaO	< 0,01	1,23	5,26
K ₂ O	< 0,01	1,03	0,58
Na ₂ O	< 0,01	0,78	5,83
Fe ₂ O ₃	0,02	17,42	3,12
MgO	0,28	0,63	2,58

b) Scories de cuivre, liants et réactifs

La réactivité des ajouts cimentaires est intrinsèquement liée à leur activité hydraulique qui peut être définie aux travers de différents modules de basicité (M_{b1} , M_{b2} et M_{b3}) (Smokzyk, 1978 ; Pal et al., 2003) ou même par l'indice d'hydraulicité (acidité) de Vicat (i_H) tels que donnés par les relations suivantes :

$$M_{b1} = \frac{\text{fraction basique}}{\text{fraction acide}} = \frac{CaO}{SiO_2} \quad (3.5)$$

$$M_{b2} = \frac{CaO + MgO}{SiO_2} \quad (3.6)$$

$$M_{b3} = \frac{CaO + MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \quad (3.7)$$

$$i_H = \frac{\text{fraction acide}}{\text{fraction basique}} = \frac{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}{CaO + MgO} \quad (3.8)$$

Une scorie aura une bonne activité hydraulique et une meilleure résistance chimique si son module de basicité est basique, c'est-à-dire, $M_{bi} > 1.0$. Quant à l'indice d'hydraulicité (i_H), il permet de classer les liants selon leur résistance chimique de la manière suivante (e.g., Nigri, 2018) :

- Les liants basiques (généralement les ciments Portland) lorsque $i_H \leq 0,5$;
- Les liants neutres (riches en laitier) lorsque $i_H > 0,5$;
- Les liants acides lorsque $i_H = 1$.

Il est à noter également que la composition du GGBFS doit être constituée d'au moins deux tiers (2/3), en masse, de la somme $\text{CaO} + \text{MgO} + \text{SiO}_2$ (Nigri, 2018).

L'analyse chimique des matériaux est présentée dans le Tableau 3.5 et à la Figure 3.9. Selon leur composition, ces matériaux peuvent être classés en trois groupes : ceux riches en chaux (CaO), ceux riches en silice (SiO_2), et ceux présentant une composition chimique intermédiaire.

Les scories CS2 et CS3 ont une composition chimique similaire. Elles sont très riches en Fe_2O_3 (~50%), avec une teneur élevée en SiO_2 (~27,5% en moyenne) et des teneurs non négligeables en Al_2O_3 (~8% en moyenne) et CaO (~4,3% en moyenne). Les scories CS4 se caractérisent également par une abondance en Fe_2O_3 (~44%), une teneur élevée en SiO_2 (~30%), une teneur moyenne en Al_2O_3 (7%) et une très faible teneur en CaO (1,1%). Cette composition chimique servira à déterminer la basicité, l'hydraulicité et la réactivité de ces scories.

Toutes les CS étudiées présentent des valeurs d'indice d'hydraulicité et de modules de basicité inférieures aux valeurs habituelles dans la littérature. Les valeurs calculées des trois indices de basicité (M_{b1} , M_{b2} et M_{b3}) et présentées dans le Tableau 3.6 sont toutes < 1.0 et cela indique que ces scories sont très acides et devraient avoir une activité hydraulique nulle (entre 3 et 15% de la valeur de référence du laitier de haut fourneau granulé et finement broyé). En effet, le GGBFS présente une composition chimique équilibrée entre les oxydes de calcium (CaO), de silicium (SiO_2), et de ferroaluminium ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$). Cet équilibre confère au GGBFS des propriétés hydrauliques avantageuses car le durcissement en leur présence nécessite peu ou pas d'ajout de chaux. Par conséquent, les taux de substitution envisagés peuvent être plus élevés que pour d'autres sous-produits riches en silice.

Les matériaux riches en chaux (Figure 3.9) incluent, bien entendu, le ciment Portland de type GU, le LKD, et le CDS, avec des teneurs en chaux (CaO), respectivement de 64%, 68% et 58%. Leur

forte teneur en calcium, ainsi que la présence notable de sulfate dans le CDSD ($\text{SO}_3 = 36\%$), permettent de les envisager comme des sources potentielles d'activateurs alcalins pour les CS. Théoriquement, une telle composition chimique favoriserait la dissolution des pouzzolanes et accélérerait les réactions d'hydratation. Cependant, la teneur élevée en sulfate du CDSD peut également induire la formation de phases hydratées telles que l'ettringite (AFt) et le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), qui peuvent soit améliorer, ou dans certains cas (phases expansives), inhiber le processus d'hydratation.

Tableau 3.5 Composition chimique des CS, réactifs et liants ajout cimentaire utilisés

Oxydes majeurs (%)	Scories de cuivre			Aditifs		Liants	
	CS2	CS3	CS4	CDSD	LKD	GU	GGBFS
MnO	0,22	0,08	0,10	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Al_2O_3	7,45	8,67	7,14	0,70	3,17	4,10	9,84
SiO_2	27,93	27,24	30,49	2,30	6,20	15,60	34,50
SO_3	5,84	5,51	2,13	36,30	4,22	4,47	1,23
K_2O	0,66	0,73	0,72	0,12	0,93	1,10	0,63
Na_2O	< 0,01	< 0,01	0,70	< 0,01	< 0,01	0,42	0,73
CaO	4,24	4,41	1,15	57,90	68,34	64,66	39,80
MgO	1,78	1,47	1,16	1,13	< 0,01	2,01	10,20
Fe_2O_3	50,50	50,24	43,96	1,10	0,79	2,76	0,31
CuO	0,92	0,65	0,98	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
ZnO	4,09	3,62	3,51	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
TiO_2	0,22	0,18	0,23	0,70	0,17	0,13	0,36

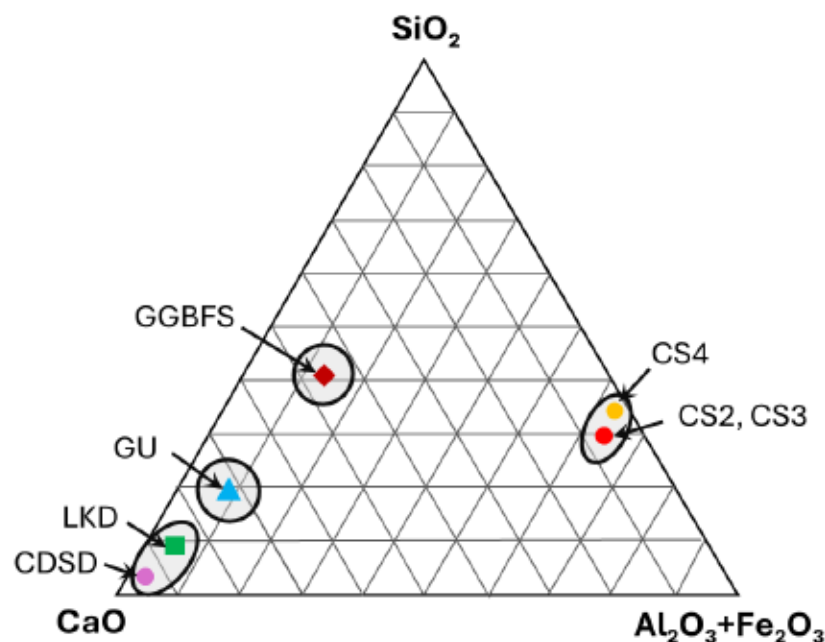


Figure 3.9 Projection de la composition chimique des matériaux dans le diagramme ternaire

Le Tableau 3.6 présente les valeurs calculées des modules de basicité et l'indice d'hydraulicité déjà définis (équations 3.5 à 3.8) qui sont généralement utilisés pour l'évaluation théorique de l'activité hydraulique des scories. Il est important de noter que l'activité hydraulique d'une scorie est influencée par des paramètres tels que la composition chimique, la microstructure (cristallinité), la teneur en verre (phase amorphe) et la finesse de mouture (Lan et al., 2020 ; Wang et al., 2021).

Tableau 3.6 Indices chimiques utilisés pour l'évaluation théorique de l'activité hydraulique des CS, réactifs et liants

Modules et indices	Scories de cuivre			Ajouts cimentaires			Exigence
	CS2	CS3	CS4	CDSD	LKD	GGBFS	
Mb1	0,15	0,16	0,04	25,17	11,02	1,15	0,3 – 1,4
Mb2	0,22	0,22	0,08	25,67	11,02	1,45	> 1,4
Mb3	0,17	0,16	0,06	19,68	7,29	1,13	1,0 – 1,3
i_H	14,27	14,65	35,32	0,07	0,15	0,89	0,3 – 1,0
CaO+MgO+SiO2	33,95	33,12	32,80	61,33	74,54	84,50	≥ 65

3.2.4.3 Résultats de l'analyse minéralogique

a) Résidus et silice pure Sil-Co-Sil® 106

Les résultats de la DRX sont en accord avec ceux de l'analyse chimique (Tableau 3.7). Les résidus de la mine LaRonde contiennent du quartz (39,7%), de la muscovite (22,1%) et de la pyrite (19,1%). Cependant, ces résidus se distinguent par l'absence de minéraux neutralisants tels que les carbonates. Pour les résidus de la mine Goldex, on peut noter une abondance en minéraux aluminosilicatés, notamment l'albite, avec une forte teneur (60%), ainsi que des silicates tels que le quartz, présent en quantité importante (20%). De plus, ces résidus contiennent des minéraux neutralisants comme la calcite (7,35%) et l'actinote (3,64%). Quant à la silice pure (Sil-Co-Sil® 106), elle est principalement composée de quartz (95,7%) avec une faible proportion d'impuretés sous forme de muscovite (4,3%).

b) Scories de cuivre, liants et ajouts cimentaires

À partir de l'analyse du Tableau 3.7, il apparaît clairement que la phase cristalline des scories CS2 et CS3 est principalement constituée de silicates tels que la fayalite (environ 43%), d'oxydes de fer comme la magnétite (entre 25 et 35%), ainsi que d'une quantité significative de gypse, qui atteint 31% dans les CS3. Cependant, les CS4 montrent une teneur très élevée en fayalite (76,4%), suivie d'une proportion importante en magnétite (21,7%).

De plus, l'analyse des diffractogrammes des rayons X des CS (Figure 3.10) révèle que la quantité de phases cristallines est prédominante par rapport aux phases amorphes ; ce qui suggère une faible réactivité d'hydratation. Par conséquent, et pour ces scories, il serait nécessaire d'utiliser une solution chimique pour améliorer la solubilité d'une partie de leur phase cristalline. En effet, la pouzzolanicité ou l'hydraulicité d'un matériau cimentaire est directement liée à sa teneur en minéraux cristallisés susceptibles de se dissoudre facilement (ex. portlandite, chaux, gypse, anhydrite), à sa fraction amorphe (degré de vitrification), et à sa finesse (surface spécifique).

Ainsi, des ajouts cimentaires tels que le CDSD et le LKD présentent également une fraction cristalline élevée. Les principaux minéraux du CDSD sont la calcite (59,2%), l'hannebachite (sulfite de calcium) avec une teneur de 21,4%, ainsi que la portlandite (10,5%). Le LKD est majoritairement composé de calcite (74%) et de portlandite (24%). Ces produits pourraient potentiellement être utilisés comme activateurs alcalins pour les CS. Le ciment Portland (GU)

présente également une structure majoritairement cristalline, avec une prédominance des minéraux des phases cimentaires, tels que l'alite (47,3%) et la bélite (14%). Enfin, l'analyse DRX du GGBFS confirme la présence d'une structure complètement amorphe, qui confère généralement de bonnes propriétés liantes.

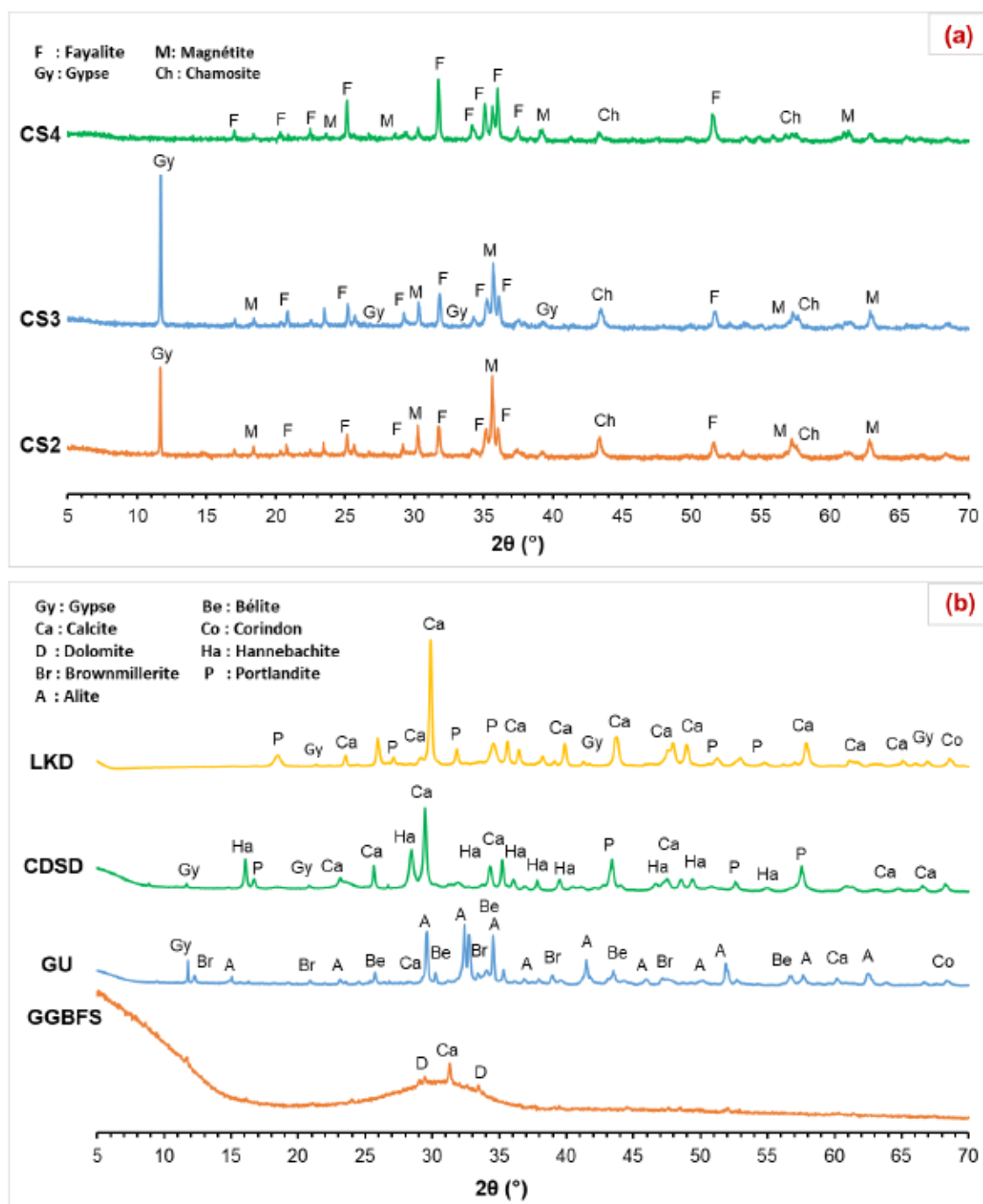


Figure 3.10 Diffractogrammes des rayons X : a) CS, b) Liants et réactifs

3.2.5 Étude de l'hydratation des pâtes cimentaires pures

3.2.5.1 Arrêt du processus d'hydratation

Pour l'étude des hydrates des pâtes pures de liants après un temps de cure de 28 jours, le processus d'hydratation doit être préalablement arrêté avant d'entreprendre les caractérisations des hydrates formés. Pour ce faire, un ratio E/C de 0,45 a été choisi afin de favoriser le durcissement rapide de la pâte de liant. La méthode utilisée pour stopper l'hydratation consiste en un séchage à l'isopropanol, un solvant considéré comme non agressif pour la microstructure des pâtes cimentaires. Les étapes de cette méthode sont les suivantes :

- Broyage des échantillons durcis après 28 jours de cure à l'aide d'un mortier en pierre d'agate, suivi d'un tamisage pour obtenir des particules d'une taille inférieure à 90 μm ;
- Environ 10 g de poudre d'échantillon sont immergés dans 100 ml de solvant pendant 15 minutes, avec agitation occasionnelle ;
- Filtration à l'aide d'un entonnoir Büchner, suivie d'un rinçage avec 20 ml d'éther diéthylique (un solvant organique qui s'évapore très rapidement) pour éliminer l'excès d'isopropanol ou d'eau encore présent dans les échantillons, afin d'éviter toute réaction supplémentaire ;
- Etuvage des filtrats dans une étuve à 40°C pendant 10 minutes ;
- Finalement, stockage des échantillons dans un dessiccateur sous vide jusqu'aux analyses ultérieures.

Les hydrates seront étudiés à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation, telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un spectromètre à rayons X pour l'analyse en dispersion d'énergie (MEB-EDS – *energy dispersive spectrometry*).

3.2.5.2 Analyse thermogravimétrique (ATG/ATD)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) repose sur le principe de la mesure de la perte de masse d'un matériau cimentaire soumis à une élévation progressive de température (°C/min). Cette perte de masse est liée à plusieurs phénomènes, tels que l'évaporation de l'eau, la cristallisation, la décarbonatation, la déshydratation, la nucléation, la combustion ou encore la fusion de certains composants présents dans le matériau cimentaire. Parallèlement, l'analyse différentielle thermique

(ATD) permet de détecter les variations d'énergie, absorbée ou libérée, lors de ces transformations, comme les changements de phase ou la décomposition des phases hydratées. L'ATG, quant à elle, mesure spécifiquement la perte de masse due à ces réactions.

La technique ATG/ATD est également utilisée pour déterminer la teneur en eau chimiquement liée et pourra également quantifier la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) dans les pâtes cimentaires hydratées.

Le thermogravimètre est composé de trois principaux éléments : une balance pour la pesée en continue de l'échantillon, un four avec contrôle de la température, et un dispositif d'enregistrement des données (Figure 3.11a).

Les analyses ATG/ATD ont été réalisées à l'aide de l'analyseur thermogravimétrique STA 449 F5 Jupiter, au Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI). Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons de 100 mg, dans une atmosphère d'azote, avec une variation de température allant de 30°C à 1000°C , à un taux de $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.2.5.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) repose sur le principe de l'absorption de rayonnement infrarouge (IR) par le matériau étudié. Ce rayonnement couvre une plage de fréquences allant de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} (soit $2,5$ à $25\text{ }\mu\text{m}$), correspondant à l'énergie de vibration des liaisons moléculaires. Lorsque l'énergie du rayonnement IR est proche de celle des vibrations moléculaires, les molécules absorbent cette énergie, entraînant une diminution de l'intensité du rayonnement transmis. Toutes les vibrations moléculaires ne conduisent pas nécessairement à une absorption, cela dépend notamment de la géométrie et de la symétrie de la molécule. Par exemple, des molécules symétriques comme le dioxygène (O_2), n'absorbent pas dans l'infrarouge en raison de l'absence de moment dipolaire.

Dans cette étude, la FTIR permet de détecter les groupes fonctionnels caractéristiques des phases hydratées. Chaque phase hydratée présente des liaisons chimiques spécifiques, qui correspondent à des bandes d'absorption particulières permettant l'identification du matériau. Par exemple, on peut identifier les liaisons Si-O dans les silicates de calcium hydratés (C-S-H) ou les liaisons O-H dans la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). L'instrument utilisé pour ces analyses est le spectromètre FTIR IRTracer-100 (Figure 3.11b).

3.2.5.4 Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS (MEB-EDS)

Les observations seront réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi TM4000 Plus, équipé d'un système d'analyse EDS pour les rayons X (Figure 3.11c). Le MEB-EDS permet d'étudier simultanément la topographie, la composition chimique et certaines propriétés physiques des solides. L'échantillon, des fragments de matériau cimentaire ne dépassant pas 30 mm de diamètre et 25 mm de hauteur, est placé dans une chambre sous vide. Il est bombardé par un faisceau d'électrons générés par un filament de tungstène et accélérés par une tension allant jusqu'à 15 kV. Deux types d'interaction se produisent :

- *Interactions élastiques* : les électrons rétrodiffusés (BSE) révèlent les contrastes de phase selon le numéro atomique des éléments. Les zones claires correspondent aux éléments plus lourds, tandis que les zones sombres représentent les éléments plus légers.
- *Interactions inélastiques* : ces interactions produisent des électrons secondaires (SE), des électrons Auger et des rayons X, qui fournissent des informations sur la morphologie et la composition chimique de l'échantillon.

Le MEB couplé au détecteur EDS devient un puissant outil d'analyse chimique en mesurant les rayons X émis par l'échantillon. Cela permet d'identifier et de confirmer la nature des phases présentes (par exemple, la portlandite, le C-S-H ou l'ettringite), ainsi que les phases anhydres et les particules de CS non réagies.

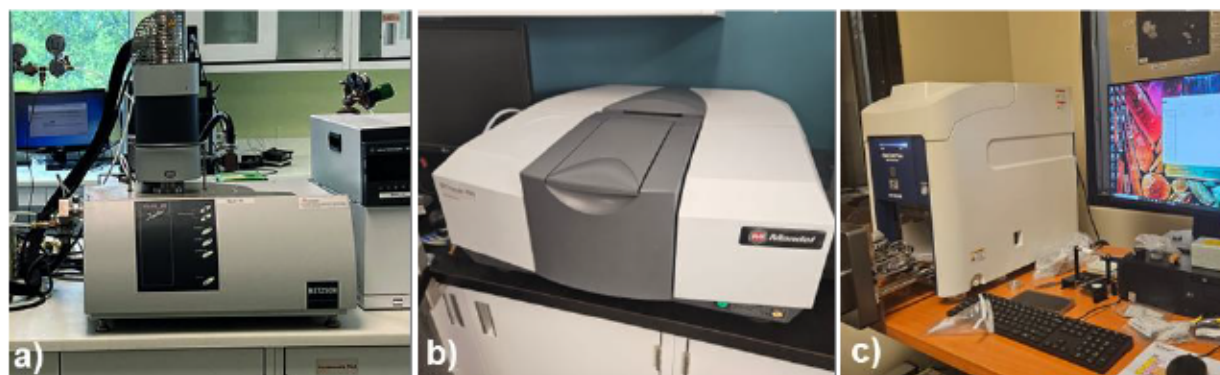


Figure 3.11 a) Analyseur thermogravimétrique STA 449 F5 Jupiter, b) Spectromètre FTIR IRTracer-100, c) MEB Hitachi TM4000 Plus

3.3 Programme expérimental

Le programme expérimental débute par des tests d'activation des CS, incluant l'activation mécanique par broyage afin d'optimiser la finesse des grains et de favoriser l'activation chimique à l'aide de divers réactifs combinés avec du ciment Portland type GU. Par la suite, des plans d'expériences sous contraintes seront mis en œuvre afin de formuler des recettes de RPCS utilisant le Sil-Co-Sil® 106 comme squelette solide. Les recettes optimales qui seront identifiées serviront à la formulation de RPC réels à base de résidus miniers, dont les propriétés, telles que l'affaissement (*Slump*) et la résistance à la compression uniaxiale (UCS), seront évaluées après des temps de cure de 7, 28 et 56 jours.

3.3.1 Activation par broyage et optimisation de la finesse des grains

L'amélioration de la finesse des CS augmente leur surface spécifique, ce qui favorise les réactions chimiques avec les réactifs et le ciment Portland GU, stimulant ainsi leur réactivité pouzzolanique. L'optimisation de la finesse par traitement physique suit les étapes suivantes (Figure 3.12) :

- a) **Concassage et broyage des scories CS4** : les CS4 subissent d'abord un concassage primaire à l'aide d'un concasseur à mâchoires, réduisant les fragments à une taille inférieure à 20 mm. Ensuite, un concassage secondaire est réalisé avec un concasseur à cône pour obtenir une granulométrie plus fine ($d < 5$ mm). Enfin, les particules sont broyées jusqu'à une finesse inférieure à 75 μm à l'aide d'un broyeur à billes planétaire PULVERISETTE 5. Le broyage est réalisé par fractions de 150 g, avec une vitesse fixée à 180 tr/min. La durée maximale de broyage est de 120 minutes. Une pause de 5 minutes est prévue toutes les 10 minutes de broyage. Cela évite la surchauffe qui pourrait altérer certains composants actifs des scories. Ainsi, la finesse est contrôlée régulièrement à l'aide de la perméabilité à l'air de Blaine.
- b) **Broyage des scories CS2 et CS3** : ces matériaux présentent une finesse initiale élevée (soit 0,64 m^2/g pour les CS2 et 0,79 m^2/g pour CS3). Ils sont soumis au même processus de broyage après un séchage dans une étuve à 60°C jusqu'à l'obtention d'une masse constante, formant ainsi des fragments compacts. Ce traitement permet d'évaluer l'influence d'un broyage supplémentaire, considéré comme une activation mécanique, sur leur réactivité. Cependant, un broyage prolongé peut entraîner un surcoût énergétique, surtout à l'échelle industrielle, sans nécessairement améliorer les propriétés du matériau. En effet, les particules peuvent avoir

tendance à s'agglomérer, formant des amas qui réduisent leur surface spécifique effective, ce qui diminue leur réactivité.

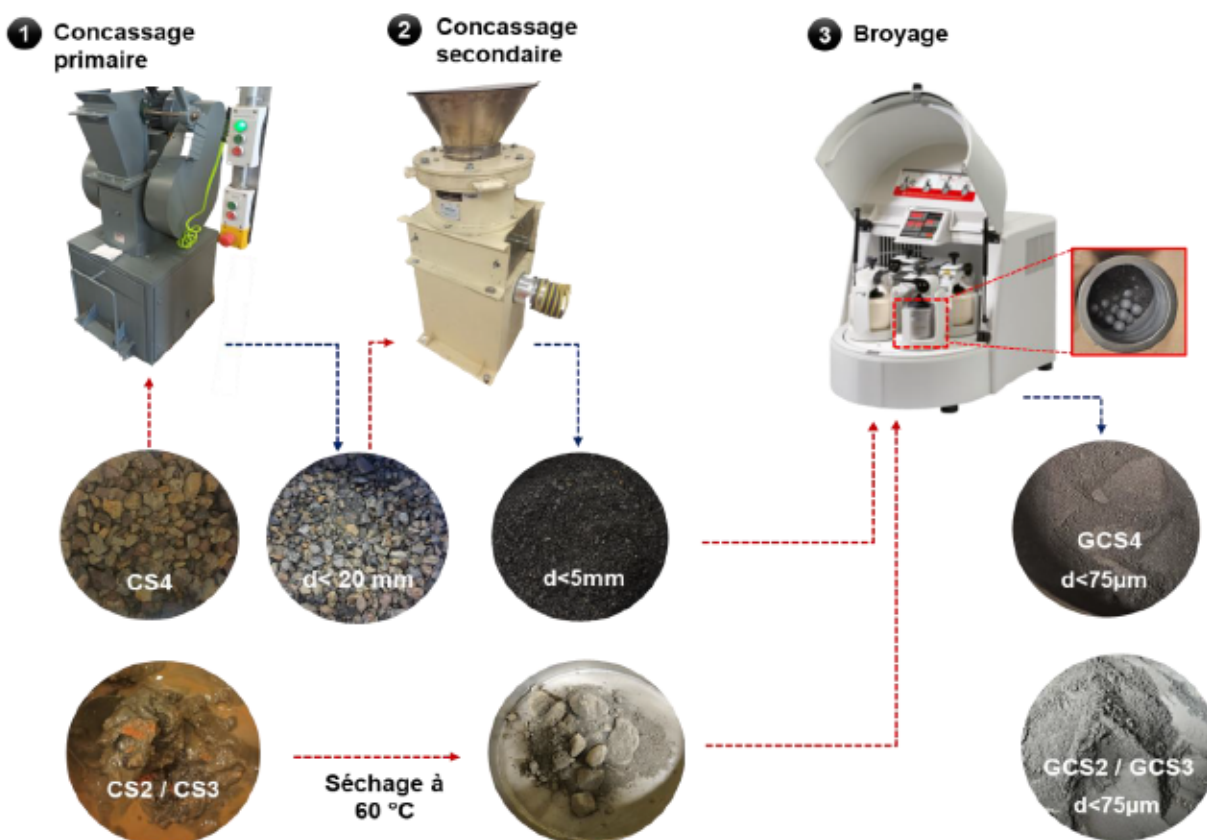


Figure 3.12 Traitement physique des CS par broyage

3.3.2 Définitions des différentes grandeurs liées aux RPC

Rappelons que le RPC est un mélange de résidus humides et d'un agent liant sec (formant la phase solide), malaxé avec de l'eau d'appoint (phase liquide). Dans la pratique courante, les professionnels du remblai travaillent avec des masses plutôt qu'avec d'autres grandeurs comme les volumes et les concentrations. Dans ce mémoire, les mêmes paramètres seront considérés, mais avec des notations ajustées pour inclure les éléments liés aux activateurs des CS. Une représentation schématique des différentes grandeurs liées aux RPC étudiés est illustrée à la Figure 3.13, dans laquelle :

- $M_{t/sil}$: masse sèche des résidus miniers ou la masse de Sil-Co-Sil® 106 (pour RPC simulé) ;

- M_b : masse du liant représente la somme du ciment GU ou de le GGBFS, des réactifs (CDSD et LKD) et des scories de cuivre (CS), avec des proportions variables selon chaque plan de mélange ;
- $M_{Hyd/Sul}$: masse de l'hydroxyde de sodium (NaOH) ou du sulfate de sodium (Na_2SO_4) solide fait partie de la phase liquide ;
- M_s : masse sèche réelle du remblai ;
- M_w : masse d'eau totale dans le mélange ;
- M_{total} : masse totale réelle du remblai.

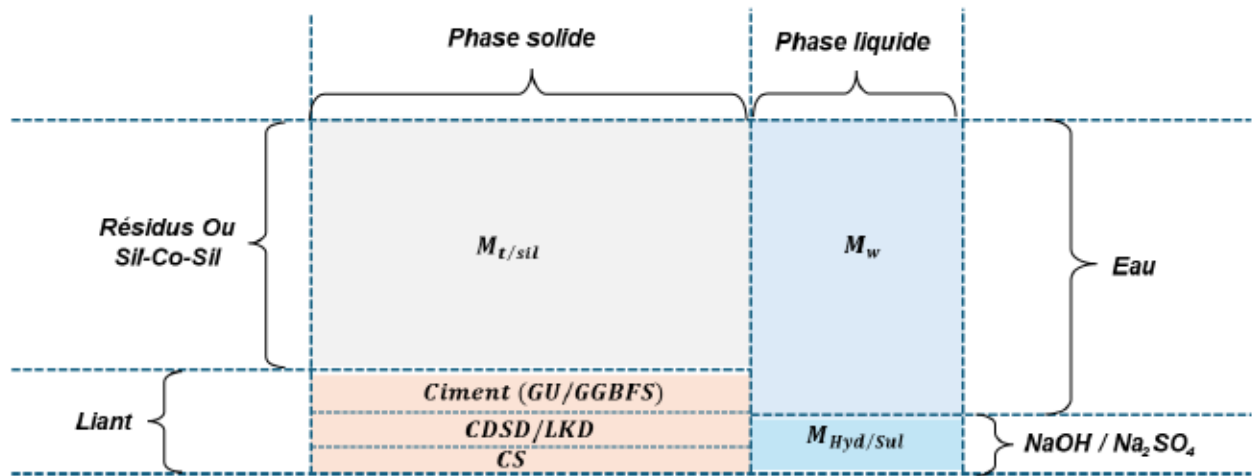


Figure 3.13 Représentation schématique des différentes grandeurs liées au RPC étudié

- Pourcentage solide réel du remblai (C_w)

$$C_w = \frac{M_s}{M_{total}} = \frac{M_{t/sil} + M_b + M_{Hyd/Sul}}{M_{t/sil} + M_b + M_{Hyd/Sul} + M_w} \quad (3.9)$$

- Pourcentage solide apparent du remblai (C_w')

Ce terme est utilisé dans ce mémoire, car on a tendance à ignorer la masse du NaOH et celle du Na_2SO_4 lorsqu'ils sont dissous dans l'eau (M'_w) ; la solution alcaline/sulfatique est alors considérée comme une eau chargée.

$$C_w' = \frac{M_{t/sil} + M_b}{M_{t/sil} + M_b + M'_w} \quad (3.10)$$

- Ratio ou taux de liant (B_w)

$$B_w = \frac{M_b}{M_{t/sil}} \quad (3.11)$$

- Pourcentage absolu ou réelle du liant dans le mélange (C_b)

$$C_b = \frac{M_b}{M_{total}} \quad (3.12)$$

- Pourcentage de l'hydroxyde de sodium ou du sulfate de sodium solide (B'_w)

$$B'_w = \frac{M_{Hyd/Sul}}{M_{total}} \quad (3.13)$$

- Masse totale d'eau dans le mélange (M_w , M'_w)

$$M_w = M_{total} \times (1 - C_w) \quad (3.14a)$$

$$M'_w = M_{total} \times (1 - C'_w) \quad (3.14b)$$

- Rapport eau/liant (E/C)

$$E/C = \frac{M_w}{M_b} \quad (3.15a)$$

$$(E/C)' = \frac{M'_w}{M_b} \quad (3.15b)$$

- Masse du NaOH nécessaire pour X molarité (XM)

La molarité (M) est définie comme le nombre de moles de soluté dissous dans un litre de solution. Pour obtenir une solution de X molarité (XM), il faut dissoudre X moles de NaOH dans un litre de solution. La masse molaire de NaOH est de 40 g/mol.

$$Masse\ de\ NaOH = X \times 40\ g/mol \quad (3.16)$$

- Masse de Na_2SO_4 nécessaire pour X molarité (XM)

Pour obtenir une solution de X molarité (XM), il faut dissoudre X moles de Na_2SO_4 par litre de solution. La masse molaire de Na_2SO_4 est d'environ 142 g/mol.

$$Masse\ de\ Na_2SO_4 = X \times 142\ g/mol \quad (3.17)$$

3.3.3 Formulation des recettes

La définition des limites/bornes des composants des mélanges de liant a été établie à partir de la littérature scientifique sur l'activation des CS comme ajout cimentaire (Chen et al., 2021; Feng et al., 2020; Lan et al., 2020; Wang et al., 2019; Yan et al., 2021; Zhang et al., 2022; Zhu et al., 2022), ainsi que d'essais préliminaires de laboratoire visant à tester ces méthodes tout en maintenant des proportions optimales entre les trois pôles : CaO, SiO₂ et Fe₂O₃–Al₂O₃ (Tableau 3.8). Ces valeurs seront ensuite introduites dans un logiciel statistique pour élaborer les plans d'expériences et formuler les recettes optimales de substitution. Le logiciel *Minitab Statistical Software 22* a été utilisé à cet effet et a permis de définir trois plans de mélange binaires, deux plans de mélange binaires avec variables de procédé, quatre plans de mélange ternaires, et deux plans factoriels.

Tableau 3.8 Bornes des différents composants des plans d'expérience

Composants	Formulation du liant				
	CS/GU	CS/GU/CDS	CS/GU/ LKD	CS/GU+[Na ₂ SO ₄]	CS + [NaOH]
GU (%)	50 - 90	20 - 40	45 - 55	20 - 60	-
CS (%)	10 - 50	30 - 50	30 - 50	40 - 80	100
LKD (%)	-	-	05 -15	-	-
CDS (%)	-	10 - 30	-	-	-
Na ₂ SO ₄ (M)	-	-	-	0,1 - 0,5	-
NaOH (M)	-	-	-	-	0,5 - 2
B _w (%)	8	8	8	8	4,5 - 8
E/C	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5 - 7,7
Nbr. de plans	3	2	2	2	2

3.3.4 Préparation des mélanges

a) Mélanges de RPC simulés (RPCS)

Pour ce type de remblai, la silice fine Sil-Co-Sil® 106 a été utilisée (sous forme sèche) comme squelette (matériau inerte) du RPCS, permettant ainsi la préparation des mélanges établis par les plans d'expériences mentionnés précédemment. La concentration massique en solides (C_w) du RPC a été fixée à 75% (la concentration en eau est de 25%), et le taux de liant (B_w) à 8%. Ce dernier est considéré comme un facteur variant entre 4,5% et 8% dans le cas de l'activation alcaline utilisant du NaOH.

Pour préparer la pâte, le liant formulé (CS + Activateur) sec est ajouté, avec une faible quantité d'eau, dans le bol du malaxeur électrique de marque Eurodib (Figure 3.14-a). Le mélange est d'abord brassé à la cuillère jusqu'à obtenir une pulpe homogène. Ensuite, le malaxeur est mis en marche à faible vitesse, et le Sil-Co-Sil® 106 est progressivement incorporé. Le mélange est brassé pendant 5 minutes, avec une augmentation progressive de la vitesse (jusqu'à un maximum de 180 tr/min), afin d'assurer une parfaite homogénéité.

Le mélange final est ensuite placé dans des moules cylindriques de 30 mm de diamètre et 60 mm de hauteur (1,2 po $\times$ 2,36 po), ce qui permet de réaliser un grand nombre d'expériences (Figure 3.14-b). Les moules sont ensuite secoués pour éliminer les bulles d'air. Les échantillons, préparés en triplicata, ont été placés dans des chambres humides à une température de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et une humidité relative supérieure à 90% pour des temps de cure de 7 et 28 jours.

b) Mélanges de RPC à base des résidus

Les résidus ont été homogénéisés et échantillonnés pour diverses caractérisations. Leurs teneurs en eau ont été mesurées et sont respectivement de 16,1% et 17,8% pour les résidus de LaRonde et Goldex.

Comme pour les RPC simulés, ce remblai a été préparé en suivant les mêmes étapes. L'objectif est d'évaluer les recettes optimales de liants sur un remblai réel en utilisant deux scénarios : un résidu générateur d'acide avec une teneur élevée en sulfates (cas des résidus de LaRonde) et un résidu non générateur d'acide (cas des résidus de Goldex). En raison de la quantité insuffisante des mélanges préparés, nous avons utilisé le petit cône d'Abrams ($H = 150$ mm ; *slump s*) à la place du cône d'Abrams standard ($H = 300$ mm ; *slump S*) afin de mesurer la consistance de la pâte (affaissement

ou *slump*). Pour la conversion approximative du petit cône au grand cône, nous multiplions les valeurs obtenues par 2,28 (Belem, 2010). Cet essai consiste à remplir le cône et à tasser le matériau en donnant 25 coups à l'aide d'une tige métallique. Ensuite, le cône est délicatement soulevé et l'affaissement est immédiatement mesuré (Figure 3.14-c).

Cet essai est le plus couramment utilisé, car il est très simple à mettre en œuvre. Il est généralement utilisé pour tester la consistance du remblai et évaluer sa qualité en termes de pompabilité et de transportabilité. L'affaissement typique d'un remblai en pâte devrait se situer entre 150 et 250 mm afin de faciliter l'écoulement souterrain par pompage ou gravité dans le cas d'un RPC (Landriault, 1995 ; Landriault et al., 1997 ; Belem et al., 2003).

Les différentes recettes de remblai en pâte ont été coulées dans des moules en plastique. Ces dernières, sont couramment utilisés pour mesurer l'UCS du RPC. Elles ont un diamètre de 50,8 mm et une hauteur de 101,6 mm (2 po × 4 po). Ces moules ont été scellés, puis une partie a été entreposée dans une chambre à humidité contrôlée ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$; $HR > 90\%$) (Figure 3.14-d), et l'autre partie placée dans une étuve à une température de 60°C afin de simuler l'effet des températures extrêmes que l'on retrouve dans des mines profondes, comme la mine LaRonde qui atteint actuellement une profondeur de plus de 3000 mètres. Les échantillons seront conservés pour des temps de cure de 7, 14, 28 et 56 jours.



Figure 3.14 Préparation et conditionnement des RPC : a) Malaxage du RPC à l'aide d'un malaxeur Eurodib, b) Mise en moules cylindriques (1,2 po × 2,36 po), c) Mesure de l'affaissement (slump) à l'aide du petit cône d'Abrams et d) Mise en moules cylindriques (2 po × 4 po)

3.3.5 Essais compression uniaxiale (UCS)

La résistance à la compression uniaxiale (UCS) est fréquemment employée pour évaluer les propriétés mécaniques des RPC. Il s'agit d'une méthode largement utilisée en raison de sa simplicité et de son coût abordable. Le test consiste à placer un échantillon de remblai entre les deux plateaux d'une presse, puis à appliquer une charge axiale de manière progressive jusqu'à ce que l'échantillon se fracture.

Dans cette étude, l'UCS a été mesurée à chaque intervalle de cure à l'aide d'une presse mécanique rigide MTS 10/GL, ayant une capacité de 50 kN. Les essais ont été réalisés à une vitesse de déplacement de 1 mm/minute (Figure 3.15). Avant chaque test, les éprouvettes ont été soigneusement démoulées et les surfaces des extrémités ont été rectifiées afin d'assurer une répartition uniforme de la force sur toute la section de l'échantillon. Il est à noter que la valeur de l'UCS rapportée est la moyenne des résultats obtenus sur des triplicatas.

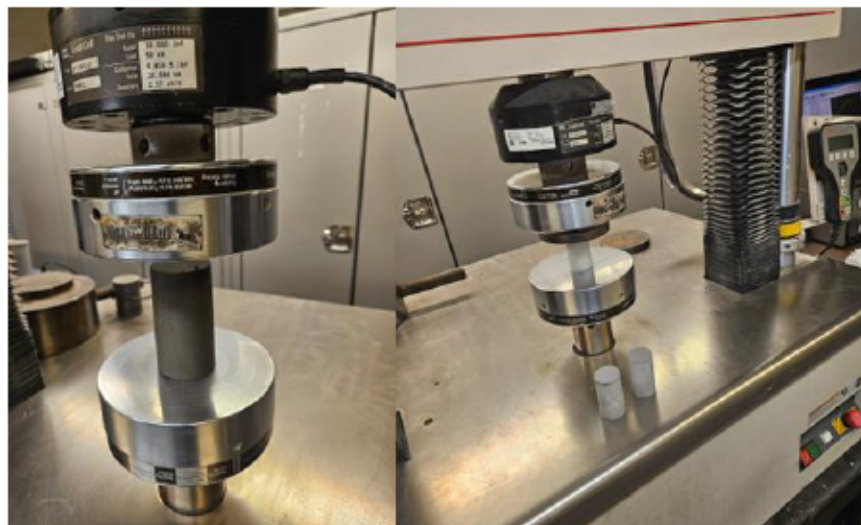


Figure 3.15 Presse mécanique de compression MTS 10/GL de 50 kN de capacité

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Effet de l'activation mécanique

En raison de la faible réactivité initiale des CS, une activation mécanique est indispensable avant toute activation chimique, afin de stimuler de manière optimale leur activité pouzzolanique. À cet effet, les CS ont été broyées pendant 20, 40, 60, 80, 100 et 120 minutes à l'aide d'un broyeur planétaire à billes à haute énergie. L'évolution de la distribution granulométrique et de la surface spécifique Blaine (finesse) de la poudre a été mesurée pour chaque durée de broyage, dans le but d'optimiser ce procédé. Par la suite, des analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la proportion de phase amorphe induite par l'activation mécanique.

