



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 la personne autrice 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'autrice ou 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

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

**Étude des propriétés d'écoulement (rhéologie) et de durcissement de
mélanges de remblais en pâte cimentés fabriqués avec des résidus
miniers épaissis à l'aide de polymères superabsorbants (PSA)**

KHADIJA EL MAHBOUB

Département de génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

Génie minéral

Juin 2021

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Cette thèse intitulée:

**Étude des propriétés d'écoulement (rhéologie) et de durcissement de
mélanges de remblais en pâte cimentés fabriqués avec des résidus
miniers épaissis à l'aide de polymères superabsorbants (PSA)**

Présentée par : **Khadija EL MAHBOUB**

Pour une thèse en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiae Doctor*

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

Benoît COURCELLES, président ou présidente

Tikou BELEM, membre et directeur

Mamert MBONIMPA, membre et codirecteur

Abdelkabar MAQSoud, membre et codirecteur

Patrice RIVARD, membre

Mahdia HATTAB, membre externe

DÉDICACE

À mes parents,

À la mémoire de mon frère Youness,

À ma sœur Nora,

À toute ma famille.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ceux et celles qui m'ont, de près ou de loin, apporté aide, soutien et conseils tout au long de ces années. Je suis redevable à mes parents, mon frère et ma sœur pour leurs encouragements et prières incessants.

Mes remerciements ainsi que ma profonde gratitude vont à mon directeur de thèse Tikou Belem pour son encadrement tout au long de ce travail, son engagement constructif, sa patience, ses conseils précieux, ses compétences scientifiques, sa grande disponibilité et son aide indispensable qui m'ont permis de mener à bien ce travail de thèse sur le plan scientifique aussi bien que sur le plan humain.

Je désire également remercier mon co-directeur Mamert Mbonimpa surtout pour sa bonne humeur, sa rigueur scientifique, ses critiques pertinentes et ses qualités pédagogiques qui m'ont été d'une aide inestimable tout au long de ces années. Je voudrais aussi exprimer ma très vive reconnaissance à mon co-directeur Abdelkabar Maqsoud pour son aide précieuse, sa disponibilité et ses avis judicieux qui m'ont permis de prendre confiance en moi et de persévérer pour mener à terme ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à tout le corps professoral et administratif de l'IRME/URSTM, particulièrement Mostafa, Louise et Nancy. Qu'il me soit aussi permis de remercier l'ensemble du personnel de l'URSTM pour leur disponibilité jamais démentie, spécialement Joël, Alain, Patrick, Marc, Mathieu, Yvan, Pierre-Alain, Mélinda, Sylvette, Emmanuelle. Je remercie chaleureusement Monsieur Ahmed Koubaa de m'avoir permis l'accès à son laboratoire pour effectuer certaines de mes expériences.

Mes remerciements s'adressent également au Conseil de Recherches en Sciences naturelles et en Génie du Canada (CRSNG) et aux Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies-Ministère des Ressources Naturelles (FRQNT-MRN) pour le soutien financier de ce projet de recherche.

J'adresse également mes remerciements à mes frères Ali Moutik et Abdelhalim Elhouari pour l'aide et le soutien qui n'ont jamais hésité à m'apporter aux moments propices. Je vous en serais toujours reconnaissante. Je remercie aussi mes amies les plus chères à mon cœur Nadia Karim,

Habiba Sehlaoui et Hajar Moutik pour les années d'amitié et les moments inoubliables que nous avons passés ensemble.

Je tiens également à exprimer mes vifs remerciements à tous mes amis(es) et collègues que j'ai eu l'occasion de rencontrer durant les années de thèse. Je vous remercie pour l'aide et le soutien moral, les moments partagés et les discussions enrichissantes. Un grand merci à Drissa, Ibrahima, Nathalie, Gwendoline, Hamza, Abdellatif, Reagan, Amal, Nabiha, Marouen, Youssef, Rachid, Rihem, Gary, Jihane, Hicham, Karima, Loubna, Yassine, Nour elhouda, Faneva, William, Amine, Mutaz, Mohamad Cissé.

RÉSUMÉ

La gestion des résidus miniers fins est l'un des plus grands défis auxquels le secteur minier au Canada et dans le monde est confronté. La densification des résidus miniers fins (sous forme de résidus épaissis, en pâte ou filtrés) avant leur dépôt (ou entreposage) en surface constitue l'une des différentes méthodes alternatives à la méthode conventionnelle. En effet, la méthode conventionnelle consiste à l'entreposage des résidus sous forme de pulpe dans des parcs à résidus entourées d'importantes digues de retenue, et ce, pour faire face aux principaux problèmes géotechniques (ruptures de digues de retenue) et environnementaux (drainage minier acide). Une partie des résidus densifiés peut être retournée sous terre sous forme de remblai en pâte cimenté (RPC) pour le remplissage des chantiers ouverts. Toutefois, les technologies actuelles d'épaississement/de densification des résidus miniers en pulpe destinés soit au dépôt en surface ou à la fabrication des RPC semblent certes efficaces mais dispendieuses à cause des coûts d'achats, d'exploitation et de maintenance des équipements lourds (hydrocyclones, épaississeurs, filtres) utilisés afin d'atteindre la cible de densité solide désirée.

L'objectif principal de cette thèse consiste à évaluer le potentiel des polymères superabsorbants (PSA) à densifier les pulpes de résidus miniers destinés soit l'entreposage en surface dans des parcs à résidus ou à la fabrication des remblais en pâte cimentés, sans aucun recours aux différents équipements conventionnels (épaississeurs, filtres). Les PSA sont des matériaux très hydrophiles capables d'absorber et d'emmagasiner d'importantes quantités d'eau entre leurs chaînes macromoléculaires. Les objectifs spécifiques de cette étude consistaient à : (1) évaluer l'influence de certains facteurs sur la performance des PSA; (2) étudier le comportement rhéologique des RPC épaissis afin d'optimiser les conditions de leur pompage et transport par pipelines; et (3) examiner l'effet des PSA sur le processus de durcissement des RPC épaissis. Les matériaux superabsorbants utilisés dans cette étude sont à base d'acrylate et d'acrylamide. Différents types de résidus provenant de quatre différents sites miniers de la région de l'Abitibi ont été échantillonnés. Le pourcentage solide initial des résidus a été ajusté en y ajoutant de l'eau de procédé pour obtenir des pulpes de résidus de deux différents pourcentages solides initiaux à savoir 40 et 50%.

Ce travail a abouti à un ensemble de résultats intéressants. En effet, cette étude a permis de mettre en exergue l'influence de certains facteurs sur les propriétés d'absorption et de rétention d'eau des PSA à savoir: les propriétés physico-chimiques du matériau superabsorbant et du résidu à épaissir,

le dosage de PSA, leur mode d'addition (direct ou indirect) et leur temps de résidence. Les résultats de cette étude ont également mis au point le potentiel des PSA à épaissir/densifier rapidement les pulpes de résidus, qui s'est traduit par l'atteinte de pourcentages solides finaux des résidus épaissis allant de 70 à 82% en 15 min seulement pour des dosages de PSA qui se situent entre 10 et 29 kg de PSA/m³ de pulpe de résidus, et ce, quelque ce soit le mode d'ajout adopté. Cependant, le mode d'**ajout indirect** semble être l'option la plus viable et opérationnelle.

Cette étude a également mis en lumière la capacité des PSA à améliorer véritablement la fluidité des mélanges de remblais épaissis au fil du temps en réduisant suffisamment leur paramètres rhéologiques (seuil d'écoulement et viscosité à cisaillement infini) au point de pouvoir opter pour un système de transport par gravité. Le comportement de désorption du liquide initialement absorbé par les PSA dans la matrice environnante au fil du temps semble être le principal mécanisme qui régit les propriétés rhéologiques des remblais épaissis. Ce comportement dépend de la concentration des ions calcium contenus dans le milieu environnant. En effet, le comportement rhéologique des remblais épaissis préparés uniquement avec le ciment Portland (type GU) a été plus affectée par la présence de PSA comparé à celui des remblais épaissis fait avec le liant composé de 20% de GU et 80% de Slag.

Les résultats des analyses thermogravimétriques et de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ont montré que le processus de durcissement des remblais est fortement influencé par la présence des PSAs. Cette étude indique que les PSAs favorisent la formation de la portlandite et la précipitation subséquente du carbonate de calcium. La quantité de carbonate de calcium et de portlandite se sont avérées dépendre du type de liant utilisé. Également, les PSA ont démontré leur capacité à réduire le niveau du pH des filtrats de pâte de ciment de fortement alcalin ($11,7 \leq \text{pH} \leq 12,2$) à modérément ou légèrement alcalin ($6,8 \leq \text{pH} \leq 10,0$) selon le type et la proportion de liant. Ce comportement freine les réactions pouzzolanique et inhibe la formation des C-S-H, responsable de l'acquisition de la résistance mécanique du remblai en pâte cimenté.

Mots clés: épaississement/densification, résidus épaissis, remblais épaissis, polymère superabsorbants, gestion des résidus miniers, rhéologie, durcissement.

ABSTRACT

Fine mine tailings management is one of the greatest challenges the mining industry in Canada and around the world. The densification of fine tailings (thickened, paste, filtered) prior surface deposition is one of the various alternative approaches to the conventional method, which consists of storing the tailings as a slurry in tailings storage facilities surrounded by large containment dams. This approach enables to face the main geotechnical and environmental problems associated with the conventional technique of tailings disposal, namely acidic mine drainage and dam failures. A part of the densified tailings can be returned underground in the form of cemented paste backfill (CPB) for the filling of open stopes. However, the current technologies for the thickening/densification of tailings slurries dedicated, either for surface deposition or for the preparation of CPB certainly seem effective but expensive because of purchasing, operating and maintenance costs of the heavy equipments (hydrocyclones, thickeners, and filters) concerned to achieve the required density.

The main objective of this research consists of evaluating the potential of superabsorbent polymers (SAPs) for densifying mine tailings slurries intended, either for surface deposition in tailings storage facilities or for the the preparation of CPB, without ever using the various conventional equipment (thickeners, filters). SAPs are very hydrophilic materials capable of absorbing and retaining a large amount of water in their macromolecular chains. The specific objectives of this study were to: (1) assess the influence of certain factors on the performance of SAPs and the concomitant degree of thickening of the tailing's slurries; (2) study the rheological behavior of thickened CPB (containing SAP) for optimizing their pumping and pipelines transport conditions; and (3) evaluate the effect of SAP on the hardening process of thickened CPB. Different types of tailings were sampled from four different mining sites in Abitibi- region. The initial solid content of the tailings was adjusted by adding process water to obtain tailings pulps of two different initial solid mass concentrations, namely 40 and 50%.

This work has led to a set of attractive results. Indeed, this study highlights the impact of some factors on the water absorption and retention properties of SAP including the physico-chemical properties of the superabsorbent material and the tailings to be dehydrated, the SAP dosage, their addition method (direct and indirect) and their residence time. The results have also demonstrated the potential of SAP to thicken/densify rapidly tailings slurries, which has translated into final solid

mass concentrations of the resulting thickened tailings in the range of 70-82% in 15 min only for SAP dosages ranging from 10 to 29 kg of SAP/m³ of tailings slurry, whichever addition mode adopted. However, the **indirect addition** mode seems to be the most viable and operational option.

This study highlighted the SAP ability to really improve the fluidity of the CPB mixtures over time by sufficiently lowering their rheological parameters (yield stress and infinite shear viscosity) even to the point of opting for pipeline gravity transport. The desorption of stored water by the SAPs in the surrounding matrix over time seems to be the main mechanism governing the rheological properties of the thickened CPB. This behavior depends on the concentration of calcium ions contained in the surrounding medium. In fact, the rheological behavior of thickened backfills prepared only with Portland cement (GU) was more affected by the presence of SAPs compared to that of thickened backfills made with the blended binder consisting of 20% GU and 80% Slag.

The results of thermogravimetric and Fourier transform spectroscopy (FTIR) analyses showed that the presence of SAP strongly influences the hardening process of the CPB containing them. This study indicates that SAPs promote the formation of portlandite and subsequent precipitation of calcium carbonate. The amount of these hydration products has been found to depend on the type of the used binder. This study has also demonstrated the potential of SAPs to reduce the pH level of cement paste filtrates from strongly alkaline ($11.7 \leq \text{pH} \leq 12.2$) to moderately or slightly alkaline ($6.8 \leq \text{pH} \leq 10.0$), depending on the binder type and its proportion. SAPs have also revealed their ability to reduce the pH levels of the cement paste filtrate from strongly alkaline to moderately or slightly alkaline, depending on the binder type and its proportion. This impedes pozzolanic reactions and inhibits the formation of C-S-H, responsible for the strength acquisition within the CPB incorporating SAPs.