4.1.1 Distribution granulométrique et finesse

La poudre des CS ne peut être complètement hydratée qu'après avoir atteint une certaine finesse. En général, les particules de plus de 60 μm sont considérées comme inertes et n'ont aucun effet positif sur la résistance. Les particules dont la taille est inférieure à 30 μm dominent le processus d'hydratation, et celles de moins de 10 μm sont particulièrement avantageuses pour le développement de la résistance précoce (Bouaziz et al., 2017; Y Feng et al., 2019; Lan et al., 2020). La taille des particules et la surface Blaine des CS en fonction des différents temps de broyage sont présentées dans le Tableau 4.1. Ainsi, les courbes granulométriques pour chaque CS en fonction du temps de broyage sont illustrées dans la Figure 4.1.

Tableau 4.1 Taille des particules et surface Blaine des CS à différents temps de broyage

	Temps de broyage (min)	S _s Blaine (m ² /g)	P ₁₀ µm (%)	P ₃₀ µm (%)	P ₆₀ µm (%)	D ₅₀ (µm)
CS2	0	0,648	33,94	71,2	94,42	17,45
	20	0,684	36,7	71,32	93,85	16,89
	40	0,745	54,9	86,52	96,41	8,54
	60	0,816	70,2	92,23	95,62	4,71
	80	0,801	71,8	93,8	97,9	4,7
	100	0,880	72,8	95,74	98,94	4,4
	120	0,905	72,4	95,83	99,1	4,1
CS3	0	0,791	35,16	69,8	91,5	18,23
	20	0,850	55,1	87,6	96,5	8,47
	40	0,904	70,41	91,02	94,6	5,1
	60	0,876	71,8	91,83	95,62	4,87
	80	0,936	68,2	94,76	99,53	4,6
	100	0,969	73,8	95,2	98,6	4,03
	120	-	-	-	-	18740
CS4	0	-	-	-	-	18740
	20	0,232	17,18	34,3	50,31	59,8
	40	0,386	50,87	79,92	96,16	9,81
	60	0,444	54,56	84,4	97,63	8,61
	80	0,481	55,1	83,93	97,5	8,68
	100	0,482	57,66	87,08	98,37	7,45
	120	0,502	59,38	87,26	98,63	7,26

Le traitement par broyage entraîne une réduction de la taille des particules des CS. La Figure 4.1 montre un décalage de la courbe de distribution cumulative vers des diamètres plus petits, démontrant ainsi une dépendance de la distribution granulométrique en fonction des durées de broyage. En effet, la réduction de taille la plus significative a été obtenue après 40 minutes (pour la CS3) et 60 minutes (pour les CS3 et CS4), au cours desquelles la taille médiane (D₅₀) est passée de 17,45 à 4,7 µm pour la CS2, de 18,2 à 5,0 µm pour la CS3, et de 18,7 à 8,6 µm pour la CS4. Au-delà de ces durées de broyage, l'effet de réduction semble s'atténuer avec une distribution des particules sur une plage plus étroite.

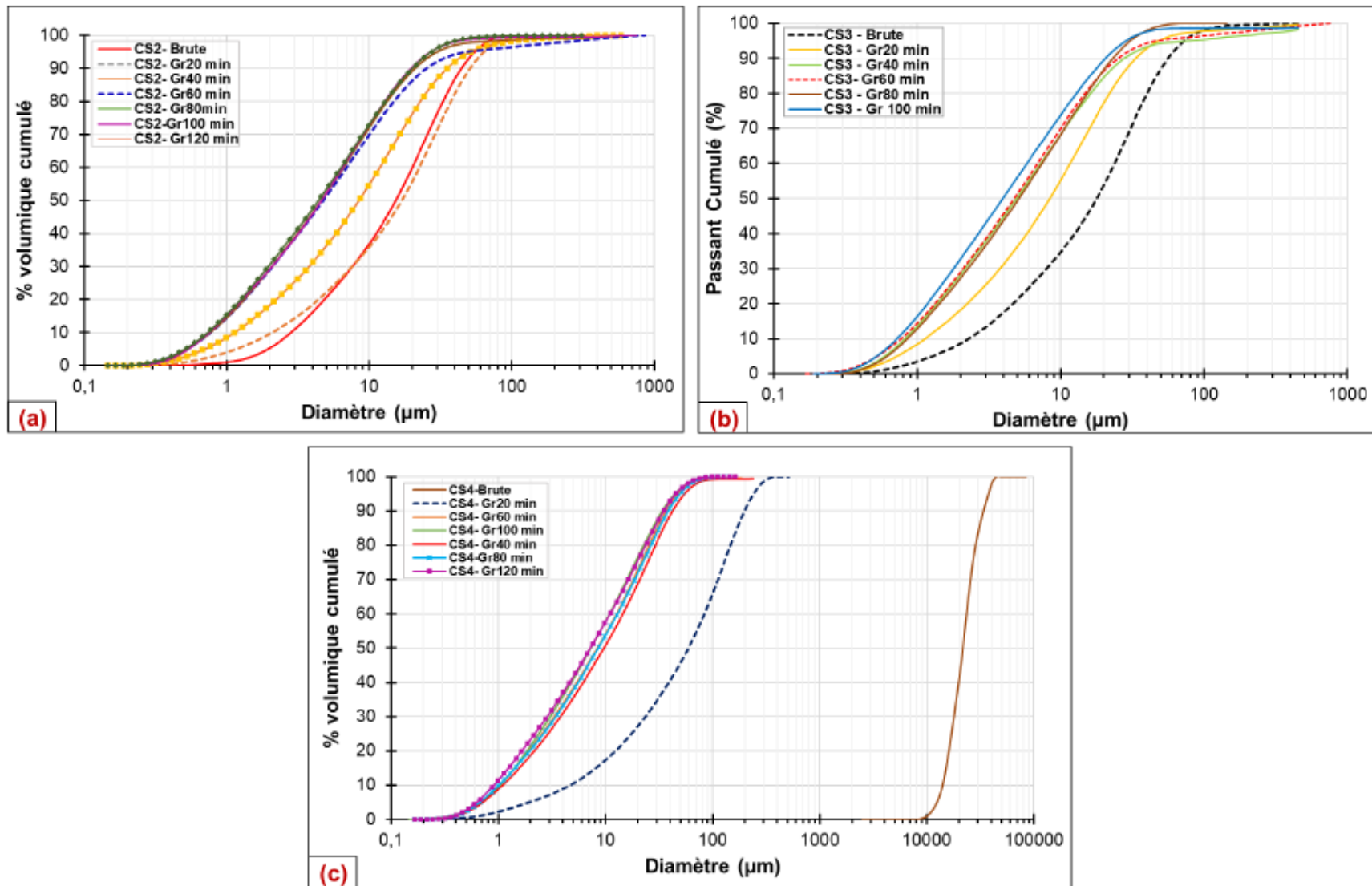


Figure 4.1 Distribution granulométrique cumulative des CS en fonction des temps de broyage : a) CS2, b) CS3 et c) CS4

La plupart des particules brutes de CS2 et CS3 étaient inférieures à 60 μm ($P_{60\mu\text{m}}$), représentant respectivement 94,4% et 91,5% de la distribution. Les finesses obtenues étaient de 0,648 m^2/g pour la CS2 et de 0,791 m^2/g pour la CS3. Ces valeurs restent supérieures à celle du ciment Portland GU (0,53 m^2/g).

Pour la CS2, un temps de broyage de 60 min semble suffisant pour améliorer la finesse, avec une proportion de particules inférieures à 30 μm ($P_{30\mu\text{m}}$) passant de 71,2% à 92,2%. La fraction très fine qui représente les particules inférieures à 10 μm ($P_{10\mu\text{m}}$) passant de 33,9% à 70,2%, ce qui pourrait favoriser l'hydratation précoce dans le matériau cimentaire. Pour un temps de broyage de 60 min, la surface Blaine passe de 0,648 m^2/g à 0,816 m^2/g . Cependant, lorsque le broyage se prolonge jusqu'à 80 min, une agglomération des particules survient, entraînant une baisse de la surface Blaine à 0,801 m^2/g . Dans les étapes ultérieures de broyage, les agrégats formés par l'agglomération des particules fines se fragmentent à nouveau. Cela permet d'atteindre une finesse maximale de 0,905 m^2/g après 120 min de broyage. Par conséquent, au-delà de 60 min de broyage, l'impact sur la finesse des particules devient moins significatif (Tableau 4.1).

Pour la CS3, un temps de broyage de 40 min est largement suffisant pour améliorer la finesse. Avec cette durée, la fraction $P_{30\mu\text{m}}$ passe de 69,8% à 91,0%, et la fraction $P_{10\mu\text{m}}$ augmente de 35,2% à 70,4%, permettant ainsi d'augmenter la surface Blaine de 0,791 m^2/g à 0,904 m^2/g . De ce fait, au-delà de 40 min, comme pour la CS2, un broyage prolongé semble avoir un effet négatif sur la finesse.

La CS4 a subi un concassage primaire à l'aide d'un concasseur à mâchoires, suivi d'un concassage secondaire avec un concasseur à cône pour obtenir une granulométrie plus fine ($d < 5\text{ mm}$). Enfin, les particules ont été broyées, ce qui a considérablement amélioré la finesse dès les premières 20 minutes de broyage (génération de 50,3% de particules inférieures à 60 μm). À 80 minutes de broyage, la CS4 atteint son niveau optimal. Les proportions $D_{60\mu\text{m}}$, $P_{30\mu\text{m}}$, et $P_{10\mu\text{m}}$ s'élevant respectivement à 97,5%, 83,1%, et 55,1%. Cela correspond à une surface Blaine de 0,482 m^2/g . Une prolongation du temps de broyage de 80 à 120 minutes augmente légèrement la finesse, avec une surface spécifique atteignant 0,502 m^2/g . Cela indique que le broyage est particulièrement efficace au début, mais que son efficacité diminue ultérieurement, ce qui est cohérent avec l'évolution de la surface Blaine. Cependant, pour ce matériau (CS4), aucun phénomène d'agglomération n'a été observé durant toute la période de broyage, ce qui s'explique par sa granulométrie initialement grossière. L'atteinte d'une finesse suffisante pour induire une agglomération nécessite un temps de broyage beaucoup plus élevé.

4.1.2 Analyse minéralogique

La Figure 4.2 présente les courbes DRX des CS avant et après broyage (GCS). Chacune des courbes révèle que la quantité de phases cristallines est prédominante par rapport aux phases amorphes. Les échantillons CS2 et CS3 présentent des pics de diffraction similaires, identifiés à $11,5^\circ$ pour le gypse, ainsi qu'à $25,7^\circ$, $30,4^\circ$, $31,8^\circ$, $35,6^\circ$ et $51,8^\circ$ pour la fayalite et la magnétite. La CS4 montre la présence de pics marqués de fayalite et de magnétite uniquement, situés à $25,7^\circ$, $30,4^\circ$, $31,8^\circ$, $36,5^\circ$ et $52,2^\circ$.

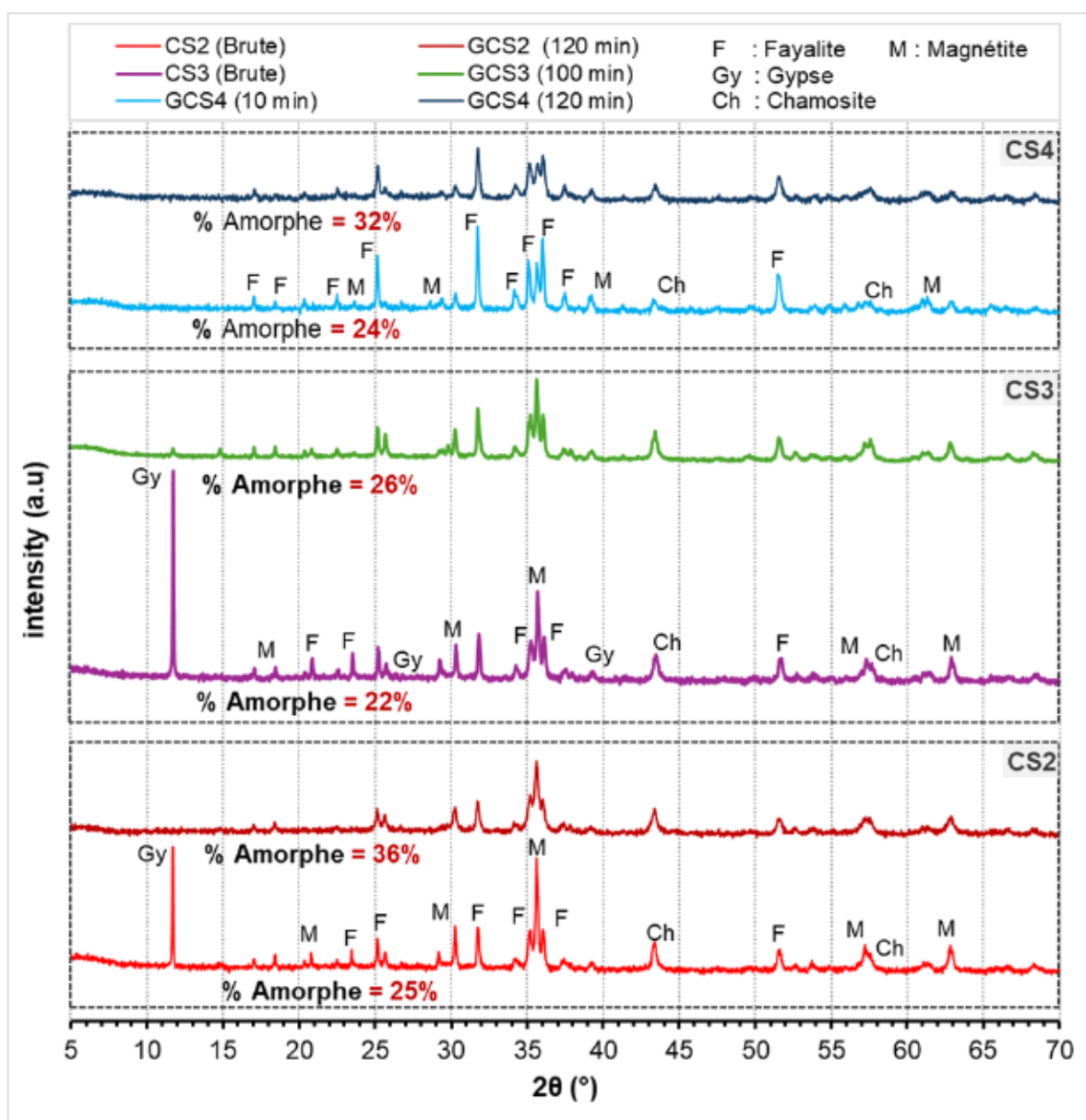


Figure 4.2 Courbes de diffraction des rayons X des CS pendant différents temps de broyages

L'effet d'un broyage prolongé pour l'ensemble des CS semble avoir une efficacité limitée pour accroître la proportion de la phase amorphe. Par exemple, après 120 min de broyage de la CS2, le pourcentage de phase amorphe estimé (en utilisant la méthode RIR basée sur les valeurs de rapport d'intensité de référence) passe de 25% à 36%. Pour la CS3, la fraction amorphe augmente légèrement de 22% à 26% après 100 min de broyage. Pour les deux types de scories (CS2 et CS3), ce traitement s'accompagne de la disparition du pic de gypse situé à $11,5^\circ$ et d'un aplatissement de certains pics caractéristiques de la fayalite et de la magnétite. De même, la quantité de la phase amorphe dans la CS4 passe de 24% à 32% après 120 min de broyage, accompagnée d'un léger élargissement des pics de diffraction.

En effet, pour obtenir une teneur élevée en phase amorphe, une granulation par refroidissement sous pression d'eau est nécessaire (Feng et al., 2019 ; Potysz & Kierczak, 2019). Cela pourrait potentiellement fournir une quantité suffisante de SiO_2 réactif, afin de favoriser la réaction pouzzolanique. Par ailleurs, étant donné que les liaisons ioniques sont plus réactives que les liaisons covalentes lors de la décomposition de la structure vitreuse (Newlands et al., 2017), l'activation mécanique peut produire des liaisons ioniques plus réactives, favorisant ainsi la dépolymérisation du réseau. Cela peut également améliorer la réactivité pouzzolanique des CS.

4.1.3 Propriétés mécaniques

Pour évaluer l'effet du broyage mécanique sur l'activité d'hydratation de la poudre des CS, des mélanges de remblais simulés ont été préparés en utilisant de la Sil-Co-Sil® 106. La concentration massique en solides (C_w) du RPCS a été fixée à 75% (soit une concentration en eau de 25 %), et le taux de liant (B_w) à 8% avec une composition de 50% GU et 50% CS. Les échantillons, préparés en triplicata, ont été placés dans des chambres humides à une température de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et une humidité relative de 90%, pour des temps de cure de 7 et 28 jours.

La Figure 4.3 présente les résultats de la résistance en compression uniaxiale (UCS) des éprouvettes en fonction de la durée de broyage. Ces résultats montrent que la résistance du matériau cimentaire est positivement corrélée avec la surface Blaine des CS.

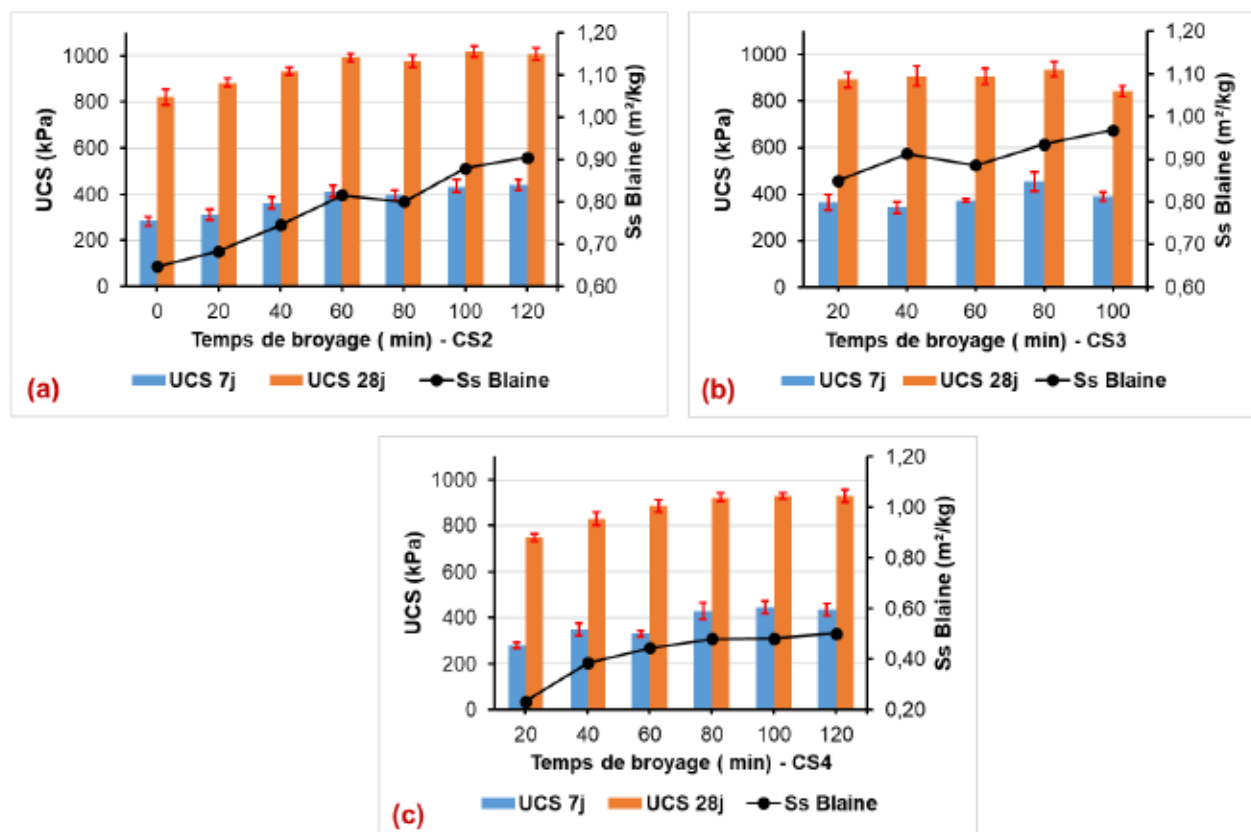


Figure 4.3 Effet du temps de broyage sur la surface Blaine et la résistance des CS : a) CS2, b) CS3 et c) CS4

Lorsque la finesse optimale de la CS2 atteint $0,816 \text{ m}^2/\text{g}$, la résistance du RPCS atteint $413,2 \text{ kPa}$ à 7 jours et $992,3 \text{ kPa}$ à 28 jours (Figure 4.3-a).

À un temps de broyage maximum de 120 min, correspondant à une finesse de $0,816 \text{ m}^2/\text{g}$, l'UCS à 28 jours atteint une valeur de $1009,2 \text{ kPa}$, soit une augmentation de $16,9 \text{ kPa}$ par rapport à la CS2 broyée pendant 60 min.

De même, pour la CS3, la surface Blaine atteint rapidement son optimum (à 40 min), permettant à l'UCS de se développer à $341,6 \text{ kPa}$ à 7 jours et $908,7 \text{ kPa}$ à 28 jours (Figure 4.3-b). Au-delà de cette durée, la résistance à la compression diminue légèrement, puis augmente lentement pour atteindre un maximum de $452,7 \text{ kPa}$ à 7 jours et $936,6 \text{ kPa}$ à 28 jours, correspondant à un temps de broyage de 100 min.

Pour la CS4, un temps de broyage prolongé à 80 minutes permet d'atteindre une finesse de $0,482 \text{ m}^2/\text{g}$, offrant une résistance UCS optimale de $428,9 \text{ kPa}$ à 7 jours et $923,2 \text{ kPa}$ à 28 jours de cure (Figure 4.3-c). Une période prolongée jusqu'à 100 minutes augmente légèrement la résistance,

atteignant 446,6 kPa à 7 jours (soit une augmentation de 4,1% par rapport au mélange optimal) et 931,1 kPa à 28 jours (augmentation de 0,88% par rapport au mélange optimal).

Il est évident que l'activation mécanique améliore la réactivité pouzzolanique des CS, comme en témoigne l'augmentation significative de leur résistance mécanique. Cependant, à mesure que le temps de broyage augmente, le coût de l'activation mécanique augmente également. Il est donc essentiel d'optimiser ce processus en réalisant des expérimentations complémentaires basées sur l'activation chimique.

4.2 Effet de l'activation chimique

Afin d'améliorer davantage l'activité d'hydratation des CS, des temps de broyage mécaniques optimisés ont été déterminés pour chaque type : 60 minutes pour CS2, 40 minutes pour CS3 et 80 minutes pour CS4. À la suite de cette optimisation mécanique, une activation chimique (alcaline ou sulfatée) est envisagée à l'aide d'additifs tels que le GU, le LKD et le CDSD, ou de solutions chimiques comme Na_2SO_4 et NaOH , avec des concentrations contrôlées. Cette approche vise à étudier l'effet du couplage mécanique-chimique sur la réactivité pouzzolanique des CS. Les limites des composants des mélanges de liants, déjà présentées, sont intégrées dans le logiciel Minitab Statistical Software 22 pour concevoir les plans d'expériences et formuler les recettes de liants pour chaque type de CS. Comme mentionné précédemment, un remblai en pâte RPCS est préparé en utilisant ces mélanges de liants et la silice fine Sil-Co-Sil® 106 comme squelette inerte. Par la suite, les résultats des tests de caractérisation mécanique (UCS), l'analyse statistique des plans de mélange et les prédictions de l'UCS28j sont établis pour évaluer les performances des formulations.

4.2.1 Mélanges binaires CS/GU

a) Performances mécaniques

Dans ce plan de mélange (CS/GU), le ciment Portland GU est utilisé comme seul activateur chimique. Le plan est réalisé trois fois pour évaluer la réactivité des trois types de CS. Le Tableau 4.2 et la Figure 4.4 présentent les résultats des essais de la compression uniaxiale UCS (à 7 et 28 jours) sur les RPC simulés préparés avec des mélanges de liants CS/GU.

Tableau 4.2 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des formulations de liants binaires CS/GU

	Formulation binaire	UCS 7j (kPa)		UCS 28j (kPa)		Ratio UCS (%)	
		Moyen	Ecart type	Moyen	Ecart type	UCS 7j	UCS 28j
GU	100GU (Réf)	954,8	75,6	1513,8	57,2	100,0	100,0
CS2	50CS2/50GU	419,7	27,9	1013,4	47,0	44,0	66,9
	10CS2/90GU	774,6	22,9	1487,3	41,2	81,1	98,2
	30CS2/70GU	542,0	35,0	1214,5	77,2	56,8	80,2
	40CS2/60GU	565,7	21,0	1101,0	19,3	59,2	72,7
	20CS2/80GU	712,8	12,5	1326,8	75,3	74,7	87,7
	50CS3/50GU	432,6	29,5	896,8	6,9	45,3	59,2
CS3	10CS3/90GU	855,9	58,9	1383,4	105,1	89,6	91,4
	30CS3/70GU	690,7	40,5	1013,1	10,8	72,3	66,9
	40CS3/60GU	600,4	24,6	898,2	37,9	62,9	59,3
	20CS3/80GU	790,9	27,4	1187,5	33,0	82,8	78,4
	50CS4/50GU	398,4	16,3	864,9	8,3	41,7	57,1
CS4	10CS4/90GU	898,7	41,3	1365,3	36,4	94,1	90,2
	30CS4/70GU	641,3	54,3	1094,3	44,3	67,2	72,3
	40CS4/60GU	569,7	6,9	892,3	49,1	59,7	58,9
	20CS4/80GU	815,9	62,2	1184,0	17,4	85,5	78,2

Les résultats montrent que la résistance mécanique des mélanges diminue avec l'augmentation de la teneur en CS. Cependant, cette résistance augmente considérablement entre les durées de cure de 7 et 28 jours, en particulier pour la CS2 (Figure 4.4).

L'amélioration de l'UCS des mélanges contenant les scories de cuivre (CS/GU) est confirmée à moyen terme (UCS à 28 jours), ce qui atteste du caractère pouzzolanique des CS. Par exemple, pour un mélange intermédiaire de liant (30CS/70GU), l'UCS à 7 jours pour les CS2, CS3 et CS4 est respectivement de 542 kPa, 690,7 kPa et 641,3 kPa. Pour le liant de référence (100 GU), l'UCS à 7 jours est de 954,8 kPa. Cela suggère un indice d'activité (ratio UCS) de 56,8% pour le liant 70CS2/30GU par rapport au liant de référence (100% GU), de 72,3% pour le liant 70CS3/30GU et de 67,2% pour le liant 70CS4/30GU. Cela montre une faible réactivité de la CS2 à jeune âge par rapport aux autres CS.

En revanche, à 28 jours de cure, l'UCS du liant 70CS2/30GU atteint 1214,5 kPa, ce qui donne un ratio de 80,2% par rapport au ciment de référence 100GU (dont l'UCS est de 1513,8 kPa). Pour le liant 70CS3/30GU, l'UCS à 28 jours s'élève à 1013,1 kPa, soit un ratio de 66,9% par rapport au liant de référence. De même, la valeur UCS à 28 jours du liant 70CS4/30GU est de l'ordre de 1094,3 kPa, correspondant à un ratio de 72,3% par rapport au liant de référence. L'analyse révèle que les CS2 présentent une faible activité d'hydratation précoce, induisant un effet de remplissage à 7 jours. Cependant, leur activité augmente à 28 jours, générant un effet pouzzolanique qui renforce le mélange durci. En comparaison, les CS3 et CS4 montrent un effet de renforcement moins marqué à moyen terme.

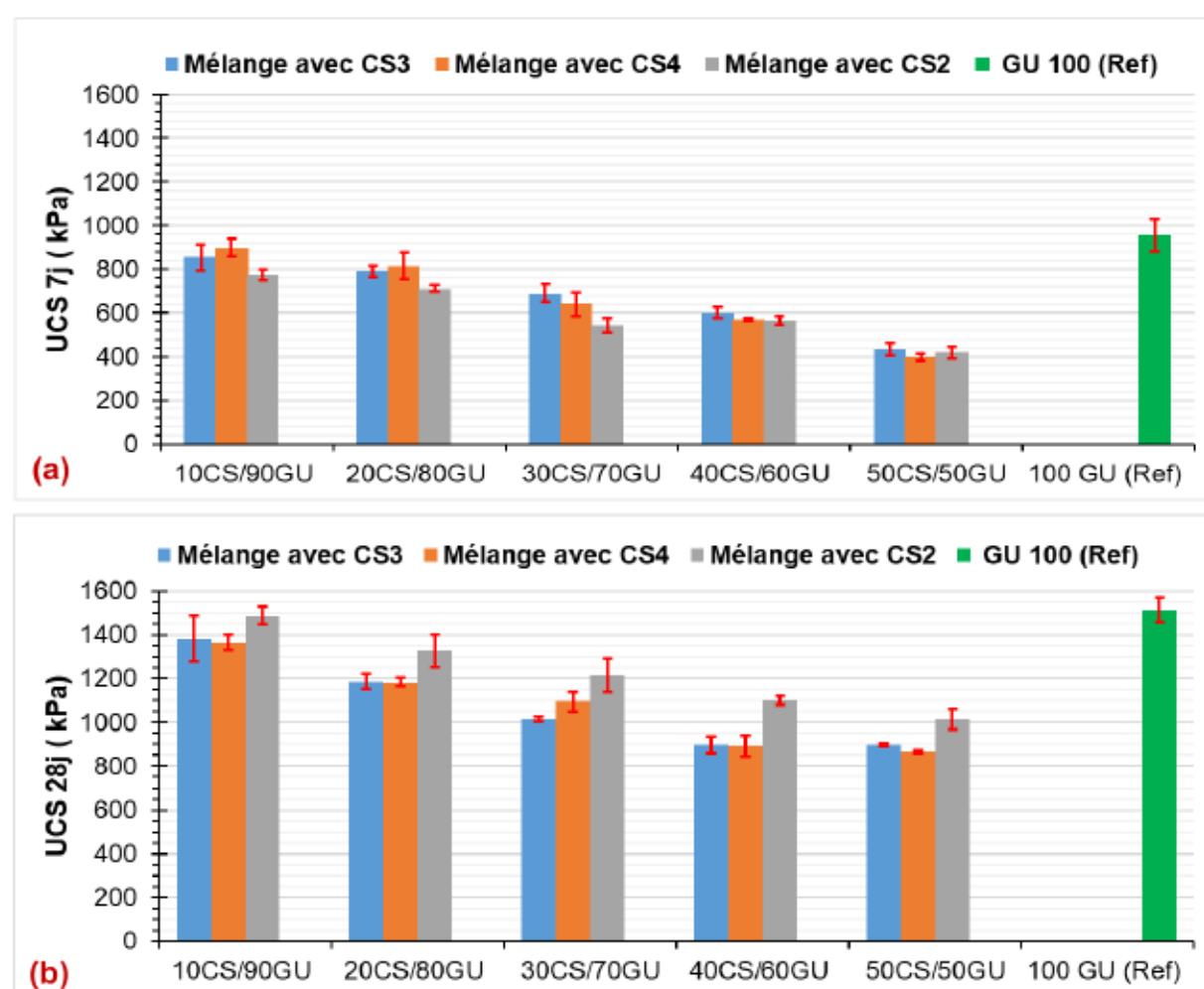


Figure 4.4 Évolution de l'UCS des RPCS préparés avec des mélanges liants CS/GU : a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours

Dans ce contexte, l'indice d'activité de résistance (IAR) est l'une des méthodes indirectes les plus couramment utilisées pour vérifier la réactivité d'un matériau pouzzolanique (Brial et al., 2021; Donatello et al., 2010; Tironi et al., 2017). Cette méthode consiste à préparer un mortier de référence sans pouzzolane, qui correspond dans notre étude au liant de référence 100GU, ainsi qu'un mortier contenant 20 % de la pouzzolane à évaluer (ici le liant 20CS/80GU). Un matériau pouzzolanique est considéré comme réactif si la résistance à la compression du mortier contenant la pouzzolane atteint au moins 75 % de celle du mortier de référence à 7 et 28 jours, ou entre 85 % et 90 % à 90 jours, selon la norme ASTM C618. Dans notre étude, toutes les scories (CS) sont qualifiées de matériaux pouzzolaniques réactifs, avec un IAR supérieur à 75 %, à l'exception de la CS2, dont l'IAR est légèrement inférieur au seuil (74,7 % à 7 jours de cure), ce qui reste négligeable dans ce cas (Tableau 4.2).

b) Analyse statistique des modèles

L'objectif de l'analyse statistique réalisée dans ce document est de comprendre la contribution de chaque composant du mélange à la valeur de l'UCS28 (UCS à 28 jours de cure) ainsi qu'à ses tendances. L'analyse statistique, basée sur des régressions multiples, vise également à expliquer les interactions entre les composants des mélanges et leur effet sur l'UCS28. Les différents calculs sont effectués à l'aide du logiciel Minitab 22. Les statistiques sont présentées avec un intervalle de confiance de 95 %, et les valeurs de p sont fournies avec un niveau de signification de $\alpha = 0,05$.

En effet, la modélisation de la réponse (UCS) n'est pas toujours aisée en raison du faible nombre d'échantillons réalisés pour chaque plan de mélange ($n \leq 9$). Cependant, une modélisation a été effectuée pour l'UCS à 28 jours. Compte tenu des écarts-types obtenus, même pour les valeurs expérimentales, les valeurs calculées peuvent être considérées comme acceptables.

Les modèles UCS28 obtenus seront utilisés pour des calculs ultérieurs, en particulier lors des phases préliminaires d'un projet, permettant ainsi de réduire les coûts et le temps nécessaires pour réaliser des essais mécaniques. Toutefois, afin de s'assurer de la fiabilité d'un modèle, il est primordial de calculer les indicateurs de performance du modèle. Voici quelques-uns des indicateurs les plus importants utilisés dans ce projet :

➤ RMSE (Root Mean Square Error)

Le RMSE - Erreur quadratique moyenne mesure l'écart moyen entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs réelles observées. Il est calculé en prenant la racine carrée de la moyenne des

erreurs au carré. Plus le RMSE est faible, plus le modèle est précis, car cela signifie que les prédictions sont proches des valeurs réelles. Sa formule est comme suit :

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (4.1)$$

Où : $\hat{y}_i$ est la valeur prédite ; y_i est la valeur observée et n est le nombre de données.

➤ R^2 (coefficient de détermination)

Le coefficient de détermination (R^2) exprime la proportion de la variation totale de la variable de réponse (ou valeur prédite) expliquée par les différentes variables indépendantes du modèle. Plus la différence entre les valeurs réelles et les valeurs prédites est faible, plus la valeur de R^2 est élevée (proche de 1), indiquant un bon ajustement du modèle. Sa formule est donnée par l'équation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (4.2)$$

Où : $\bar{y}$ est la moyenne des valeurs observées.

➤ R^2 ajusté

R^2 ajusté est une version modifiée de R^2 qui tient compte du nombre de variables prédictives dans le modèle et du nombre de données. Il pénalise les modèles complexes avec de nombreuses variables, car un R^2 élevé peut simplement refléter le surajustement.

La valeur de R^2 ajusté est généralement inférieure à R^2 et est utile pour comparer des modèles ayant des nombres différents de variables prédictives, en utilisant la formule suivante :

$$R^2_{ajusté} = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - p - 1} \quad (4.3)$$

Où : n est le nombre de données et p le nombre de prédicteurs.

➤ p-value et le coefficient de Fisher (F)

La p-value est une mesure statistique indiquant la probabilité que les résultats observés soient dus au hasard. Dans un modèle de régression, elle aide à déterminer si les coefficients des variables

indépendantes sont statistiquement significatifs. Une p-value inférieure à 0,05 suggère que la variable est significative pour le modèle.

Le coefficient de Fisher (F), ou statistique F, teste la significativité globale du modèle en comparant la variance expliquée par le modèle à la variance résiduelle. Une valeur F élevée indique un bon ajustement du modèle, et ce test est souvent accompagné d'une p-value pour confirmer la significativité globale du modèle.

Dans le cas des mélanges binaires CS/GU, l'UCS28 peut être prédit pour chaque type de CS en utilisant la méthode d'ajustement pas à pas (ou la régression multiple pas-à-pas). L'UCS28 (en kPa) des mélanges peut être modélisé par les équations suivantes :

$$UCS28 (CS2) = 524,8CS2 + 1438,7GU + 14,03(1/CS2) \quad (4.4)$$

$$UCS28 (CS3) = (-2878)CS3 + 610GU + 1014(1/GU) \quad (4.5)$$

$$UCS28 (CS4) = 175CS4 + 1467,9GU \quad (4.6)$$

Pour évaluer la validité des modèles, les indices statistiques de performance ont été présentés dans le Tableau 4.3. L'analyse de variance a été réalisée avec un intervalle de confiance de 95 %.

Les modèles de régression linéaire multiple ont montré une forte représentativité, avec un R^2 ajusté $\geq 0,9$ et une p-value $\leq 0,023$ pour les prédictions de l'UCS28 des mélanges CS. Cependant, le modèle UCS28 pour CS4 présente une RMSE relativement élevée (47,8) comparée à celles des mélanges CS2 et CS3 (6,13 et 8,14, respectivement). En outre, le coefficient de Fisher (F) de 73,5 pour CS4 est nettement inférieur à celui des autres modèles, indiquant une performance légèrement moindre de la régression pour ce mélange (CS4/GU).

Tableau 4.3 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS 28 des plans de mélanges CS/GU

P. de mélange	R^2	R^2 ajusté	RMSE	Coef. de Fischer	P-value
CS2/GU	99,80 %	99,60 %	6,13	414,95	$\leq 0,023$
CS3/GU	98,7 %	98,5 %	8,41	565,36	$\leq 0,004$
CS4/GU	96,02 %	94,74 %	47,8	73,5	$\leq 0,003$

4.2.2 Mélanges binaires avec variable de procédé (CS/GU) + [Na₂SO₄]

a) Performances mécaniques

Ce plan de mélange étudie l'effet de l'activation sulfatique des CS par le Na₂SO₄ dans des formulations CS/GU. Les résultats de l'UCS à 7 et 28 jours sont présentés au Tableau 4.4 et à la Figure 4.5.

À jeune âge (7 jours de durcissement) : les mélanges de liant 40CS/60GU développent des résistances presque similaires, quelle que soit la concentration de Na₂SO₄, avec une légère amélioration de la résistance pour CS4 par rapport à CS3 (Tableau 4.4 et Figure 4.5-a). Ces résistances restent cependant inférieures à celles du liant de référence 100GU. En effet, avec une faible concentration de Na₂SO₄ (0,1M), le mélange 40CS3/60GU développe une meilleure résistance mécanique par rapport aux concentrations de 0,3 et 0,5M, atteignant une UCS de 761,4 kPa, soit un ratio de 79,7% par rapport au 100GU.

Pour le mélange 40CS4/60GU, une concentration de 0,3M de Na₂SO₄ permet d'obtenir la meilleure UCS, qui atteint jusqu'à 805,7 kPa, soit un ratio de 84,4% par rapport au 100GU. À mesure que la proportion de CS dans le mélange augmente par rapport au GU, une concentration plus élevée de Na₂SO₄ devient nécessaire pour améliorer la résistance. Par exemple, pour le liant 60CS4/40GU, une résistance maximale de 576,3 kPa est obtenue lorsque la concentration de Na₂SO₄ atteint 0,5M.

En conséquence, à jeune âge, une teneur très élevée en Na₂SO₄ n'est pas recommandée lorsque la proportion de CS est faible dans le mélange, car un excès d'ions Na⁺ peut entraîner un phénomène de salage. En revanche, un taux de substitution plus élevé de CS requiert une concentration accrue en Na₂SO₄ pour activer la réaction d'hydratation et favoriser la dissolution du SiO₂ réactif (Chen et al., 2021; Ercikdi et al., 2015; Wang et al., 2019)

À moyen terme (28 jours de durcissement) : les mélanges de liant 40CS/60GU montrent une augmentation significative de la résistance mécanique (Tableau 4.4 et Figure 4.5-b). Par exemple, avec une concentration optimale de Na₂SO₄ (0,3 M), l'UCS du liant 40CS3/60GU passe de 710,8 kPa à 7 jours à 1368,7 kPa à 28 jours, soit un ratio de 92,2% par rapport au liant de référence 100GU. Pour le liant 40CS4/60GU, en maintenant la même concentration de 0,3 M, l'UCS augmente de 805,7 kPa à 7 jours à 1637,1 kPa à 28 jours, ce qui représente un ratio de 108,1% par rapport au 100GU.

Cependant, lorsque la proportion de CS augmente par rapport au GU dans le mélange, une concentration plus élevée de Na₂SO₄ devient nécessaire pour stimuler la réactivité des CS. Par exemple, pour le liant 60CS4/40GU, une résistance maximale de 1234,8 kPa à 28 jours est atteinte avec une

concentration de Na_2SO_4 de 0,5 M. Une augmentation plus importante de la teneur en CS par rapport au GU montre cependant une évolution limitée de l'hydratation, même avec une concentration élevée de Na_2SO_4 . Par exemple, avec une concentration de 0,5 M de Na_2SO_4 , l'UCS du liant 80CS3/20GU passe de 386,84 kPa à 7 jours à 532,8 kPa à 28 jours, avec un ratio qui baisse de 40,5% à 35,2% par rapport au liant de référence.

En conséquence, une concentration de 0,3 M de Na_2SO_4 représente le dosage optimal pour améliorer durablement l'UCS. Ce dosage permet une activation sulfatique optimale pour un mélange contenant 40% de CS4 et 60% de GU. De plus, le Na_2SO_4 est un sel neutre, peu coûteux et faiblement corrosif, ce qui rend son utilisation favorable pour une utilisation à grande échelle industrielle.

Tableau 4.4 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des mélanges de liants CS/GU + $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$

Mélange		UCS 7j (kPa)		UCS 28j (kPa)		Ratio UCS (%)	
		Moyen	Ecart type	Moyen	Ecart type	UCS 7j	UCS 28j
GU	100GU (Réf)	954,8	75,6	1513,8	57,2	100,0	100,0
	80CS3/20GU (0,1M)	330,0	12,0	367,3	30,1	34,6	23,6
	40CS3/60GU (0,1M)	761,4	58,1	1247,4	4,6	79,7	82,3
	60CS3/40GU (0,1M)	501,1	33,6	968,4	14,3	52,5	63,0
CS3	80CS3/20GU (0,5M)	296,6	10,4	522,5	8,1	31,1	35,3
	40CS3/60GU (0,5M)	686,9	65,8	1371,4	4,9	71,9	90,2
	60CS3/40GU (0,5M)	664,2	25,1	1044,2	39,6	69,6	65,3
	80CS3/20GU (0,3M)	361,6	19,4	451,1	12,7	37,9	29,3
	40CS3/60GU (0,3M)	710,8	63,2	1368,7	18,8	74,4	92,3
	60CS3/40GU (0,3M)	530,6	28,4	824,9	15,2	55,6	56,0
	80CS4/20GU (0,1M)	328,3	4,5	413,1	16,9	34,4	27,3
	40CS4/60GU (0,1M)	757,0	44,5	1502,5	19,7	79,3	99,3
CS4	60CS4/40GU (0,1M)	533,1	29,4	1044,4	9,1	55,8	69,0
	80CS4/20GU (0,5M)	386,4	2,6	532,8	7,1	40,5	35,2
	40CS4/60GU (0,5M)	734,7	33,2	1674,3	36,1	77,0	110,6
	60CS4/40GU (0,5M)	576,3	36,6	1234,8	32,9	60,4	81,6
	80CS4/20GU (0,3M)	353,7	15,9	554,9	19,3	37,0	36,7
	40CS4/60GU (0,3M)	805,7	35,8	1637,1	22,4	84,4	108,1
	60CS4/40GU (0,3M)	563,2	49,5	1035,9	29,2	59,0	68,4

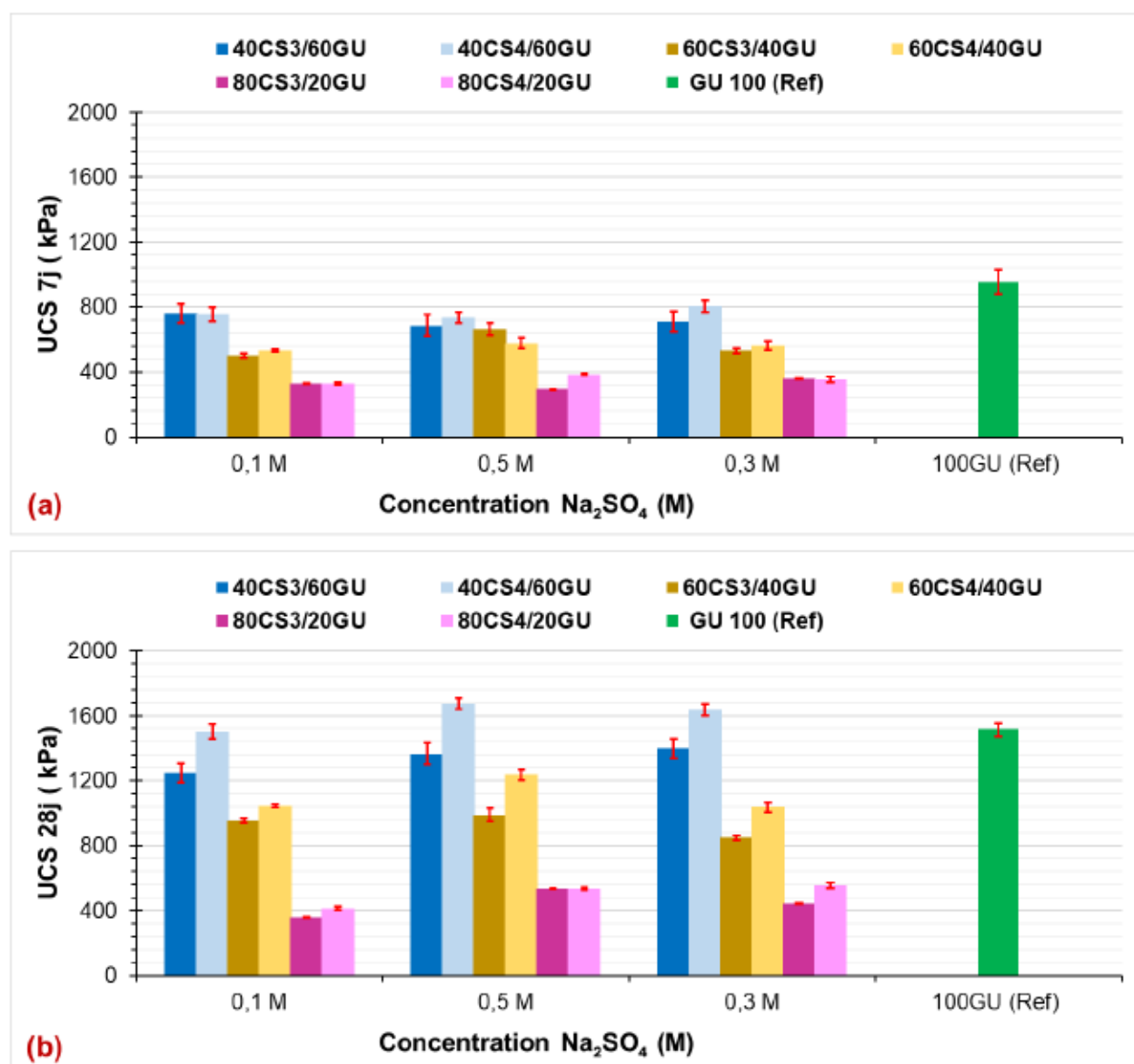


Figure 4.5 Évolution de l'UCS des RPCS préparés avec des mélanges CS/GU + $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$: a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours

b) Analyse statistique des modèles

Dans le cas des mélanges binaires CS/GU avec variation de procédé $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$, l'UCS28 (en kPa) peut être prédit pour chaque type de CS en utilisant la méthode d'ajustement pas à pas (ou régression multiple pas à pas). Les équations de prédiction sont les suivantes :

$$UCS28 (CS3) = 48,1CS3 + 2196GU + 14,03\left(\frac{1}{GU}\right) * [Na_2SO_4] \quad (4.7)$$

$$UCS28 (CS4) = 2485,9GU + 786,9CS4 - 130,75\left(\frac{1}{GU}\right) + 376,7(GU * CS4 * [Na_2SO_4]) \quad (4.8)$$

Pour évaluer la validité des modèles, les indices statistiques de performance sont présentés dans le Tableau 4.5. L'analyse de variance a été réalisée avec un intervalle de confiance de 95 %.

Les deux modèles de régression linéaire multiple se sont révélés significativement représentatifs. Pour le modèle de CS3, un R^2 ajusté de 96,67%, une p-value $\leq 0,03$ et un coefficient de Fisher de 143,14 confirment un excellent ajustement et signification des variables incluses dans le modèle UCS28 (CS3). En revanche, la valeur RMSE de 71,82 indique une précision légèrement inférieure pour ce modèle. Concernant le plan de mélange du CS4, la significativité et l'ajustement sont encore meilleurs que pour le modèle de CS3, avec un R^2 ajusté de 99,7% et un RMSE de 6,59, ce qui confirme une très bonne précision.

Tableau 4.5 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS28 des plans de mélanges CS/GU + $[Na_2SO_4]$

P. de mélange	R^2	R^2 ajusté	RMSE	Coef. de Fischer	P-value
CS3/GU + $[Na_2SO_4]$	98,00%	96,67%	71,82	143,14	$\leq 0,03$
CS4/GU + $[Na_2SO_4]$	99,97%	99,72%	6,59	364,2	$\leq 0,003$

4.2.3 Mélanges ternaires GU/LKD/CS

a) Performances mécaniques

Dans les plans de mélange ternaires (CS/GU/LKD), la poussière de four à chaux (LKD, *Lime Kiln Dust*) est utilisée comme activateur alcalin en raison de sa forte teneur en CaO. Le plan est réalisé pour les deux types de scories (CS3 et CS4) afin de comparer leur réactivité. Le Tableau 4.6 et la Figure 4.6 présentent les résultats de l'UCS à 7 et 28 jours pour les mélanges obtenus.

À jeune âge (7 jours de durcissement) : on constate clairement que la résistance mécanique est principalement influencée par la teneur en GU (Figure 4.6-a). Plus la teneur en CS est élevée, plus la quantité de ciment impliquée dans l'hydratation de la pâte est faible, ce qui entraîne une

fluctuation de la résistance mécanique, malgré la substitution partielle du GU par le LKD pour les deux types de CS. L'UCS atteint un maximum à 7 jours lorsque le liant est composé de 55% GU, 15% LKD et 30% CS. Les valeurs obtenues sont de 599,7 kPa pour CS3 (ratio de 62,8% par rapport au liant de référence 100 GU) et de 629,2 kPa pour CS4 (ratio de 65,9% par rapport au liant de référence 100GU).

À moyen terme (28 jours de durcissement) : le CS3 montre une amélioration significative de la résistance pour l'ensemble des mélanges testés par rapport au CS4 (la Figure 4.6-b). Une teneur de 15% en LKD a un effet positif sur l'amélioration de l'activité pouzzolanique des scories de cuivre, et le liant 55GU/15LKD/30CS3 peut être considéré comme optimal. Sa valeur UCS passe de 599,7 kPa à 7 jours à 1177,8 kPa à 28 jours de durcissement, ce qui correspond à un ratio UCS de 76,7% par rapport au liant de référence. En revanche, pour le CS4, un liant de type 55GU/15LKD/30CS4 développe une résistance mécanique inférieure. Dans ce cas, l'UCS évolue de 629,2 kPa à 7 jours à 974,3 kPa à 28 jours, confirmant un ralentissement de la réactivité pouzzolanique du CS4, ce qui réduit la résistance ultérieure en présence d'un milieu alcalin riche en CaO.

Une teneur de 15% en LKD se révèle efficace pour activer l'hydratation des CS, en particulier pour la CS3. Cette activation favorise le développement de la résistance à moyen terme tout en permettant une réduction supplémentaire de la proportion de GU dans le mélange. Ce résultat s'explique probablement par une libération accrue de silice réactive provenant de la CS3 et par l'apport additionnel de Ca^{2+} fourni par l'LKD. Cela renforce la réaction pouzzolanique et contribuant à la formation d'hydrates dans la matrice cimentaire.

Tableau 4.6 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des mélanges de liants GU/LKD/CS

	Mélange	UCS 7j (kPa)		UCS 28j (kPa)		Ratio UCS (%)	
		Moyen	Ecart type	Moyen	Ecart type	UCS 7j	UCS 28j
GU	100GU (Réf)	954,8	75,6	1513,8	57,2	100,0	100,0
	55GU/05LKD/40CS3	572,2	14,0	1117,7	37,0	59,9	72,7
	45GU/15LKD/40CS3	454,8	7,0	1058,3	35,9	47,6	68,9
	45GU/05LKD/50CS3	509,4	31,4	1031,9	10,1	53,3	67,2
	55GU/15LKD/30CS3	599,7	40,2	1177,8	11,3	62,8	76,7
CS3	45GU/10LKD/45CS3	509,4	17,4	1040,2	44,0	53,4	67,7
	50GU/05LKD/45CS3	503,9	31,2	1045,5	22,3	52,8	68,0
	55GU/10LKD/35CS3	537,5	59,2	1095,3	10,8	56,3	71,3
	50GU/15LKD/35CS3	521,3	8,6	1107,8	9,8	54,6	72,1
	50GU/10LKD/40CS3	598,2	8,8	1030,3	38,8	62,7	67,1
	55GU/05LKD/40CS4	503,3	58,0	911,7	6,1	52,7	59,3
	45GU/15LKD/40CS4	596,5	60,3	850,0	65,5	62,5	55,3
	45GU/05LKD/50CS4	495,1	46,0	918,6	12,0	51,9	59,8
	55GU/15LKD/30CS4	629,2	35,7	974,3	20,0	65,9	63,4
	45GU/10LKD/45CS4	417,9	39,6	868,8	58,0	43,8	56,5
CS4	50GU/05LKD/45CS4	533,4	37,6	840,9	42,8	55,9	54,7
	55GU/10LKD/35CS4	604,9	50,6	917,2	37,0	63,4	59,7
	50GU/15LKD/35CS4	605,1	22,0	861,1	35,9	63,4	56,0
	50GU/10LKD/40CS4	551,0	11,2	907,0	10,1	57,7	59,0

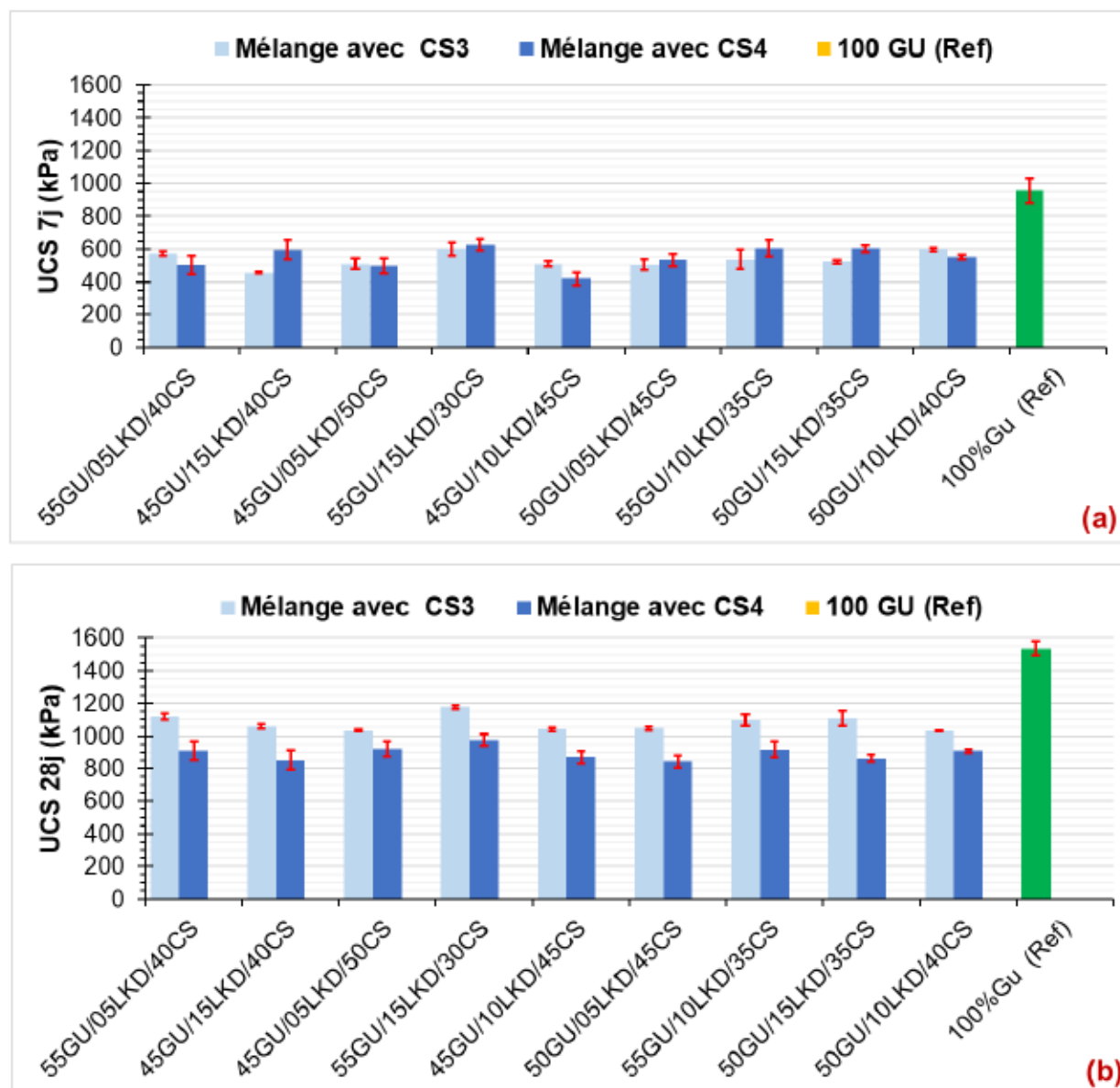


Figure 4.6 Évolution de l'UCS des RPCS préparés avec des mélanges CS/GU/LKD : a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours

b) Analyse statistique des modèles

Dans le cas des mélanges liants ternaires CS/GU/LKD, l'UCS₂₈ (en kPa) peut être prédit pour chaque type de CS en utilisant la méthode d'ajustement pas à pas (ou régression multiple pas à pas). Les équations de prédiction sont les suivantes :

$$UCS_{28}(CS3) = 1901GU + 301CS3 + 10526LKD - LKD * CS3 * GU * 68224 - LKD * CS3 (LKD - CS3) * 23505 \quad (4.9)$$

$$UCS_{28}(CS4) = 3882GU - 2101LKD + 4699CS4 - 13694(GU * CS4) \quad (4.10)$$

Concernant la signification statistique des modèles, les résultats sont présentés dans le Tableau 4.7. Pour la CS3, un R^2 ajusté de 91,67%, un coefficient de Fisher de 23,25 et un RMSE réduit de 14,35 confirment un très bon ajustement et une signification statistique acceptable des variables incluses dans le modèle UCS28 (CS3).

En revanche, pour le modèle UCS28 du mélange contenant la CS4, on observe un R^2 ajusté plus faible de 72,7%, un coefficient de Fisher de 6,71, et un RMSE plus élevé de 24,05. Cela indique une précision assez bonne pour le modèle UCS28 (CS4) ajusté, bien que légèrement inférieure à celle du modèle CS3.

Tableau 4.7 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS28 des plans de mélanges CS/GU/LKD

P. de mélange	R^2	R^2 ajusté	RMSE	Coef. de Fischer	P-value
CS3/GU/LKD	95,88%	91,75%	14,35	23,25	$\leq 0,029$
CS4/GU/LKD	80,10%	72,34%	24,06	6,71	$\leq 0,033$

La courbe de Cox et le diagramme ternaire utilisent les équations (4.9 et 4.10) pour étudier l'effet de chaque composant sur la réponse UCS28, comme illustré dans la Figure 4.7. Par exemple, si l'on prend un mélange de composition intermédiaire, tel que le liant 50GU/10LKD/40CS3, comme point de départ (Figure 4.7-a), on observe clairement que la résistance à 28 jours est principalement influencée par les proportions de GU et de CS3. Une augmentation de LKD semble avoir un effet moins marqué sur l'UCS28.

Une augmentation de GU améliore toujours l'UCS28, tandis qu'une augmentation de CS3 entraîne une diminution de la résistance dans cet intervalle de substitution (± 10 % d'écart).

En revanche, pour le liant 50GU/10LKD/40CS4, la résistance est influencée de manière non linéaire, avec un impact combiné des trois composants (GU, CS4 et LKD) sur l'UCS28. La courbe de CS4 montre que son augmentation entraîne également une diminution de l'UCS28.

Par conséquent, pour optimiser l'UCS28, il est recommandé d'augmenter la teneur en GU et de maintenir la proportion de LKD à des niveaux modérés. Il est également conseillé de réduire au maximum la quantité de CS, en particulier la CS4, dont une augmentation entraîne une diminution plus significative de la résistance comparativement à la CS3.

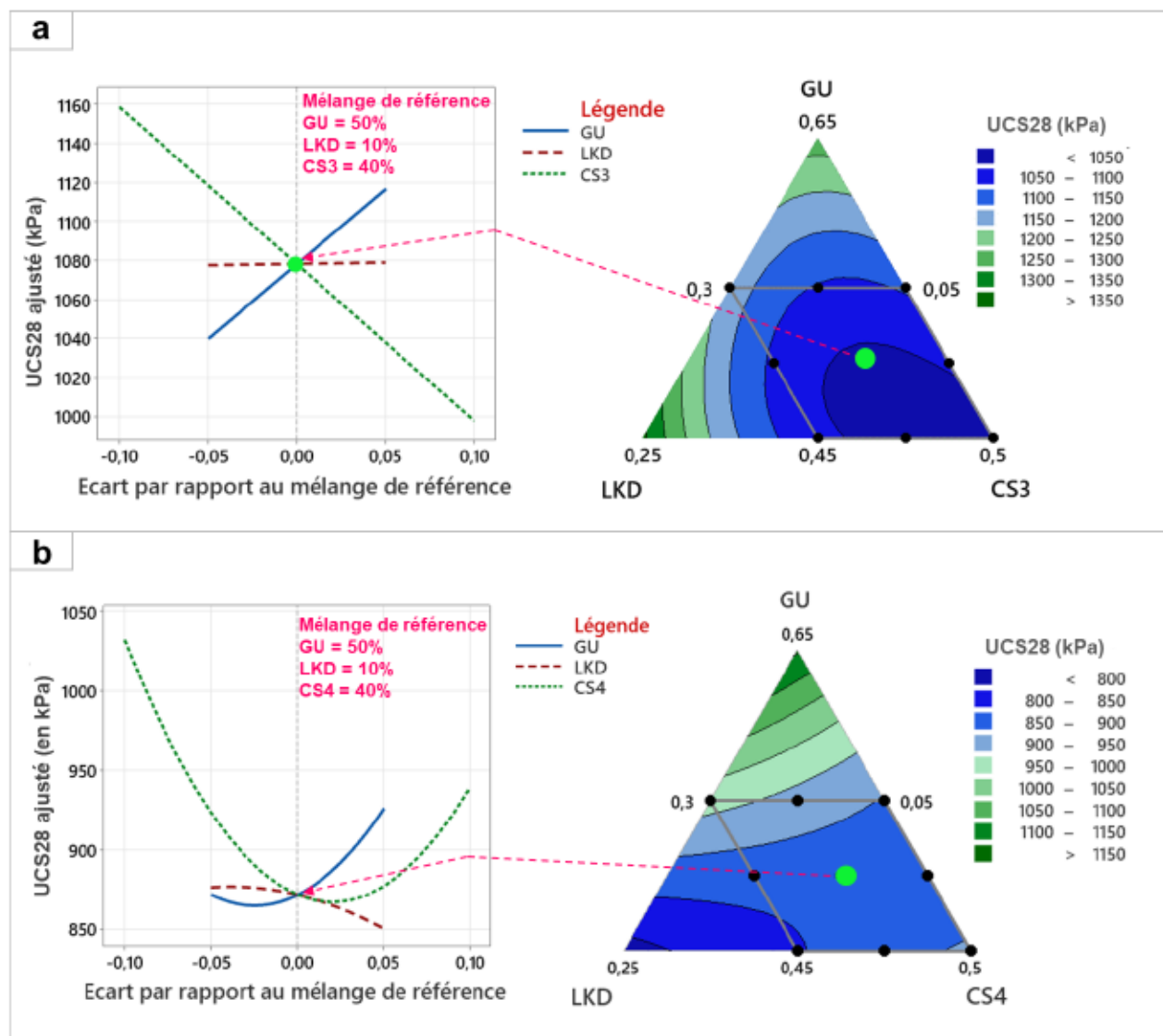


Figure 4.7 Tracé de Cox et diagramme ternaire correspondant à l'UCS28 (kPa) des mélanges ternaires de liants CS/GU/LKD : a) CS3 et b) CS4

4.2.4 Mélanges ternaires GU/CDSD/CS

a) Performances mécaniques

Dans ce plan de mélange (GU/CDSD/CS), les rejets de CDSD sont utilisés à la fois comme activateur alcalin (teneur en CaO de 57,9%) et sulfatique (teneur en SO₃ de 36,3%). De plus, ces matériaux présentent une finesse Blaine très élevée, de l'ordre de 1,23 m²/g. Cela justifie davantage leur utilisation pour activer les CS, tout en contribuant à la réduction de ces déchets industriels.

Cependant, aucune étude n'a encore exploré l'utilisation des CDSD comme activateur des CS. Dans cette étude, nous nous sommes appuyés sur les travaux de (d'Adesanya et al., 2020) et (Ouffa et al., 2023) qui ont examiné l'effet des CDSD en tant qu'activateur alcalin pour d'autres matériaux pouzzolaniques tels que les GGBFS, le FAF, le FGP et le CL. Ces recherches ont démontré des résultats de résistance mécanique acceptables pour une utilisation dans le remblayage minier.

Dans ce contexte, le Tableau 4.8 et la Figure 4.8 présentent les résultats de l'UCS (à 7 et 28 jours) sur les RPC simulés, préparés avec des mélanges de liants GU/CDSD/CS.

À jeune âge (7 jours de durcissement) : on observe clairement que la résistance mécanique est principalement influencée par les teneurs en GU, CDSD et CS, ce qui entraîne une fluctuation de la résistance, pour les deux types de CS (Figure 4.8-a). Pour deux mélanges contenant le même pourcentage de GU, on note des différences significatives. Par exemple, le liant 40GU/30CDSD/30CS3 atteint une résistance de 341 kPa, soit un ratio de 35,8% par rapport à la référence (100GU). En revanche, avec un liant 40GU/20CDSD/50CS3, la résistance à 7 jours augmente à 460,9 kPa (un ratio de 48,3% par rapport à la référence), ce qui confirme qu'une quantité optimale de CDSD favorise l'activation des CS dès un jeune âge.

À moyen terme (28 jours de durcissement) : le CS4 montre une amélioration significative de sa réactivité dans tous les mélanges par rapport au CS3 (Figure 4.8-b). Une teneur de seulement 10% en CDS a un effet positif sur l'activation pouzzolanique des CS. Dans ce contexte, le liant 40GU/10CDS/50CS4 peut être considéré comme optimal. Sa résistance UCS passe de 421,7 kPa à 7 jours à 913,9 kPa à 28 jours de durcissement, ce qui représente un ratio de gain de résistance (UCS) de 60,4%. En revanche, pour le CS3, un liant de type 40GU/10CDS/50CS3 développe une résistance mécanique inférieure. Sa valeur UCS évoluant de 405,0 kPa à 7 jours à 726,0 kPa à 28 jours. Cela confirme un ralentissement de l'activité pouzzolanique du CS3, entraînant une diminution de la résistance en milieu à la fois alcalin et sulfaté.

Par ailleurs, une teneur de 10% en CDSD semble suffisante pour stimuler l'activation de l'hydratation des CS, en particulier pour le CS4. Cela favorise le développement de la résistance à moyen terme tout en réduisant la quantité de GU dans le mélange. Cette amélioration s'explique probablement par une libération accrue de silice réactive et par un apport supplémentaire en ions Ca^{2+} et sulfates provenant du CaSO_4 , qui participent à la réaction pouzzolanique et contribuant à la formation d'hydrates dans la matrice cimentaire (Wang et al., 2019).

Cependant, pour le CS3, qui contient déjà une phase cristalline comprenant 31,12% de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'ajout supplémentaire de CaSO_4 via le CDSD pourrait entraîner une formation excessive de gypse. Ce surplus peut engendrer une expansion interne du matériau, causant des microfissures et, par conséquent, diminuant sa durabilité (Chen et al., 2021; Lee et al., 2003).

Tableau 4.8 Résultats des essais UCS sur les RPCS préparés avec des mélanges de liants GU/CDSD/CS

	Mélange	UCS 7j (kPa)		UCS 28j (kPa)		Ratio UCS (%)	
		Moyen	Ecart type	Moyen	Ecart type	UCS 7j	UCS 28j
GU	100GU (Réf)	954,8	75,6	1513,8	57,2	100,0	100,0
	40GU/30CDSD/30CS3	341,7	9,6	618,0	37,0	35,8	40,8
	40GU/10CDSD 50CS3	405,0	21,6	726,0	35,9	42,4	48,0
	20GU/30CDSD/50CS3	315,2	32,7	515,3	10,1	33,0	34,0
CS3	30GU/30CDSD/40CS3	314,5	32,6	583,1	11,3	32,9	38,5
	30GU/20CDSD/50CS3	293,3	5,2	545,2	44,0	30,7	36,0
	40GU/20CDSD/40CS3	460,9	23,2	693,6	22,3	48,3	45,8
	33,3GU/23,3CDSD/43,3CS3	364,9	7,1	631,2	10,8	38,2	41,7
CS4	40GU/30CDS/30CS4	339,6	40,9	828,5	9,8	35,6	54,7
	40GU/10CDS/50CS4	421,7	7,4	913,9	38,8	44,2	60,4
	20GU/30CDS/50CS4	264,1	32,4	502,0	6,1	27,7	33,2
	30GU/30CDS/40CS4	326,6	12,3	666,8	65,5	34,2	44,0
	30GU/20CDS/50CS4	255,2	5,4	672,8	12,0	26,7	44,4
	40GU/20CDS/40CS4	423,6	27,0	783,1	20,0	44,4	51,7
	33,3GU/23,3CDSD/43,3CS4	398,0	19,3	764,3	58,0	41,7	50,5

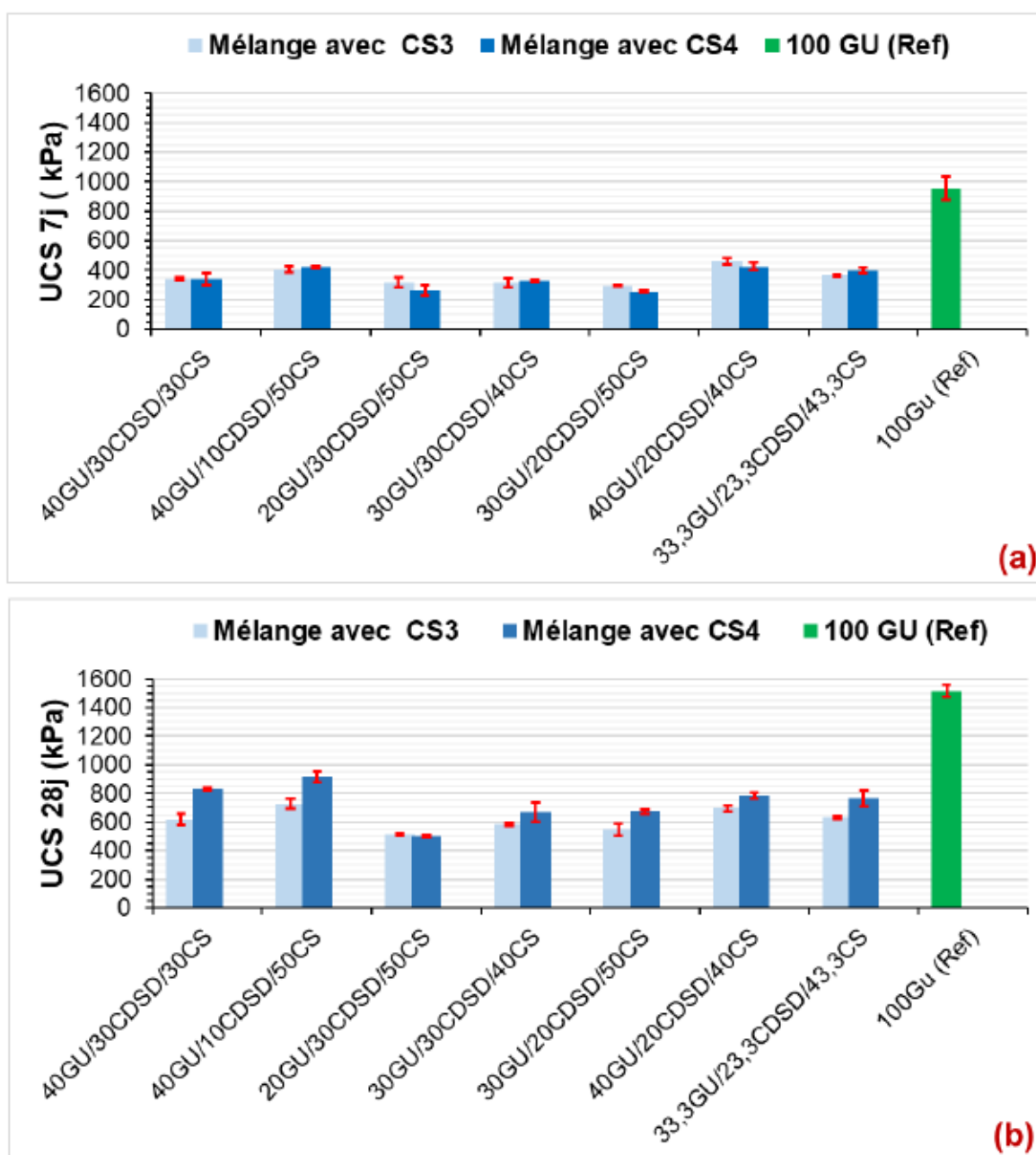


Figure 4.8 Évolution de l'UCS des RPCS des mélanges GU/CDSD/CS : a) UCS à 7 jours, b) UCS à 28 jours

b) Analyse statistique des modèles

Dans le cas des mélanges ternaires GU/CDSD/CS, l'UCS28 peut être prédit pour chaque type de CS en utilisant la méthode d'ajustement pas à pas (ou régression multiple pas à pas). Les équations de prédiction sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \text{UCS 28 (CS3)} = & 2764 * \text{CDS} - 439 * \text{CS3} + 3175 \\ & - 6536 * \text{CDSD} * \text{GU} - 170(1/\text{CS3}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\text{UCS 28 (CS4)} = 2194 * \text{CDSD} + 1249 * \text{CS4} + 961 * \text{GU} - 6480 * \text{CDSD} * \text{CS4} \quad (4.10)$$

Concernant la signification statistique des modèles, les résultats sont présentés dans le Tableau 4.9. Pour la CS3, un R^2 ajusté de 91,67%, un coefficient de Fisher de 30,18 et un RMSE de 16,79 confirment un excellent ajustement et une signification statistique acceptable.

En revanche, pour le modèle UCS28 du mélange contenant la CS4, on observe un R^2 ajusté de 93,17%, un coefficient de Fisher plus faible de 6,71 et un RMSE plus élevé de 30,15. Ces valeurs indiquent une bonne précision du modèle UCS28 (CS4) ajusté, bien que légèrement inférieure à celle du modèle basé sur la CS3.

Tableau 4.9 Signification statistique des modèles de régression pour la prédiction de l'UCS 28j des plans de mélanges GU/CDSD/CS

P. de mélange	R^2	R^2 ajusté	RMSE	Coef. de Fischer	P-value
GU/CDSD/CS3	98,37%	95,11%	16,79	30,18	$\leq 0,036$
GU/CDSD/CS4	96,58%	93,17%	34,86	6,71	$\leq 0,011$

La courbe de Cox et le diagramme ternaire utilisent les équations (4.9 et 4.10) pour étudier l'effet de chaque composant sur la réponse UCS28 (Figure 4.9). Par exemple, si l'on prend un mélange de composition intermédiaire, tel que le liant 33,3GU/23,3CDSD/43,3CS3, comme point de départ (Figure 4.9-a), on observe clairement que la résistance à 28 jours est principalement influencée par les proportions de GU et de CS3. Une augmentation de CDSD semble avoir un effet moins marqué sur l'UCS28.

Une augmentation de GU améliore toujours l'UCS28, tandis qu'une augmentation de CS3 entraîne une diminution de la résistance.

En revanche, pour le liant 33,3GU/23,3CDSD/43,3CS4, la résistance est influencée par les trois composants (GU, CS4 et CDSD). L'analyse montre que l'augmentation de la proportion de CDS affecte négativement l'UCS28, suivie par celle du CS4. Par conséquent, pour optimiser l'UCS28, il est conseillé d'accroître la teneur en GU, de limiter le CS4 à des proportions modérées, et de réduire la part de CDSD. Ce diagramme met également en évidence que le CS4 présente une réactivité plus favorable que le CS3 à moyen terme.

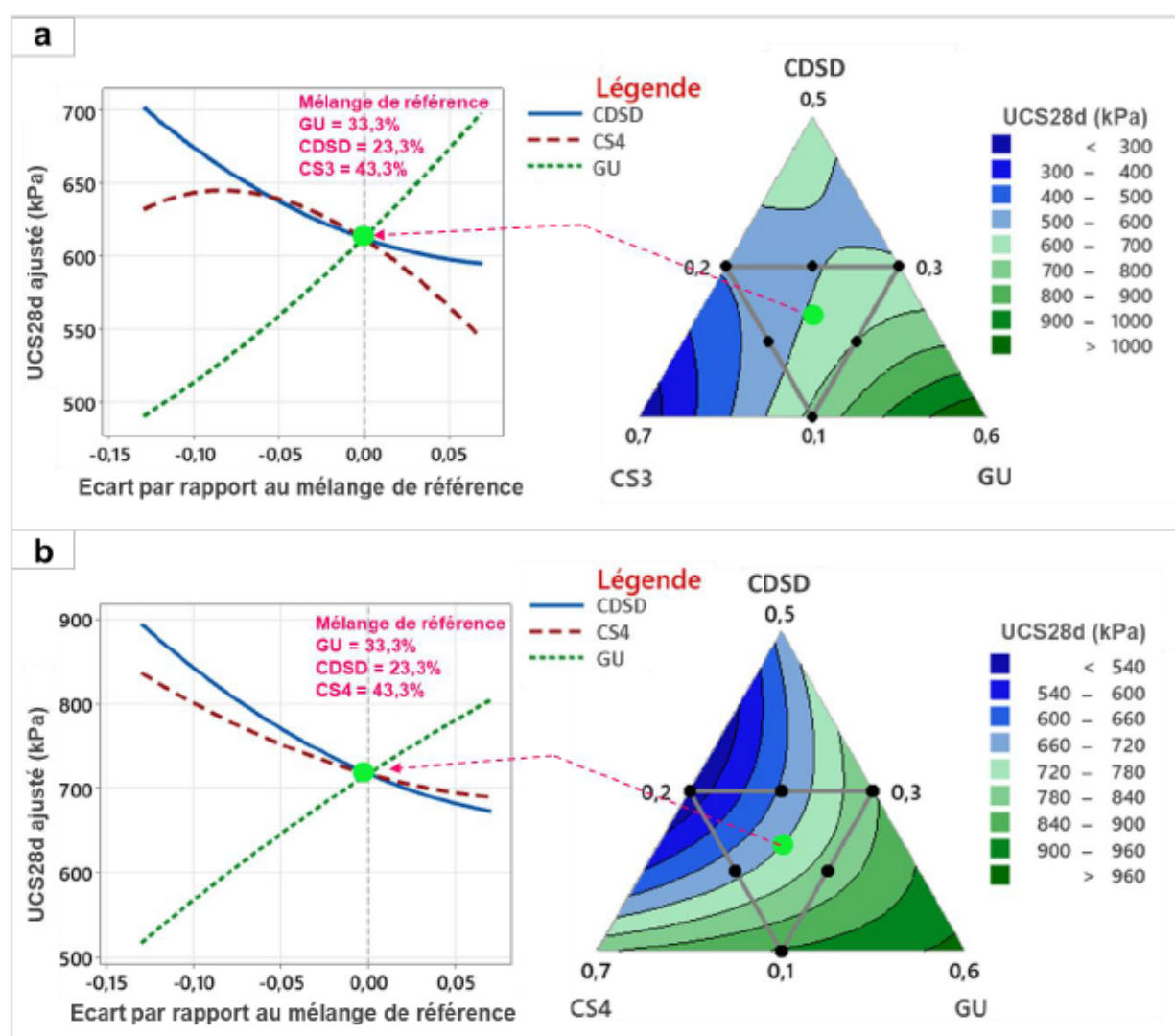


Figure 4.9 Tracé de Cox et diagramme ternaire correspondant à l'UCS28 (kPa) des mélanges ternaires de liants GU/CDSD/CS : a) CS3 et b) CS4

4.2.5 Plan factoriel CS + [NaOH]

Afin de tester la réactivité des CS à l'aide d'une activation alcaline, des plans factoriels ont été appliqués aux types CS3 et CS4, en utilisant deux niveaux de facteurs : (1) la concentration en NaOH, variant entre 0,5 M et 2 M ; (2) le taux de liant B_w , variant entre 4,5% et 8% pour des mélanges à 100% de CS. L'utilisation de ces facteurs est justifiée par leur influence combinée sur les caractéristiques minéralogiques et structurales des CS. Cela impacte le mécanisme réactionnel des CS (degré de polymérisation), et par conséquent leur résistance mécanique.

Il s'est avéré que cette expérience n'a donné aucun résultat significatif pour la CS4. Seule la CS3 montre une certaine réactivité, dont les résultats de résistance sont présentés dans le Tableau 4.10.

Tableau 4.10 UCS des RPCS préparés avec des mélanges de liants CS3 activés par NaOH.

Melange	Facteurs		UCS 7j (kPa)		UCS 28j (kPa)		Ratio UCS (%)	
	[NaOH]	B_w (%)	Moyen	Ecart	Moyen	Ecart	UCS 7j	UCS 28j
	(M)			type		type		
100GU (Réf)	-	8,0	954,8	75,6	1513,8	57,2	100,0	100,0
M1	0,5	4,5	10,3	1,2	70,2	3,8	1,08	4,57
M2	0,5	6,0	16,2	2,0	72,4	4,0	1,69	4,71
M3	0,5	8,0	15,9	1,6	84,2	4,8	1,66	5,48
M4	1	4,5	24,0	7,4	55,9	3,7	2,52	3,64
M5	1	6,0	20,1	2,6	53,2	3,5	2,10	3,46
M6	1	8,0	47,3	5,5	45,5	2,7	4,95	2,96
M7	2	4,5	-	-	55,0	4,1	-	3,58
M8	2	6,0	-	-	107,7	6,7	-	7,01
M9	2	8,0	-	-	282,1	10,1	-	18,36

À jeune âge (7 jours de durcissement) : on observe que pour des concentrations de NaOH de 0,5 M et 1 M, les valeurs de l'UCS à 7 jours restent relativement faibles, variant de 10,3 kPa pour le mélange M1 à 47,3 kPa pour le mélange M6. Cependant, lorsque la concentration de NaOH atteint 2 M, les mélanges M7, M8 et M9 montrent une absence de prise, ce qui se traduit par une absence de développement de la résistance mécanique à ce stade.

À moyen terme (28 jours de durcissement) : les valeurs de l'UCS montrent une augmentation significative avec l'augmentation de la concentration de NaOH et du taux de liant. Le mélange M9, avec une concentration de 2 M de NaOH et un taux de liant Bw de 8%, présente l'UCS la plus élevée à 28 jours (282,1 kPa), ce qui est nettement supérieur aux autres mélanges. Cela indique que des concentrations plus élevées de NaOH combinées avec un taux de liant (CS) plus important améliorent considérablement la résistance mécanique après 28 jours.

Cependant, ces valeurs restent très inférieures à celles du mélange de référence (100% GU), qui atteint une UCS de 1513,8 kPa à 28 jours. Bien que l'activation alcaline des CS en utilisant NaOH permette d'améliorer la résistance, elle ne parvient pas encore à atteindre les performances de résistance d'un liant purement à base de GU.