Keywords: Thickening/densification, thickened tailings, thickened backfill, superabsorbent polymers, mine tailings management, rheology, hardening.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	ii
REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ.....	v
ABSTRACT	vii
TABLE DES MATIÈRES	ix
LISTE DES TABLEAUX.....	xiv
LISTE DES FIGURES.....	xvi
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xxiv
LISTE DES ANNEXES.....	xxv
Chapitre 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Mise en contexte.....	1
1.2 Problématique générale	4
1.3 Objectifs.....	5
1.3.1 Objectif principal.....	5
1.3.2 Objectifs spécifiques	5
1.4 Hypothèses de recherche	7
1.5 Originalité et contributions scientifiques attendues.....	7
1.6 Structure de la thèse.....	8
Chapitre 2 REVUE DE LITTÉRATURE	11
2.1 Gestion des rejets de concentrateur dans l'industrie minière	11
2.1.1 Méthodes de gestion des résidus miniers	11
2.1.2 Problèmes géotechniques associés au stockage conventionnel.....	12

2.1.3	Problèmes environnementaux liés au stockage conventionnel	13
2.1.4	Les différentes techniques de gestion des résidus miniers	13
2.2	Remblayage des chantiers miniers souterrains	21
2.2.1	Résistance requise des remblais en pâte.....	22
2.2.2	Facteurs d'impact sur les propriétés des remblais en pâte	27
2.3	Les polymères super absorbants (PSA)	34
2.3.1	Généralités.....	34
2.3.2	Types de PSA	35
2.3.3	Caractéristiques générales des PSA	36
2.3.4	Facteurs affectant les propriétés d'absorption des PSA	38
2.3.5	Applications des PSA.....	64
2.4	Recapitulatif.....	72
Chapitre 3	MÉTHODOLOGIE.....	74
3.1	Cadre scientifique	74
3.2	Démarche suivie	74
3.3	Méthodologie suivie	76
3.3.1	Caractérisation du matériel.....	76
3.3.2	Évaluation de facteurs affectant la performance des PSA: dosage de PSA, concentration initiale en matière solide, temps de résidence	77
3.3.3	Mesures rhéologiques.....	80
Chapitre 4	ARTICLE 1: Assessment of factors affecting the efficiency of superabsorbent polymers (SAPs) mediated thickening of tailings slurry	82
4.1	Foreword.....	82
4.2	Abstract.....	82
4.3	Introduction	83

4.4	Materials and methods.....	85
4.4.1	Materials.....	85
4.4.2	Methods.....	90
4.5	Results	95
4.5.1	Characterization of SAP.....	95
4.5.2	Rate of mine water absorption by the SAPs.....	98
4.5.3	Tailing's slurry thickening using SAPs in geotextile bag (indirect mode)	101
4.5.4	Tailings thickening by mixing SAP with tailings slurry (direct addition mode). ..	103
4.5.5	Effect of addition mode (direct and indirect) on SAP-based dewatering process .	106
4.6	Discussion.....	107
4.6.1	Effect of mine water ionic strength on SAP absorbency	107
4.6.2	SAP compatibility by indirect contact with the four thickened tailings	109
4.7	Concluding remarks.....	112
4.8	References	113
Chapitre 5	ARTICLE 2: the hardening process of cemented paste backfill MIXTURES incorporating Superabsorbent Polymers (SAPs).....	117
5.1	Foreword.....	117
5.2	Abstract.....	117
5.3	Introduction	118
5.4	Materials and methods.....	120
5.4.1	Materials.....	120
5.4.2	Methods.....	123
5.4.3	Experimental program.....	125
5.5	Results	126
5.5.1	Effect of SAP on pH level of the interstitial cement solution.....	126

5.5.2	Effect of SAP dosage on slump values of the SAP-TT CPB	127
5.5.3	Thermal analysis	128
5.5.4	Infrared spectroscopy	129
5.6	Discussion.....	131
5.6.1	Effect of SAP on on the development of binder hydration.....	131
5.6.2	Effect of SAP on the hydration products	137
5.6.3	Effect of SAP dosage on the hydration products	138
5.7	Concluding remarks.....	139
5.8	References	140
Chapitre 6	ARTICLE 3: Rheological characterization of cemented paste lbackfills containing Superabsorbent Polymers (SAPs)	145
6.1	Foreword.....	145
6.2	Abstract.....	145
6.3	Introduction	146
6.4	Materials and methods.....	148
6.4.1	Materials.....	148
6.4.2	Methods.....	152
6.5	Results and discussions	157
6.5.1	SAP absorbency in deionized and supernatant waters	157
6.5.2	Effect of SAPs on the workability of CPB.....	158
6.5.3	Rheological behaviour of CPB mixtures assessed from rheometer tests	161
6.6	Concluding remarks.....	170
6.7	References	171
Chapitre 7	DISCUSSION GÉNÉRALE	176
7.1	Étude de l'influence des paramètres physicochimiques sur la performance des PSA ..	177

7.2	Avantages et enjeux des deux méthodes d'ajout de PSAs (direct et indirect)	184
7.3	Limites du processus de densification des pulpes de résidus miniers à l'aide des PSA	187
Chapitre 8	Conclusions et recommandations.....	193
8.1	Conclusions	193
8.2	Perspectives et recommandations	196
ANNEXES		223

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1: Application des méthodes alternatives de gestion des résidus miniers (adapté de Jewell et Fourie, 2006; DITR 2007; Walker, 2011; Moreno 2011; Adiansyah et al., 2015)	20
Tableau 2.2: Types de ciment requis en fonction de la teneur en sulfates dans la matrice du remblai (ACI, 1998)	31
Tableau 2.3: Influence du diamètre d'un polymère à base de polyacrylate de sodium sur l'absorption et la rétention d'une solution saline NaCl à 0,9% (Ladhari et al., 2009):.....	50
Tableau 3.1: l'ensemble des analyses effectuées pour la caractérisation du matériel.....	76
Table 4.1: Initial solid mass concentration (C_w -initial) and relative density (DR) of the four mine tailing samples.....	86
Table 4.2: Tailings main physical parameters from the PSD curves	87
Table 4.3: Mineralogical composition of the four tailing samples	88
Table 4.4: Physical properties of the SAP used	90
Table 4.5: Composition of the cation exchange complex of the neat SAP and SAP in mine water	91
Table 4.6: Chemical composition of mine water supernatants and their ionic strength (I)	99
Table 5.1: Physical and mineralogical properties of AT.....	121
Table 5.2: Mineralogical composition of the binders used	122
Table 5.3: Physical properties of the SAP used	122
Table 5.4: Elemental composition of the tap water.....	123
Table 5.5: Variation in pH values of cement filtrates before and after the addition of SAP	127
Table 5.6: Characteristic bands in infrared spectra of cementitious materials.....	130
Table 6.1: Mine C tailings mineralogical composition by XRD.....	149
Table 6.2: Chemical composition of the mixing water used.....	150
Table 6.3: X-ray fluorescence whole rock analysis of the binders	150