Cette faible réactivité est probablement due à la concentration de NaOH (2 M), qui reste insuffisante pour dissoudre le verre de silice $[\text{SiO}_4]^{4-}$. De plus, les CS3 présentent une faible teneur en CaO (4,41%), ce qui limite la libération d'ions Ca^{2+} . Cette faible quantité de Ca^{2+} limite probablement la formation des hydrates en raison de réactions insuffisantes avec les ions $[\text{SiO}_4]^{4-}$. Dans le cas des CS4, l'absence de réactivité est expliquée par une teneur en CaO négligeable, ne dépassant pas 1,15%, ce qui empêche la formation de produits d'hydratation.

Pour les applications comme le béton géopolymère, les concentrations de NaOH nécessaires pour une activation alcaline des CS peuvent atteindre jusqu'à 16 M. En outre, dans la majorité des cas, les CS sont enrichis en silicate de calcium et/ou en chaux, puis soumises à des températures élevées (50 à 200 °C) pendant une durée allant jusqu'à 48 heures afin d'atteindre les résistances mécaniques souhaitées (Lan et al., 2020 ; Yan et al., 2021 ; runachelam et al., 202). Cependant, en pratique, une concentration de NaOH dépassant 1 M devient économiquement non rentable pour les applications de remblayage minier (Ouffa et al., 2022).

4.3 Analyse du mécanisme d'hydratation

Afin d'étudier les mécanismes d'hydratation pour chaque méthode d'activation, des pâtes de liants purs (avec un rapport E/C de 0,45) ont été fabriquées. Après une cure de 28 jours, un arrêt de l'hydratation a été réalisé comme mentionné précédemment, permettant de distinguer la présence potentielle des hydrates. Dans ce contexte, cette section est dédiée à l'étude de ces hydrates à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation, notamment l'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse EDS (MEB-EDS).

4.3.1 Résultats de l'analyse thermogravimétrique (ATG/ATD)

Les résultats ATG/ATD des échantillons de pâtes pures de liant après durcissement pendant 28 jours sont présentés à la Figure 4.10.

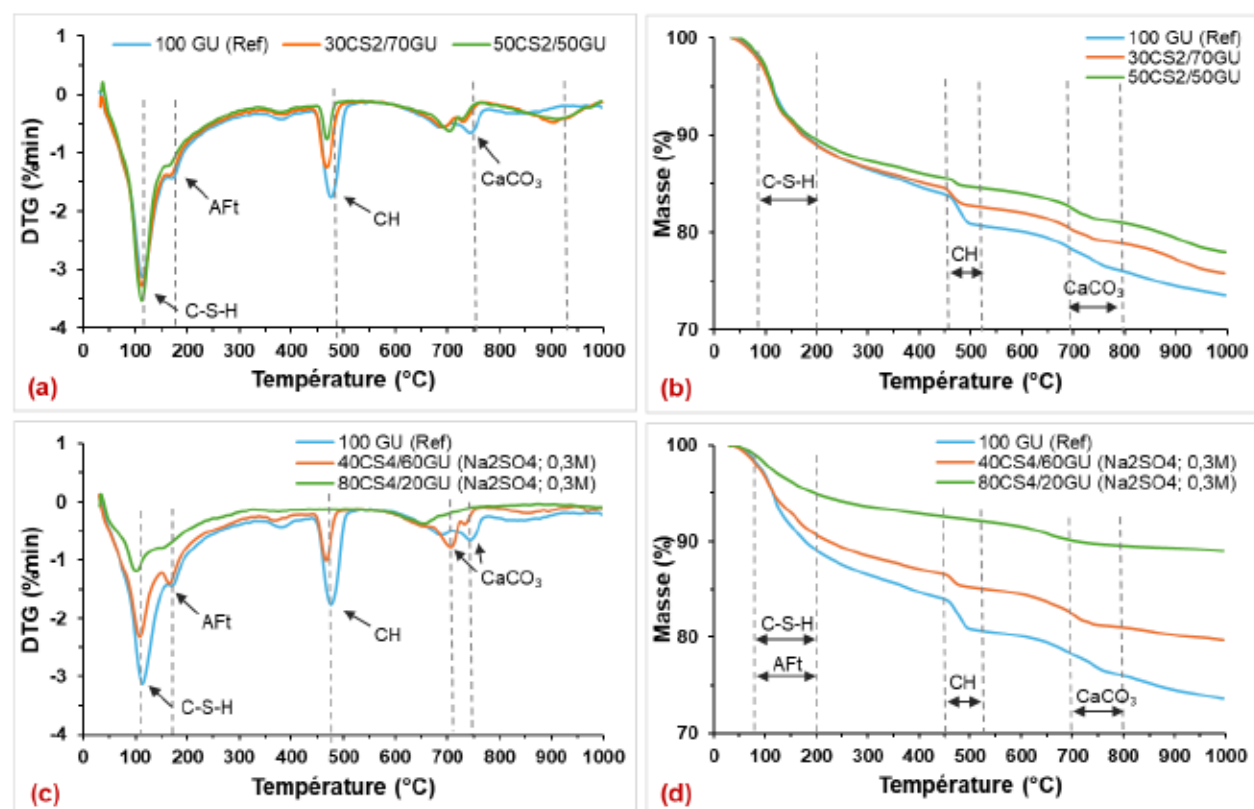


Figure 4.10 Courbes ATG (à droite) / ATD (à gauche) des pâtes de liants purs après 28 jours de cure

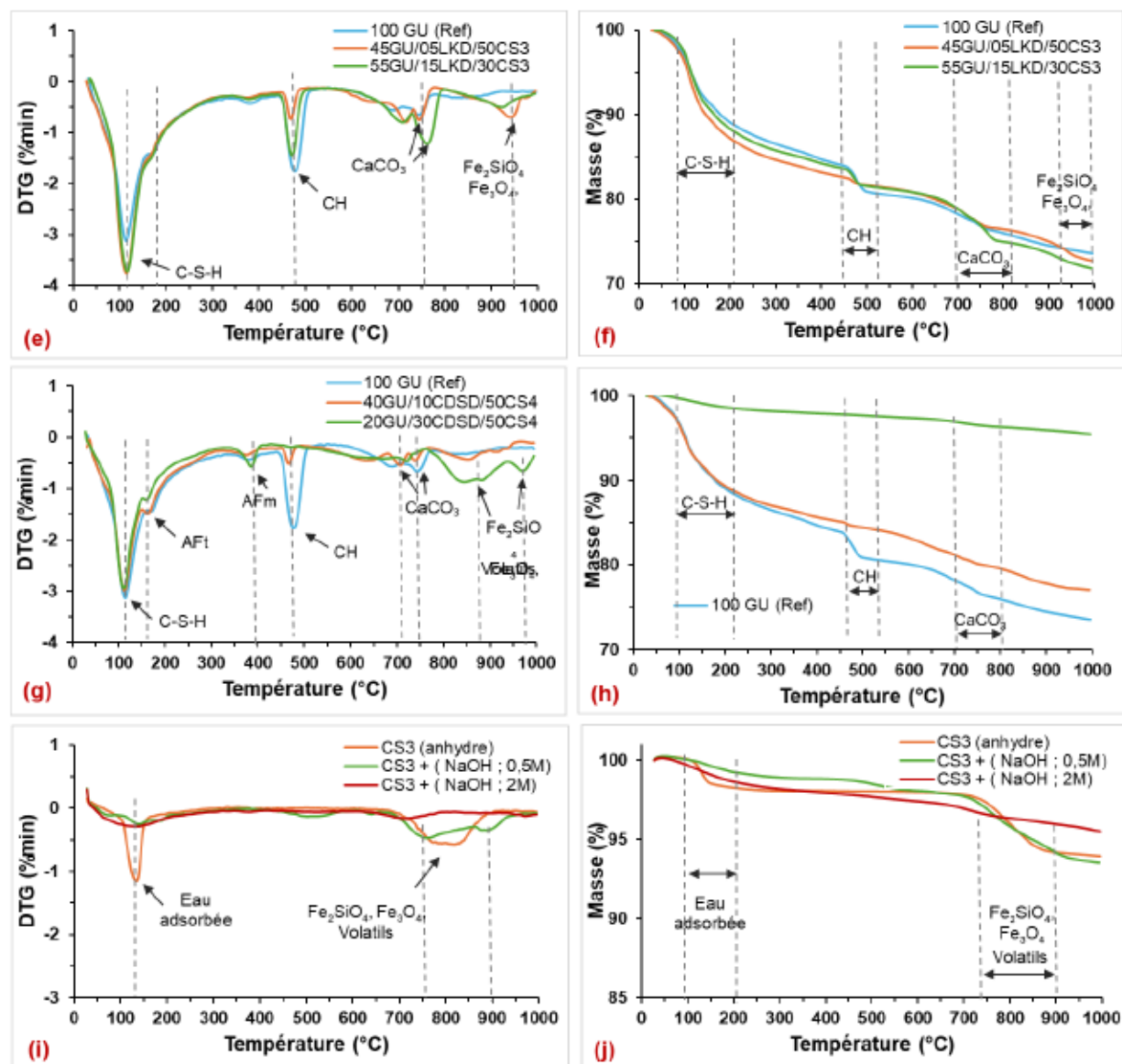


Figure 4.10 Courbes ATG (à droite) / ATD (à gauche) des pâtes de liants purs après 28 jours de cure (suite)

➤ Liants binaires CS2/GU

Les courbes ATD (Figure 4.10-a) montrent trois pics endothermiques enregistrés pour l'ensemble des pâtes de liants. Premier pic endothermique (50-200°C) est principalement dû à la déshydratation des phases C-S-H et/ou C-A-S-H, ainsi qu'à la décomposition de l'ettringite (AFt) (Alarcon-Ruiz et al., 2005; Wei et al., 2012). Le deuxième pic endothermique (450-500°C) observé dans cette plage de températures, correspond à la déshydratation du portlandite (CH) (Haha et al.,

2011). Le troisième pic endothermique (environ 750°C) : ce pic est attribué à la décarbonatation du carbonate de calcium (CaCO_3) (Dweck et al., 2000; Gabrovšek et al., 2006).

Les pourcentages de perte de masse dans la plage de 75 à 200°C pour les liants 100GU, 30CS2/70GU et 50CS2/50GU étaient respectivement de 9,3%, 9,5% et 9,2% (Figure 4.10-b). Ces valeurs, relativement proches, sont attribuables à la perte de masse correspondant à l'évaporation de l'eau libre (notamment pour les liants 30CS2/70GU et 50CS2/50GU) et à l'élimination de l'eau liée lors de la déshydratation des phases C-S-H et C-A-S-H.

La deuxième perte de masse, située entre 450 et 500°C, est principalement associée à la déshydratation de la portlandite (CH), englobant à la fois le CH gazeux et non gazeux. Les pourcentages de perte de masse pour les liants 100GU, 30CS2/70GU et 50CS2/50GU étaient respectivement de 3,4%, 2,8% et 1,45%. Cette différence peut être liée au degré de réaction pouzzolanique du CS et à la quantité de ciment GU dans la pâte, ce qui est cohérent avec l'augmentation de l'intensité du pic endothermique du CH sur les courbes ATD.

La troisième perte de masse, observée entre 700 et 800°C, est principalement due à la décarbonatation du CaCO_3 . Les pourcentages de perte de masse pour les liants 100GU, 30CS2/70GU et 50CS2/50GU étaient respectivement de 1,22%, 1,13% et 1,01%.

Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la proportion de CS dans la pâte entraîne une diminution de la teneur en gel C-S-H. Cela est dû à la réduction de la quantité de portlandite (CH) et de chaux disponibles dans le mélange, nécessaires à la formation des phases C-S-H ou C-A-S-H, en présence d'aluminate dissous (Feng et al., 2020; Zhang et al., 2023).

➤ Liants binaires (CS4/GU) + $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$

Dans le cas de l'activation sulfatique avec une concentration 0,3 M de Na_2SO_4 , on observe les mêmes pics endothermiques que ceux présentés précédemment (Figure 4.10-c). Par ailleurs, un pic à 170°C, superposé sur le côté droit du premier pic du C-S-H, marque la présence d'ettringite (AFt) avec une intensité particulière pour le liant 40CS4/60GU. Cela est dû à l'ajout de Na_2SO_4 , qui favorise la dissolution des verres de silicates pour former des C-S-H et une quantité significative d'ettringite en présence de CH (Chen et al., 2021; Wang et al., 2019). En conséquence, des hydrates supplémentaires se sont formés, améliorant la résistance mécanique, comme le montrent les essais UCS à 28 jours. Ces derniers révèlent une résistance supérieure à celle du liant 100GU.

Pour le liant 80CS4/20GU, seul un pic endothermique moins intense est détecté à 100°C. Cela caractérise une quantité plus faible de C-S-H, en raison de la formation d'une faible quantité de CH. Ce dernier est entièrement consommé, ce qui explique son absence sur la courbe. Ces résultats sont en accord avec les essais UCS, qui montrent une très faible résistance pour le mélange 80CS4/20GU activé avec du Na₂SO₄.

Concernant l'analyse ATG (Figure 4.10-d), les pourcentages de perte de masse dans la plage de 75 à 200°C pour les liants 40CS4/60GU et 80CS4/20GU étaient respectivement de 8,21% et 3,72%. Ces valeurs sont attribuables à l'élimination de l'eau liée lors de la déshydratation des phases C-S-H et à la décomposition de l'ettringite (AFt), notamment pour le liant 40CS4/60GU. La deuxième perte de masse, située entre 450 et 500°C, est principalement associée à la déshydratation de la portlandite (CH) dans le liant 40CS4/60GU, avec une valeur de 2,91%, qui reste inférieure à celle du liant de référence (3,4%). Enfin, la troisième perte de masse, observée entre 700 et 800°C, est due à la décarbonatation du CaCO₃. Les pourcentages de perte de masse pour les liants 40CS4/60GU et 80CS4/20GU étaient respectivement de 1,25% et 0,87%.

➤ Liants ternaires GU/LKD/CS3

En cas d'activation alcaline avec l'ajout de LKD, les courbes ATG/ATD montrent des profils de pics endothermiques et de pertes de masse similaires à ceux du liant CS2/GU (Figure 4.10-e et f). Cependant, pour le liant 55GU/15LKD/30CS3, le troisième pic endothermique autour de 710 °C est particulièrement intense par rapport au liant de référence (100GU), avec une perte de masse de 2,31% attribuée à la décarbonatation du CaCO₃ (Feng et al., 2020; Feng et al., 2019; Wang et al., 2022). Cette intensité accrue s'explique par une libération abondante de chaux, attribuable à la forte proportion de LKD (15%). Cela favorise la carbonatation de la matrice cimentaire au contact de l'air.

Cette analyse indique qu'une partie de la chaux libre provenant du LKD ne participe pas à la formation de Ca(OH)₂, laquelle aurait favorisé la formation de C-S-H. Bien que cette activation alcaline puisse contribuer à la réactivité du verre de silice dans les CS3 par dissolution. Une grande partie des LKD, non réactifs, agit essentiellement comme matériau de remplissage sous forme de calcite (CaCO₃). Cela n'apporte donc pas une amélioration de la résistance par rapport à la référence 100GU, comme le confirment les essais UCS.

Un quatrième pic endothermique (autour 950°C) est particulièrement détecté pour le liant 45GU/05LKD/50CS3. Cela est probablement dû aux transformations/recristallisations ou décompositions des silicates de fer (Fe_2SiO_4) et des oxydes de fer (Fe_3O_4), qui sont non réactifs lors de l'hydratation. (Kabange, 2013)

➤ Liants ternaires GU/CDSD/CS

Les courbes de l'analyse ATD (Figure 4.10-g) montrent que le pic endothermique attribué à la déshydratation des phases C-S-H est partiellement formé dans les mélanges contenant CDS et CS4. Cela est particulièrement visible pour le liant 20GU/30CDSD/50CS4, qui présente une intensité plus faible dans cette plage. Ce résultat suggère une quantité moindre de C-S-H, probablement attribuable à une formation limitée de CH. Ce dernier est entièrement consommé, ce qui explique son absence sur la courbe du 20GU/30CDSD/50CS4.

Pour le liant 40GU/10CDSD/50CS4, le pic endothermique autour de 450-500 °C, correspondant à la déshydratation de la portlandite (CH). Ce pic est moins intense que celui de la référence 100GU. Le CDS libère de la chaux et des sulfates en présence de GU, favorisant ainsi un environnement sulfo-alcalin. Cet environnement stimule la production de CH, ce qui contribue à la dissolution des verres silicatés de CS4. Par conséquent, cela entraîne la formation de phases C-S-H et d'ettringite, responsables de l'amélioration de la résistance mécanique observée dans les essais UCS.

En revanche, pour le liant 20GU/30CDS/50CS4, un excès de sulfate (SO_3) et de chaux libre (CaO), issu de la forte proportion de CDSD (30 %), favorise la formation de gypse. Cela entraîne également la transformation de l'ettringite (AFt) en monosulfates (AFm) lorsque les aluminates sont présents en abondance dans le mélange cimentaire (Christensen et al., 2004). Cette analyse est confirmée par la présence du pic des AFm dans le liant 20GU/30CDSD/50CS4, qui se décompose autour de 380°C. Par conséquent, les phases AFm (monosulfates) sont généralement moins efficaces pour contribuer à la résistance mécanique que les gels C-S-H et l'ettringite (AFt), comme le confirment les essais UCS.

Le troisième pic endothermique, observé autour de 750 °C et attribué à la décarbonatation du CaCO_3 , est présent uniquement pour les liants 40GU/10CDSD/50CS4 et 100GU. En revanche, pour le liant 20GU/30CDSD/50CS4, d'autres pics sont détectés entre 870°C et 980°C. Ces pics peuvent probablement être dus à la recristallisation ou à la décomposition de phases comme Fe_2SiO_4 , Fe_3O_4 , ainsi qu'à la volatilisation des sulfates en excès, libérant du gaz SO_2 (Kabange Numbi, 2013).

Dans les courbes ATG (Figure 4.10-h), le pourcentage de perte de masse du liant 20GU/30CDSD/50CS4 était exceptionnellement de 4,52% entre 30 et 1000 °C, ce qui confirme que la quantité d'eau liée aux phases hydratées est plus faible, indiquant une quantité réduite d'hydrates par rapport aux autres liants.

➤ Liants CS3 + [NaOH]

Dans le cas de l'activation alcaline en utilisant NaOH, les courbes ATD (Figure 4.10-i) montrent que la CS3 anhydre est utilisée comme référence pour détecter les variations causées par l'utilisation de NaOH. Le pic endothermique le plus intense est observé aux alentours de 130°C pour la CS3 anhydre. Cela est dû probablement à la perte d'eau physiquement adsorbée à la surface des particules de CS.

Pour la CS3 mélangée avec des concentrations de NaOH de 0,5 à 2 M, un pic moins marqué est observé, ce qui peut être attribué à la très faible formation de C-S-H ou d'hydrotalcite. Cela s'explique par la faible quantité de Ca^{2+} ou des monomères d'Al et de Si dissous par le NaOH dans les CS3.

Les pics endothermiques larges observés entre 700°C et 950°C concernent uniquement la CS3 anhydre et la CS3 activée par une concentration de 0,5 M de NaOH. Ces pics peuvent être attribués à la transformation de Fe_2SiO_4 et Fe_3O_4 , non réactifs, ainsi qu'à la volatilisation de phases gazeuses (Bansal & Gamble, 2005; Kabange Numbi, 2013; Karamanov & Pelino, 2001).

En revanche, la CS3 activée par une concentration de 2 M de NaOH ne présente aucun pic dans cette région. Cela peut probablement être attribué à la dissolution et à la consommation des silicates de fer ainsi qu'à la faible quantité de chaux disponible. Ces phénomènes contribuent à une certaine résistance à 28 jours, bien que celle-ci reste limitée, comme le révèlent les essais UCS.

4.3.2 Résultats de l'analyse FTIR

La Figure 4.11 montre les spectres FTIR des pâtes de liants pures après 28 jours de cure. La similarité des spectres indique la présence de produits d'hydratation dans les liants contenant des CS et du ciment Portland (GU). En revanche, les spectres des CS3 activées avec NaOH sont différents, confirmant la quasi-absence de produits d'hydratation (Figure 4.11-e)

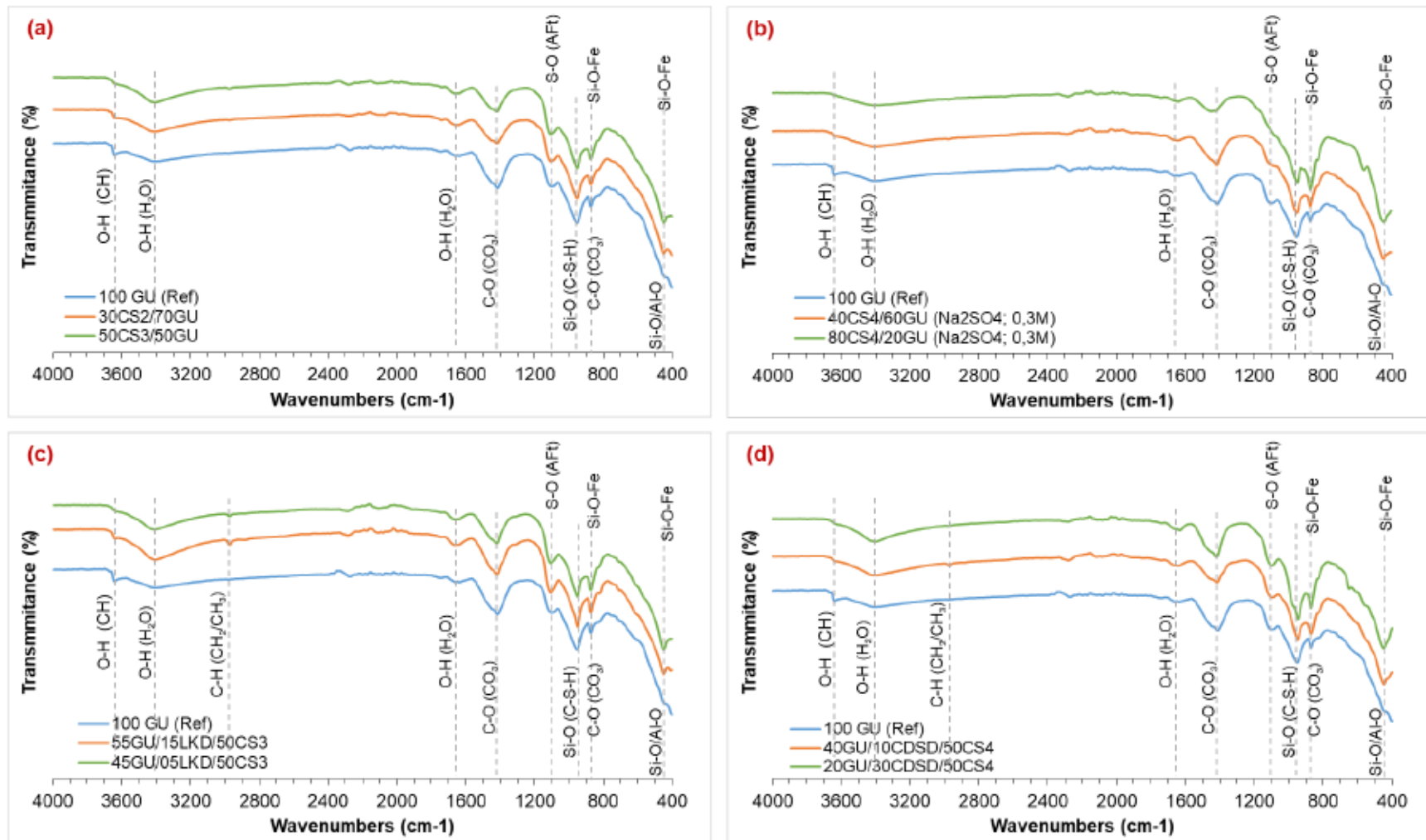


Figure 4.11 Courbes de l'analyse FTIR des pâtes de liants purs après 28 jours de cure

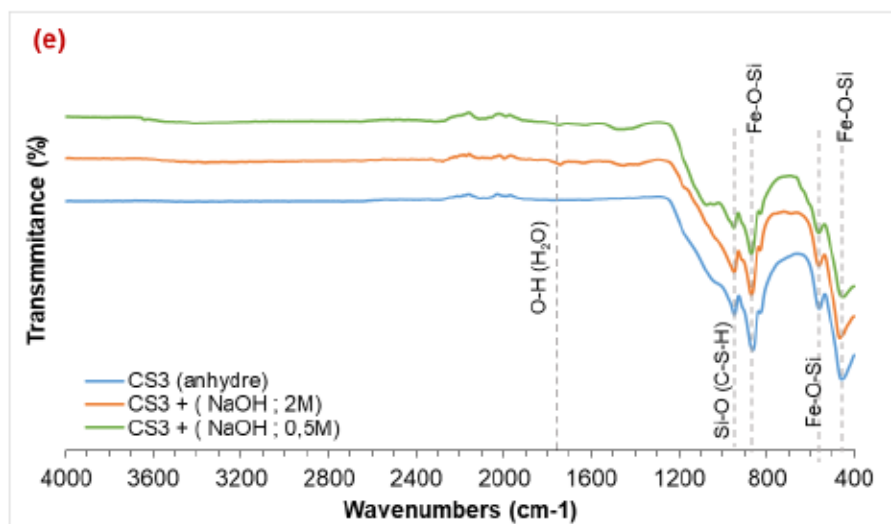


Figure 4.11 Courbes de l'analyse FTIR des pâtes de liants purs après 28 jours de cure (suite)

➤ Région de 4000 à 1500 cm^{-1} :

En général, les pics d'absorption dans la gamme de 3750 à 3600 cm^{-1} peuvent être observés et sont attribués aux vibrations de valence OH, asymétriques et symétriques (Allahverdi et al., 2016; Feng et al., 2019). La présence de groupes OH est liée aux produits d'hydratation, tels que la portlandite (CH). L'intensité de ce pic diminue légèrement avec la consommation de CH, ce qui est favorisé par la réaction pouzzolanique lorsque le ciment GU est partiellement substitué. Une très faible quantité de ciment GU dans le mélange entraîne l'absence ou une faible intensité de ce pic, comme dans le cas du liant 80CS4/20GU activé par Na_2SO_4 (Figure 4.11-b). De même, pour les liants CS3 activés par NaOH, ce pic est absent, confirmant ainsi l'absence de produits d'hydratation tels que la portlandite (CH) dans le mélange.

Les sommets proéminents situés à 3450 et 1640 cm^{-1} dans chaque spectre sont dus aux vibrations d'étirement asymétriques et de flexion, respectivement, du groupe OH dans l'eau liée (Choudhary et al., 2015; Taher, 2007). Cette eau retenue peut se concentrer dans les pores du matériau. Une déshydratation des CS lors du broyage pourrait réduire l'intensité des bandes OH (Kabange Numbi, 2013). La largeur de cette bande dans les échantillons est liée à une large distribution des groupements -OH avec des liaisons hydrogène de force variable (Hidalgo et al., 2008).

Un pic de très faible intensité autour de 2900 cm^{-1} est visible pour les liants GU/CDS/CS4 et GU/LKD/CS3 (Figure 4.11-c et d). Ce pic est associé aux vibrations des liaisons C-H, probablement attribuées aux groupes méthyle (CH_3) ou méthylène (CH_2). Dans ce contexte,

l'utilisation de l'isopropanol (C_3H_8O) et de l'éther ($C_4H_{10}O$) pour stopper l'hydratation des pâtes pures à 28 jours pourrait être responsable des vibrations C-H observées autour de 2900 cm^{-1} (Mendoza et al., 2021). Même après le séchage des échantillons, de petites quantités de ces solvants peuvent rester adsorbées à la surface des particules ou dans les pores du matériau cimentaire.

➤ Région de 1450 à 800 cm^{-1}

La bande entre 1450 et 1380 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation O-C-O dans les carbonates, due aux produits de carbonatation ($CaCO_3$).

Le pic d'absorption observé autour de 870 cm^{-1} correspond à l'étirement asymétrique de la liaison C-O dans le groupe CO_3^{2-} de la calcite ($CaCO_3$) (Lee et al., 2008), qui se forme dans les pâtes en raison de la carbonatation de la portlandite (CH). Ce pic peut également être attribué à la vibration d'étirement symétrique O-Si-O et asymétrique de la liaison Si-O-Fe dans la fayalite (Fe_2SiO_4), qui est une phase non réactive (Kabange Numbi, 2013; Mihailova & Mehandjiev, 2010). Cela est confirmé par la forte intensité de ce pic dans les liants tels que 20GU/30CDSD/50CS4 et 80CS4/20GU activés par Na_2SO_4 . Cette observation est également valable pour les liants CS3 activés par NaOH, même en l'absence la calcite ou la carbonatation de la portlandite (CH). Cette analyse des spectres FTIR sont cohérentes avec celles des courbes ATD.

Le pic situé autour de 1100 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement asymétrique des liaisons S-O dans les groupes SO_4^{2-} présents dans l'ettringite (AFt) ou le monosulfate (AFm) (Allahverdi et al., 2016; Feng et al., 2019). Ce pic apparaît en raison de la réaction entre les aluminates de calcium et le sulfate de calcium, liée à une concentration notable de SO_3 dans tous les échantillons. En revanche, pour les liants CS3 activés par NaOH, cette réaction est absente, comme confirmé précédemment par l'analyse ATD.

Le sommet autour de 970 cm^{-1} est attribué à la vibration d'étirement Si-O du tétraèdre SiO_4 dans le gel C-S-H (Nath & Kumar, 2016). Ce gel est généré non seulement par la réaction d'hydratation du ciment Portland (GU), mais aussi par la réaction pouzzolanique des CS activées. Dans le cas du mélange CS3 activé par NaOH, ce pic à 970 cm^{-1} présente une faible intensité par rapport aux autres liants. Cela confirme qu'il correspond à une vibration d'étirement asymétrique des liaisons O-Si dans les groupes tétraédriques de silicium-oxygène présents dans la fayalite cristalline (Kabange Numbi, 2013; Mihailova & Mehandjiev, 2010). Ce pic peut également être dû au

processus de polymérisation des tétraèdres SiO_4 dans le contexte d'une activation alcaline par NaOH.

➤ Région de 450 à 500 cm^{-1} :

La zone de fréquence (445 à 460 cm^{-1}) correspond principalement au mode de vibration de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al dans le plan (El-Didamony et al., 2012; Francis et al., 2004).

Dans cette plage de fréquence, les vibrations de déformation sont particulièrement sensibles à l'environnement des tétraèdres SiO_4^{4-} et sont fortement influencées par la présence d'atomes voisins. En effet, dans cet intervalle de fréquence, les spectres FTIR présentent des bandes qui reflètent de manière significative les mouvements des cations dans leurs polyèdres de coordination. Les déformations observées correspondent aux liaisons Si-O-Si ainsi qu'aux vibrations M-O, avec M représentant des éléments tels que Ca, Fe et Al.

La spectroscopie infrarouge dans cette gamme de fréquence est généralement influencée par la teneur totale en fer dans le verre de fayalite ainsi que par la proportion de Fe^{2+} (Kabange Numbi, 2013; Mihailova & Mehandjiev, 2010). Cela est confirmé par un pic très faible dans le liant 100GU, où la quantité de Fe^{2+} est presque inexistante.

4.3.3 Résultats de l'analyse MEB-EDS

Pour approfondir la caractérisation de l'activité pouzzolanique des CS, des observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées. Couplées à une analyse EDS, elles ont permis d'examiner la morphologie des produits d'hydratation et la compacité de la microstructure sur des fractures fraîches de pâtes pures durcies après 28 jours (Figure 4.12).

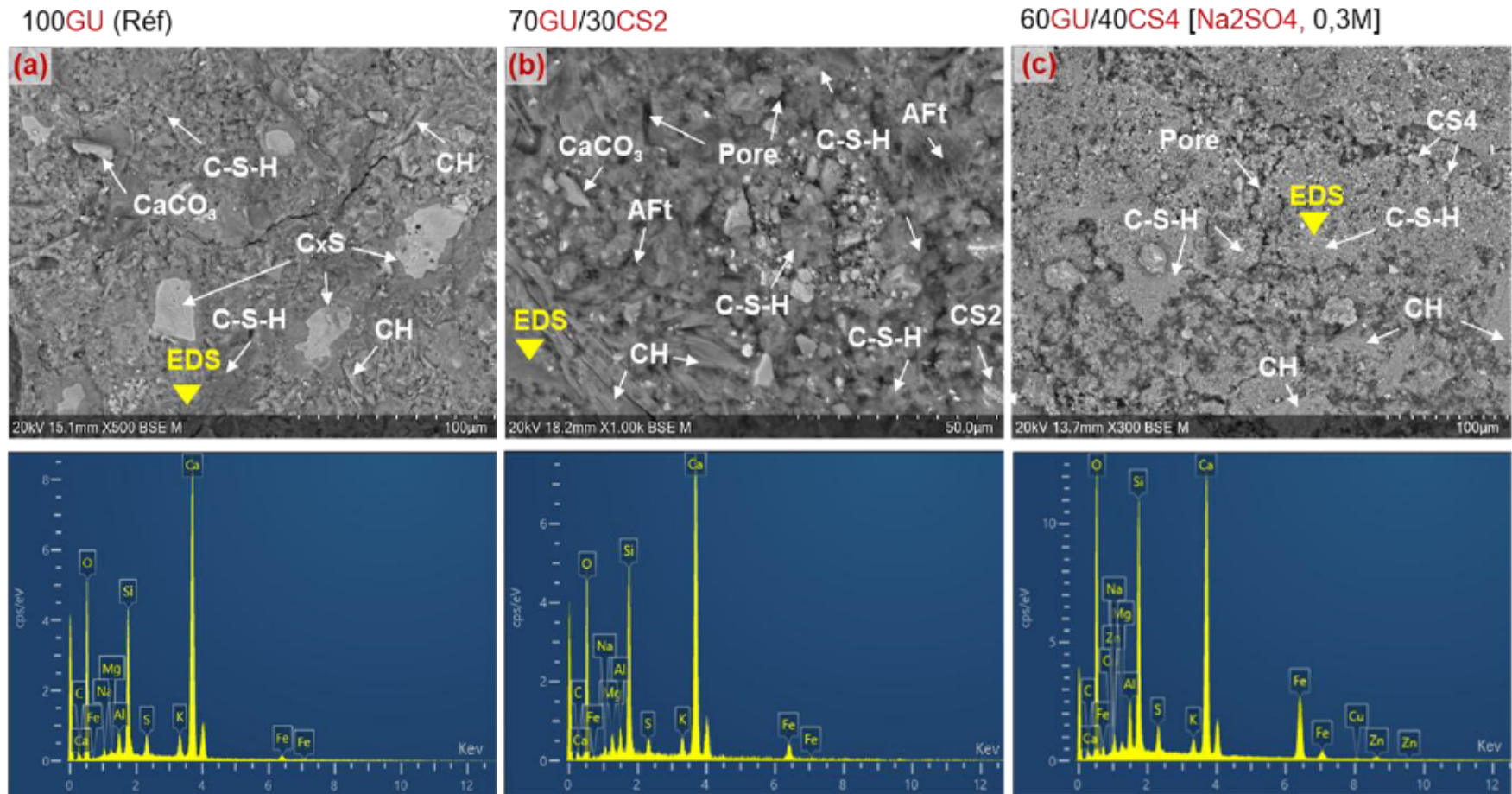


Figure 4.12 Micrographies MEB et Spectres EDS des pâtes pures de liants après 28 jours de durcissement

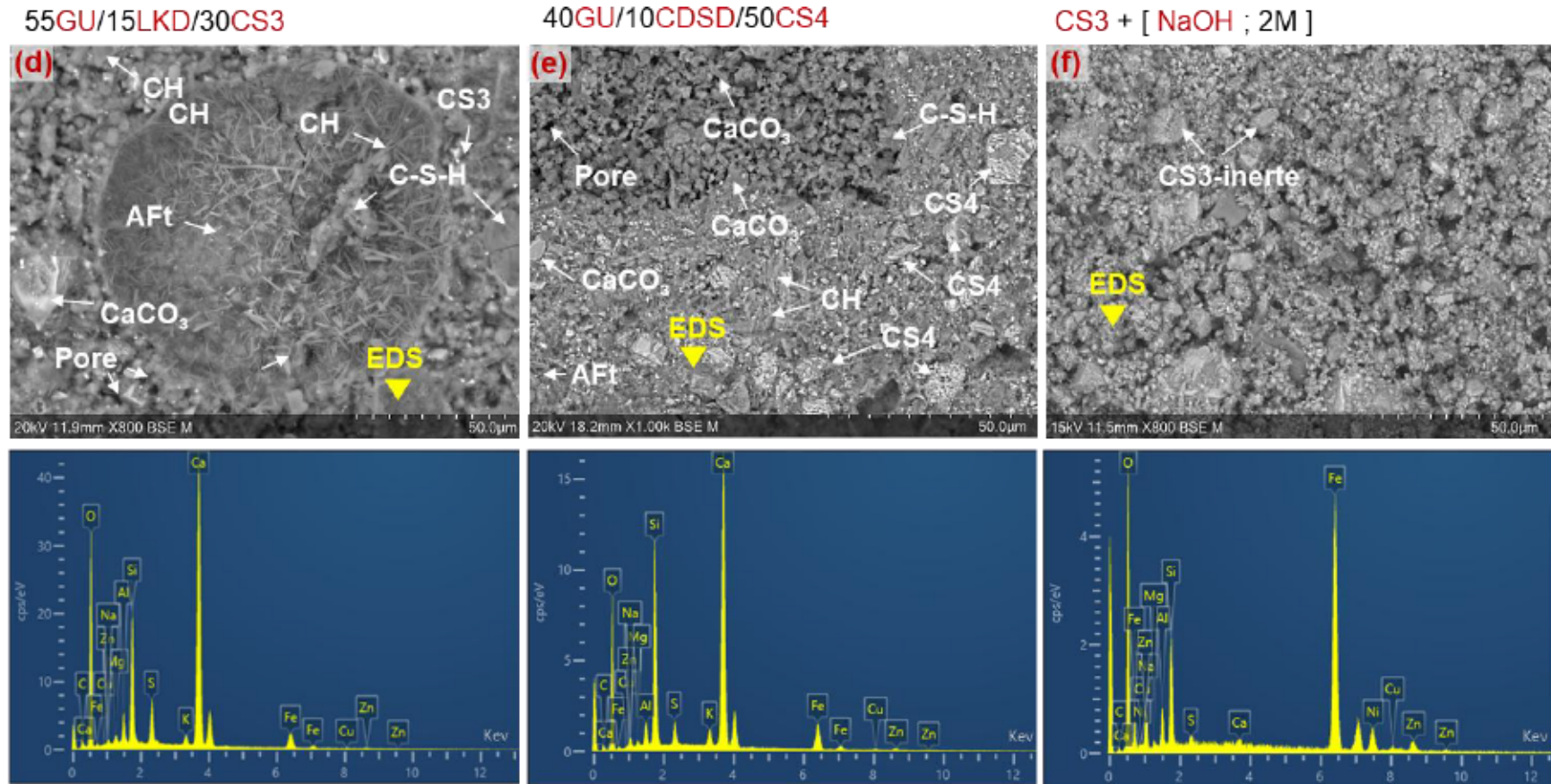


Figure 4.12 Micrographies MEB et Spectres EDS des pâtes pures de liants après 28 jours de durcissement (suite)

➤ Analyse MEB des pâtes de liants

Les images MEB montrent clairement les caractéristiques microstructurales distinctes des échantillons de chaque groupe après 28 jours de cure.

Pour le liant de référence (100GU), les images MEB révèlent une compacité élevée. Les pores apparaissent plus petits et densément distribués, tandis qu'ils sont plus grands et légèrement dispersés dans les autres échantillons (Figure 4.12-a). Cette variation peut être attribuée à l'incorporation partielle du ciment GU par les CS et d'autres additifs, tels que le LKD et le CDS, ce qui a entraîné une réduction des produits d'hydratation. Dans le liant 100GU, on observe des amas uniformes de particules sphériques de gel C-S-H, des cristaux hexagonaux de portlandite et une très faible quantité d'ettringite prismatique (AFt) en forme d'aiguilles. Des particules anhydres de calcite (CaCO_3) ainsi que des phases essentielles du ciment Portland, notamment le C_2S et le C_3S non réactifs, sont également visibles.

Pour le liant 30CS2/70GU (Figure 4.12-b), le produit hydraté tel que le gel C-S-H amorphe est présent, avec des particules de CS2 inertes dispersées dans la matrice. La portlandite (CH) et de petits amas dispersés d'ettringite (AFt) sont également visibles. La microstructure montre une porosité plus élevée et une densité plus faible par rapport à la référence (100GU), ce qui est confirmé par les essais UCS indiquant une résistance plus faible.

Concernant le liant 40CS4/60GU activé avec Na_2SO_4 (0,3M), on observe une structure uniforme et continue, avec des particules plus fines permettant de combler les microfissures dans la pâte durcie après 28 jours (Figure 4.12-c). Cela illustre l'efficacité de la dissolution des verres de silicate des CS4 sous l'action de Na_2SO_4 , entraînant une formation accrue de gel C-S-H, avec une contribution significative à l'amélioration mécanique. Les essais UCS montrent une résistance supérieure (108 % par rapport à la référence 100GU).

La pâte durcie du liant 55GU/15LKD/30CS3 est caractérisée par une formation accrue de portlandite (CH) sous forme de cristaux moins développés, accompagnée d'une ettringite (AFt) qui forme un réseau localisé (Figure 4.12-d). La quantité de gel C-S-H est plus faible, en présence des particules de CS3 inertes et de CaCO_3 non réactif en quantités importantes. En raison de la faible quantité de composants réactifs dans les CS3 et le LKD, les produits d'hydratation nouvellement formés entraînent une augmentation lente de la résistance à long terme. La structure est moins

dense, avec des pores partiellement remplis par des particules de CS3 et de LKD non réactives, ainsi que par des hydrates en forme d'aiguilles d'Aft.

Pour le liant 40GU/10CDSD/50CS4, la quantité de produits d'hydratation tels que le gel C-S-H, la portlandite (CH) et les aiguilles d'Aft était significativement réduite (Figure 4.12-e). De grandes particules de CS4 non réactives sont visibles, accompagnées de régions poreuses constituées principalement de CS4 et de calcite non réactive. Ces observations concordent avec les résultats des essais UCS et de l'analyse ATG/ATD. Elles indiquent que la diminution de la résistance est probablement liée à une formation limitée de C-S-H, en raison d'une quantité insuffisante de Ca(OH)_2 pour soutenir pleinement la réaction pouzzolanique.

L'activation alcaline des CS3 avec NaOH révèle une microstructure lâche et rugueuse (Figure 4.12-f), due à la dissolution partielle des CS (réseaux polymérisés de tétraèdres de silicate) sous l'action des ions OH^- . Les micrographies MEB montrent une quantité importante de particules de CS inertes, indiquant que la concentration de 2M de NaOH n'est pas suffisante pour assurer une dissolution complète des CS. Les produits comme le gel C-S-H ou l'hydrotalcite sont absents ou présents en très faible quantité non visible, ce qui explique la très faible résistance mécanique de ce liant.

Cette faible réactivité s'explique par la quantité limitée de Ca^{2+} dans les CS3 et par la faible concentration de NaOH. Ces éléments sont nécessaires pour coordonner les ions Ca^{2+} avec les ions $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et former le gel C-S-H à travers des réactions de condensation (Yan et al., 2021). Par conséquent, un apport en chaux est indispensable pour optimiser ce type d'activation alcaline.

➤ Analyse EDS des C-S-H

Ensuite, une analyse semi-quantitative des rapports Ca/Si, Al/Si et Fe/Si a été réalisée par EDS pour approfondir les différences dans la composition du gel C-S-H entre les échantillons de ciment de référence (100GU) et les mélanges de liants formulés. Cette analyse a été effectuée en utilisant la méthode de la moyenne aléatoire (Tableau 4.11).

Tableau 4.11 Valeurs moyennes des rapports atomiques pour le gel C-S-H formé dans chaque pâte de liant après 28 jours de durcissement

Mélange de liant	Rapport atomique		
	Ca/Si	Al/Si	Fe/Si
100GU	3,29	0,10	0,08
30CS2/70GU	2,41	0,16	0,52
40CS4/60GU (Na ₂ SO ₄ , 0,3M)	1,69	0,26	0,87
55GU/15LKD/30CS3	2,96	0,36	0,68
40GU/10CDSD/50CS4	2,64	0,21	0,38
CS3 (NaOH, 2M)	-	-	-

À partir de l'analyse EDS, on observe clairement que les valeurs atomiques des rapports Ca/Si, Al/Si et Fe/Si dans le liant de référence 100GU sont respectivement de 3,29, 0,10 et 0,08, révélant de faibles quantités d'aluminium (Al) et de fer (Fe) dans ce liant.

Pour les pâtes de liants mélangés, les valeurs du rapport Ca/Si diminuent, tandis que les rapports Al/Si et Fe/Si augmentent par rapport au 100GU. Par exemple, dans le liant 40CS4/60GU (Na₂SO₄, 0,3M), les rapports atomiques Al/Si et Fe/Si sont respectivement environ 2 fois et 10 fois supérieurs à ceux du ciment Portland (PC). Cette augmentation est principalement due à la libération d'éléments Fe, Al et Si par dissolution des particules de CS4, ce qui favorise la dépolymérisation de la structure du réseau de silice. Ainsi, des gels C-S-H enrichis en Fe et en Al sont générés grâce à une réaction accrue entre les ingrédients actifs (notamment Al et Fe) et le CH produit par l'hydratation du ciment Portland (Feng et al., 2019; Wang et al., 2022).

De manière générale, les rapports atomiques Ca/Si plus faibles et Al/Si et Fe/Si plus élevés dans les mélanges de liants montrent que les CS, ainsi que les additifs tels que LKD et CDSD, libèrent des quantités significatives de calcium (Ca), d'aluminium (Al), de fer (Fe) et de silicium (Si). Ces éléments participent à la réaction pouzzolanique en combinaison avec le CH issu de l'hydratation du ciment Portland, améliorant significativement la formation du gel C-S-H pouzzolanique.

4.4 Résistance mécanique des RPC à base de résidus miniers

Comme pour les RPC simulés, ce remblai a été préparé en suivant les mêmes étapes. L'objectif est d'évaluer la performance des liants optimaux obtenus sur un remblai réel en utilisant deux types de résidus miniers (LaRonde et Goldex). La concentration massique en solides (C_w) du RPC a été fixée à 75% (soit une concentration en eau de 25%), et le taux de liant (B_w) à 8 % pour tous les mélanges.

En raison de la quantité insuffisante des mélanges préparés, nous avons utilisé le petit cône d'Abrams ($H = 150$ mm ; slump s) à la place du cône d'Abrams standard ($H = 300$ mm ; slump S) afin de mesurer la consistance de la pâte (affaissement ou slump). Pour convertir approximativement les mesures du petit cône au grand cône, nous avons multiplié les valeurs obtenues par 2,28 (Belem, 2010).

Une consistance fluide a été détectée pour les mélanges réalisés avec les résidus Goldex (Slump = 204 ± 3 mm) et Sil-Co-Sil ($S = 186 \pm 3$ mm). Cependant, les mélanges réalisés avec les résidus LaRonde ont confirmé une consistance plastique ($S = 152 \pm 3$ mm). L'origine de cette différence d'ouvrabilité entre les remblais fabriqués est attribuée à la variation minéralogique, notamment à la présence de phyllosilicates, ainsi qu'à la granulométrie fine des résidus utilisés. Ces éléments demandent davantage d'eau et affectent également la résistance à la compression (Belem & Benzaazoua, 2008b ; Landriault, 2001 ; Ouffa, 2019 ; Yilmaz et al., 2011).

Les différentes recettes de remblai en pâte ont été coulées dans des moules en plastique de $2 \text{ po} \times 4 \text{ po}$. Les moules ont été scellés, puis une partie a été entreposée dans une chambre à humidité contrôlée ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$; $HR > 90\%$), et l'autre partie placée dans une étuve à une température de 60°C . Les échantillons ont été conservés pour des temps de cure de 7, 14, 28 et 56 jours.

Dans cette étude, une troisième partie des mélanges a été placée dans des petits moules ($1,2 \text{ po} \times 2,36 \text{ po}$) et soumise aux mêmes conditions que les échantillons de $2 \text{ po} \times 4 \text{ po}$. Cette démarche a pour objectif d'évaluer l'effet de la dimension des éprouvettes sur la résistance mécanique du remblai en laboratoire.

4.4.1 Effet de la taille de l'échantillon sur l'UCS du remblai

La résistance mécanique du RPC constitue un critère de qualité crucial. En effet, la stabilité de la structure du RPC est essentielle pour garantir la sécurité des mineurs lors de l'extraction des

chantiers adjacents et pour prévenir la dilution du minéral. En pratique, l'UCS est utilisé pour déterminer les propriétés de résistance du RPC, car il est peu coûteux et peut être intégré dans les programmes de contrôle de la qualité de routine à la mine (Belem & Benzaazoua, 2008a; Belem et al., 2003; Fall et al., 2004). Il est généralement admis que les valeurs de l'UCS pour la roche, le béton et le RPC sont obtenues à partir d'échantillons cylindriques avec un rapport hauteur/diamètre de 2:1 (Darlington et al., 2011; Yilmaz et al., 2015).

Dans ce contexte, cette section a pour objectif d'évaluer le facteur d'échelle K, qui détermine le rapport de l'UCS entre des éprouvettes de 1,3 po $\times$ 2,4 po et des éprouvettes de 2 po $\times$ 4 po. Ces dernières sont couramment utilisées par plusieurs chercheurs pour caractériser l'UCS du RPC (Ercikdi et al., 2014; Fall & Pokharel, 2010; Klein & Simon, 2006; Sahi et al., 2015).

La Figure 4.13 présente les valeurs du facteur K entre les UCS des échantillons de RPC de dimensions (1,3 po $\times$ 2,4 po) et (2 po $\times$ 4 po).

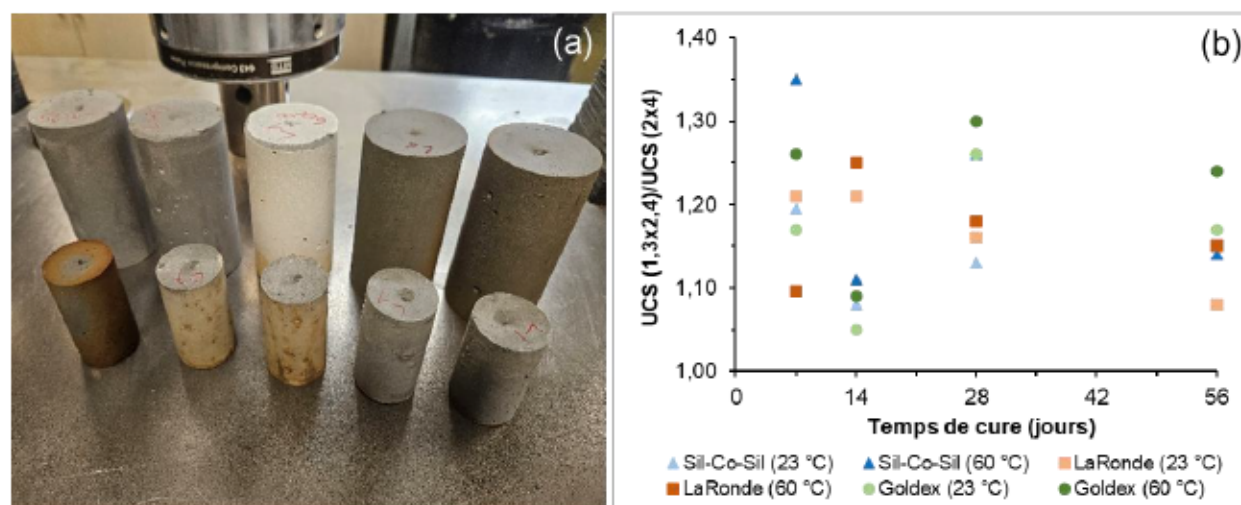


Figure 4.13 Propriétés de résistance de remblais : a) Échantillons de remblais durcis., b) Rapport K entre UCS des échantillons de remblais de (1,3 po $\times$ 2,4 po) et (2 po $\times$ 4 po).

Généralement, le facteur K, augmente avec l'augmentation de la température de durcissement de 23 °C à 60°C, quelle que soit la nature des résidus. Cela s'explique par l'accélération des réactions d'hydratation du ciment, ce qui entraîne des résistances mécaniques plus élevées à des températures élevées. Par conséquent, une augmentation de la différence entre les résistances est obtenue. Le facteur K varie entre 1,04 et 1,36 (Figure 4.13-b).

Ainsi, l'augmentation du temps de durcissement a entraîné une réduction de la valeur K , avec une diminution concomitante de la différence des UCS des échantillons produits à partir des résidus LaRonde, Goldex et Sil-Co-Sil® 106. Par conséquent, la taille de l'échantillon peut affecter la résistance mécanique du RPC. Cela est probablement dû à la présence de microfissures ou de zones faibles, qui augmentent avec la taille de l'échantillon (Darlington et al., 2011). Ces microfissures peuvent agir comme des sites de concentration de contrainte, ce qui réduit la résistance mécanique globale des échantillons plus grands.

Cependant, à des temps de cure prolongés, ces différences s'atténuent en raison d'une meilleure cohésion intergranulaire (Brace, 1981; Ercikdi et al., 2014). En effet, cette différence, atteignant un maximum de K de 1,36, est jugée acceptable. Des études ont démontré que l'UCS des carottes de RPC extraites d'un chantier minier peut être 2 à 6 fois supérieure à celle des échantillons préparés en laboratoire, pour une recette et un temps de durcissement identiques (Belem et al., 2006; Cayouette, 2003).

4.4.2 Résistance mécanique des RPC entreposés à $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$

La Figure 4.14 montre l'évolution de la résistance mécanique en fonction du temps de cure pour les cinq formulations optimales de liants, le liant témoin (100GU) et le liant de référence (20GU/80GGBFS). Ce dernier est utilisé par la plupart des mines dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Ces liants sont mélangés avec le Sil-Co-Sil comme matériau inerte pour fabriquer un RPC simulé considéré comme témoin (Figure 4.14-a). Des RPC sont également fabriqués en mélangeant ces liants avec un résidu générateur d'acide (résidus de LaRonde), dont les résultats d'UCS présentés dans la Figure 4.14-b. Enfin, d'autres RPC sont testés en utilisant un résidu non générateur d'acide (résidus de Goldex), comme indiqué dans la Figure 4.14-c.

Ces résultats montrent que le liant 20GU/80GGBFS présente des résistances très élevées à des âges précoces. Cette performance est particulièrement observée pour les résidus de LaRonde et de Goldex, atteignant des UCS respectives de 3561,5 kPa et 3404,4 kPa à 56 jours de durcissement. Cependant, ce liant montre des résistances moins élevées dans le cas du Sil-Co-Sil, avec une UCS maximale de 2739,0 kPa à 56 jours. Cela s'explique par le potentiel du GGBFS à augmenter la résistance à l'attaque sulfatique, comme observé pour les résidus de LaRonde, qui contiennent une teneur élevée en sulfures, principalement de la pyrite (19,1%).

De plus, des études réalisées sur l'eau interstitielle de ces résidus ont révélé des concentrations élevées de sulfates (>5000 mg/L) (Hane, 2015; Mangane, 2016). Ces résidus possèdent également une densité élevée ($G_s = 3,16$), la plus importante parmi les matériaux testés, ce qui exige une quantité supérieure de liant et contribue à l'amélioration de leur résistance mécanique.

Dans le même contexte, des études antérieures sur les résidus de Goldex ont révélé une concentration équilibrée entre le soufre (478 mg/L) et les carbonates (487 mg/L) dans l'eau interstitielle (Ethier, 2018). Cela justifie également l'augmentation de l'UCS en présence de GGBFS, qui bénéficie de la coexistence des sulfates et des carbonates (milieu alcalin). Cela s'explique par une consommation rapide de l'hydroxyde de calcium dans la pâte de ciment, entraînant une production accrue de C-S-H et l'ettringite (AFt). Cette consommation contrôle également la formation d'ettringite en présence de sulfates dans la pâte, grâce à la composition du GGBFS riche en silice et en alumine stabilisée, ce qui confère une résistance supplémentaire (Belem et al., 2000; Benzaazoua et al., 2002; Fall et al., 2004).

Pour les résidus de Goldex, des valeurs d'UCS relativement faibles sont détectées pour autres liants, suivies par les résidus de LaRonde, qui montrent les résistances les plus faibles. Cela illustre l'effet des teneurs élevées en sulfates, qui peuvent inhiber les réactions d'hydratation du liant à base des CS, notamment la formation des C-S-H, et provoquer une fissuration de la matrice (Benzaazoua et al., 2002; Benzaazoua et al., 1999; Ouellet et al., 2006).

De plus, la présence d'une quantité significative de minéraux argileux, comme dans le cas des résidus de LaRonde où la teneur en muscovite atteint 22,17%, affecte davantage la capacité de rétention d'eau et, par conséquent, affaiblit la résistance mécanique du RPC. Cependant, à 28 jours, la majorité de ces liants atteignent une résistance de 1000 kPa, un seuil généralement jugé suffisant par les exploitants miniers pour les chantiers autoportants et ceux adjacents à l'extraction du minerai (Belem et al., 2009; Stone, 1993).

Une attention particulière doit être portée au liant 40GU/10CDS/50CS4, qui révèle des résistances faibles lorsqu'il est utilisé avec des résidus miniers. De plus, les CS activées par une solution NaOH montrent également des valeurs très faibles, même à long terme, pour les trois matériaux étudiés. Cela confirme la faible réactivité des CS lorsqu'elles sont activées uniquement avec de l'hydroxyde de sodium à faible concentration.

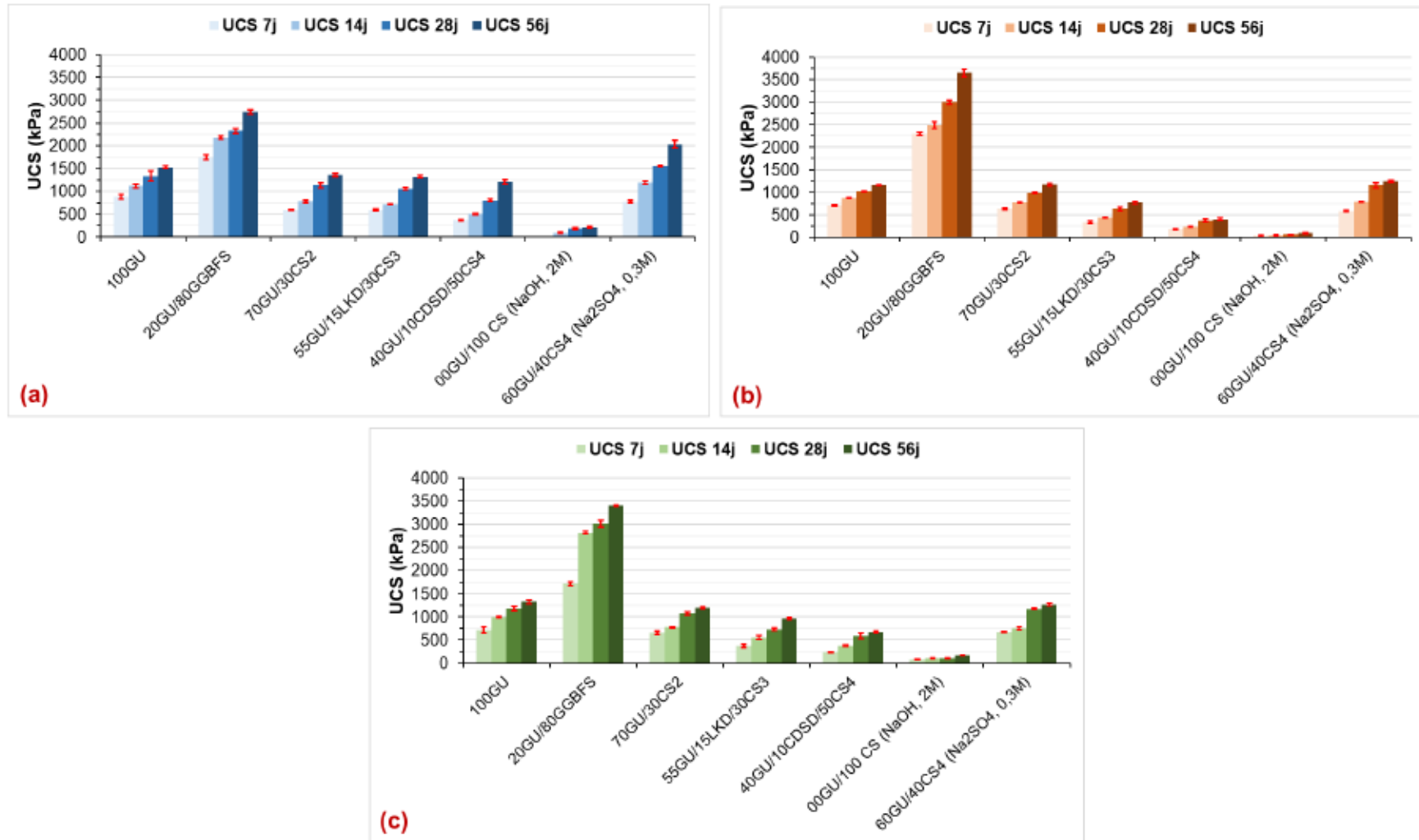


Figure 4.14 UCS des RPC entreposés à $T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$; $\text{HR} > 90\%$: a) Mélanges avec Sil-Co-Sil® 106, b) Mélanges avec les résidus LaRonde, c) Mélanges avec les résidus Goldex

4.4.3 Résistance mécanique des RPC entreposés à $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

La Figure 4.15 montre l'évolution de la résistance mécanique des RPC fabriqués avec des liants optimaux sous l'effet de températures élevées (60°C). Cette simulation permet de représenter les conditions extrêmes de température qui peuvent être présentes dans les mines profondes. Un exemple comme la mine LaRonde, atteignant actuellement une profondeur de plus de 3000 mètres.

Ces résultats montrent clairement que le durcissement à température élevée contribue de manière significative à la réaction pouzzolanique des CS et à l'hydratation du ciment GU à des âges précoces (jusqu'à 14 jours). En effet, cette température accélère la cinétique des réactions d'hydratation, favorisant ainsi la formation de CH et de C-S-H, ce qui augmente la résistance mécanique des RPC (Chen et al., 2021; Fall et al., 2010; Jiang et al., 2022).

Dans le cas des RPC fabriqués avec du Sil-Co-Sil® 106 (Figure 4.15-a), les liants témoins (100GU), 55GU/15LKD/30CS3, 40GU/10CDSD/50CS4, ainsi que les CS activés avec NaOH, montrent une augmentation graduelle de la résistance mécanique, sans diminution détectée jusqu'à 56 jours de cure. Cela confirme l'effet bénéfique des températures élevées sur la durabilité et la résistance de ces types de liants.

Cependant, pour le liant 20GU/80GGBFS, une augmentation de l'UCS est observée jusqu'à 14 jours de cure, mais elle reste inférieure à celle des autres liants. Par la suite, une diminution de la résistance est notée. Cela peut s'expliquer par la formation rapide des C-S-H à des âges précoces, entraînant une fissuration interne de la structure du RPC (Fall & Pokharel, 2010).

Pour le liant 70GU/30CS3, une augmentation exceptionnelle de la résistance est observée jusqu'à 28 jours de cure, dépassant celle des autres liants. Cependant, une chute de résistance est notée après 28 jours. Cette performance résulte d'un taux d'hydratation du ciment et d'une activité pouzzolanique accélérés, générant une formation rapide et abondante de C-S-H jusqu'à 28 jours. Toutefois, cela entraîne ultérieurement des fissurations de la structure en raison d'une exposition prolongée à des températures élevées (Ma et al., 2018).

Pour le liant 60GU/40CS4 activé avec Na_2SO_4 , une résistance élevée est observée à 14 jours, suivie d'une diminution de l'UCS. Ce phénomène est attribué à l'absorption des sulfates par le C-S-H sous l'effet d'une exposition prolongée à la température. Cela entraîne la formation d'un gel C-S-H affaibli, ce qui réduit la résistance mécanique.

Concernant les RPC fabriqués par les résidus Goldex, des phénomènes similaires sont observés, mais les résistances obtenues sont généralement moins élevées que celles avec le Sil-Co-Sil® 106. Cela illustre l'impact de la minéralogie et de la chimie de l'eau interstitielle sur la résistance mécanique, comme expliqué précédemment.

Pour les résidus de LaRonde, une concentration élevée de sulfates semble avoir un effet positif sur la résistance du RPC formulé avec le liant 20GU/80GGBFS, atteignant toujours des résistances très élevées à 56 jours de cure sous température élevée. Cela confirme que les sulfates peuvent inhiber la formation rapide des C-S-H à des âges précoces, permettant une amélioration progressive de la résistance à long terme, sans provoquer de fissuration de la structure du RPC. Cependant, pour les autres liants, une teneur élevée en sulfates semble avoir un effet positif sur la résistance uniquement jusqu'à 14 jours de cure. Au-delà de ce délai, les sulfates commencent à affaiblir le gel C-S-H, conduisant à une structure plus poreuse et donc moins résistante. Cependant, des recherches ont révélé qu'une température inférieure à 40 °C peut avoir des effets positifs sur le durcissement à long terme, même en présence de concentrations modérées de sulfates (Escalante-Garcia & Sharp, 2001; Fall & Pokharel, 2010).

Ces découvertes ont des implications importantes pour l'accélération des processus d'extraction et la réduction de la susceptibilité à la liquéfaction des structures de RPC, tout en diminuant les risques de rupture des barricades. Cela permettrait une conception rentable des structures de RPC.

En génie civil, ces résultats peuvent également s'appliquer à la fabrication de structures en béton préfabriqué, en utilisant un système de durcissement à température optimale. Ce procédé permet d'accélérer les réactions pouzzolaniques des CS activées, tout en garantissant la durabilité des structures.

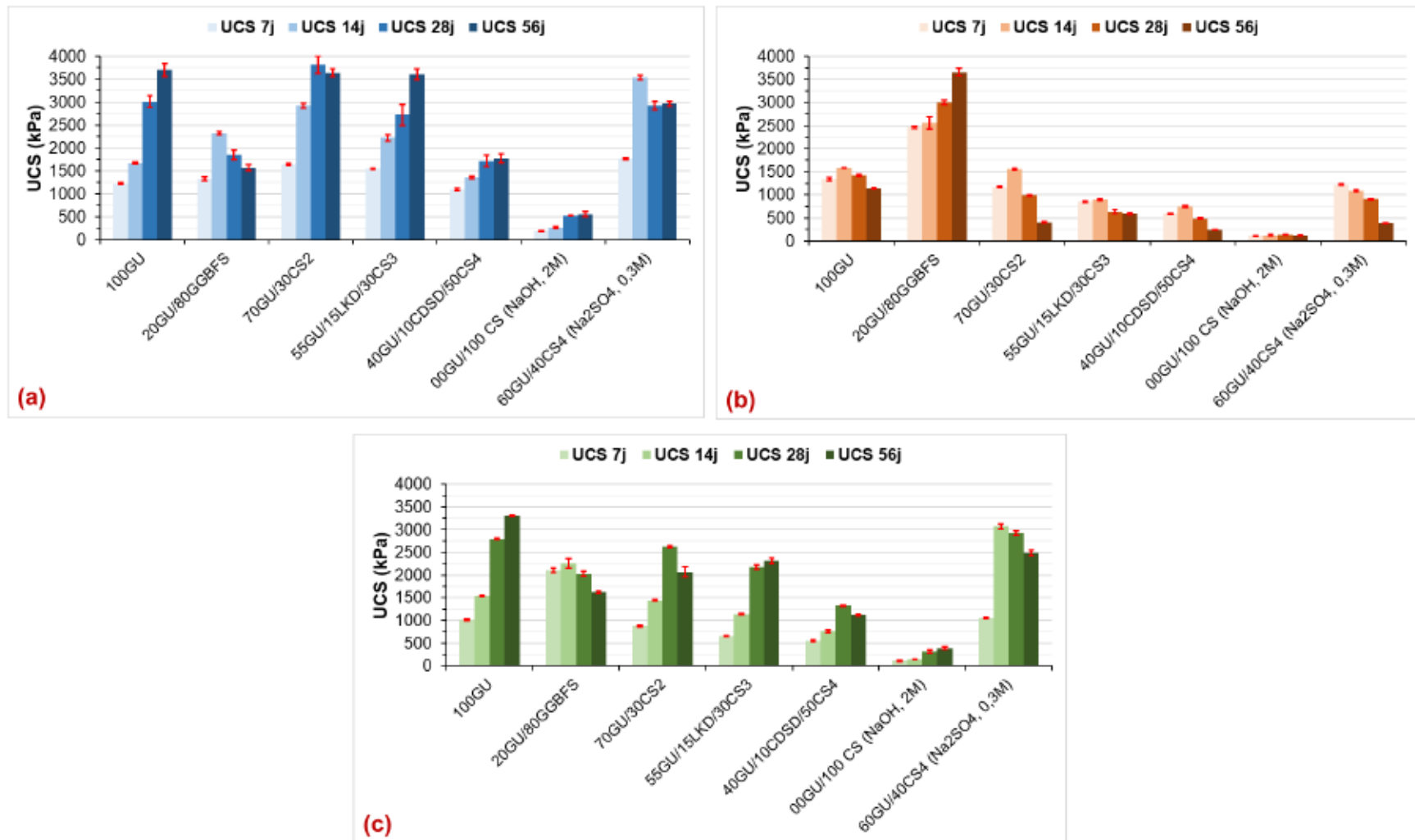


Figure 4.15 UCS des RPC entreposés à $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$: a) Mélanges avec Sil-Co-Sil® 106, b) Mélanges avec les résidus LaRonde, c) Mélanges avec les résidus Goldex

4.5 Évaluation économique et environnementale sommaire

Cette section propose une analyse sommaire des coûts et des émissions de CO₂ équivalent pour les liants optimaux, afin de les comparer à l'utilisation du ciment Portland (100GU), considéré comme liant de référence. L'objectif est de fournir une base de réflexion pour orienter la recherche future.

Pour cette étude, un bloc de RPC d'une tonne métrique a été choisi, avec une résistance à la compression uniaxiale (UCS) de 1000 kPa à 28 jours, seuil minimal souvent requis par les exploitants miniers. Ensuite, pour évaluer l'influence des résidus, les trois matériaux précédemment étudiés (Sil-Co-Sil® 106, résidus de LaRonde et de Goldex) ont été inclus dans cette approche.

Ensuite, pour les calculs des mélanges, les mêmes équations et étapes de préparation des remblais que dans les expériences précédentes ont été utilisées pour une quantité de 1 tonne. Par ailleurs, pour estimer de manière simplifiée le B_w (taux de liant) requis pour chaque mélange, la règle de proportionnalité a été appliquée. Cette méthode a permis de déterminer la teneur en ciment nécessaire pour atteindre une résistance de 1000 kPa pour chaque type de liant, en se basant sur les résultats précédents. Ces calculs ont été effectués sous des conditions de cure normales ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$; $HR > 90\%$).

Avant de procéder aux calculs, il était nécessaire de déterminer les prix de chaque composant du liant ainsi que son empreinte carbone (CO₂ eq) générée par sa production. À cet effet, nous nous sommes appuyés en grande partie sur des recherches existantes. Des estimations ont également été réalisées pour les matériaux pour lesquels la littérature ne fournit pas d'informations précises.

Par exemple, pour les CS, un coût supplémentaire est associé à l'énergie nécessaire pour le séchage et le broyage afin d'atteindre une finesse optimale. Bien que cela prenne en compte plusieurs paramètres (type de broyeurs, puissance, source d'énergie, taux de remplissage, taux d'humidité de matériaux, adjuvants de broyage, etc.). Les travaux de Chimwani et al. (2014) et Prziwara & Kwade (2020) ont permis de développer une relation entre l'énergie spécifique et la finesse des géomatériaux comme la calcite et le clinker. À partir de ces recherches on estime qu'environ 100 kWh sont nécessaires pour atteindre la finesse optimale pour l'activation d'une tonne de CS.

Sur cette base, nous pouvons déduire le coût total, en considérant un prix moyen de l'énergie de 0,22 \$/kWh, qui peut varier selon la source d'alimentation du système (Winter et al., 2015). En ce

qui concerne l'empreinte carbone, 1 kWh génère en moyenne 0,5 kg-CO₂ eq. Cela permet d'estimer l'empreinte carbone (kg-CO₂ eq/kg) associée à la production des CS. Le Tableau 4.12 récapitule les valeurs estimées des prix et de l'empreinte carbone des matériaux et additifs cimentaires utilisés dans le cadre de cette analyse.

Tableau 4.12 Valeurs estimées des prix et de l'empreinte carbone des matériaux et additifs cimentaires utilisés

	Empreinte carbone (CO ₂ eq)		Additifs cimentaires	
	Qté (kg CO ₂ eq/kg)	Référence	Prix moyen (\$CAN/tonne)	Référence
GU	0,84	(Al-Fakih et al., 2024)	180	(Gélinas, 2023)
CS	0,01	Estimée	22	Estimé
LKD	0	Déchet	28	(Sfouli, 2021)
CSDS	0	Déchet	49	Ouffa et al., 2023
Na ₂ SO ₄	0,5	Estimée	128	(Liu et al., 2020)
GGBFS	0,052	(Al-Fakih et al., 2024)	260	(Gélinas, 2023)

Pour le calcul des coûts globaux et de l'empreinte carbone générée par chaque type de liant, les équations (4.11 et 4.12) ont été utilisées comme suit :

$$C_{liant} = \sum_i p_i \times m \times c_i \quad (4.11)$$

Où : C_{liant} est le coût total de liant (en \$CAN/tonne de RPC) ; p_i est la proportion du composant i dans le liant ; m est la masse du liant pour fabriquer une tonne de RPC (en Kg) ; c_i est le coût du composant i dans le liant (en \$CAN)

$$CO_{2eq} = \sum_i p_i \times m \times cf_i \quad (4.12)$$

Où : CO_{2eq} est l'empreinte carbone générée par le liant (kg CO₂eq/ tonne de RPC) ; cf_i est l'empreinte carbone générée composant i dans le liant (kg CO₂eq/kg)

Les résultats de cette analyse économique et environnementale (pour le cas d'une tonne de RPC atteignant une résistance de 1000 kPa à 28 jours) sont illustrés dans la Figure 4.16.

À partir de ces résultats, on constate clairement que le type de résidus a une influence significative sur les coûts et, par conséquent, sur l'empreinte carbone, qui dépendent de la résistance recherchée. Dans le graphique des coûts estimés (Figure 4.16-a), il apparaît que les résidus de LaRonde nécessitent une plus grande quantité de liant, sauf dans le cas du liant 20GU/80GGBFS, où ces résidus contribuent positivement à l'atteinte de la résistance souhaitée. Dans ce scénario, même si les résidus sulfureux de LaRonde peuvent être considérés comme un défi, l'incorporation de sous-produits réactifs, comme les GGBFS, permet le développement de hautes résistances tout en utilisant un faible taux de liant.

Cependant, en comparant ces valeurs avec le liant de référence (100GU), on observe clairement que l'incorporation de CS et d'autres additifs permet de réduire le coût total de la formulation, quels que soient les résidus utilisés. En analysant un scénario optimiste, tel que celui où le Sil-Co-Sil est utilisé, les formulations à base de CS révèlent une performance intéressante pour réduire les coûts. Elles peuvent même concurrencer le liant 20GU/80GGBFS. Par exemple, le prix passe de 7,6 \$CAN (100GU) à 4,6 \$CAN (40CS4/60GU, Na_2SO_4), ce qui représente une réduction de coût de 39% par rapport au liant de référence.

Concernant l'empreinte carbone, les valeurs les plus faibles d'émissions de CO_2eq sont observées pour le liant 20GU/80GGBFS (Figure 4.16-b). Cela s'explique par le faible taux de liant nécessaire pour atteindre la résistance souhaitée. Pour les autres liants, bien que les émissions soient plus élevées, elles restent toujours inférieures à celles du liant de référence (100GU). Cette substitution permet de réduire jusqu'à 35% les émissions de CO_2eq en remplaçant le ciment Portland par des CS et des additifs d'activation.

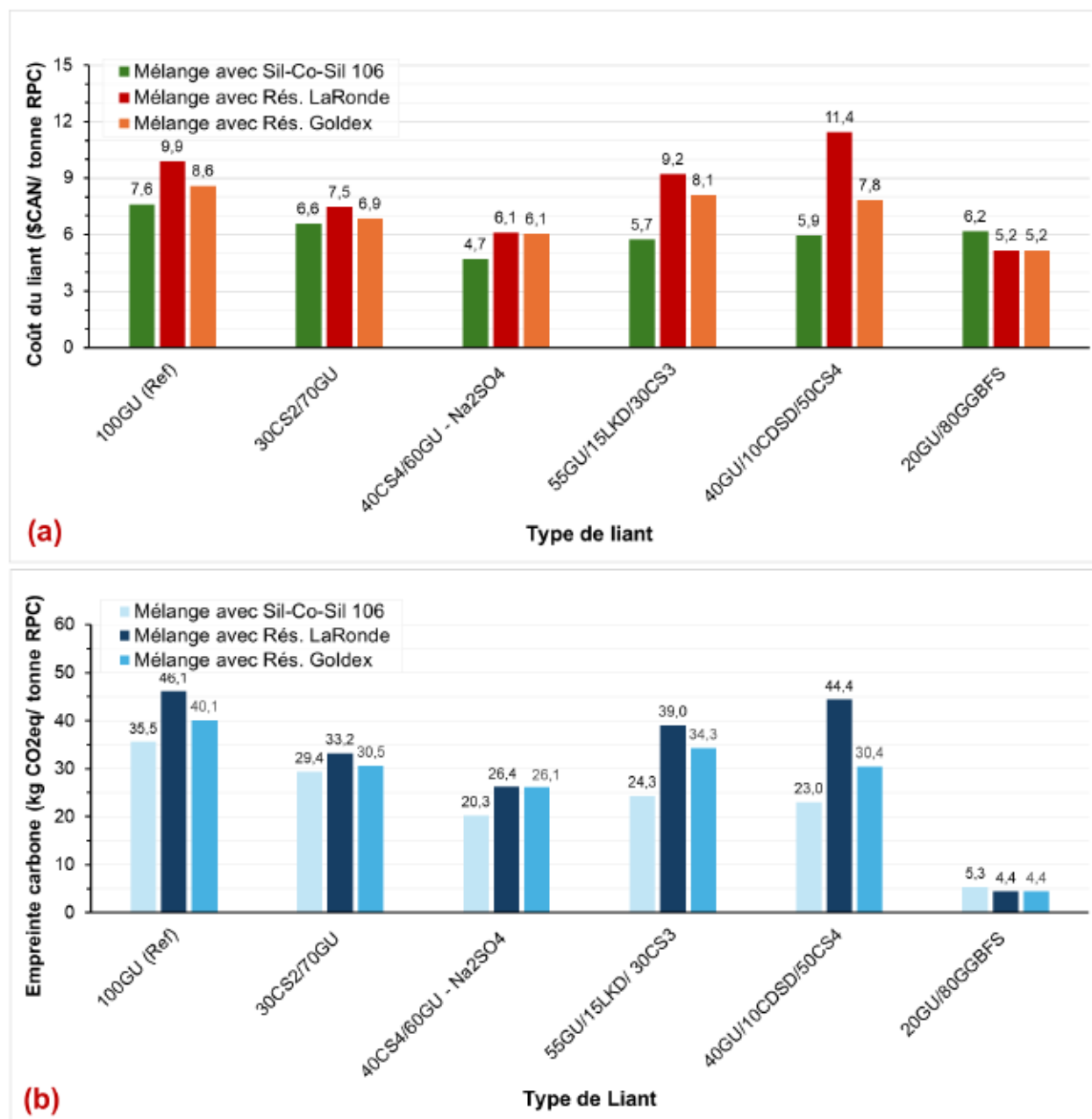


Figure 4.16: Analyse économique et environnementale d'une tonne de RPC (résistance de 1000 kPa à 28 jours) : a) Coût estimé des liants, b) Empreinte carbone (CO₂ eq).

Cette analyse montre que la réutilisation des sous-produits et des déchets industriels comme matières pouzzolaniques est une approche prometteuse. Associée à des activateurs d'hydratation, elle permet de créer des liants performants contenant entre 30 % et 60 % de ces sous-produits. Cela contribue, d'une part, à diminuer la consommation de matières premières telles que l'argile et le calcaire nécessaires à la production de clinker Portland. D'autre part, cela réduit les émissions de

gaz à effet de serre, estimées à environ 840 kg de CO₂ par tonne de ciment Portland, en raison des températures élevées (environ 1450°C) utilisées dans les fours à ciment.

En plus, l'utilisation des CS issues de la fonderie, qui s'élèvent actuellement à plus de 15,3 Mt, permet de libérer des surfaces de stockage, d'économiser les frais de restauration, et de contribuer à la préservation de l'environnement. Ainsi, les mines de la région abitibienne sont situées à proximité de la Fonderie Horne (dans un rayon de moins de 100 km), ce qui contribue à réduire leurs coûts du remblayage.

Cette approche inclut également la réutilisation de la poussière de four à chaux (LKD), sous-produit de la fabrication de la chaux, ainsi que des déchets de désulfuration (CDSD), qui pourraient également provenir de la Fonderie Horne. Leur incorporation dans le remblai minier représente une solution bénéfique tant sur le plan économique qu'environnemental.

Cependant, bien qu'il soit clair que le GGBFS confèrent jusqu'à présent les meilleures performances mécaniques, ce produit n'est pas disponible localement, ce qui engendre des frais supplémentaires de transport. De plus, son prix est élevé, atteignant actuellement 260 \$CAN/tonne, et il doit être combiné avec du ciment GU, dont le coût est d'environ 180 \$CAN/tonne. En outre, le GGBFS, en tant que coproduit de la fabrication de la fonte, est consommé rapidement et sa disponibilité future n'est pas garantie.

Cela pourrait entraîner une augmentation significative des coûts de remblayage, limitant ainsi la rentabilité et la production minière à long terme.

CHAPITRE 5 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

5.1 Conclusion

Le RPC est un matériau innovant couramment utilisé dans les mines souterraines en raison de ses nombreux avantages. Il améliore la productivité minière, renforce la sécurité des travailleurs et contribue à réduire l'empreinte écologique en réutilisant les résidus miniers. Le liant assurant la cohésion de ce matériau est généralement composé de ciment portland GU et d'ajouts minéraux comme les laitiers de hauts fourneaux granulé et finement broyé (GGBFS) et les cendres volantes (FA). Parmi ces formulations, le liant composé de 20% de ciment GU et de 80 % de GGBFS (20GU/80GGBFS) est celui le plus utilisé par les mines de l'Abitibi.

Cependant, l'augmentation continue des prix de ces liants et leur disponibilité limitée localement rendent l'utilisation du remblai en pâte cimentée (RPC) de plus en plus coûteuse. Dans ce contexte, la recherche de liants alternatifs, à la fois performants et économiques, est devenue cruciale pour maintenir la compétitivité de l'exploitation minière souterraine. Une solution consiste à optimiser les formulations en utilisant des matériaux aluminosilicatés disponibles localement, comme les scories de cuivre (CS) issues de la Fonderie Horne. Ce projet de recherche visait à développer un procédé optimal pour activer la réactivité pouzzolanique de ces CS en tant qu'ajouts cimentaires, afin de formuler des liants alternatifs, à la fois plus économiques et plus écologiques, destinés aux RPC.

L'activation des CS visait à stimuler leur réactivité chimique afin de les rendre capables de réagir avec des agents chimiques pour former des produits cimentaires, tels que les silicates de calcium hydratés (C-S-H), essentiels au développement de la résistance mécanique des liants. Dans le cadre de ce projet, cette activation reposait sur la combinaison d'un broyage mécanique et d'une activation chimique à l'aide d'agents tels que Na_2SO_4 , LKD et CDSD, utilisés en substitution partielle au ciment Portland (GU).

La méthodologie adoptée reposait sur la formulation de RPC simulés en utilisant le Sil-Co-Sil® 106 comme squelette inerte, afin d'éliminer les effets chimiques et minéralogiques des résidus miniers sur le processus d'hydratation. Les mélanges ont été placés dans des chambres humides à $23 \pm 2^\circ\text{C}$ avec une humidité relative supérieure à 90%, pour des durées de cure de 7 et 28 jours.

Les liants optimaux ont été sélectionnés sur la base des résultats des essais de résistance à la compression uniaxiale (UCS), puis caractérisés à l'aide de techniques telles que l'analyse thermogravimétrique (ATG), la microscopie électronique à balayage couplée à l'EDS (MEB-EDS) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Ces liants optimaux ont été ensuite testés avec des résidus miniers réels, afin d'évaluer des propriétés telles que l'affaissement (slump) et l'UCS après 7, 28 et 56 jours de cure à 23°C et 60°C. Une analyse des coûts et de l'empreinte carbone a été également réalisée afin d'évaluer la viabilité économique et environnementale des RPC formulés à base de CS activé.

Les résultats ont montré que l'optimisation de la finesse des CS par broyage améliorait leur activité pouzzolanique et leur résistance mécanique. Pour la CS2, une surface Blaine optimale de 0,816 m²/g était atteinte après 60 minutes de broyage, permettant d'obtenir une UCS de 992 kPa à 28 jours pour un liant 50CS2/50GU. La CS3 atteignait rapidement son optimum de finesse (0,904 m²/g en 40 minutes), avec une UCS de 909 kPa à 28 jours. Pour la CS4, la résistance optimale était obtenue après 80 minutes de broyage (finesse de 0,482 m²/g), atteignant une UCS de 923 kPa à 28 jours. Cependant, le broyage prolongé n'avait pas montré d'effet significatif sur l'augmentation de la phase amorphe des CS, même pour des durées allant jusqu'à 120 minutes.