Table 6.4: Factors affecting the absorption behavior of SAP (Li et al., 2004; Tokharian and Kabiri, Zhang et al., 2007; 2008; Wu et al., 2012; Ismi et al., 2015).....	151
Table 6.5: Chemical composition of cementitious tailings slurry supernatants and their ionic strength (Is)	153
Table 6.6: Herschel-Bulkley parameters for CPB mixtures with SAP (dosage D ₃₀) and without SAP (Ref) prepared with 4.5% GU and GUSL binders at 30 min and 120 min curing time (SD = standard deviation).	163
Table 6.7: Cross model parameters for CPB mixtures incorporating SAP (dosage D ₃₀) and without SAP (Ref) prepared with 4.5% GU and GUSL binders at a resting time of 30 min.	167
Tableau 7.1: principales caractéristiques des polymères conventionnels et des composites à base de minéraux argileux (Wu et al., 2012; Li et al., 2004; Zouhuriaan-Mehr and Kabiri, 2008 ; Lee and Yang, 2004; Lin et al., 2001; Wu et al., 2007; Santiago et al., 2006; Haraguchi et al., 2003)	183
Tableau 7.2: Effet des PSA sur la concentration de calcium contenue dans les filtrats de RPC épaissis	188
Tableau 7.3: Effet de l'introduction des PSAs (à un dosage de 5g de PSA/650 ml de solution) sur le pH des surnageants de remblais traités par de l'aluminate de sodium à trois différents dosages.	192

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1: Schéma représentatif des méthodes conventionnelles de gestion des résidus miniers (tiré de Sahi et al., 2019).	3
Figure 1.2: Élimination des différents unités d'épaississement/densification et leur remplacement par des polymères superabsorbants (PSA)	6
Figure 2.1: Système d'entreposage des résidus conventionnels (Martin et al., 2005)	12
Figure 2.2: Description du processus de transport des résidus miniers en fonction de leur pourcentage solide (adapté de Fourie, 2012)	16
Figure 2.3: Volume occupé par une tonne de pulpe de rejets de concentrateurs de la mine de Bulyanhulu selon l'équation (adapté de Sveinson, 1999 par Martin, 2011)	17
Figure 2.4: Autres rôles du remblai en pâte (De Souza et al., 2003)	22
Figure 2.5: Mécanisme de rupture de la masse du remblai lors de l'extraction du chantier secondaire (Belem et Benzaazoua, 2008)	23
Figure 2.6: Bloc confiné avec une face exposée (Mitchell et al., 1982)	24
Figure 2.7: Remblai utilisé comme une plate-forme de travail (Belem et Benzaazoua, 2008)	27
Figure 2.8: a) UCS des échantillons de RPC avec différentes teneurs en soufre, b) concentration en sulfate des échantillons à différentes teneurs en soufre (Dong et al., 2019)	28
Figure 2.9: UCS des échantillons de RPC à différents pourcentages de particules fines après 3 et 7 jours de cure (Qiu et al., 2020)	29
Figure 2.10: Schéma typique d'un chantier minier remblayé montrant les différents facteurs d'influence sur la stabilité (Belem, 2009)	32
Figure 2.11: Effet de la température sur la résistance mécanique du RPC (Chen et al., 2021)	33
Figure 2.12: Évaluation de l'UCS du RPC sous terre après 56 jours de cure (Yin et al., 2020) ...	34
Figure 2.13: Mécanisme d'absorption de l'eau d'un PSA (d'après Elliot, 2004)	38
Figure 2.14: Schéma descriptif du processus de réticulation	40

Figure 2.15: Effet de la teneur en agent de réticulation sur l'absorption d'eau du composite superabsorbant dans de l'eau distillée (Li et al., 2004a).....	40
Figure 2.16: Schéma descriptif du phénomène de gel blocking (Buchholz, 2006)	44
Figure 2.17: Effet de la variation du diamètre du polymère sec [poly(acrylate)] sur la vitesse d'absorption et sur la quantité du solvant (solution synthétique) absorbée avec le temps (Esteves, 2010).....	48
Figure 2.18: Évolution du taux d'absorption en fonction de la taille des particules (Bao et al., 2011)	51
Figure 2.19: Effet du pH sur l'absorption d'un poly (acide acrylique) de sigle PAA (Li et al., 2004b)	52
Figure 2.20: Variations d'absorption et de structure d'un hydrogel superabsorbant à base d'acide acrylique et d'acrylamide en fonction du pH du milieu (Bao et al., 2011).....	53
Figure 2.21: Variation du taux d'absorption d'un composite superabsorbant à base de la cellulose (Wu et al., 2012).....	54
Figure 2.22: Reproductibilité du processus d'absorption/désorption d'un hydrogel amphiphilique avec la variation du pH (Vivek et Dhamodharan, 2008).....	56
Figure 2.23: Evolution du taux de déshydratation du charbon en fonction de la taille des particules solides en suspension (Masuda et Iwata, 1990).	66
Figure 2.24: Évolution du pourcentage solide en fonction du dosage de PSA (g/500mL) (Mostafa, 2010).....	67
Figure 2.25: Représentation schématique de l'évolution dans le temps du PSA dans un matériau cimentaire, a) : état initial : dispersion homogène des particules de ciment, de l'eau, des PSA et des agrégats. b) le polymère atteint l'absorption finale c) passage de l'eau absorbée par le PSA vers la matrice cimentaire (Mechtcherine et Reinhardt, 2012).....	69
Figure 2.26: Variation du Torque avec le temps pour les mortiers préparés avec 21% d'eau et deux différents dosages de PSA (S2-0,08% et S4-0,15%) (Paiva et al., 2009)	71
Figure 3.1: Démarches générales pour la réalisation du projet de recherche.....	75

Figure 3.2: Procédé d'épaississement des pulpes de résidus à l'aide des PSA.....	78
Figure 3.3: Principales étapes d'épaississement des résidus en pulpe en utilisant les PSA.....	79
Figure 4.1: Laser diffraction particle size distribution curves for the four mine tailings	87
Figure 4.2: Particle size distribution curves of the two tested SAPs.....	89
Figure 4.3: Variation in solid mass concentration of mine tailings according to slump (empirical correlations).....	95
Figure 4.4: Thermal stability analysis: (a) TGA curves and (b) dTGA curves for dry and swollen SAP samples (SAP 1 and SAP 2).....	97
Figure 4.5: Variation in water retention capacity of the SAPs after equilibrium absorption of distilled water over time, at ambient temperature.	98
Figure 4.6: Variation in water absorption capacity (Q_{SAP}) of SAP 1 as a function of RT in mine water or supernatant (dosage used is 5 g PSA/500 ml of water).....	101
Figure 4.7: Variation in final solid mass concentration as a function of RT in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using the indirect addition mode of SAP 1 (coarser).	102
Figure 4.8: Variation in final solid mass concentration as a function of SAP 1 & SAP 2 dosages in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 40$ and 50%) using the indirect addition method (RT = 72 h).	103
Figure 4.9: Variation in solid mass concentration as a function of contact time in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using the direct addition mode of SAP 1	104
Figure 4.10: Variation in solid mass concentration as a function of SAP 1 & SAP 2 dosages in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial}$ of 40 and 50%) using the direct addition mode (contact time = 72 h)	105
Figure 4.11: SAP dosages required to achieve the targeted final solid mass concentration ($C_{w\%-final} \geq 70\%$) with RT = 72 h, for: (a) Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using both addition modes (direct and indirect) of SAP 1; (b) from Tailing B, C and D slurries ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using both SAP 1 addition modes of SAP 1.....	107
Figure 4.12: SAP 1 sensitivity towards three tailings supernatants having different ionic strengths at two different testing time (ageing effect of the mine water).	109

Figure 4.13: SAP dosages required to achieve the target final solid mass concentration (set at 70%) from a $C_{w\%}$ -initial of 50% for the four types of tailings using the indirect addition mode of SAP 1 (RT = 72 h).....	110
Figure 4.14: SAP dosages required to achieve a specified final solid mass concentration from a $C_{w\%}$ -initial of 50% for the different tailings' slurry tested using the direct addition mode of SAP 1.....	110
Figure 5.1: Reference CPB specimens (a and c) compared to SAP-TT CPB (b and d) after 28 days curing time.....	125
Figure 5.2: Slump values of SAP-TT CPB mixtures as a function of SAP dosage.....	128
Figure 5.3: TGA and DTG DTGA curves of reference CPB and SAP-TT thickened CPB samples (with and without SAP) after 28 days of curing time. The TGA and DTG DTGA measurements are scaled respectively in the left and right y-axis.	129
Figure 5.4: FTIR spectra of CPB containing SAP samples prepared with GU (a) and GUSL (b) after 28 days of curing time compared to their corresponding references.	131
Figure 5.5: DTG DTGA profiles of portlandite dehydration in CPB containing SAP at dosages of 12 kg of SAP/m ³ of AT-tailings slurry (D12) and 16 kg of SAP/m ³ of AT-tailings slurry (D16) comparing to their corresponding references (Ref) after 1, 28 and 120 days of curing time.	134
Figure 5.6: DTG DTGA profiles of calcite decomposition in CPB containing SAP at dosages of 12 kg of SAP /m ³ of AT-tailings slurry (D12) and 16 kg of SAP /m ³ of AT-tailings slurry (D16) comparing to their corresponding references (Ref) after 1, 28 and 120 days o	136
Figure 5.7: Variation in TGA (weight mass loss) between 390 and 490 °C as a function of curing time of CPB specimens incorporating SAP at dosages of 9 and 12 kg/m ³ and their corresponding references.	139
Figure 6.1: Mine C tailings grain size.....	149
Figure 6.2: The GSD of the SAP APROMUD- G300 sample.....	152
Figure 6.3: Experimental steps of the SAP-thickened tailings CPB preparation.....	155

Figure 6.4: Equilibrium water absorbency of SAP (using a dosage of 5 g/650 mL solution) in different surrounding conditions (absorption solution or medium) after a residence time of 24 h.	158
Figure 6.5: Photos illustrating the change in slump of the CPB mixtures containing SAP over time for dosages D_30 (30 kg of SAP/m ³ tailings slurry) and D_34 (34 kg of SAP/m ³ tailings slurry), respectively.....	159
Figure 6.6: Variation in slump value over time of CPB mixtures prepared without and with SAP (D_30 = 30 kg SAP/m ³ of tailings slurry) and with: a) GU and b) GUSL.	160
Figure 6.7: Flow curves for reference CPB with SAP (dosage D_30) and without SAP (Ref) SAP prepared with a) 4.5% GU binder and b) 4.5% GUSL binder at 30 min and 120 min curing rest time.....	162
Figure 6.8: Development of yield stress τ_0 over time of the CPB mixtures prepared with a) 4.5% GU binder, b) 4.5% GUSL binder, c) 7% GU binder and d) 7% GUSL binder.	164
Figure 6.9: Calculated yield stress reduction ($\Delta\tau_0$) of the CPB containing SAP and prepared with a) GU binder and b) GUSL binder at two proportions (4.5% and 7%).....	165
Figure 6.10: Viscosity curves at 30 min rest time for reference CPB with incorporating SAP (dosage D_30) and without SAP (Ref) SAP prepared with a) 4.5% GU binder and b) 4.5% GUSL binder at 30 min curing time.	166
Figure 6.11: Development of the infinite viscosity μ_∞ for CBP mixtures with incorporating SAP and without SAP (Ref) proportioned with a) 4.5 % GU and b) 4.5% GUSL binder.	167
Figure 6.12: Evolution of the relative infinite viscosity reduction ($\Delta\mu_\infty$) in the CPB containing incorporating SAP made prepared with a) GU binder and b) GUSL binder at two proportions (4.5% and 7%).	168
Figure 7.1: Évolution du taux d'absorption des deux polymères dans l'eau distillée en fonction du temps de contact (100 mg de PSA dans 200 mL d'eau distillée).....	178
Figure 7.2: Effet de la température sur l'équilibre d'absorption du polymère (100 mg de PSA dans 200 mL d'eau distillée).	180

Figure 7.3: Influence du pH du milieu sur l'équilibre d'absorption du polymère de granulométrie fine (80 mg de PSA dans 200 mL de solution).	180
Figure 7.4: Critères de sélection de PSA pour la déshydration des pulpes de résidus.....	181
Figure 7.5: Variation du pourcentage solide du résidu (Mine A) épaissi en fonction du dosage de PSA dans le cas d'un a) ajout direct et b) indirect	185
Figure 7.6: Évolution du pourcentage solide du résidu (Mine A) épaissi à l'aide des PSA à un dosage de 12 kg de PSA/m ³ de pulpe en fonction du temps.	186
Figure 7.7: Évaluation du taux d'absorption dans l'eau déionisée des hydrogels de PSA ayant déjà atteint leur maximum d'absorption dans les différents surnageants des résidus.....	187
Figure 7.8: Variation de la concentration en ions calcium dans les surnageants en fonction du dosage d'aluminate de sodium utilisé.	190
Figure 7.9: Variation du taux d'absorption des PSAs (5g de PSA/650ml de solution) dans différents surnageant contenant différents dosages d'aluminate de sodium.	190
 Figure A. 1: Comportement d'écoulement par rapport à la concentration en solides (Jewell and	225
Figure A. 2: Schéma illustrant le seuil d'écoulement du remblai en pâte (Belem & Benzaazoua 2008, adapté de Revell, 2000).....	226
Figure A. 3: Différents systèmes de distribution sous terre (Belem & Benzaazoua 2008, adapté de thomas et al., 1979)	229
Figure A. 4:Exemple de configuration de test d'écoulement du remblai en boucle fermé « Loop test » (Belem & Benzaazoua 2008, adapté de Clark et al. 1995).....	231
Figure A. 5: Schéma illustrant le calcul de la distance horizontale de l'écoulement de pâte (Belem et Benzaazoua, 2008)	234
Figure A. 6: Illustration de la formation d'une double couche à l'interface PSA-solution ionique (adapté de Mostafa, 2010).	239