L'activation chimique (alcaline et sulfatique) permettait d'améliorer davantage les performances mécaniques des liants. Par exemple, un liant binaire 30CS2/70GU atteignait une résistance de 1214 kPa à 28 jours, soit 80% de celle du liant 100GU (1514 kPa). Un liant 40CS4/60GU activé avec Na₂SO₄ (0,3 M) atteignait une résistance exceptionnelle de 1637 kPa à 28 jours, surpassant celle du liant 100GU. Dans le cas des liants ternaires, le mélange 55GU/15LKD/30CS3 présentait une résistance maximale de 1178 kPa à 28 jours grâce à l'activation par LKD. Le liant 40GU/10CDSD/50CS4 affichait également des performances élevées (914 kPa à 28 jours), bénéficiant des propriétés alcalines (CaO à 58%) et sulfatiques (SO₃ à 36%) du CDS. En revanche, l'activation alcaline avec NaOH, même à des concentrations de 2 M, ne permettait pas de développer des résistances significatives (282 kPa à 28 jours), probablement en raison de la faible teneur en CaO (4,4%) des CS.

Les analyses d'hydratation (ATG/ATD, FTIR et MEB-EDS) confirment la formation de produits comme le C-S-H, la portlandite (CH), l'ettringite (AFt) et les monosulfates (AFm), avec des quantités variant selon les liants. Cela confirme l'effet de ces méthodes d'activation qui permettront

la dissolution du verre des silicates de fer (Fe_2SiO_4), contribuant à la production d'hydrates à moyen terme. Cependant, l'activation alcaline au NaOH a montré l'absence ou une faible formation de gels C-S-H et d'hydrotalcites, expliquant les faibles performances mécaniques associées.

L'UCS des cinq formulations optimales de liants, du liant témoin (100GU), ainsi que du liant de référence (20GU/80GGBFS), couramment utilisé dans les mines de l'Abitibi-Témiscamingue, ont été évaluées avec des résidus miniers réels. À une température de cure de 23°C, le liant 20GU/80GGBFS a présenté des résistances élevées dès les premiers jours, notamment avec les résidus de LaRonde et de Goldex. Cette performance a été attribuée au potentiel de réactivité du GGBFS dans un environnement alcalin en présence simultanée de sulfates et de carbonates, ce qui a favorisé une consommation accélérée de la portlandite et une production accrue de C-S-H, améliorant ainsi la résistance mécanique.

Concernant les résidus de Goldex, les autres formulations, y compris le liant 100GU, ont généré des résistances relativement faibles. Les résidus de LaRonde ont donné les résultats les plus faibles en comparaison avec ceux obtenus avec le Sil-Co-Sil® 106, probablement en raison de leur forte teneur en sulfates, qui a inhibé les réactions d'hydratation, particulièrement la formation de C-S-H, et provoqué des fissurations au sein de la matrice du RPC.

À une température de cure élevée de 60 °C, les CS ont présenté une réaction pouzzolanique significative, en raison de l'accélération de la cinétique des réactions d'hydratation, favorisant ainsi la formation de CH et de C-S-H à des âges précoces. Par exemple, l'UCS à 28 jours du liant 70GU/30CS2 pouvait atteindre jusqu'à 3500 kPa. Cette réactivité accrue a permis d'obtenir des résistances mécaniques parfois supérieures à celles des liants de référence, tels que 100GU et 20GU/80GGBFS. Toutefois, une exposition prolongée à cette température a entraîné l'apparition de fissurations structurelles, attribuables à une formation rapide et excessive de produits de type C-S-H.

Sur le plan économique, les liants à base de CS ont permis une réduction des coûts pouvant atteindre 39 % par rapport au liant 100GU, avec des émissions de CO_2eq inférieures de 35%, rendant ces formulations à la fois économiques et écologiques. Ces résultats soulignent le potentiel des CS comme ajout cimentaire durable pour les remblais miniers, en alignement avec les politiques environnementales locales.

5.2 Recommandations

Afin d'améliorer et de compléter ce travail, les recommandations suivantes sont proposées :

- Réaliser des tests de granulation avec refroidissement à l'eau sous pression pour étudier l'effet de l'amorphisation sur la réactivité pouzzolanique des CS ;
- Étudier en profondeur des activateurs moins coûteux capables de dissoudre efficacement les CS en milieu alcalin, tels que le CaSO_4 , le Na_2SO_4 , le Na_2CO_3 et le K_2CO_3 , ainsi que l'ajout d'additifs comme le gypse, l'alumine (Al_2O_3) et la chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2$;
- Approfondir l'étude des effets de différentes températures de cure (de 30 à 60 °C) sur l'hydratation des liants, en tant que méthode d'activation thermique. Cela permettrait d'optimiser les conditions de cure et d'explorer leur applicabilité en génie civil, notamment pour la fabrication d'éléments en béton préfabriqué ;
- Analyser l'effet du broyage combiné des CS et du LKD sur la réactivité des mélanges ;
- Développer des plans de mélange en incorporant le GGBFS, tout en augmentant le nombre de formulations par plan (jusqu'à 16), afin d'améliorer la précision de l'optimisation des liants, de mieux comprendre l'effet des variations de composition sur l'activation des CS, et d'évaluer spécifiquement l'impact du GGBFS sur leur activité pouzzolanique ;
- Effectuer des essais de résistance à la compression uniaxiale pour des temps de cure supérieurs à 90 jours, afin d'évaluer la réactivité à long terme des CS ;
- Réaliser une analyse économique détaillée des coûts liés à l'utilisation des CS comme ajout cimentaire à l'échelle industrielle, en tenant compte des étapes de traitement et des besoins énergétiques.

RÉFÉRENCES

- Abdul-Hussain, N., & Fall, M. (2012). Thermo-hydro-mechanical behaviour of sodium silicate-cemented paste tailings in column experiments. *Tunnelling and Underground space technology*, 29, 85-93.
- Abdullah, A., Jaafar, M., Taufiq-Yap, Y., Alhozaimy, A., Al-Negheimish, A., & Noorzaei, J. (2012). The effect of various chemical activators on pozzolanic reactivity: A review. *Scientific Research and Essays*, 7(7), 719-729.
- Al-Jabri, K. S., Al-Saidy, A. H., & Taha, R. (2011). Effect of copper slag as a fine aggregate on the properties of cement mortars and concrete. *Construction and Building Materials*, 25(2), 933-938.
- Alarcon-Ruiz, L., Platret, G., Massieu, E., & Ehlacher, A. (2005). The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste. *Cement and concrete research*, 35(3), 609-613.
- Allahverdi, A., Pilehvar, S., & Mahinroosta, M. (2016). Influence of curing conditions on the mechanical and physical properties of chemically-activated phosphorous slag cement. *Powder Technology*, 288, 132-139.
- Amaratunga, L., & Yaschyshyn, D. (1997). Development of a high modulus paste fill using fine gold mill tailings. *Geotechnical & Geological Engineering*, 15, 205-219.
- Argane, R., Benzaazoua, M., Hakkou, R., & Bouamrane, A. (2015). Reuse of base-metal tailings as aggregates for rendering mortars: Assessment of immobilization performances and environmental behavior. *Construction and Building Materials*, 96, 296-306.
- Arunachalam, N., Maheswaran, J., Chellapandian, M., & Ozbakkaloglu, T. (2022). Effective utilization of copper slag for the production of geopolymers concrete with different NaOH molarity under ambient curing conditions. *Sustainability*, 14(23), 16300.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des rejets miniers*. Presses Internationales Polytechnique.
- Aubertin, M., Bussiere, B., & Chapuis, R. P. (1996). Hydraulic conductivity of homogenized tailings from hard rock mines. *Canadian Geotechnical Journal*, 33(3), 470-482.
- Aubertin, M., Bussière, B., James, M., Mbonimpa, M., & Chapuis, R. P. (2013). Revue de divers aspects liés à la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue de résidus miniers: Partie I— Mise en contexte et caractéristiques générales. *Environnement, Ingénierie & Développement*.
- Ayres, R. U., Ayres, L. W., & Råde, I. (2013). *The life cycle of copper, its co-products and byproducts* (Vol. 13). Springer Science & Business Media.
- Baki, V. A., Ke, X., Heath, A., Calabria-Holley, J., & Terzi, C. (2024). Improving the pozzolanic reactivity of clay, marl and obsidian through mechanochemical or thermal activation. *Materials and Structures*, 57(1), 9.
- Bansal, N. P., & Gamble, E. A. (2005). Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis. *Journal of Power Sources*, 147(1-2), 107-115.

- Behera, S., Ghosh, C., Mishra, D., Singh, P., Mishra, K., Buragohain, J., & Mandal, P. K. (2020). Strength development and microstructural investigation of lead-zinc mill tailings based paste backfill with fly ash as alternative binder. *Cement and Concrete Composites*, 109, 103553.
- Behera, S., Mishra, D., Singh, P., Mishra, K., Mandal, S. K., Ghosh, C., Kumar, R., & Mandal, P. K. (2021). Utilization of mill tailings, fly ash and slag as mine paste backfill material: Review and future perspective. *Construction and Building Materials*, 309, 125120.
- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008a). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering*, 26, 147-174.
- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008b). Predictive models for prefeasibility cemented paste backfill mix design. Proceedings of the 3rd International Conference on Post-Mining, Nancy, France,
- Belem, T., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2000). Mechanical behaviour of cemented paste backfill. Proc. of 53rd Canadian Geotechnical Conference, Montreal,
- Belem, T., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2003). Utilisation du remblai en pâte comme support de terrain. Partie I: De sa fabrication à sa mise en place sous terre. Symp. int. Apres-mines, GISOS, Gisos ed., Nancy, France,
- Belem, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., & Dagenais, A. (2002). Effects of settlement and drainage on strength development within mine paste backfill. In *Tailings and Mine Waste 2002* (pp. 139-148). CRC Press.
- Belem, T., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2001). The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In *Tailings and Mine Waste 2001* (pp. 365-374). CRC Press.
- Belem, T., El Aatar, O., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2016). Gravity-driven 1-D consolidation of cemented paste backfill in 3-m-high columns. *Innovative Infrastructure Solutions*, 1, 1-12.
- Belem, T., El Aatar, O., Bussière, B., Benzaazoua, M., Fall, M., & Yilmaz, E. (2006). Characterisation of self-weight consolidated paste backfill. Paste 2006: Proceedings of the Ninth International Seminar on Paste and Thickened Tailings,
- Belem, T., Fall, M., Aubertin, M., & Li, L. (2009). Développement d'une méthode intégrée d'analyse de stabilité des chantiers miniers remblayés. *IRSST Report No R-622*, 1-97.
- Belem, T., Fourie, A., & Fahey, M. (2010). Time-dependent failure criterion for cemented paste backfills. Paste 2010: Proceedings of the Thirteenth International Seminar on Paste and Thickened Tailings,
- Belem, T., Harvey, A., Simon, R., & Aubertin, M. (2004). Measurement and prediction of internal stresses in an underground opening during its filling with cemented fill. Proceedings of the fifth international symposium on ground support in mining and underground construction,
- Bensted, J. (1987). Some applications of conduction calorimetry to cement hydration. *Advances in Cement Research*, 1(1), 35-44.
- Bentz, D. P., Sant, G., & Weiss, J. (2008). Early-age properties of cement-based materials. I: Influence of cement fineness. *Journal of materials in civil engineering*, 20(7), 502-508.

- Benzaazoua, M., Belem, T., & Bussiere, B. (2002). Chemical factors that influence the performance of mine sulphidic paste backfill. *Cement and concrete research*, 32(7), 1133-1144.
- Benzaazoua, M., Belem, T., Ouellet, S., & Fall, M. (2003). Utilisation du remblai en pâte comme support de terrain. Partie II: comportement a court, a moyen et a long terme. *Proceedings of Apres-mines*.
- Benzaazoua, M., Bois, D., Belem, T., Gauthier, P., Ouellet, S., Fall, M., & St-Onge, J.-F. (2005). Remblais souterrains, évolution des connaissances et de la pratique. 20th Colloque Contrôle de terrains,
- Benzaazoua, M., Bouzahzah, H., Taha, Y., Kormos, L., Kabombo, D., Lessard, F., Bussière, B., Demers, I., & Kongolo, M. (2017). Integrated environmental management of pyrrhotite tailings at Raglan Mine: Part 1 challenges of desulphurization process and reactivity prediction. *Journal of Cleaner Production*, 162, 86-95.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Kongolo, M., McLaughlin, J., & Marion, P. (2000). Environmental desulphurization of four Canadian mine tailings using froth flotation. *International journal of mineral processing*, 60(1), 57-74.
- Benzaazoua, M., Fall, M., & Belem, T. (2004). A contribution to understanding the hardening process of cemented pastefill. *Minerals engineering*, 17(2), 141-152.
- Benzaazoua, M., Fiset, J.-F., Bussière, B., Villeneuve, M., & Plante, B. (2006). Sludge recycling within cemented paste backfill: Study of the mechanical and leachability properties. *Minerals engineering*, 19(5), 420-432.
- Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., & Bussière, B. (2004). The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. *Minerals engineering*, 17(2), 233-243.
- Benzaazoua, M., Ouellet, J., Servant, S., Newman, P., & Verburg, R. (1999). Cementitious backfill with high sulfur content physical, chemical, and mineralogical characterization. *Cement and concrete research*, 29(5), 719-725.
- Benzaazoua, M., Peyronnard, O., Belem, T., Fried, E., Stephant, A., & Dublet, G. (2010). Key issues related to behaviour of binders in cemented paste backfilling. Paste 2010: Proceedings of the Thirteenth International Seminar on Paste and Thickened Tailings,
- Bloss, M., & Chen, J. (1998). Drainage research at Mount Isa Mines Limited 1992-1997. Proceedings of 6th International Symposium on Mining with Backfill: Minefill,
- Bogue, R. H. (1955). *The chemistry of Portland cement* (Vol. 79). LWW.
- Bouaziz, A., Hamzaoui, R., Guessasma, S., Lakhal, R., Achoura, D., & Leklou, N. (2017). Efficiency of high energy over conventional milling of granulated blast furnace slag powder to improve mechanical performance of slag cement paste. *Powder Technology*, 308, 37-46.
- Bouzalakos, S., Dudeney, A., & Chan, B. (2013). Formulating and optimising the compressive strength of controlled low-strength materials containing mine tailings by mixture design and response surface methods. *Minerals engineering*, 53, 48-56.

- Brial, V., Tran, H., Sorelli, L., Conciatori, D., & Ouellet-Plamondon, C. M. (2021). Evaluation of the reactivity of treated spent pot lining from primary aluminum production as cementitious materials. *Resources, Conservation and recycling*, 170, 105584.
- Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L., & Thomas, J. J. (2011). Mechanisms of cement hydration. *Cement and concrete research*, 41(12), 1208-1223.
- Bussière, B., & Aubertin, M. (1999). Clean tailings as cover material for preventing acid mine drainage: an in situ experiment. *Proceedings of Sudbury*,
- Bussière, B., Aubertin, M., Mbonimpa, M., Molson, J. W., & Chapuis, R. P. (2007). Field experimental cells to evaluate the hydrogeological behaviour of oxygen barriers made of silty materials. *Canadian Geotechnical Journal*, 44(3), 245-265.
- Bussière, B., Benzaazoua, M., Kongolo, M., & Aubertin, M. (2002). Intégration de la désulfuration dans la restauration des sites miniers générateurs de DMA. *Proceedings of the Symposium sur l'Environnement et les Mines*, Rouyn-Noranda, The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum,
- Cayouette, J. (2003). Optimization of the paste backfill plant at Louvicourt mine. *CIM bulletin*, 96(1075), 51-57.
- Chen, Q.-s., Zhang, Q.-l., Fourie, A., Chen, X., & Qi, C.-c. (2017). Experimental investigation on the strength characteristics of cement paste backfill in a similar slope model and its mechanism. *Construction and Building Materials*, 154, 34-43.
- Chen, Q., Tao, Y., Feng, Y., Zhang, Q., & Liu, Y. (2021). Utilization of modified copper slag activated by Na₂SO₄ and CaO for unclassified lead/zinc mine tailings based cemented paste backfill. *Journal of environmental management*, 290, 112608.
- Chen, S., Wu, A., Wang, Y., & Wang, W. (2021). Coupled effects of curing stress and curing temperature on mechanical and physical properties of cemented paste backfill. *Construction and Building Materials*, 273, 121746.
- Choudhary, H. K., Anupama, A., Kumar, R., Panzi, M., Matteppanavar, S., Sherikar, B. N., & Sahoo, B. (2015). Observation of phase transformations in cement during hydration. *Construction and Building Materials*, 101, 122-129.
- Christensen, A. N., Jensen, T. R., & Hanson, J. C. (2004). Formation of ettringite, Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)·12H₂O, AFt, and monosulfate, Ca₄Al₂O₆(SO₄)·14H₂O, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide—calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction. *Journal of solid state chemistry*, 177(6), 1944-1951.
- Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Turan, A., & Deveci, H. (2012). Utilisation of alkali-activated blast furnace slag in paste backfill of high-sulphide mill tailings: Effect of binder type and dosage. *Minerals engineering*, 30, 33-43.
- Collombier, D. (1995). *Plans d'expérience factoriels: construction et propriétés des fractions de plans* (Vol. 21). Springer Science & Business Media.

- Cordova, M., Saw, H., & Villaescusa, E. (2016). Laboratory testing of cemented rock fill for open stope support. Proceedings of the Seventh International Conference & Exhibition on Mass Mining.
- Coussy, S. (2011). *Stabilisation de rejets miniers pollués à l'arsenic à l'aide de sous-produits cimentaires: étude de l'influence de la cristallochimie sur le risque de mobilisation des polluants* Thèse de doctorat. INSA de Lyon-Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Donatello, S., Tyrer, M., & Cheeseman, C. (2010). Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 121-127.
- Dweck, J., Buchler, P. M., Coelho, A. C. V., & Cartledge, F. K. (2000). Hydration of a Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica acta*, 346(1-2), 105-113.
- Edraki, M., Baumgartl, T., Manlapig, E., Bradshaw, D., Franks, D. M., & Moran, C. J. (2014). Designing mine tailings for better environmental, social and economic outcomes: a review of alternative approaches. *Journal of Cleaner Production*, 84, 411-420.
- El-Didamony, H., Amer, A. A., & Abd Ela-ziz, H. (2012). Properties and durability of alkali-activated slag pastes immersed in sea water. *Ceramics international*, 38(5), 3773-3780.
- Elzeadani, M., Bompa, D., & Elghazouli, A. (2022). One part alkali activated materials: A state-of-the-art review. *Journal of Building Engineering*, 57, 104871.
- Ercikdi, B., Cihangir, F., Kesimal, A., Deveci, H., & Alp, İ. (2010). Effect of natural pozzolans as mineral admixture on the performance of cemented-paste backfill of sulphide-rich tailings. *Waste Management & Research*, 28(5), 430-435.
- Ercikdi, B., Kesimal, A., Cihangir, F., Deveci, H., & Alp, İ. (2009). Cemented paste backfill of sulphide-rich tailings: Importance of binder type and dosage. *Cement and Concrete Composites*, 31(4), 268-274.
- Ercikdi, B., Külekci, G., & Yılmaz, T. (2015). Utilization of granulated marble wastes and waste bricks as mineral admixture in cemented paste backfill of sulphide-rich tailings. *Construction and Building Materials*, 93, 573-583.
- Ersoy, H., Kolaylı, H., Karahan, M., Harputlu Karahan, H., & Sünnetci, M. O. (2019). Effect of thermal damage on mineralogical and strength properties of basic volcanic rocks exposed to high temperatures. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, 78, 1515-1525.
- Escalante-Garcia, J., & Sharp, J. (2001). The microstructure and mechanical properties of blended cements hydrated at various temperatures. *Cement and concrete research*, 31(5), 695-702.
- Ethier, M.-P. (2018). *Évaluation de la performance d'un système de recouvrement monocouche avec nappe surélevée pour la restauration d'un parc à résidus miniers abandonné* Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Fall, M., Benzaazoua, M., & Ouellet, S. (2004). Effect of tailings properties on paste backfill performance. Proceedings of the 8th International Symposia on Mining with Backfill, Beijing, China,

- Fall, M., Célestin, J., Pokharel, M., & Touré, M. (2010). A contribution to understanding the effects of curing temperature on the mechanical properties of mine cemented tailings backfill. *Engineering Geology*, 114(3-4), 397-413.
- Fall, M., & Pokharel, M. (2010). Coupled effects of sulphate and temperature on the strength development of cemented tailings backfills: Portland cement-paste backfill. *Cement and Concrete Composites*, 32(10), 819-828.
- Fan, Y., Zhang, B., Song, J., Volski, V., Vandenbosch, G. A., & Guo, M. (2018). An innovated application of reutilize copper smelter slag for cement-based electromagnetic interference composites. *Scientific reports*, 8(1), 16155.
- Feng, W., Yu, Z., Bao, R., Xiong, J., Yan, K., Liu, R., Zhang, R., & Lu, X. (2024). Manufacture of tailings-based cementitious materials: Insights into tailings activation strategies. *Construction and Building Materials*, 439, 137194.
- Feng, Y., Chen, Q., Zhou, Y., Yang, Q., Zhang, Q., Jiang, L., & Guo, H. (2020). Modification of glass structure via CaO addition in granulated copper slag to enhance its pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 240, 117970.
- Feng, Y., Kero, J., Yang, Q., Chen, Q., Engström, F., Samuelsson, C., & Qi, C. (2019). Mechanical activation of granulated copper slag and its influence on hydration heat and compressive strength of blended cement. *Materials* 12: 772. In.
- Feng, Y., Yang, Q., Chen, Q., Kero, J., Andersson, A., Ahmed, H., Engström, F., & Samuelsson, C. (2019). Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of granulated copper slag modified with CaO. *Journal of Cleaner Production*, 232, 1112-1120.
- Francis, A., Rawlings, R., Sweeney, R., & Boccaccini, A. (2004). Crystallization kinetic of glass particles prepared from a mixture of coal ash and soda-lime cullet glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333(2), 187-193.
- Gabasiane, T. S., Danha, G., Mamvura, T. A., Mashifana, T., & Dzinomwa, G. (2021). Environmental and socioeconomic impact of copper slag—A review. *Crystals*, 11(12), 1504.
- Gabrovšek, R., Vuk, T., & Kaučič, V. (2006). Evaluation of the hydration of Portland cement containing various carbonates by means of thermal analysis. *Acta Chim. Slov*, 53(2), 159-165.
- Gauthier, P. (2004). Valorisation des liants et des rejets industriels dans les remblais miniers. *DESS Thesis, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue Rouyn-Noranda, Canada*.
- Gélinas, L.-P. (2023). Remblayage minier chez mines AEM - Une innovation verte et durable. In.
- Ghirian, A., & Fall, M. (2017). Properties of cemented paste backfill. *Paste Tailings Management*, 59-109.
- Glencore. (2024). *Fonderie Horne - Nos opérations*. www.glencore.ca/. Retrieved 15 Juillet 2024 from
- Gomez-Casero, M., Bueno-Rodriguez, S., Castro, E., & Quesada, D. E. (2024). Alkaline activated cements obtained from ferrous and non-ferrous slags. Electric arc furnace slag, ladle furnace slag, copper slag and silico-manganese slag. *Cement and Concrete Composites*, 147, 105427.

- Gopalakrishnan, R., & Nithiyanantham, S. (2020). Microstructural, mechanical, and electrical properties of copper slag admixed cement mortar. *Journal of Building Engineering*, 31, 101375.
- Gorai, B., & Jana, R. (2003). Characteristics and utilisation of copper slag—a review. *Resources, Conservation and recycling*, 39(4), 299-313.
- Goupy, J., & Creighton, L. (2006). *Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom*. Hachette.
- Grice, T. (1998). Underground mining with backfill. *2nd Annual Summit & Mine Tailings Disposal Systems, Brisbane, Nov, 696*, 24-25.
- Group, I. C. S. (2014). The world copper factbook. *Portugal: International Copper Study Group*.
- Hadi, M. N., Farhan, N. A., & Sheikh, M. N. (2017). Design of geopolymers concrete with GGBFS at ambient curing condition using Taguchi method. *Construction and Building Materials*, 140, 424-431.
- Haha, M. B., Le Saout, G., Winnefeld, F., & Lothenbach, B. (2011). Influence of activator type on hydration kinetics, hydrate assemblage and microstructural development of alkali activated blast-furnace slags. *Cement and concrete research*, 41(3), 301-310.
- Hammat, S., Menadi, B., Kenai, S., Thomas, C., Kirgiz, M. S., & de SOUSA GALDINO, A. G. (2021). The effect of content and fineness of natural pozzolana on the rheological, mechanical, and durability properties of self-compacting mortar. *Journal of Building Engineering*, 44, 103276.
- Hane, I. (2015). *Caractérisation en laboratoire des remblais en pâte cimentés avec ajout de granulats (stériles concassés)* Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue].
- Hasan, A., Suazo, G., Doherty, J., & Fourie, A. (2014). In situ measurements of cemented paste backfilling in an operating stope at Lanfranchi Mine. *Mine Fill 2014: Proceedings of the Eleventh International Symposium on Mining with Backfill*.
- Hassani, F. (2001). Development and challenges in the Canadian mining industry. *Proceedings of the 17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey (IMCET2001)*.
- Hassani, F., & Archibald, J. (1998). *Mine backfill 1998*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- Hassani, F., Fotoohi, K., & Doucet, C. (1998). Instrumentation and backfill performance in a narrow vein gold mine. *International journal of rock mechanics and mining sciences*, 35(4), 392-392.
- Hassani, F., Ouellet, J., Zhu, Z., & Roy, A. (2004). Paste backfill behavior in a narrow vein mine: In situ stress and strain monitoring. *Proceedings of the 8th International Symposium on Mining with Backfill: Minefill*.
- Hassani, F., Razavi, S., & Isagon, I. (2007). A study of physical and mechanical behaviour of gelfill. *CIM Bull*, 100(1).
- He, R., Zhang, S., Zhang, X., Zhang, Z., Zhao, Y., & Ding, H. (2021). Copper slag: The leaching behavior of heavy metals and its applicability as a supplementary cementitious material. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(2), 105132.

- Hidalgo, A., Domingo, C., Garcia, C., Petit, S., Andrade, C., & Alonso, C. (2008). Microstructural changes induced in Portland cement-based materials due to natural and supercritical carbonation. *Journal of materials science*, 43, 3101-3111.
- Hu, J., Ge, Z., & Wang, K. (2014). Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times. *Construction and Building Materials*, 50, 657-663.
- Ishihara, K. (1984). Post-earthquake failure of a tailings dam due to liquefaction of pond deposit.
- Jiang, H., Ren, L., Zhang, Q., Zheng, J., & Cui, L. (2022). Strength and microstructural evolution of alkali-activated slag-based cemented paste backfill: Coupled effects of activator composition and temperature. *Powder Technology*, 401, 117322.
- Jin, Q., & Chen, L. (2022). A review of the influence of copper slag on the properties of cement-based materials. *Materials*, 15(23), 8594.
- Johnson, J., Seymour, J., Martin, L., Stepan, M., Arkoosh, A., & Emery, T. (2015). Strength and elastic properties of paste backfill at the Lucky Friday Mine, Mullan, Idaho. ARMA US Rock Mechanics/Geomechanics Symposium,
- Kabange Numbi, B. (2013). Etude de la réactivité des scories de la métallurgie du cuivre en vue de leur utilisation comme ajout au ciment.
- Karamanov, A., & Pelino, M. (2001). Crystallization phenomena in iron-rich glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 281(1-3), 139-151.
- Kart, E. U., Yazgan, Z. H., & Gümüşsoy, A. (2021). Investigation of iron selectivity behavior of copper smelter slag flotation tailing with hematitization baking and base metals leaching methods. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 57(5), 164-175.
- Keita, A. M. T., Jahanbakhshzadeh, A., & Li, L. (2022). Numerical analysis of the failure mechanisms of sill mats made of cemented backfill. *International Journal of Geotechnical Engineering*, 16(7), 802-814.
- Koupouli, N. J. F. (2015). *Comportement mécanique des remblais en pâte cimentés en compression et en cisaillement et étude du frottement aux interfaces remblai-remblai et remblai-roche* [École Polytechnique de Montréal].
- Kulczycka, J., Lelek, Ł., Lewandowska, A., Wirth, H., & Bergesen, J. D. (2016). Environmental impacts of energy-efficient pyrometallurgical copper smelting technologies: The consequences of technological changes from 2010 to 2050. *Journal of Industrial Ecology*, 20(2), 304-316.
- Kundu, T., Senapati, S., Das, S. K., Angadi, S. I., & Rath, S. S. (2023). A comprehensive review on the recovery of copper values from copper slag. *Powder Technology*, 426, 118693.
- Lan, W., Wu, A., & Yu, P. (2020). Development of a new controlled low strength filling material from the activation of copper slag: Influencing factors and mechanism analysis. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119060.
- Landriault, D. (1995). Paste backfill mix design for Canadian underground hard rock mining. 97th Annual General Meeting of CIM. Rock Mechanics and Strata Control Session. Halifax, Nova Scotia,

- Landriault, D. (2001). Backfill in underground mining. *Underground mining methods: engineering fundamentals and international case studies*, 601-614.
- Lee, C., Lee, H., & Lee, K. (2003). Strength and microstructural characteristics of chemically activated fly ash–cement systems. *Cement and concrete research*, 33(3), 425-431.
- Lee, T.-C., Wang, W.-J., & Shih, P.-Y. (2008). Slag–cement mortar made with cement and slag vitrified from MSWI fly-ash/scrubber-ash and glass frit. *Construction and Building Materials*, 22(9), 1914-1921.
- Liu, B., Zhang, Q., Feng, Y., Chen, Q., & Guo, L. (2024). Mechanical and microstructural analysis of cemented tailings backfill by copper slag through alkaline activation emphasizing red mud. *Construction and Building Materials*, 428, 136341.
- Liu, Q., Liu, D., Tian, Y., & Liu, X. (2017). Numerical simulation of stress-strain behaviour of cemented paste backfill in triaxial compression. *Engineering Geology*, 231, 165-175.
- Liu, Z., Xu, X., Guo, L., Chen, Q., & Qi, C. (2024). Characterization, Concentration, and Speciation of Metal Elements in Copper Slag: Implications for Secondary Metal Recovery. *Crystals*, 14(5), 420.
- Ma, Q., Du, H., Zhou, X., He, K., Lin, Z., Yan, F., Huang, L., & Guo, R. (2018). Performance of copper slag contained mortars after exposure to elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 172, 378-386.
- Manca, P., Massacci, G., Massidda, L., & Rossi, G. (1983). Mill tailings and various binder mixtures for cemented backfill: analysis of properties related to mining problems. Proc. of the International Symposium on Mining with Backfill,
- Mangane, M. B. C. (2016). *Amélioration de la résistance mécanique des remblais miniers en pâte cimentés: étude des effets de l'ajout d'adjuvants et de liants alternatifs*. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
- Maqsood, A., Bussière, B., Aubertin, M., Plante, B., & Cyr, J. (2012). Tracer tests to evaluate hydraulic residence time in limestone drains: Case study of the Lorraine site, Latulipe, Québec, Canada. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 26(4), 275-291.
- Massazza, F. (1998). Pozzolana and pozzolanic cements. *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4, 471-631.
- Mendoza, R. C., Grande, J. O., & Acda, M. N. (2021). Effect of keratin fibers on setting and hydration characteristics of Portland cement. *Journal of Natural Fibers*, 18(11), 1801-1808.
- Mihailova, I., & Mehandjiev, D. (2010). Characterization of fayalite from copper slags. *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 45(3), 317-326.
- Miller, S., Jeffery, J., & Wong, J. (1991). Use and misuse of the acid base account for “AMD” prediction. Proceedings of the 2nd International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montréal, Que,
- Mitchell, R. J., Olsen, R. S., & Smith, J. D. (1982). Model studies on cemented tailings used in mine backfill. *Canadian Geotechnical Journal*, 19(1), 14-28.

- Moskalyk, R., & Alfantazi, A. (2003). Review of copper pyrometallurgical practice: today and tomorrow. *Minerals engineering*, 16(10), 893-919.
- Murari, K., Siddique, R., & Jain, K. (2015). Use of waste copper slag, a sustainable material. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17, 13-26.
- Nasir, O. (2009). *Modeling of coupled processes in hydrating cemented paste backfill structures and application to the analysis of their performance*. Library and Archives Canada=Bibliothèque et Archives Canada, Ottawa.
- Nath, S., & Kumar, S. (2016). Evaluation of the suitability of ground granulated silico-manganese slag in Portland slag cement. *Construction and Building Materials*, 125, 127-134.
- Nazer, A., Payá, J., Borrachero, M. V., & Monzó, J. (2016). Use of ancient copper slags in Portland cement and alkali activated cement matrices. *Journal of environmental management*, 167, 115-123.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete* (Vol. 4). Longman London.
- Newlands, K. C., Foss, M., Matchei, T., Skibsted, J., & Macphee, D. E. (2017). Early stage dissolution characteristics of aluminosilicate glasses with blast furnace slag-and fly-ash-like compositions. *Journal of the American Ceramic Society*, 100(5), 1941-1955.
- Obe, R. K. D., De Brito, J., Mangabhai, R., & Lye, C. Q. (2016). *Sustainable construction materials: copper slag*. Woodhead Publishing.
- Ouellet, S., Bussière, B., Mbonimpa, M., Benzaazoua, M., & Aubertin, M. (2006). Reactivity and mineralogical evolution of an underground mine sulphidic cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 19(5), 407-419.
- Ouffa, N., Benzaazoua, M., Belem, T., Trauchessec, R., & Lecomte, A. (2020). Alkaline dissolution potential of aluminosilicate minerals for the geosynthesis of mine paste backfill. *Materials Today Communications*, 24, 101221.
- Ouffa, N., Benzaazoua, M., Belem, T., Trauchessec, R., & Lecomte, A. (2023). An alternative to NaOH in the alkali-activation of ground granulated blast furnace slag in the formulation of cemented paste backfills.
- Ouffa, N., Trauchessec, R., Benzaazoua, M., Lecomte, A., & Belem, T. (2022). A methodological approach applied to elaborate alkali-activated binders for mine paste backfills. *Cement and Concrete Composites*, 127, 104381.
- Panchal, S., Deb, D., & Sreenivas, T. (2018). Mill tailings based composites as paste backfill in mines of U-bearing dolomitic limestone ore. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 10(2), 310-322.
- Peng, K., Yang, H., & Ouyang, J. (2015). Tungsten tailing powders activated for use as cementitious material. *Powder Technology*, 286, 678-683.
- Pensis, I., Mareels, J., Dahmann, D., & Mark, D. (2010). Comparative evaluation of the dustiness of industrial minerals according to European standard EN 15051, 2006. *Annals of occupational hygiene*, 54(2), 204-216.

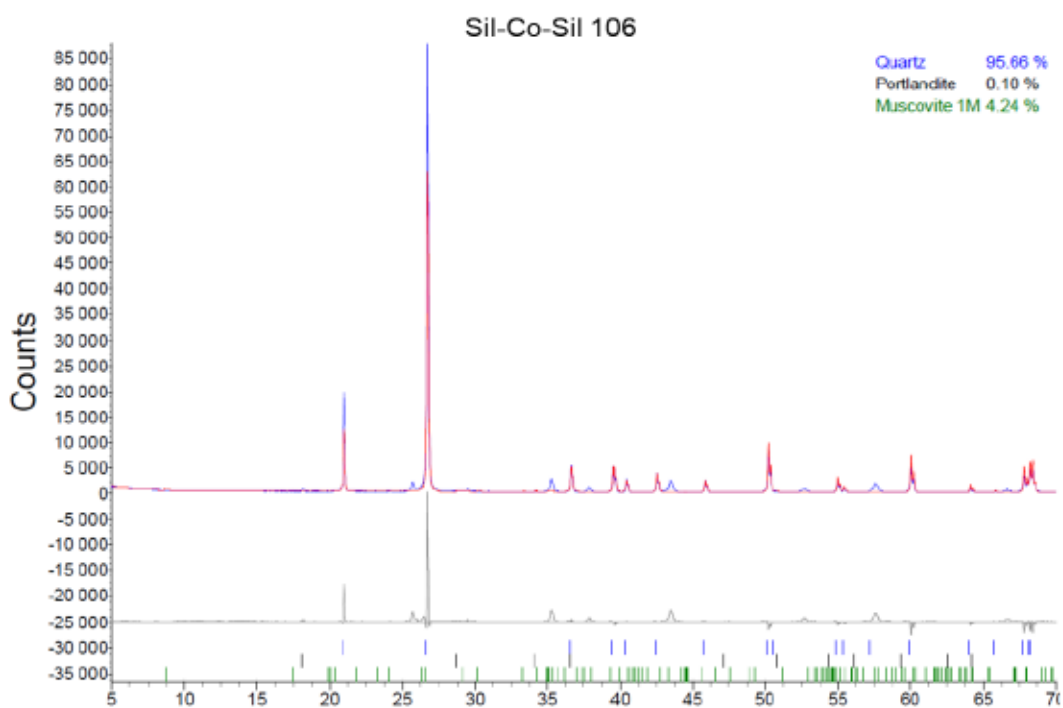
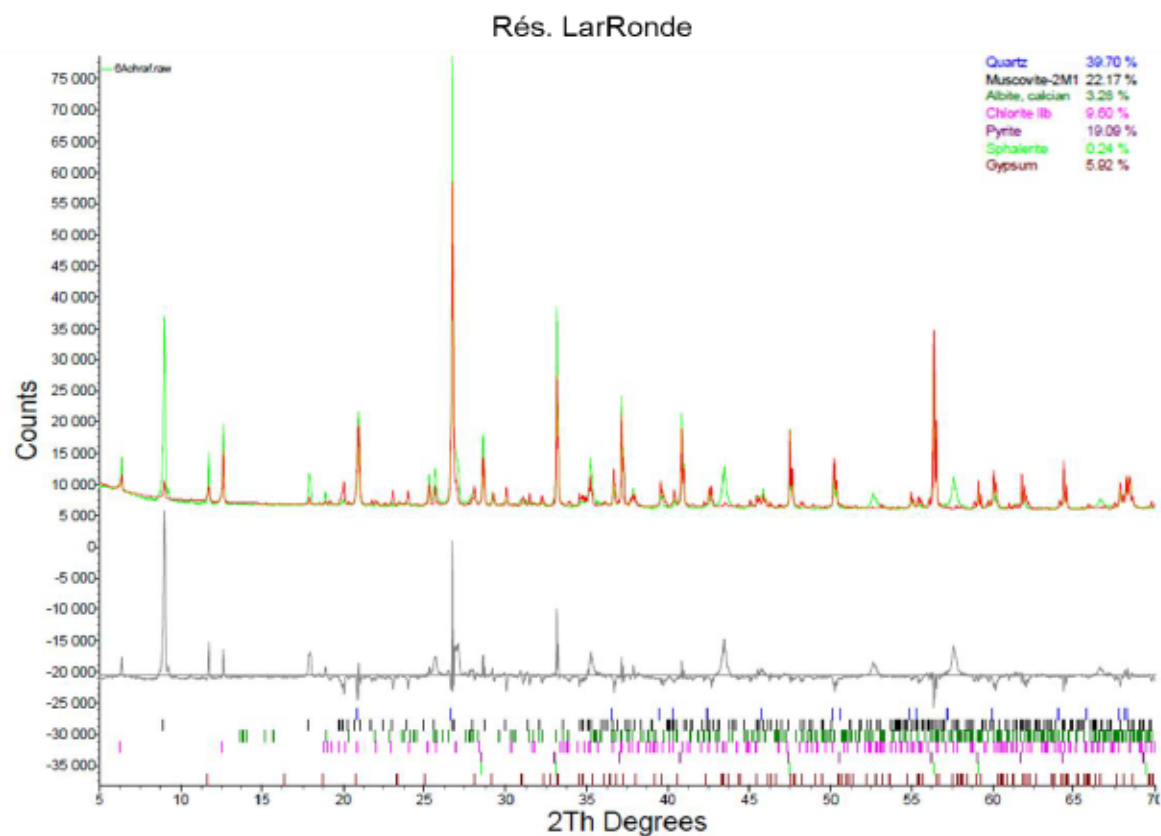
- Petrakis, E., Karmali, V., Bartzas, G., & Komnitsas, K. (2019). Grinding kinetics of slag and effect of final particle size on the compressive strength of alkali activated materials. *Minerals*, 9(11), 714.
- Peyronnard, O., & Benzaazoua, M. (2012). Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimisation using Taguchi method. *Minerals engineering*, 29, 28-38.
- Phiri, T. C., Singh, P., & Nikoloski, A. N. (2021). The potential for copper slag waste as a resource for a circular economy: A review—Part II. *Minerals engineering*, 172, 107150.
- Poon, C. S., Kou, S., Lam, L., & Lin, Z. (2001). Activation of fly ash/cement systems using calcium sulfate anhydrite (CaSO₄). *Cement and concrete research*, 31(6), 873-881.
- Potvin, Y., Thomas, E., & Fourie, A. (2005). Handbook on mine fill. In *Not available* (pp. 179). Australian Centre for Geomechanics.
- Potysz, A., & Kierczak, J. (2019). Prospective (Bio) leaching of historical copper slags as an alternative to their disposal In: *Minerals*.
- Potysz, A., van Hullebusch, E. D., Kierczak, J., Grybos, M., Lens, P. N., & Guibaud, G. (2015). Copper metallurgical slags—current knowledge and fate: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(22), 2424-2488.
- Poulard F., Daupley X., Didier C., Pokryska Z., D'Hugues P., Charles N., Dupuy J.-J., Save M. (2017). Exploitation minière et traitement des minerais. *Collection « La mine en France »*. Tome 6, 77 p., 43 fig., 2 ann.
- Qi, C., & Fourie, A. (2019). Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives. *Minerals engineering*, 144, 106025.
- Qi, C., Fourie, A., Chen, Q., & Zhang, Q. (2018). A strength prediction model using artificial intelligence for recycling waste tailings as cemented paste backfill. *Journal of Cleaner Production*, 183, 566-578.
- Ramlochan, T., Thomas, M., & Hooton, R. (2004). The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part II: Microstructural and microchemical investigations. *Cement and concrete research*, 34(8), 1341-1356.
- Rankine, R., Pacheco, M., & Sivakugan, N. (2007). Underground mining with backfills. *Soils and Rocks*, 30(2), 93-101.
- Rankine, R. M., & Sivakugan, N. (2007). Geotechnical properties of cemented paste backfill from Cannington Mine, Australia. *Geotechnical and Geological Engineering*, 25, 383-393.
- RNCan. (2022). *Vue d'ensemble de l'exploitation minière au Canada*. 2022. Retrieved 2025-03-25 from <https://ressources-naturelles.canada.ca/mineraux-exploitation-miniere>
- RNCan. (2024). *Les minéraux et l'économie*. 2024. Retrieved 2024-11-02 from <https://ressources-naturelles.canada.ca/nos-ressources-naturelles/mines-materiaux>
- Robinsky, E. (1975). Thickened discharge. A new approach to tailings disposal.
- Roy, R. K. (2010). *A primer on the Taguchi method*. Society of manufacturing engineers.