Figure A. 7: Variation du taux de récupération d'eau des hydrogels gorgés d'eau pure en fonction du potentiel électrique en utilisant un dosage de 1 g de PSA/ 350 mL (Mostafa, 2010).	240
Figure B.1: Effet des PSA sur la conductivité électrique des surnageants (temps de résidence de 24 h).....	243
Figure B.2: Variation du pH de la solution surnageante après l'équilibre d'absorption de l'échantillon de PSA.	244
Figure B. 3: Concentration des cations Na^+ et Ca^{2+} échangés entre le PSA et les surnageants des résidus miniers.....	245
Figure B. 4: Effet des PSA sur les concentrations des ions a) sodium et b) calcium dans les surnageants des mines C et D (1,5 mg de PSA dans 500 mL de solution).	246
Figure C.1: Étapes expérimentales d'épaississement des pulpes de résidus en appliquant la méthode indirecte: 1. Préparation des pulpes de résidus; 2. L'échantillon de PSA sec est enfermé dans les sacs en géotextiles; 3. Contact des PSA contenus dans les sacs avec les pulpes de résidus; 3. Après écoulement du temps requis, les sacs sont retirées des mélanges épaissis et suspendus pendant 15 min.....	247
Figure C.2: Étapes expérimentales de densifications des pulpes de résidus en utilisant la méthode directe : 1. Préparation de la pulpe de résidus; 2. Ajout de l'échantillon de PSA à la pulpe et mélanger l'ensemble; 3. Obtention d'un mélange de résidus-PSA épaissi; 4. Mesure de l'affaissement du mélange résultant pour en déduire le pourcentage solide.....	248
Figure C. 3: Variations de l'affaissement des mélanges de résidus-PSA épaissis à deux différents dosages de PSA (12 et 15 kg de PSA/ m^3 de résidus en pulpe) en fonction du temps.	248
Figure C. 4: Variation du pourcentage solide des pulpes de résidus (a) de la mine A et (b) de la mine C en fonction du temps dans le cas d'ajout indirect des PSA à trois différents dosages (9, 10 et 12 kg de PSA/ m^3 de pulpe de résidus). Les concentrations initiales en matières solides des pulpes de résidus testées sont de 25 et 50%.	249

Figure C. 5: Variation de la concentration en matières solides des pulpes de résidus de la mine B en fonction du dosage de PSA en utilisant (a) la méthode d'ajout indirect et (b) la méthode directe (pour un temps de résidence de 72 h). Les concentrations initiales en matières solides investiguées sont de 40 et 50%.	250
Figure C. 6: Variation du pourcentage solide des pulpes de résidus de la mine C en fonction du dosage de PSA en optant pour (a) la méthode indirecte et (b) la méthode directe (pour un temps de résidence de 72 h). Les pourcentages solides initiaux testés sont de 40 et 50%.	251
Figure C. 7: Variation de la concentration en matières solides des pulpes de résidus de la mine D en fonction du dosage de PSA en utilisant les deux méthodes de densifications (a) indirect et (b) directe (pour un temps de résidence de 72 h). Les concentrations initiales en matières solides testées sont de 40 et 50%.	252

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

PSA (SAP)	Polymères superabsorbants
TSF	Tailings storage facility
DMA (AMD)	Drainage miner acide
AA	Acide acrylique
Am	Acrylamide
D _R	Densité relative ou Relative density (Gs)
PSD	Particle size distribution
AT	Artificial tailings
ACC	Amorphous calcium carbonate
C-S-H	Silicate de calcium hydraté
RPC (CPB)	Remblai en pâte cimenté (cemented paste backfill)
RT	Residence time
GU	Ordinary Portland cement
GUSL	Composed of 20% GU and 80% blast furnace slag (GUSL)
MP-AES	Microwave plasma atomic emission spectroscopy
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy
XRD (DRX)	X-ray diffraction (Diffraction des rayons X)
FRX (XRF)	Fluorescence X (X-ray fluorescence)
SS (SSA)	Surface spécifique (specific surface area)
Cu	Unifomity coefficient
Cc	coefficient of curvature

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE A.	Généralités sur le comportement rhéologique des remblais en pâte et certaines caractéristiques des polymères superabsorbants	223
ANNEXE B.	Impact de la présence des PSA sur les propriétés du milieu externe	243
ANNEXE C.	MéthodeS et résultats supplémentaires à ceux présentés dans l'article 1.....	247

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte

Dans l'industrie minière, l'extraction et le traitement de minéraux conduit inévitablement à la production d'importantes quantités de résidus. Ces derniers doivent être entreposés de manière économiquement rentable et acceptable sur le plan environnemental. Pendant plusieurs années, les résidus miniers sont déposés sous forme de pulpe (dont le pourcentage solide varie entre 25 et 45% - Aubertin et al., 2002; Bussière, 2007) dans des parcs à résidus conventionnelles, qui sont généralement ceinturés d'importantes digues de retenue. Cette méthode traditionnelle de déposition est simple et peu coûteuse peut éventuellement occasionner plusieurs problèmes associés à une mauvaise gestion de l'eau tel que les ruptures de digues (liées essentiellement au déversement de la pulpe de résidus) et le phénomène de drainage minier acide. Ainsi, pour mieux contrôler ces problèmes majeurs, la gestion de l'eau des pulpes de résidus miniers s'avère nécessaire. Pour ce faire, les industries minières cherchent à développer des méthodes alternatives de gestion des rejets de concentrateur dans le but de maximiser la gestion de l'eau des pulpes de résidus. Robinsky (1975) a été le premier à proposer d'augmenter le pourcentage solide des résidus de concentrateurs avant leur déposition en surface, afin de minimiser les effets de la ségrégation, de contrôler les tassements et de réduire les risques d'instabilités. À la suite de ces changements au niveau des % solides des résidus, certains auteurs (Jewell et Fourie, 2006; Crowder, 2004) ont proposé une classification permettant de distinguer les différents types de résidus. Ces auteurs définissent ainsi les résidus épaissis comme étant des résidus dont le pourcentage solide est compris entre 45 et 70%, les résidus en pâte avec un pourcentage solide compris entre 70 et 85% et les résidus filtrés dont le pourcentage solide est supérieur à 85%. Plusieurs techniques d'épaississement des résidus sont utilisées actuellement pour augmenter leur concentration en solides telles que l'épaississement en utilisant les hydrocyclones, les épaississeurs conventionnels, les épaississeurs à disques ou à haute capacité, et la filtration à l'aide de filtres à disques ou de filtres presse.