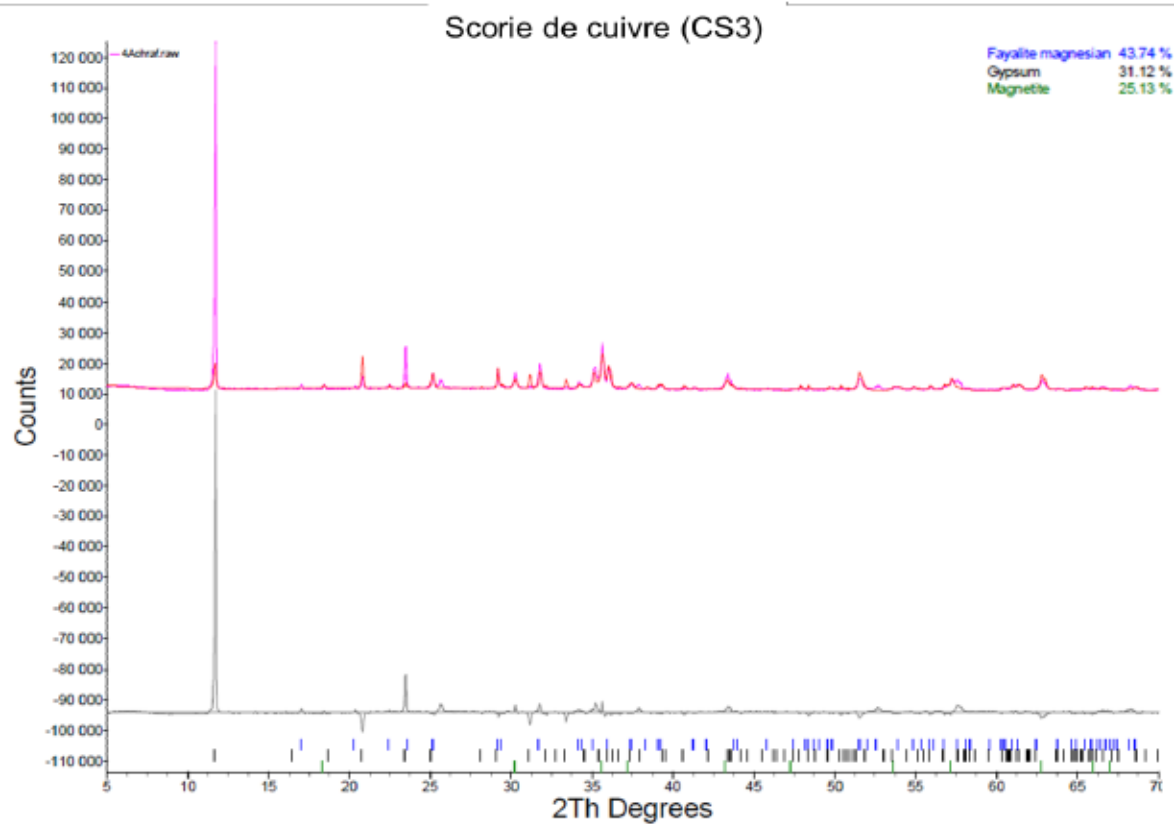
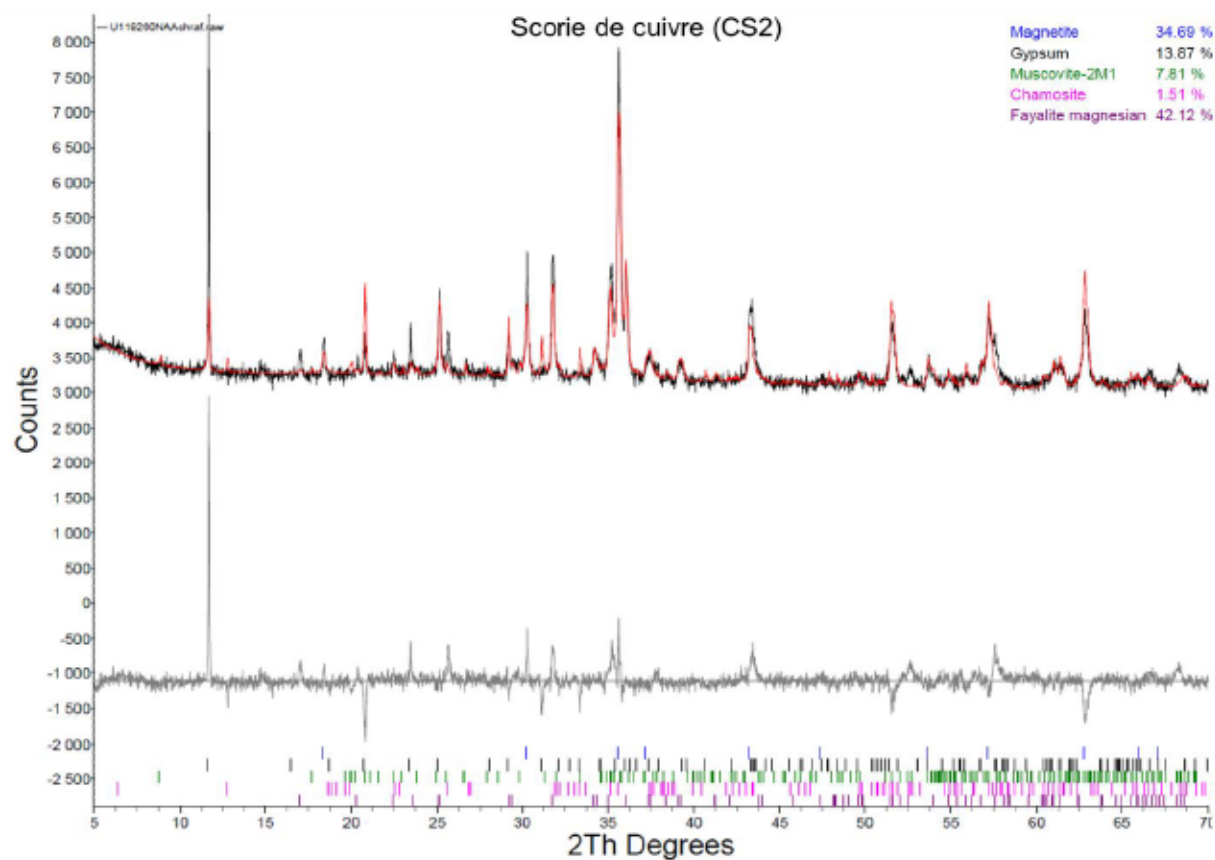
- Roy, W., & Griffin, R. (1982). A proposed classification system for coal fly ash in multidisciplinary research. *Journal of Environmental Quality*, 11(4), 563-568.
- Saedi, A., Jamshidi-Zanjani, A., & Darban, A. K. (2020). A review on different methods of activating tailings to improve their cementitious property as cemented paste and reusability. *Journal of environmental management*, 270, 110881.
- Sahi, A. (2016). *Validation expérimentale d'un modèle de sélection optimale des liants dans la fabrication des remblais miniers cimentés*. Ecole Polytechnique, Montreal (Canada).
- Sahi, A., Belem, T., & Benzaazoua, M. (2015). Mise en évidence expérimentale du dosage optimal des ciments composés (liants) utilisés dans la fabrication des remblais en pâte cimentés. Proceedings of the 68th Canadian Geotechnical Conference,
- Sajedi, F., & Razak, H. A. (2011). Effects of thermal and mechanical activation methods on compressive strength of ordinary Portland cement-slag mortar. *Materials & Design*, 32(2), 984-995.
- Sale, L., Chanasyk, D., & Naeth, M. (1997). Temporal influence of fly ash on select soil physical properties. *Canadian journal of soil science*, 77(4), 677-683.
- Scoble, M., & Piciacchia, L. (1986). Hydraulic backfill design to optimize support and cost effectiveness. *Mining science and technology*, 4(1), 75-85.
- Sheshpari, M. (2015a). A review of underground mine backfilling methods with emphasis on cemented paste backfill. *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 20(13), 5183-5208.
- Sheshpari, M. (2015b). A review on types of binder and hydration in cemented paste backfill (CPB). *Electronic Journal of Geotechnical Engineering*, 20(13), 5949-5963.
- Shi, C., & Day, R. L. (1995). Acceleration of the reactivity of fly ash by chemical activation. *Cement and concrete research*, 25(1), 15-21.
- Shi, C., Meyer, C., & Behnood, A. (2008). Utilization of copper slag in cement and concrete. *Resources, Conservation and recycling*, 52(10), 1115-1120.
- Shi, C., & Qian, J. (2000). High performance cementing materials from industrial slags—a review. *Resources, Conservation and recycling*, 29(3), 195-207.
- Singh, J., & Singh, S. (2019). Development of alkali-activated cementitious material using copper slag. *Construction and Building Materials*, 211, 73-79.
- Sivakugan, N., Rankine, R., Rankine, K., & Rankine, K. (2006). Geotechnical considerations in mine backfilling in Australia. *Journal of Cleaner Production*, 14(12-13), 1168-1175.
- Sivakugan, N., Veenstra, R., & Naguleswaran, N. (2015). Underground mine backfilling in Australia using paste fills and hydraulic fills. *International journal of geosynthetics and ground engineering*, 1, 1-7.
- Sjöberg, B., Wilson, G., & Aubertin, M. (2001). Field and laboratory characterization of a desulphurized tailings cover system. Proc. Fifty-fourth Canadian Geotechnical Conference,
- Smolczyk, H.-G. (1978). Effect of chemistry of slag on strengths of blastfurnace cements. *Zement-Kalk-Gips*, 31(6), 294-296.

- Song, J., Wang, L., Zhu, J., Feng, S., Ouyang, Y., Leng, F., Song, J., & Zhang, L. (2019). Effect of the fineness of copper slag on the early hydration properties of cement–copper slag binder. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 243-253.
- Stone, D. (1993). The optimization of mix designs for cemented rockfill. *Minefill*,
- Suazo, G., & Villavicencio, G. (2018). Numerical simulation of the blast response of cemented paste backfilled stopes. *Computers and Geotechnics*, 100, 1-14.
- Taguchi, G. (1987). System of experimental design; engineering methods to optimize quality and minimize costs.
- Taher, M. (2007). Influence of thermally treated phosphogypsum on the properties of Portland slag cement. *Resources, Conservation and recycling*, 52(1), 28-38.
- Tariq, A., & Yanful, E. K. (2013). A review of binders used in cemented paste tailings for underground and surface disposal practices. *Journal of environmental management*, 131, 138-149.
- Thompson, B. D., Bawden, W. F., & Grabinsky, M. (2012). In situ measurements of cemented paste backfill at the Cayeli Mine. *Canadian Geotechnical Journal*, 49(7), 755-772.
- Tironi, A., Cravero, F., Scian, A. N., & Irassar, E. F. (2017). Pozzolanic activity of calcined halloysite-rich kaolinitic clays. *Applied Clay Science*, 147, 11-18.
- Tordoff, G., Baker, A., & Willis, A. (2000). Current approaches to the revegetation and reclamation of metalliferous mine wastes. *Chemosphere*, 41(1-2), 219-228.
- Tossavainen, M., Engstrom, F., Yang, Q., Menad, N., Larsson, M. L., & Bjorkman, B. (2007). Characteristics of steel slag under different cooling conditions. *Waste management*, 27(10), 1335-1344.
- Vargas, F., Lopez, M., & Rigamonti, L. (2020). Environmental impacts evaluation of treated copper tailings as supplementary cementitious materials. *Resources, Conservation and recycling*, 160, 104890.
- Wang, D., Zhang, Q., Feng, Y., Chen, Q., Xiao, C., Li, H., Xiang, Y., & Qi, C. (2022). Hydration and mechanical properties of blended cement with copper slag pretreated by thermochemical modification. *Materials*, 15(10), 3477.
- Wang, H. T., Liu, Y., Gong, X. Z., Wang, Z. H., Gao, F., & Nie, Z.-R. (2015). Life cycle assessment of metallic copper produced by the pyrometallurgical technology of China. *Materials Science Forum*,
- Wang, L., Wei, Y., Lv, G., Liao, L., & Zhang, D. (2019). Experimental studies on chemical activation of cementitious materials from smelting slag of copper and nickel mine. *Materials*, 12(2), 303.
- Wang, R., Shi, Q., Li, Y., Cao, Z., & Si, Z. (2021). A critical review on the use of copper slag (CS) as a substitute constituent in concrete. *Construction and Building Materials*, 292, 123371.
- Wei, Y., Yao, W., Xing, X., & Wu, M. (2012). Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, ²⁷Al MAS NMR, TG–DSC and selective dissolution techniques. *Construction and Building Materials*, 36, 925-932.

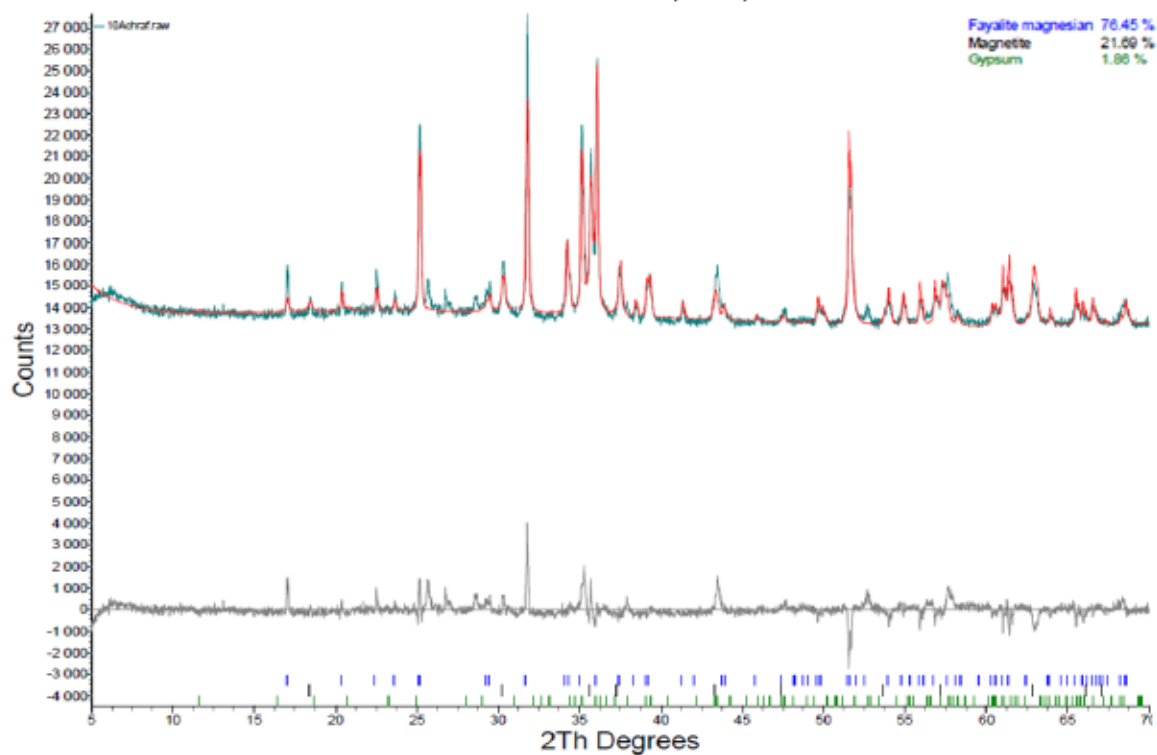
- Wu, Q., Wu, Y., Tong, W., & Ma, H. (2018). Utilization of nickel slag as raw material in the production of Portland cement for road construction. *Construction and Building Materials*, 193, 426-434.
- Wu, W., Zhang, W., & Ma, G. (2010). Optimum content of copper slag as a fine aggregate in high strength concrete. *Materials & Design*, 31(6), 2878-2883.
- Yan, Z., Sun, Z., Yang, J., Yang, H., Ji, Y., & Hu, K. (2021). Mechanical performance and reaction mechanism of copper slag activated with sodium silicate or sodium hydroxide. *Construction and Building Materials*, 266, 120900.
- Yilmaz, E., Belem, T., & Benzaazoua, M. (2014). Effects of curing and stress conditions on hydromechanical, geotechnical and geochemical properties of cemented paste backfill. *Engineering Geology*, 168, 23-37.
- Yilmaz, E., Belem, T., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2010). Assessment of the modified CUAPS apparatus to estimate in situ properties of cemented paste backfill. *Geotechnical Testing Journal*, 33(5), 351-362.
- Yilmaz, E., Belem, T., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2011). Relationships between microstructural properties and compressive strength of consolidated and unconsolidated cemented paste backfills. *Cement and Concrete Composites*, 33(6), 702-715.
- Zhang, H., Hu, C., Gao, W., & Lu, M. (2020). Recovery of iron from copper slag using coal-based direct reduction: Reduction characteristics and kinetics. *Minerals*, 10(11), 973.
- Zhang, Q., Deng, D., Feng, Y., Wang, D., Liu, B., & Chen, Q. (2023). Effect of Al₂O₃ on the Structural Properties of Water-Quenched Copper Slag Related to Pozzolanic Activity. *Minerals*, 13(2), 174.
- Zhang, Q., Zhang, B., Feng, Y., Qi, C., Chen, Q., & Xiao, C. (2022). Hydration development of blended cement paste with granulated copper slag modified with CaO and Al₂O₃. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 909-920.
- Zhao, Y., Soltani, A., Taheri, A., Karakus, M., & Deng, A. (2018). Application of slag-cement and fly ash for strength development in cemented paste backfills. *Minerals*, 9(1), 22.
- Zhou, H., Basarir, H., Poulet, T., Li, W., Kleiv, R. A., & Karrech, A. (2024). Life cycle assessment of recycling copper slags as cement replacement material in mine backfill. *Resources, Conservation and recycling*, 205, 107591.
- Zhu, J., Li, Q., Li, X., Zhou, Y., Liu, F., & Song, J. (2022). Effect of coupled mechanical-chemical activation on hydration activity of copper slag powder. *Applied Sciences*, 12(12), 6018.

ANNEXE A ANALYSES DRX SEMI-QUANTITATIVE DES MATERIAUX

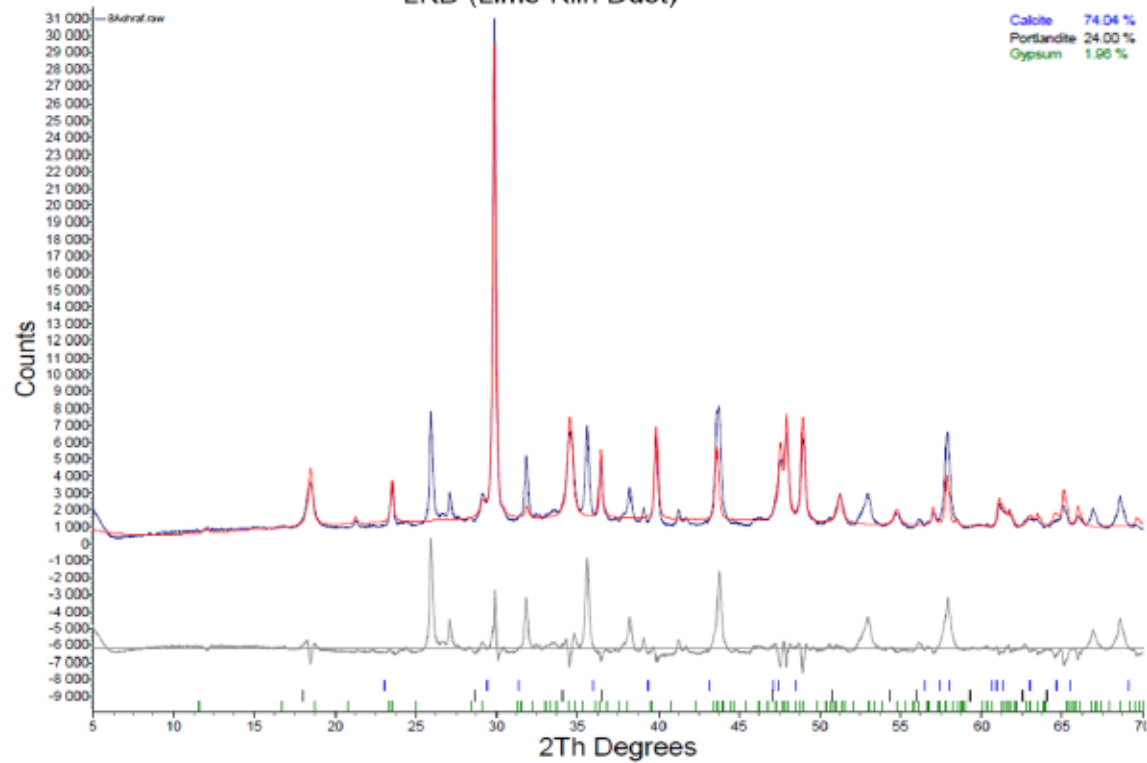


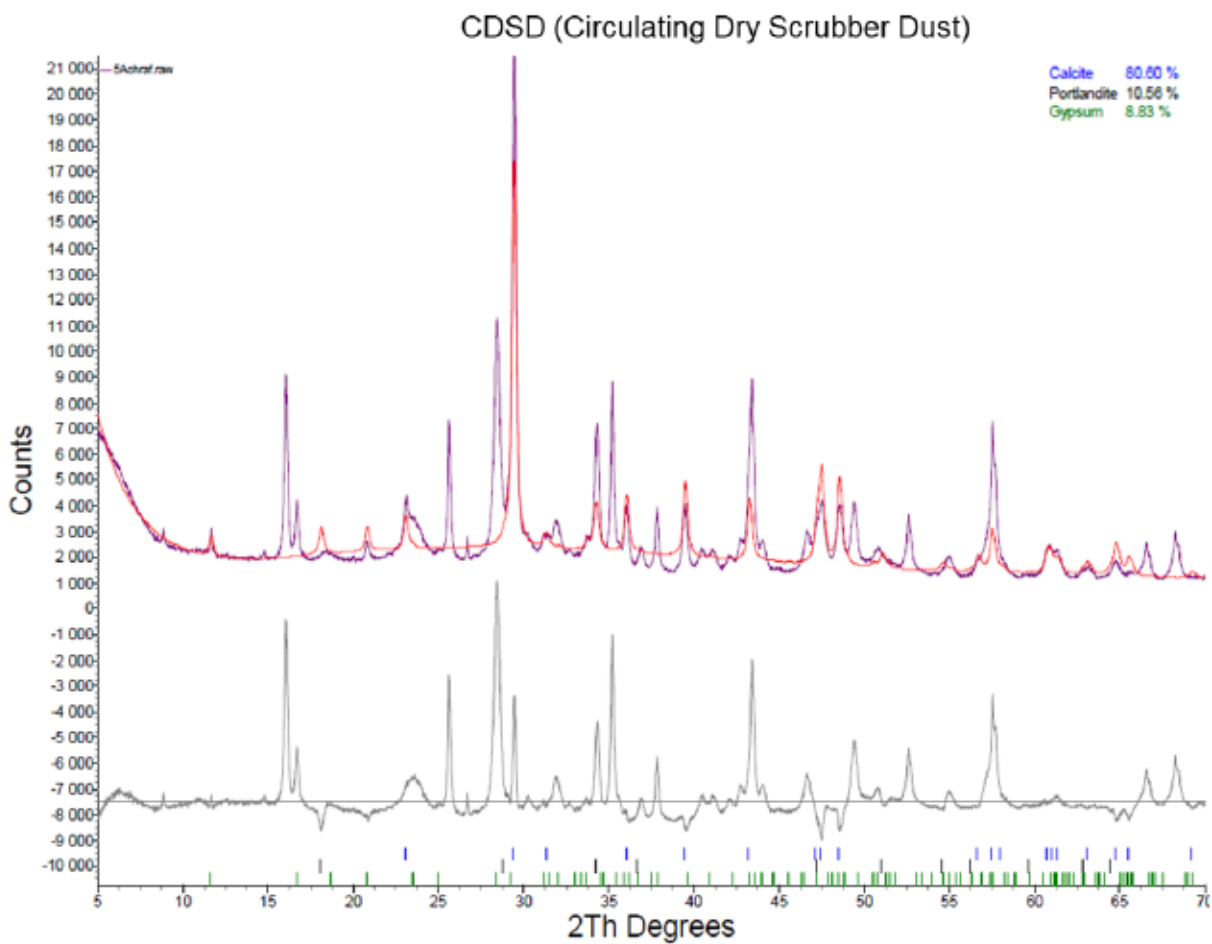


Scorie de cuivre (CS4)



LKD (Lime Kiln Dust)





ANNEXE B ARTICLE : UTILISATION OF COPPER SLAG AS SUPPLEMENTARY CEMENTITIOUS MATERIALS IN CEMENTED PASTE BACKFILL

Cet article qui est présenté par Achraf Khaddari, Tikou Belem, Abdelkabar Maqsoud, Nouredine Ouffa a été soumis au conférence (paste 2025) le 15 novembre 2024.

Achraf Khaddari, Tikou Belem, Abdelkabar Maqsoud, Nouredine Ouffa

Research Institute of Mines and Environment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue, Quebec, Canada

Abstract

In the Abitibi mining district of Canada, several underground mines rely on cemented paste backfill (CPB) for ground support, enhancing operational productivity and profitability. However, the rising cost of binding agents and the substantial carbon footprint associated with their production make CPB an increasingly expensive technique. To address this, the mining industry is actively seeking ways to reduce binder costs, primarily by partially replacing general use (GU) Portland cement with industrial byproducts, known as supplementary cementitious materials (SCMs). This study aims to evaluate the potential of copper slags (CS) from the Horne Smelter in Rouyn-Noranda, Quebec (Canada), as SCMs by enhancing their pozzolanic activity through mechanical, chemical and hybrid activation methods. Initial findings demonstrate that mechanical activation through grinding for a period of 40 to 80 minutes (at a fixed speed of 180 rpm) combined with chemical treatments using sodium sulphate (Na_2SO_4) at concentrations between 0.1 and 0.5 N, and alkaline activators such as lime kiln dust (5 to 15% substitution rate), effectively improve the hydration and hardening of cementitious pastes. These treatments have yielded uniaxial compressive strength (UCS) values at 28 days comparable to 100% GU binders, with UCS ratios ranging from 0.8 to 1.11. This improvement is likely due to stimulation of the reactivity of the SiO_2 glass in CS, which promotes the production of a higher volume of hydrates, notably calcium silicate hydrate, thereby reducing the overall porosity of the CPB. The valorisation of CS as SCMs in CPB reduces binder costs and promotes the sustainable use of industrial waste, aligning with modern environmental policies.

Keywords: *Copper slags (CS), Cemented paste backfill (CPB), Supplementary cementitious materials (SCMs), Pozzolanic activity, Unconfined compressive strength (UCS).*

1 Introduction

CPB consists of fine tailings from mineral processing, with a water content adjusted to achieve solids levels between 78% and 85% (through filtration), a hydraulic binder (comprising 2% to 8% of the total dry weight), and additional mixing water to reach a paste consistency with around 70% to 80% solids. The resulting paste consistency and unconfined compressive strength (UCS) required for ground support generally ranges around 1 MPa at 28 days but can vary from 0.2 to 5 MPa for specific needs (Belem & Benzaazoua, 2008a, 2008b; Belem et al., 2003). The mixture's consistency should yield an Abrams cone slump between 6 and 10 inches (152 to 254 mm) for efficient pipeline transport (Belem et al., 2003). As for the binder, it can be general-use Portland cement (GU), used alone or combined with a supplementary cementitious material (SCM), such as ground granulated blast furnace slag (GGBFS), fly ash types F and C,

metallurgical slags, recycled glass, silica fume, or metakaolin (Behera et al., 2021; Benzaazoua et al., 2010; Peyronnard & Benzaazoua, 2012).

The combination of Portland cement (GU) and GGBFS provides optimal mechanical performance for mine backfill, particularly in Quebec's Abitibi region, where a mixture of 20% GU and 80% GGBFS (20GU/80GGBFS) is commonly used. However, binder costs can account for up to 75% of backfill expenses, largely influenced by the price of materials (260 CAD/tonne for GGBFS, 175 CAD/tonne for GU, and 120 CAD/tonne for fly ash type F (Gélinas, 2023; Ouffa et al., 2023). By 2050, SCMs are expected to fulfill around 20% of global cement production needs (Singh & Singh, 2019). Additionally, GU production emits significant CO₂ (approximately 0.8 tonnes per tonne produced), raising environmental concerns, especially as mines are increasingly located in remote areas, adding to both costs and the carbon footprint.

Therefore, optimizing binder formulations can include locally available aluminosilicate materials, such as copper slags (CS) from nearby smelters, to reduce costs. This research project aims to establish a process for valorizing copper slags from the Horne Smelter, located near Abitibi mines, to serve as a supplementary cementitious material (SCM), while also mitigating environmental impacts.

Research indicates that mixtures with up to 30% CS substituting GU can achieve acceptable UCS values, with performance often comparable to Portland cement-only binders (Chen et al., 2017; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Zhu et al., 2022). However, CS has limited pozzolanic activity, necessitating simple yet effective treatments to enhance its reactivity. For instance, copper slags granulated through high-pressure water cooling after fusion at around 1400°C (GCS) become largely amorphous (up to 98%), which is beneficial for pozzolanic reactivity. The reactivity of pozzolanic materials, such as CS, depends on their chemical composition and amorphous phase structure. Glassy materials like GCS typically exhibit low polymerization, granting them pozzolanic properties that make them suitable as SCMs (Feng et al., 2020; Nazer et al., 2016).

(Singh & Singh, 2019). Additionally, GU production emits significant CO₂ (approximately 0.8 tonnes per tonne produced, raising environmental concerns, especially as mines are increasingly located in remote areas, adding to both costs and the carbon footprint. Therefore, optimizing binder formulations can include locally available aluminosilicate materials, such as copper slags (CS) from nearby smelters, to reduce costs.

This research project aims to establish a process for valorizing copper slags from the Horne Smelter, located in Rouyn-Noranda city near Abitibi mines, to serve as a SCM, while also mitigating environmental impacts. Research indicates that mixtures with up to 30% CS substituting GU can achieve acceptable UCS values, with performance often comparable to GU-only binders (Chen et al., 2017; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Zhu et al., 2022). However, CS has limited pozzolanic activity, necessitating simple yet effective treatments to enhance its reactivity.

For instance, CS granulated through high-pressure water cooling (quenching) after fusion at around 1400°C (GCS) become largely amorphous (up to 98%), which is beneficial for pozzolanic reactivity. The reactivity of pozzolanic materials, such as CS, depends on their chemical composition and amorphous phase structure. Glassy materials like GCS typically exhibit low polymerization, granting them pozzolanic properties that make them suitable as SCMs (Feng et al., 2020; Nazer et al., 2016). High-energy mechanical grinding (between 0.5 and 2 hours) can improve CS reactivity by increasing surface area and creating structural disarray, thereby accelerating hydration through particle size reduction (<60 µm) (Lan et al., 2020; Song et al., 2019). Additionally, sodium sulfate (Na₂SO₄) serves as a common chemical activator, facilitating the dissolution of the silica network as sulfate ions react with alumina within the slags. Studies have shown that Na₂SO₄ content of 1% to 6% enhances compressive strength, reaching up to 23.3 MPa at 3 days and 36.1 MPa at 28 days (Abdullah et al., 2012; Q. Chen et al., 2021; Wang et al., 2019).

Furthermore, (Feng et al., 2020; Y Feng et al., 2019; Zhu et al., 2022) have demonstrated that an optimal lime (CaO) content stimulates CS hydration, increasing the release rate of reactive silica and providing additional Ca^{2+} , which reacts with calcium hydroxide (CH) from cement hydration to form a greater quantity of calcium silicate hydrate (C-S-H). In this study, lime kiln dust (LKD), with a CaO content exceeding 65%, is utilized as a promising alkaline activator.

In this project, the use of these activation methods is justified by their low cost, effectiveness, and availability, allowing for further reduction in Portland cement (GU) consumption. Consequently, the final cost of backfilling mines in the Abitibi region can be reduced while eliminating the copper slag (CS) generated by smelters, which poses a major challenge due to its social and environmental impacts

2 Methodology

This section aims to present the primary materials studied in this research, along with the techniques used for their characterization. The study is part of an initiative to valorize copper slags (CS) from the Horne Smelter, intending to incorporate them as a cementitious additive in the formulation of cemented paste backfill (CPB) for mining applications. The process begins with activation tests on the slags, including mechanical grinding to optimize the fineness of the CS. Following this, chemical activation is applied using various agents, such as Na_2SO_4 , lime kiln dust (LKD), and partial substitution with Portland cement (GU).

Design of experiments (mixture design) are then implemented to formulate simulated CPB mixes (SCPB), utilizing fine pure silica (Sil-Co-Sil 106) as the skeletal structure of the CPB. The properties of these formulations, particularly UCS, are assessed after curing periods of 7 and 28 days.

2.1 Materials Used

Three different types of slags, sourced from the Horne Smelter (copper metallurgy), were used as target activation materials: (1) Fresh slag-mud waste (CS2), which is a mix of pure slag in pulp form combined with mud from the sulfuric acid plant; (2) Aged slag-mud waste (CS3), consisting of the same type of slag as CS2 but deposited for some time; and (3) Aged slag (CS4), which is slag from reverberatory furnaces air-cooled on site. Currently, the Horne Smelter uses these as backfill material on site.

Portland cement (GU) is used as a binder for partial substitution with copper slags (CS). This product was supplied by Lafarge Canada Inc. Additionally, lime kiln dust (LKD), a byproduct of lime manufacturing (rich in CaO), was used to likely promote the chemical activation of copper slags due to its alkalinity. This product was supplied by Graymont, Inc. – Bedford Plant (QC, Canada). Finally, sulfate activation of the CS is achieved with anhydrous sodium sulfate (Na_2SO_4), which has a purity level of 98.5% (in fine powder form). This product was supplied by Avantor, Inc. (OH, USA).

2.2 Materials characterization

Regarding Physical Characterization: The material densities were determined using a Micromeritics AccuPyc 1330 helium pycnometer, following ASTM C128 standards. Specific surface area (Ss) of materials was measured via inert gas adsorption, nitrogen, applying the BET theory (Brunauer, Emmett, and Teller). In this study, BET-specific surface area was measured using the GEMINI surface analyzer from Micromeritics, following the BET theoretical model. An alternative, faster, and more efficient method is Blaine-specific surface area measurement. The Blaine air permeability apparatus determines the cement fineness in terms of specific surface area, expressed in cm^2/g of cement. For this project, Blaine-specific surface area was measured using the Humboldt Blaine air permeability apparatus, in accordance with ASTM C204 recommendations. particle size distribution analysis for fine and ultrafine materials was performed using the Malvern Mastersizer 2000 laser granulometer, measuring particles between 0.05 and

900 μm . For the coarse material, CS4, particle size analysis was conducted using sieving, with a series of standard opening sieves (1.25 mm, 2.5 mm, 5 mm, 10 mm, 14 mm, 20 mm, 28 mm, 40 mm, 56 mm, 80 mm, and above), in compliance with CSA-A23.2-09 and ASTM C-136 standards.

Chemical composition was obtained via X-ray fluorescence (XRF) analysis using the Bruker ED-XRF Ranger S2 spectrometer. This chemical analysis was complemented by mineralogical analysis using X-ray diffraction (XRD). Samples were exposed to an X-ray beam, with diffracted rays measured based on the 2θ deviation angle to determine the internal structure and quantify the mineral phases present. This analysis was performed with a Bruker AXS Advance D8 diffractometer in $\theta/2\theta$ mode, covering diffraction angles from 5° to 70° .

2.2.1 Physical Characterization

Figure 1 and Table 1 present the physical characterization results of fine silica sand, slags, binder, and additive samples used.

The particle size analysis reveals that the $P_{20\mu\text{m}}$ parameter, indicating the proportion of ultrafine particles ($<20 \mu\text{m}$) in Sil-Co-Sil 106 silica sands, reaches 47%, thereby classifying these backfills as "medium" according to the Golder Paste Technology classification (1997). A minimum proportion of 15% ultrafine is essential to ensure effective transport, although an excess may reduce mechanical strength (Landriault, 1995). The specific gravity (Gs) of Sil-Co-Sil is 2.63, which impacts backfill formulation: higher density requires additional cement to improve strength. Overall, the physical properties of Sil-Co-Sil 106 resemble those of hard rock mine tailings.

Among the key parameters for CS, GU cement, and LKD, particle fineness stands out due to its direct link to cementitious reactivity. Specific gravity ranges from 2.43 to 3.46, BET surface area from 0.54 to 9.56 m^2/g , and Blaine surface area from 0.32 to 1.23 m^2/g . Special attention should be given to CS3 and CS2, which exhibit high BET surface areas of 6.18 and 3.96 m^2/g , respectively, providing a notable advantage in reactivity and reducing grinding costs. Conversely, CS4 consists of coarse material, with 97% of particles between 10 mm and 40 mm in diameter and a relatively narrow particle size distribution ($C_u = 1.66 < 2$). Therefore, further grinding is required to refine CS4 for effective use as an active cementitious additive.

Table 1 Physical Properties of Materials Used

Parameter	Copper Slag			Binder and Additive		Silica Sand
	CS2	CS3	CS4	LKD	GU	Sil-Co-Sil 106
Relative Density (Gs)	3,44	3,44	3,46	2,72	3,11	2,63
BET S.S.A (m^2/g)	3,96	6,18	-	0,74	1,65	0,93
Blaine S.S.A (m^2/g)	0,64	0,79	-	0,51	0,53	0,41
$C_u = D_{60}/D_{10}$	6,77	8,44	1,66	8,65	7,06	16,74
$CC = D_{30}^2/D_{60} \times D_{10}$	0,94	0,97	1,02	0,84	1,46	1,28
D_{10} (μm)	3,42	1,76	14350	5,16	3,05	1,87
D_{30} (μm)	8,63	5,04	18740	13,92	9,78	8,67
D_{60} (μm)	23,14	14,86	23890	44,61	21,53	31,3
D_{90} (μm)	51,03	37,84	33450	67,86	157,46	51,14

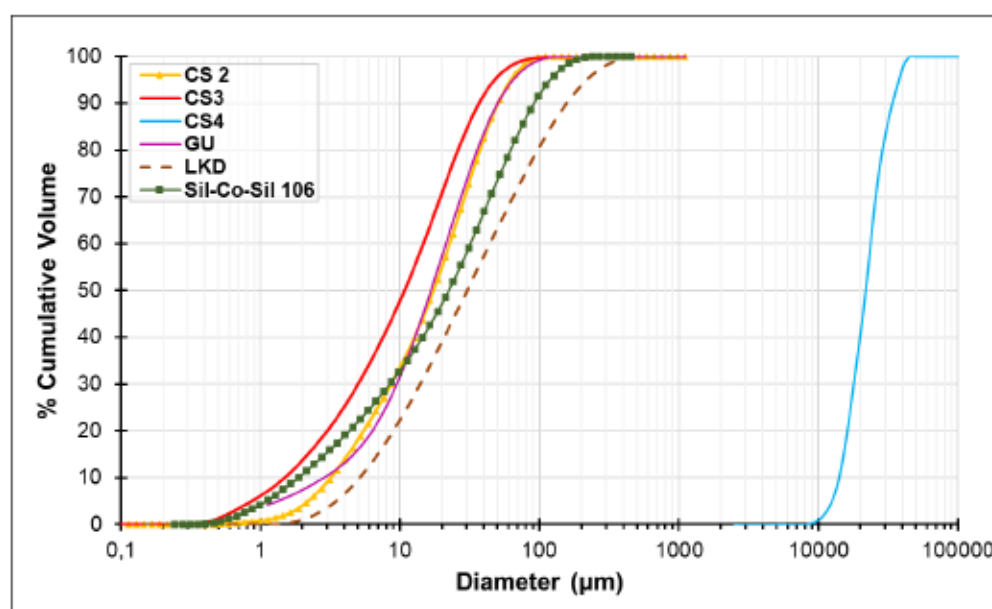


Figure 1 Particle Size Distribution Curves of Materials Used

2.2.2 Chemical and Mineralogical Analysis

The results of the chemical analysis (XRF) for the materials are presented in Table 2. Sil-Co-Sil 106, used as the skeleton for simulated cemented paste backfill (SCPB) mixtures, reaches a purity of 97.4% in SiO_2 and 1.76% in Al_2O_3 , which corresponds to a mineralogical composition of 95.7% quartz, with very low impurities in the form of muscovite (4.2%) as determined by XRD analysis.

XRF analysis results indicate that copper slags CS2, CS3, and CS4 have a relatively similar chemical composition. They are particularly rich in Fe_2O_3 (about 50%) and contain significant levels of SiO_2 (ranging from 27.5% to 30%) and notable proportions of Al_2O_3 (7% to 8%) and CaO (1% to 4.3%). XRD mineralogical analysis reveals that the crystalline phase of these slags is predominant over the amorphous phases. These materials primarily consist of silicates such as fayalite (approximately 43% for CS2 and CS3, with a higher content of 76.4% for CS4). Magnetite is also present in varying proportions from 21.7% to 35% across the three slag types, while gypsum is significant in CS2 and CS3, reaching 13.8% and 31.1%, respectively. The slags studied exhibit theoretical basicity indices ($(\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2$) below the required values for effective hydraulic reactivity ($0.08 \leq (\text{CaO} + \text{MgO}) / \text{SiO}_2 \leq 0.22$, compared to the requirement of ≥ 1.4) (Pal et al., 2003). This suggests that these slags are highly acidic and may not exhibit inherent hydraulic reactivity. However, the index $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)$, which indicates the pozzolanic potential of these slags, shows values exceeding 80%, comparable to class F fly ash ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$ and $\text{CaO} < 8\%$).

Calcium-rich materials, such as GU and LKD, contain 64.4% and 68.3% CaO, respectively. This high calcium content makes them suitable as alkaline activators for CS.