L'épaississement des résidus présente plusieurs avantages par rapport à la disposition conventionnelle des résidus. Elle permet une réduction de la taille des digues de retenue ainsi que le degré de ségrégation qui dépend essentiellement de la taille des particules des résidus et de la densité de pulpe (Vick, 1990); de même elle permet d'accélérer le drainage et la consolidation, ce

qui a pour effet d'améliorer la stabilité des rejets entreposés dans les parcs à résidus (Sofrá et Boger, 2002; Theriault et al., 2003). Cette technique permet également d'optimiser la récupération d'eau. De plus, la densification des rejets de concentrateurs permet d'augmenter de manière significative la densité de pulpe, ce qui entraîne une réduction des volumes à déposer, ceci se traduit par une réduction de l'empreinte environnementale des parcs à résidus. Le pourcentage solide maximal des rejets de concentrateurs permettant l'optimisation de la conception du système de transport et la facilité de la mise en place des résidus densifiés dépend des propriétés hydro géotechniques, de la méthode utilisée pour la densification de ces rejets et des propriétés rhéologiques (Johnson et al., 2005). Par conséquent, l'étude des propriétés rhéologiques et mécaniques des résidus densifiés est d'une grande importance pour l'optimisation des conditions de leur transport par pipelines et pour l'amélioration de leur stabilité mécanique.

Une autre méthode alternative de gestion des résidus miniers consiste à les retourner sous terre sous forme de remblai en pâte cimenté (RPC) comme représenté sur la Figure 1.1, pour combler les vides laissés par l'exploitation minière (Dorricott et Grice, 2002). La technique des remblais miniers en pâte est une nouvelle méthode de gestion des résidus miniers. Le procédé traditionnel de fabrication de remblai en pâte cimenté consiste à épaissir les rejets de concentrateur dont la densité de pulpe ou le pourcentage solide massique (C_w) est inférieure à 30% jusqu'à un C_w qui peut varier entre 45 et 50%, puis à les filtrer pour obtenir des résidus densifiés (résidus en pâte) dont le pourcentage solide C_w varie typiquement entre 70 et 85% (Figure 1.1). Ces derniers sont mélangés avec une quantité d'eau supplémentaire afin de contrôler la consistance de la pâte de remblai et du liant hydraulique afin d'améliorer la résistance mécanique du RPC dans le chantier remblayé. Cette approche permet de maintenir la stabilité structurale de la mine durant le cycle de production et d'éliminer des quantités considérables de rejets miniers qui devaient être entreposés à la surface, réduisant ainsi les impacts environnementaux (Landriault et al., 1997).

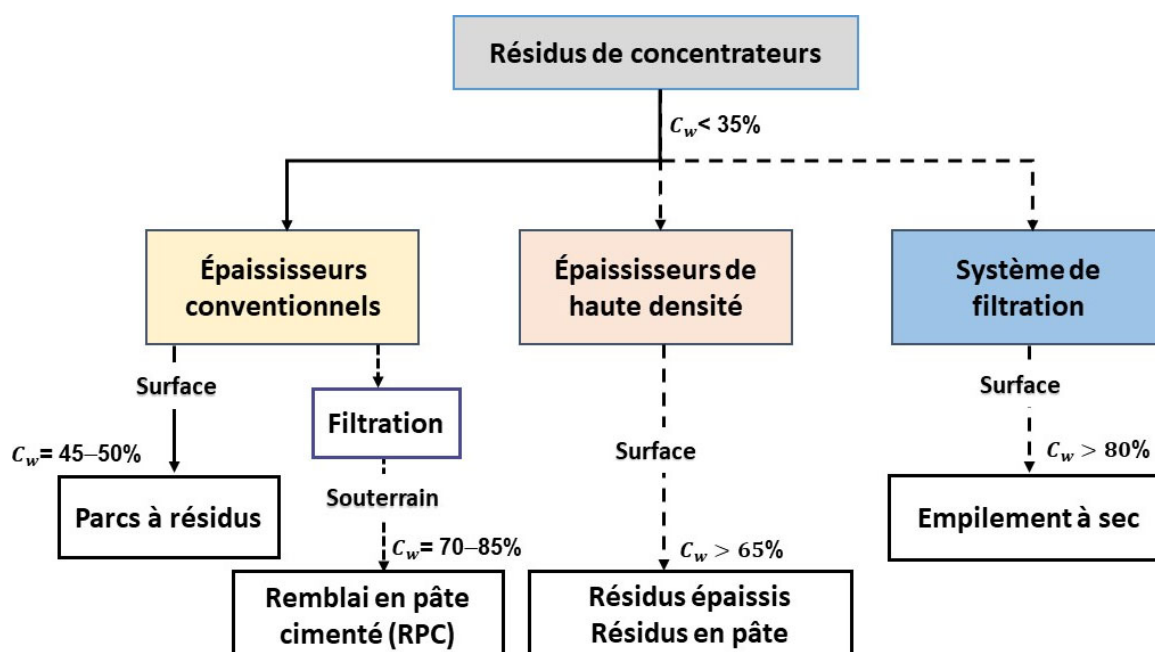


Figure 1.1: Schéma représentatif des méthodes conventionnelles de gestion des résidus miniers (tiré de Sahi et al., 2019).

La compréhension du comportement mécanique du RPC favorisera une meilleure conception des systèmes de remblayage. En effet, au cours de l'exploitation des gisements souterrains à l'aide des méthodes de minage employant le remblayage, le RPC devra jouer le rôle de support secondaire des épontes. De plus, le chantier remblayé doit être autoportant lorsqu'une des faces serait exposée suite à l'extraction des chantiers adjacents. L'intégrité de la masse de remblai permet de maintenir un environnement sécuritaire pour les travailleurs et les équipements. Ainsi, une bonne estimation de la résistance minimale requise qui est le facteur clé pour un dimensionnement de système de remblayage plus fiable (Mitchell et al., 1982; Hassani et Archibald, 1998; Belem et al., 2000; Belem et Benzaazoua, 2008), s'avère nécessaire afin de prévenir les risques d'instabilité qui peuvent survenir. Plusieurs auteurs (Mitchell et al., 1982; Li et Aubertin, 2012; Dirige et De Souza 2008; Arioglu, 1984) ont développé des modèles analytiques pour la prédiction de la résistance requise (UCS) du remblai. Par conséquent, une réponse mécanique plus réaliste du RCP nécessite la détermination des différents facteurs qui peuvent affecter cette résistance mécanique. Ces facteurs sont à la fois intrinsèques, qui sont liées au processus d'hydratation des liants et extrinsèques liées aux interactions du remblai avec les conditions de l'environnement de la mine

souterraine (drainage, interactions entre le remblai et le massif rocheux, effet d'arche, dimensions des chantiers ouverts, effet de la température...) (Belem et Benzaazoua, 2008).