Table 2 Chemical Composition of Materials Used by XRF Method

Materials	Major oxides (%)								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	CuO
CS2	7,45	27,93	5,84	0,66	< 0,01	4,24	1,78	50,5	0,92
CS3	8,67	27,24	5,51	0,73	< 0,01	4,41	1,47	50,24	0,65
CS4	7,14	30,49	2,13	0,72	0,7	1,15	1,16	43,96	0,98
LKD	3,17	6,2	4,22	0,93	< 0,01	68,34	< 0,01	0,79	< 0,01
GU	4,1	15,6	4,47	1,1	0,42	64,66	2,01	2,76	< 0,01
Sil-Co-Sil 106	1,76	97,4	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,28	0,02	< 0,01

2.3 SCPB mixture designs and preparation

The component limits for the binder mixtures were defined based on scientific literature on the activation of CS for use as a cement additive (Q. Chen et al., 2021; Feng et al., 2020; Peyronnard & Benzaazoua, 2012; Wang et al., 2019; Zhang et al., 2023; Zhu et al., 2022), as well as on preliminary laboratory tests aimed at validating these activation method while maintaining optimal proportions among the three main components: CaO, SiO₂, and Fe₂O₃-Al₂O₃ (Table 3). These values were then input into statistical software to design the experiments and develop optimal binder formulations. In this study, we used Minitab Statistical Software 22, which allowed the creation of three binary mixture designs, two binary designs with process variables, and two ternary mixture designs.

Table 3 Limits of Different Components in Experimental Designs

	GU (%)		CS (%)		LKD (%)		Na ₂ SO ₄ (M)		No. of Plans
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	
CS /GU	50	90	10	50	-	-	-	-	3
CS /GU +[Na ₂ SO ₄]	20	60	40	80	-	-	0,1	0,5	2
CS /GU/LKD	45	55	30	50	5	15	-	-	2

To simulate the cemented paste backfill (SCPB), fine pure Sil-Co-Sil 106 silica was used in dry form as the skeletal material, preventing mineralogical variability from mine tailings (Ouffa et al., 2023). The solids mass concentration (C_w) of the SCPB ($C_w = M_{\text{solid}}/M_{\text{SCPB}}$) was set at 75%, giving a water concentration of 25%, with the binder-to-silica ratio $B_w (= M_{\text{binder}}/M_{\text{Sil-co-sil}})$ at 8%.

For SCPB preparation, the formulated binder, including previously GCS (Figure 2-a), was mixed with the activator (LKD and/or GU) in dry form with a small amount of water in the Eurodib electric mixer bowl (Figure 2-b). For sulfate activation, the sodium sulfate (Na₂SO₄) mass ($M_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$) was part of the liquid phase. To prepare a solution of X molarity (XM), X moles of Na₂SO₄ per liter of solution are needed. Given Na₂SO₄'s molar mass of approximately 142 g/mol, $M_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = X \times 142 \text{ g/L}$.

The mixture was initially stirred manually until reaching a homogeneous pulp. Then, the mixer was set to low speed while gradually adding Sil-Co-Sil, followed by 5 minutes of mixing with a gradual increase in speed up to 180 rpm to ensure uniformity (Figure 2-c). The final mixture was poured into cylindrical molds with dimensions of 30 mm in diameter and 60 mm in height (1.2 × 2.36 inches). The molds were then vibrated to remove air bubbles. Triplicate samples were placed in humidity chambers set to 23 °C and 95% relative humidity for curing periods of 7 and 28 days (Figure 2-d).

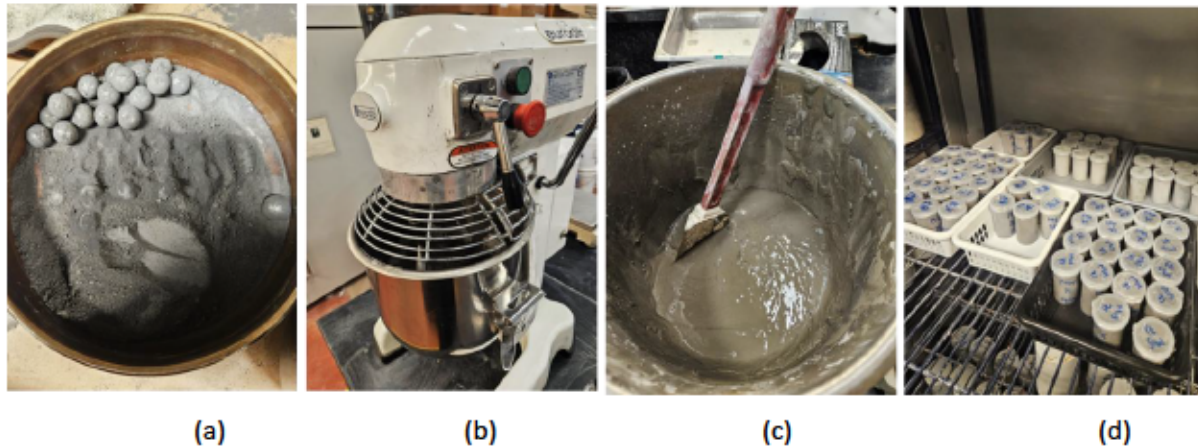


Figure 2 Preparation of Simulated Cemented Paste Backfill (SCPb). (a) mechanical grinding of copper slags (CS); (b) mixing process; (c) homogeneous paste of the backfill; (d) storage in humid curing chambers.

2.4 Uniaxial compression tests

UCS is commonly used to evaluate the mechanical properties of CPB due to its simplicity and cost-effectiveness. This test involves placing a CPB sample between the two plates of a compression press and gradually applying an axial load until the sample fractures (Figure 3). In this study, UCS measurements were taken at each curing interval using a rigid MTS 10/GL mechanical press with a 50 kN capacity. Tests were conducted at a displacement rate of 1 mm/min. Prior to each test, samples were carefully demolded, and the ends were rectified to ensure even force distribution across the sample's cross-section. The reported UCS value represents the average result obtained from triplicate samples.

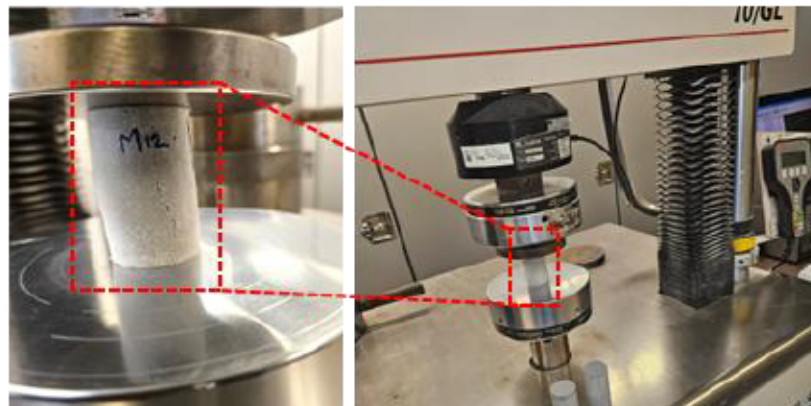


Figure 3 Uniaxial Compression Testing of Cemented Paste Backfill Using MTS 10/GL Mechanical Press

2.4 Statistical Analysis of UCS Prediction Models

The objective of the statistical analysis presented in this paper is to understand the contribution of each mixture component to the UCS28d value and its trends. Based on multiple regressions, this statistical analysis also aims to explain the interactions between mixture components and their impact on UCS28d. Calculations were conducted using Minitab 22 software. UCS28d prediction statistics are reported with a 95% confidence interval, and p-values are provided with a significance level of $\alpha = 0.05$. To ensure the reliability of the model, it is essential to calculate performance indicators, such as Root Mean Square Error (RMSE), the coefficient of determination (R^2), and adjusted R^2 , using the following equations:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2} \quad (1)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (2)$$

$$R^2_{\text{ajusté}} = 1 - \frac{(1 - R^2)(n - 1)}{n - p - 1} \quad (3)$$

where :

$\hat{y}_i$ = predicted values.

y_i = observed values.

$\bar{y}_i$ = mean of the observed values.

n = number of data points.

p = number of predictors

3 Results and discussions

3.1 Effect of Mechanical Activation

To assess the effect of mechanical grinding (using a planetary ball set to a fixed speed of 180 rpm) on the hydration activity of CS, simulated CPBS mixtures were prepared using the same parameters mentioned previously, with a binder composition of 50GU/50CS. Generally, the results show a positive correlation between the compressive strength of the cementitious material and the Blaine surface area (fineness) of the CS powder (Figure 4).

When the optimal Blaine Ss of CS2 reaches 816.2 m²/kg (optimal fineness), the CPB strength is 413.2 kPa at 7 days and 992.3 kPa at 28 days (Figure 4-a). With a maximum grinding time of 120 minutes, corresponding to the peak fineness of 905.6 m²/kg, the UCS at 28 days reaches 1009.2 kPa, representing an increase of 16.9 kPa compared to CS2 ground for 60 minutes. For CS3, the Blaine Ss quickly reaches its optimum (within 40 minutes), allowing the UCS to reach 341.6 kPa at 7 days and 908.7 kPa at 28 days. Beyond this duration, the UCS slightly decreases due to the agglomeration of particles smaller than 10 µm, leading to a reduction in the Blaine surface area (Lan et al., 2020). However, as these ultrafine particles fragment again during subsequent grinding stages, the UCS slowly increases to a maximum of 452.7 kPa at 7 days and 936.6 kPa at 28 days, corresponding to a grinding time of 100 minutes. For CS4, optimal strength is achieved with an extended grinding time of 80 minutes, achieving a fineness of 482.4 m²/kg

and a UCS of 428.9 kPa at 7 days and 923.2 kPa at 28 days. Prolonging the grinding time to 100 minutes results in a slight increase in UCS, reaching 446.6 kPa at 7 days (a 4.1% increase over the optimal mixture) and 931.1 kPa at 28 days (an increase of 0.88% over the optimal mixture). It is clear that mechanical grinding enhances the activity of CS, primarily due to particles smaller than 30 μm , which dominate the hydration process, with those under 10 μm being especially beneficial for early UCS development (Y Feng et al., 2019; Lan et al., 2020). However, as grinding time increases, so does the cost of mechanical activation. Therefore, optimizing this process to enhance the pozzolanic activity of CS through additional chemical activation experiments is essential

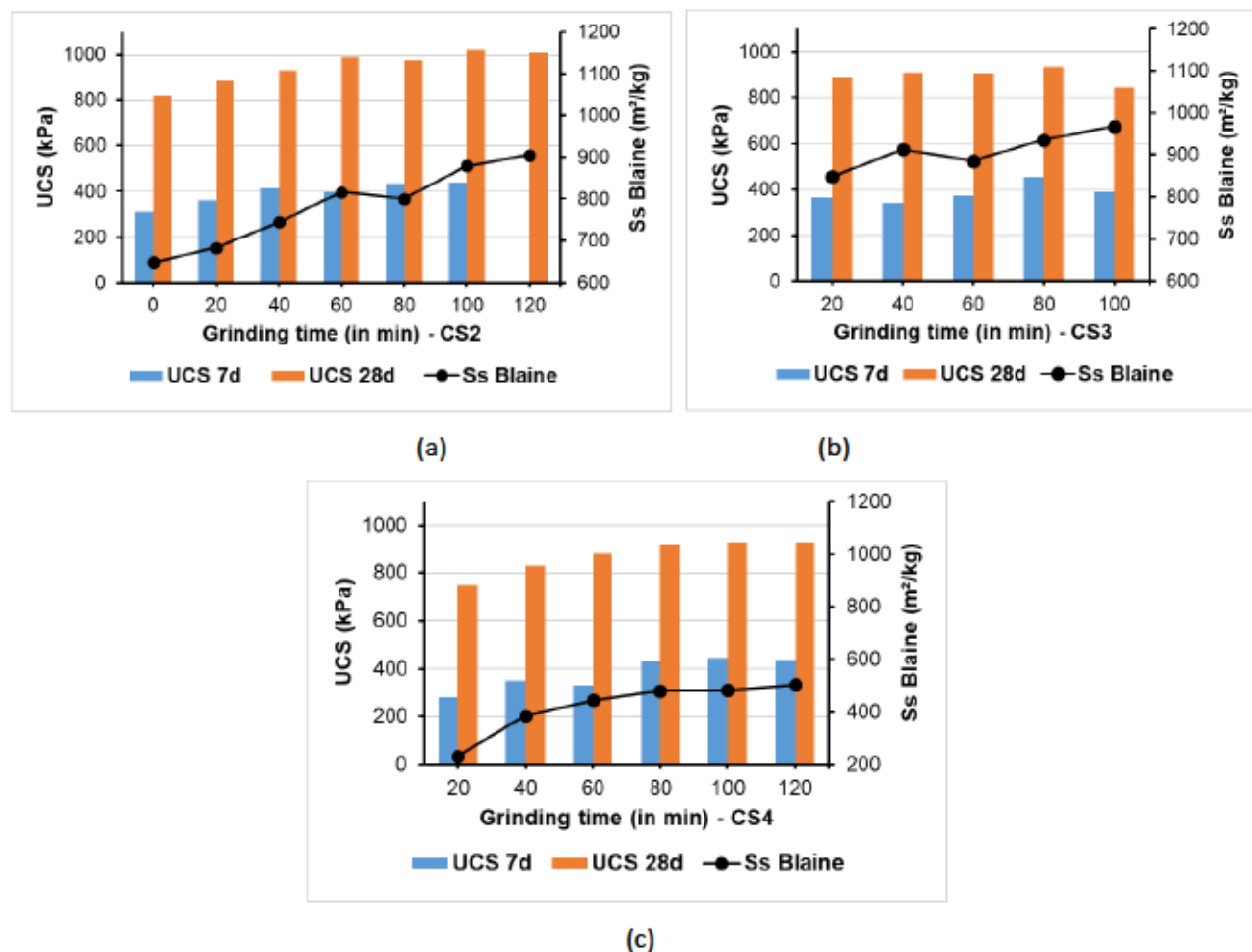


Figure 4 Effect of Grinding Time on Blaine Surface Area and Strength of CS. (a) CS2; (b) CS3; (c) CS4

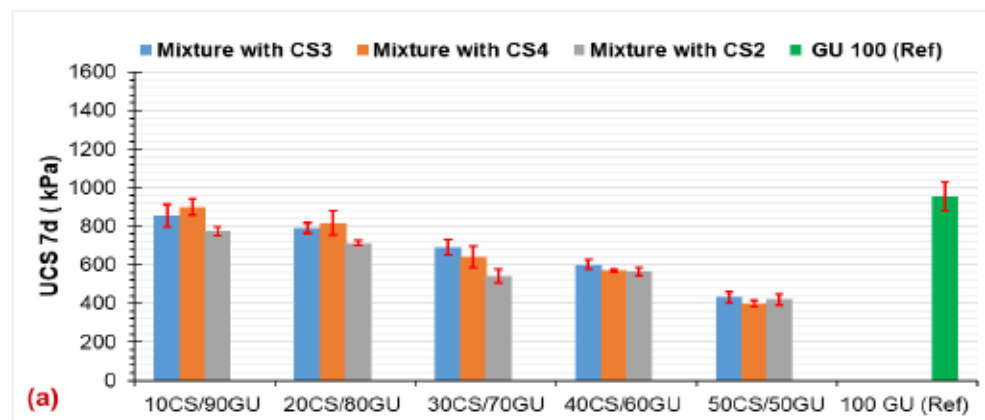
3.2 Effect of Chemical Activation

After optimizing the mechanical grinding process, an activation step (either alkaline or sulfate) should be applied using GU cement, LKD, or controlled-concentration chemical solutions such as Na_2SO_4 . This approach enables the study of the effects of mechanical-chemical coupling on the pozzolanic reactivity of the copper slags (CS).

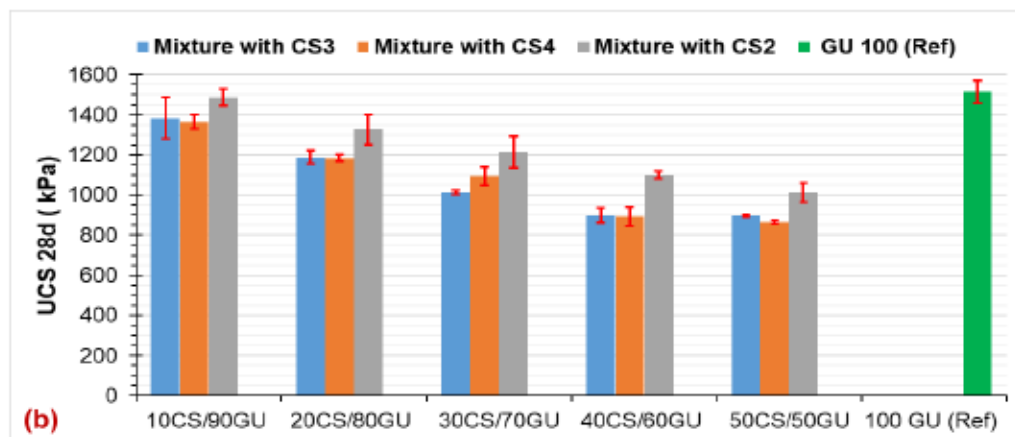
3.2.1 Binary Mixtures CS/GU binder

The results indicate that the UCS of the mixtures decreases as the copper slag (CS) content increases. However, this UCS improves significantly between curing periods of 7 and 28 days, especially for CS2. At 28 days, the enhancement of UCS in mixtures with CS compared to the reference cement (100% GU) confirms the pozzolanic nature of the slags. For example, in a mixture with 30CS/70GU, the UCS at 7 days is 542 kPa for CS2, 690.7 kPa for CS3, and 641.3 kPa for CS4, compared to 954.8 kPa for the reference cement (100GU), indicating limited early reactivity of CS2 (primarily exhibiting a filling effect). However, at 28 days, the UCS for 70CS2/30GU reaches 1214.5 kPa, or 80.2% of the reference cement's value (1513.8 kPa), demonstrating an intensification of CS2 hydration activity at medium-term. In contrast, CS3 and CS4 show a lesser strengthening effect at this stage.

The resistance activity index (IAR) is a widely used indirect method for assessing the reactivity of a pozzolanic material (Brial et al., 2021; Donatello et al., 2010). It involves preparing a reference mortar without pozzolan (in this study, the 100GU reference binder) and a mortar with 20% pozzolan to be tested (here, the 20CS/80GU binder). A pozzolanic material is considered reactive if the compressive strength of the mortar with pozzolan reaches at least 75% of that of the reference mortar at 7 and 28 days, or between 85% and 90% at 90 days, in accordance with ASTM C618. In this study, all copper slags (CS) exceed the 75% IAR threshold, except for CS2, which has an IAR of 74.7% at 7 days of curing, slightly below the threshold but considered negligible.



(a)



(b)

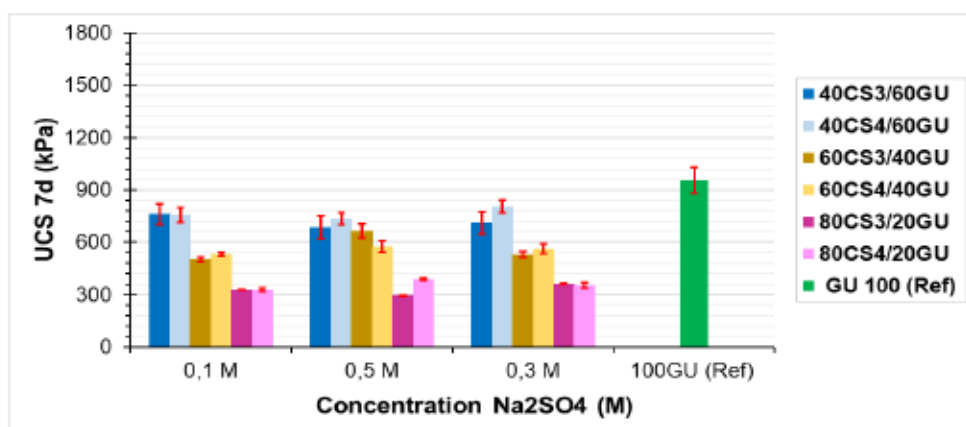
Figure 5 Evolution of UCS in simulated CPB mixtures of CS-GU binder. (a) at 7 days; (b) at 28 days of curing

3.2.2 Binary Mixtures with Process Variable (CS/GU) + $[Na_2SO_4]$ binder

At 7 days of curing: the 40CS/60GU binder mixtures exhibit similar UCS levels regardless of Na_2SO_4 (Process Variable) concentration, with a slight improvement for CS4 compared to CS3 (Figure 6-a). However, these strengths remain lower than those of the 100GU reference binder. A low Na_2SO_4 concentration (0.1M) enhances the strength of the 40CS3/60GU mixture, achieving 761.4 kPa, which is 79.7% of the UCS of 100GU. For the 40CS4/60GU mixture, a 0.3M concentration yields an optimal strength of 805.7 kPa (84.4% of 100GU). As the proportion of CS in the mixture increases, a higher Na_2SO_4 concentration becomes necessary to improve the strength. For example, for the 60CS4/40GU binder, the maximum strength achieved is 576.3 kPa with a Na_2SO_4 concentration of 0.5M. At early ages, an excessive Na_2SO_4 content is not recommended when CS proportion is low, as an excess of Na^+ ions can cause a salting effect. However, when the substitution rate of CS is higher, a greater Na_2SO_4 concentration is required to activate hydration and promote reactive SiO_2 dissolution (Q. Chen et al., 2021; Wang et al., 2019).

At a medium curing age (28 days): the 40CS/60GU binder mixtures show a significant increase in mechanical strength (Figure 6-b). For instance, with an optimal Na_2SO_4 concentration of 0.3 M, the UCS of the 40CS3/60GU binder increases from 710.8 kPa at 7 days to 1368.7 kPa at 28 days, representing a ratio of 92.2% compared to the 100GU reference binder. For the 40CS4/60GU binder, at the same concentration of 0.3 M, the UCS increases from 805.7 kPa at 7 days to 1637.1 kPa at 28 days, yielding a ratio of 108.1% relative to 100GU.

As the CS proportion increases relative to GU, a higher Na_2SO_4 concentration is needed to stimulate CS reactivity. For instance, the 60CS4/40GU mixture achieves a maximum strength of 1234.8 kPa at 28 days with a Na_2SO_4 concentration of 0.5 M. However, even higher CS proportions show limited hydration progress, even with elevated Na_2SO_4 : the 80CS3/20GU binder, for instance, exhibits an increase in strength from 386.84 kPa at 7 days to 532.8 kPa at 28 days. Consequently, a 0.3 M concentration of Na_2SO_4 appears to be optimal for stable long-term strength improvement in a 40CS4/60GU mixture. This dosage is advantageous for large-scale sulfate activation, as Na_2SO_4 is a neutral, cost-effective salt with low corrosive properties.



(a)

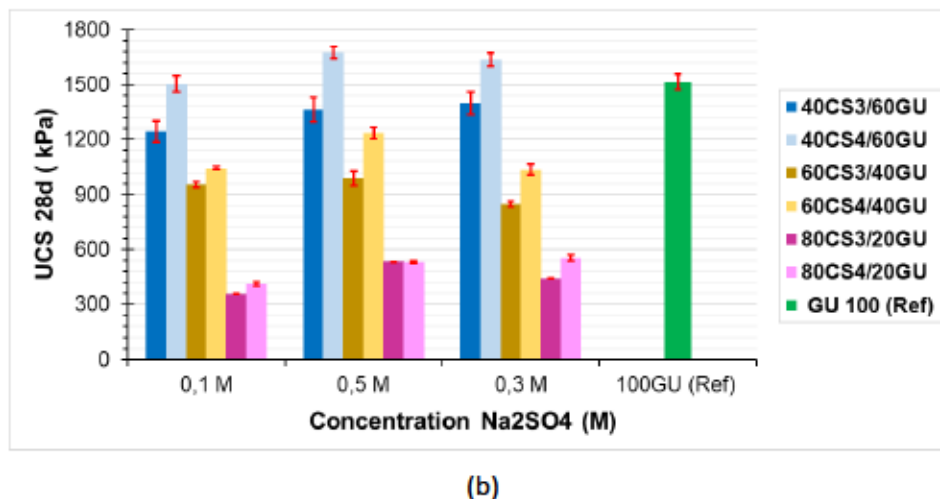


Figure 6 Evolution of UCS in simulated CPB mixtures of CS/GU + [Na₂SO₄] binder. (a) at 7 days; (b) at 28 days of curing

L'UCS28d can be predicted for each type of CS using the stepwise regression method (or multiple stepwise regression). The prediction equations are as follows:

$$\text{UCS 28d (CS3)} = 48,1\text{CS3} + 2196\text{GU} + 14,03(1/\text{GU} * [\text{Na}_2\text{SO}_4]) \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{UCS 28d (CS4)} = & 2485,9\text{GU} + 786,9\text{CS4} - 130,75\left(\frac{1}{\text{GU}}\right) + \\ & 376,7(\text{GU} * \text{CS4} * [\text{Na}_2\text{SO}_4]) \end{aligned} \quad (5)$$

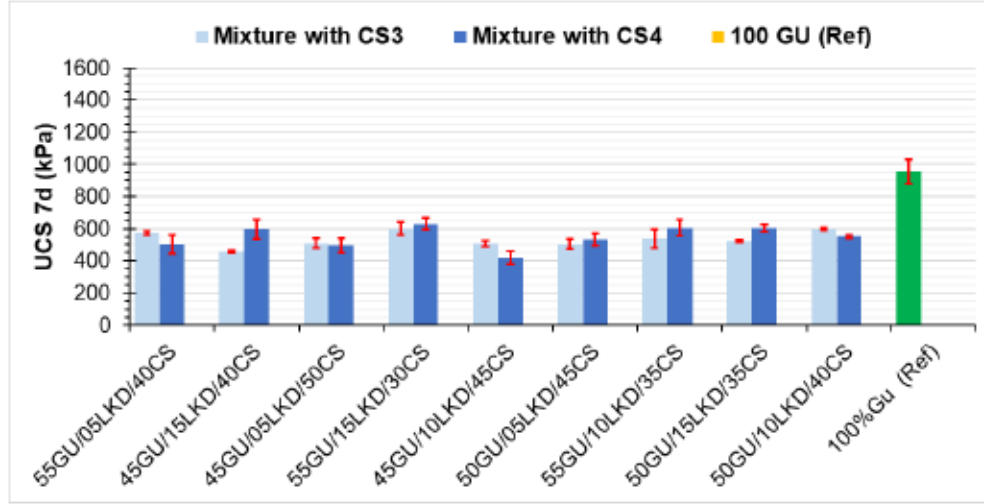
Both multiple linear regression models proved to be significantly representative. For the CS3 model, an adjusted R² of 96.67%, a p-value ≤ 0.03, and a Fisher coefficient of 143.14 confirm an excellent fit and significance of the variables included in the UCS28d (CS3) model. However, the RMSE value of 71.82 indicates slightly lower precision for this model. Regarding the CS4 mixture design, the significance and fit are even better than those for the CS3 model, with an adjusted R² of 99.7% and an RMSE of 6.59, confirming a very high level of precision.

3.2.3 Ternary Mixtures CS/GU/LKD binder

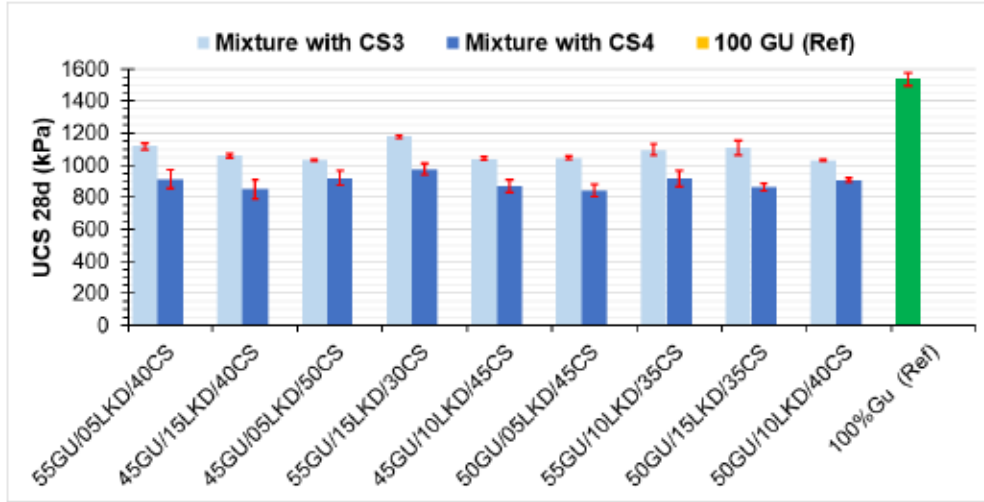
At an early age (7 days of curing): Mechanical strength is mainly influenced by GU content. The higher the CS content, the less cement is involved in paste hydration, resulting in fluctuations in mechanical strength, despite the partial substitution of GU with LKD for both CS types (Figure 7-a). UCS reaches a maximum at 7 days when the binder consists of 55% GU, 15% LKD, and 30% CS, with values of 599.7 kPa for CS3 (62.8% relative to the 100% GU reference binder) and 629.2 kPa for CS4 (65.9% relative to the 100% GU binder). This confirms that CS4's reactivity is enhanced compared to CS3 at an early age in the presence of an alkaline activator like LKD.

At mid-term (28 days of curing): CS₃ shows a significant improvement in strength across all tested mixtures compared to CS₄. The 55GU/15LKD/30CS3 binder can be considered optimal, with its UCS increasing from 599.7 kPa at 7 days to 1177.8 kPa at 28 days, reflecting a UCS ratio of 76.7%. Conversely, a 55GU/15LKD/30CS4 binder demonstrates lower mechanical strength (from 629.2 kPa at 7 days to 974.3 kPa at 28 days), indicating a slower pozzolanic reactivity in CS₄, which reduces later strength in an alkaline environment rich in CaO.

A 15% LKD content appears sufficient to stimulate long-term hydration activation in copper slags, especially for CS3, while allowing further reduction of GU in the mix. This is due to the increased release of reactive silica and additional Ca^{2+} , promoting C-S-H formation through pozzolanic reaction with CH from GU hydration (Feng et al., 2020).



(a)



(b)

Figure 7 Evolution of UCS of simulated CPB mixes of CS/GU/LKD binder. (a) at 7 days; (b) at 28 days of curing

The UCS_{28d} can be predicted for ternary CS/GU/LKD mixtures using the stepwise multiple regression method. The prediction equations are as follows:

$$\begin{aligned} \text{UCS 28d (CS3)} = & 1901\text{GU} + 301\text{CS3} + 10526\text{LKD} - \text{LKD} * \text{CS3} * \text{GU} * 68224 \\ & - \text{LKD} * \text{CS3} (\text{LKD} - \text{CS3}) * 23505 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\text{UCS 28d (CS4)} = 3882\text{GU} - 2101\text{LKD} + 4699\text{CS4} - 13694(\text{GU} * \text{CS4}) \quad (7)$$

For CS3, an adjusted R^2 of 91.67%, a Fisher coefficient of 23.25, and a reduced RMSE of 14.35 confirm a strong fit and acceptable statistical significance of the variables in the UCS28d model (CS3). Conversely, the UCS28 model for the mixture containing CS4 shows a slightly lower adjusted R^2 of 72.7%, the same Fisher coefficient of 23.25, and a higher RMSE of 24.05, indicating a reasonably good fit for the adjusted UCS28 (CS4) model, though with slightly lower accuracy than the CS3 model.

The Cox trace plot and ternary diagram utilize Equations (6 and 7) to examine the effect of each component on the UCS28d response, as shown in Figure 8.

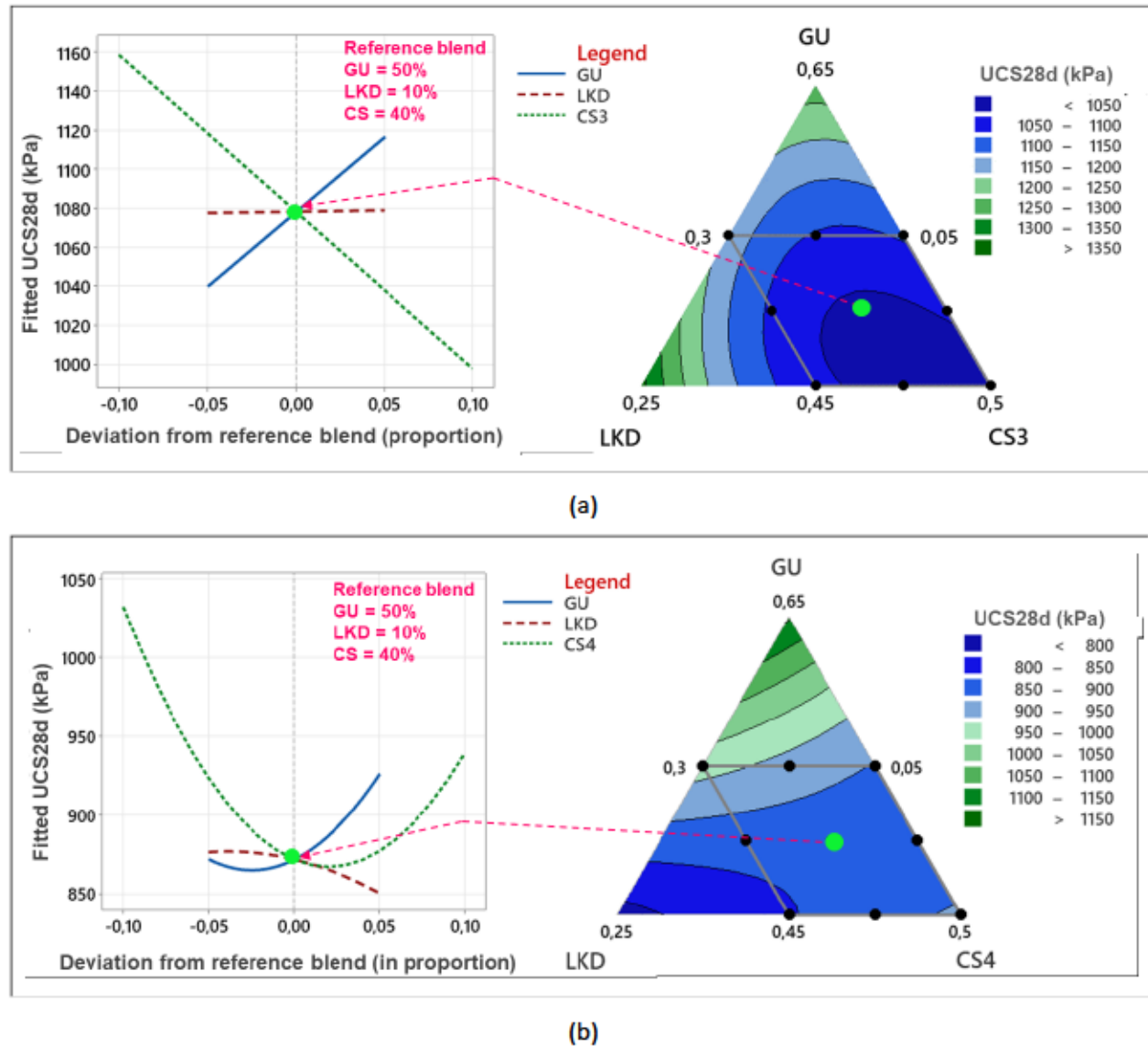


Figure 8 Cox trace plot and ternary diagram corresponding to UCS28 (kPa) of the ternary CS/GU/LKD binder mixtures. (a) CS3; (b) CS4

For instance, starting with an intermediate composition such as the 50GU/10LKD/40CS3 binder (Figure 8-a), it is clear that 28-day strength is primarily influenced by the GU and CS3 proportions. An increase in LKD seems to have a less pronounced effect on UCS28d. Increasing GU consistently enhances UCS28d, while increasing CS3 reduces strength within this $\pm 10\%$ substitution range among components. Conversely, for the 50GU/10LKD/40CS4 binder, strength is influenced non-linearly, with a combined

impact from all three components (GU, CS4, and LKD) on UCS. The CS4 trend line shows that an increase in CS4 also results in a reduction in UCS28d.

Therefore, to maximize UCS28d, it is advisable to increase GU content, maintain LKD at moderate levels, and minimize the CS proportion, particularly CS4, as its increase leads to a more pronounced decrease in strength compared to CS3.

4 Conclusion

The results of this study allow us to conclude that:

- Mechanical activation has a positive effect on the Blaine surface area (fineness) and the reactivity of the copper slag glass ($\text{Zn}_2\text{Fe}_2\text{SiO}_2$), significantly enhancing their mechanical strength, especially for CS2.
- It is possible to replace up to 30% of general-use Portland cement (GU) with ground copper slag (CS) without significant impact on UCS28d (ratio ≥ 0.8).
- Sulfate activation with a low concentration of Na_2SO_4 [N=0.3] effectively achieves high UCS values (ratio = 1.11). This process enhances CS reactivity, promoting the production of an increased volume of hydrates, particularly C-S-H, which reduces the overall porosity of the CPB. This method is advantageous on a large scale, as Na_2SO_4 is a neutral, cost-effective, and low-corrosivity salt.
- The incorporation of lime kiln dust (LKD), rich in free CaO, allows further reduction in the amount of GU required for CS reactivity while achieving the UCS28d target for mine backfill, also contributing to cost reduction and a smaller carbon footprint for the CPB.
- Moving forward, it is essential to evaluate the long-term reactivity (≥ 56 days) of CS in blends with tailings to validate their industrial application potential, considering the availability of by-products and strength requirements.

Acknowledgement

This research was funded by FRQNT (Fonds de Recherche du Québec, Nature et Technologies) - *Programme de recherche en partenariat sur le développement durable du secteur minier - Volet valorisation des résidus miniers* (numéro de subvention : 2021-OMN-300610), and the NSERC Discovery Grant (#RGPIN-2019-04946), respectively. The authors would also like to acknowledge AEM Ltd for its partnership and financial support through the Research Institute of Mines and Environment.

References

- Abdullah, A., Jaafar, M., Taufiq-Yap, Y., Alhozaimey, A., Al-Negheimish, A., & Noorzaei, J. (2012). The effect of various chemical activators on pozzolanic reactivity: A review. *Scientific Research and Essays*, 7(7), 719-729.
- Behera, S., Mishra, D., Singh, P., Mishra, K., Mandal, S. K., Ghosh, C., Kumar, R., & Mandal, P. K. (2021). Utilization of mill tailings, fly ash and slag as mine paste backfill material: Review and future perspective. *Construction and Building Materials*, 309, 125120.
- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008a). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering*, 26, 147-174.

- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008b). Predictive models for prefeasibility cemented paste backfill mix design. Proceedings of the 3rd International Conference on Post-Mining, Nancy, France,
- Belem, T., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2003). Utilisation du remblai en pâte comme support de terrain. Partie I: De sa fabrication à sa mise en place sous terre. Symp. int. Apres-mines, GISOS, Gisos ed., Nancy, France,
- Benzaazoua, M., Peyronnard, O., Belem, T., Fried, E., Stephant, A., & Dublet, G. (2010). Key issues related to behaviour of binders in cemented paste backfilling. Paste 2010: Proceedings of the Thirteenth International Seminar on Paste and Thickened Tailings,
- Brial, V., Tran, H., Sorelli, L., Conciatori, D., & Ouellet-Plamondon, C. M. (2021). Evaluation of the reactivity of treated spent pot lining from primary aluminum production as cementitious materials. *Resources, Conservation and recycling*, 170, 105584.
- Chen, Q.-s., Zhang, Q.-l., Fourie, A., Chen, X., & Qi, C.-c. (2017). Experimental investigation on the strength characteristics of cement paste backfill in a similar stope model and its mechanism. *Construction and Building Materials*, 154, 34-43.
- Chen, Q., Tao, Y., Feng, Y., Zhang, Q., & Liu, Y. (2021). Utilization of modified copper slag activated by Na₂SO₄ and CaO for unclassified lead/zinc mine tailings based cemented paste backfill. *Journal of environmental management*, 290, 112608.
- Donatello, S., Tyrer, M., & Cheeseman, C. (2010). Comparison of test methods to assess pozzolanic activity. *Cement and Concrete Composites*, 32(2), 121-127.
- Feng, Y., Chen, Q., Zhou, Y., Yang, Q., Zhang, Q., Jiang, L., & Guo, H. (2020). Modification of glass structure via CaO addition in granulated copper slag to enhance its pozzolanic activity. *Construction and Building Materials*, 240, 117970.
- Feng, Y., Kero, J., Yang, Q., Chen, Q., Engström, F., Samuelsson, C., & Qi, C. (2019). Mechanical activation of granulated copper slag and its influence on hydration heat and compressive strength of blended cement. *Materials* 12: 772. In.
- Gélinas, L.-P. (2023). Remblayage minier chez mines AEM - Une innovation verte et durable. In.
- Lan, W., Wu, A., & Yu, P. (2020). Development of a new controlled low strength filling material from the activation of copper slag: Influencing factors and mechanism analysis. *Journal of Cleaner Production*, 246, 119060.
- Landriault, D. (1995). Paste backfill mix design for Canadian underground hard rock mining. 97th Annual General Meeting of CIM. Rock Mechanics and Strata Control Session. Halifax, Nova Scotia,
- Nazer, A., Payá, J., Borrachero, M. V., & Monzó, J. (2016). Use of ancient copper slags in Portland cement and alkali activated cement matrices. *Journal of environmental management*, 167, 115-123.
- Ouffa, N., Benzaazoua, M., Belem, T., Trauchessec, R., & Lecomte, A. (2023). An alternative to NaOH in the alkali-activation of ground granulated blast furnace slag in the formulation of cemented paste backfills.
- Pal, S., Mukherjee, A., & Pathak, S. (2003). Investigation of hydraulic activity of ground granulated blast furnace slag in concrete. *Cement and concrete research*, 33(9), 1481-1486.
- Peyronnard, O., & Benzaazoua, M. (2012). Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimisation using Taguchi method. *Minerals engineering*, 29, 28-38.
- Singh, J., & Singh, S. (2019). Development of alkali-activated cementitious material using copper slag. *Construction and Building Materials*, 211, 73-79.

- Song, J., Wang, L., Zhu, J., Feng, S., Ouyang, Y., Leng, F., Song, J., & Zhang, L. (2019). Effect of the fineness of copper slag on the early hydration properties of cement–copper slag binder. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 138, 243-253.
- Wang, L., Wei, Y., Lv, G., Liao, L., & Zhang, D. (2019). Experimental studies on chemical activation of cementitious materials from smelting slag of copper and nickel mine. *Materials*, 12(2), 303.
- Zhang, Q., Deng, D., Feng, Y., Wang, D., Liu, B., & Chen, Q. (2023). Effect of Al₂O₃ on the Structural Properties of Water-Quenched Copper Slag Related to Pozzolanic Activity. *Minerals*, 13(2), 174.
- Zhu, J., Li, Q., Li, X., Zhou, Y., Liu, F., & Song, J. (2022). Effect of coupled mechanical-chemical activation on hydration activity of copper slag powder. *Applied Sciences*, 12(12), 6018.