L'écoulement des remblais en pâte est affecté par l'hydratation du ciment, ce qui conduit à une augmentation considérable de la contrainte seuil et de la viscosité. En raison de la haute densité du remblai en pâte cimenté, son transport se fait par pompage ou par gravité, cependant une fois acheminé sous terre, le transport par pipeline est souvent nécessaire pour l'envoyer vers le point de dépôt final dans le chantier. Certains chercheurs (Sanders et al., 2004; Spelay, 2007) ont noté qu'il reste encore un manque de connaissances essentielles permettant de bien maîtriser le comportement rhéologique des fluides non newtoniens dont la viscosité est trop élevée comme le remblai en pâte cimenté. Ceci est à l'origine de problèmes associés à la nouvelle technologie de densification des résidus miniers. L'augmentation excessive de la densité des résidus peut affecter le processus de leur transport. En effet, le transport par pipelines des résidus à haute densité fonctionne souvent à des pressions supérieures à celles requises pour le transport des résidus conventionnels. Par conséquent, le système de pompage peut nécessiter l'utilisation de pompes à déplacement positif (au lieu d'une simple pompe centrifuge). Ainsi, le transport devient relativement coûteux en raison des coûts élevés d'exploitation des épaisseurs, des filtres et des pompes.

1.2 Problématique générale

Les principaux différents équipements utilisés actuellement pour épaissir et densifier les pulpes de résidus miniers sont les hydrocyclones, les épaisseurs conventionnels, les épaisseurs à grande capacité, les filtres à disques et les filtres presses. Ces techniques permettent de réduire considérablement l'empreinte environnementale en raison de leur capacité d'accroître les pourcentages solides massiques des pulpes de résidus, favorisant ainsi la stabilité chimique et mécanique des parcs à résidus. Toutefois, dans le cas d'utilisation exclusive des épaisseurs pour l'obtention des résidus épaissis destinés à l'entreposage en surface, les techniques traditionnelles ne permettent pas souvent d'atteindre les pourcentages solides ciblés lors de leur conception. Ceci est dû au fait que l'efficacité du procédé d'épaississement dépend fortement de plusieurs paramètres tel que la minéralogie des résidus et la finesse de leurs particules, qui fait que leurs variations peuvent rendre l'épaississement des pulpes plus complexe. Ceci donnera lieu à des quantités importantes de pulpes de résidus à stocker dans un volume plus important, et par conséquent, engendrera une augmentation significative de l'empreinte environnementale des parcs

à résidus. À cela s'ajoute la problématique de gestion des grandes quantités d'eau qu'occasionnera cette situation. En outre, cette technique ne permet pas d'assurer une bonne gestion de l'eau. En effet, la quantité d'eau supplémentaire rajoutée aux résidus issus des filtres pour obtenir les propriétés rhéologiques requises des remblais en pâte cimentés peut être identique à celle récupérée pendant les opérations d'épaississement et de filtrage. De ce fait, il s'avère judicieux de trouver une alternative de densification des résidus qui serait plus efficace et qui permettrait d'éliminer les unités conventionnelles d'épaississement et de filtrage.

1.3 Objectifs

1.3.1 Objectif principal

L'objectif principal de ce projet de recherche consiste à évaluer les potentiels de l'utilisation des polymères superabsorbants (PSA) comme agent d'épaississement des rejets de concentrateur en pulpe destinés, soit au dépôt en surface dans des parcs à résidus, ou à la fabrication des remblais en pâte cimentés. Cette technique physicochimique devrait permettre d'atteindre des cibles visées en termes de stabilité physique et chimiques des chantiers remblayés et en termes de gestion efficace de la ressource d'eau, sans avoir recours aux différents systèmes conventionnels d'épaississement et de filtrage tel qu'illustré à la Figure 1.2.

1.3.2 Objectifs spécifiques

Les quatre objectifs spécifiques qui vont permettre d'atteindre l'objectif général sont:

- Évaluer la performance du processus d'épaississement des pulpes de résidus à l'aide des polymères superabsorbants ainsi que les facteurs l'influencent.
- Évaluer le comportement rhéologique des RPC épaissis à l'aide des PSA pour l'optimisation des conditions de leur transport sous terre par pipelines.
- Évaluer l'impact des PSA sur le processus de durcissement des remblais en pâte cimenté épaissis à l'aide des PSA.

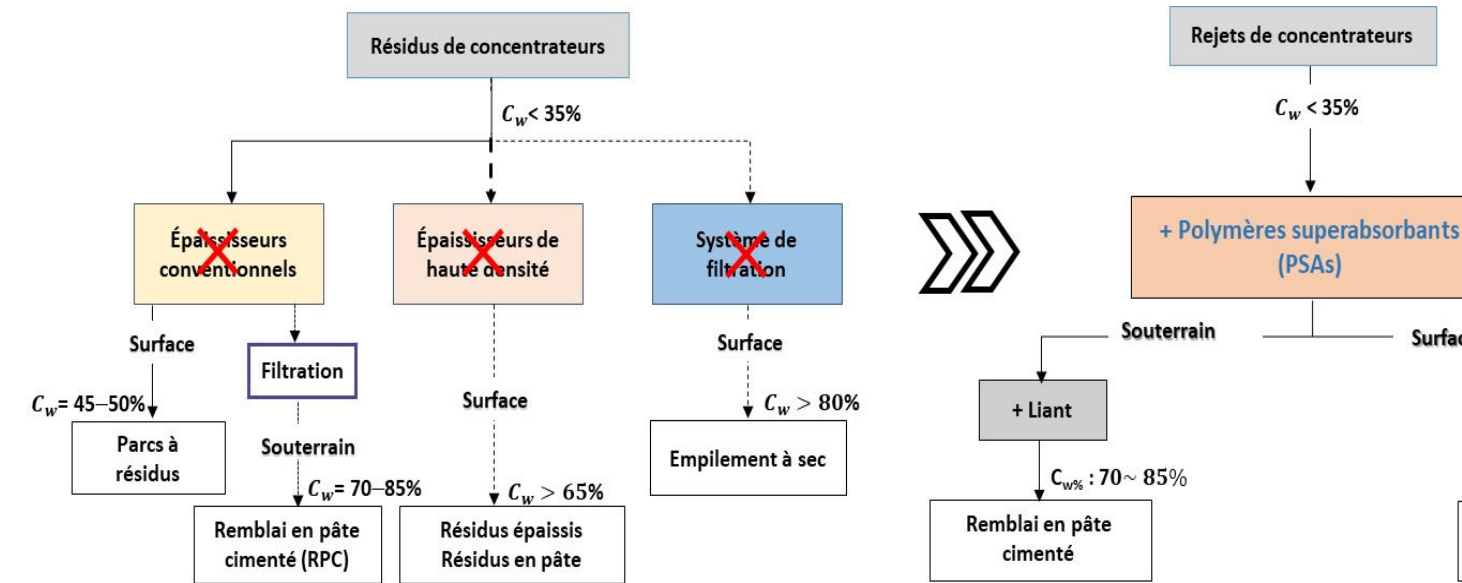


Figure 1.2: Élimination des différents unités d'épaississement/densification et leur remplacement par des polymères superabsorbants (PSA)

1.4 Hypothèses de recherche

Les hypothèses sur lesquelles repose ce projet de recherche sont les suivantes :

- L'utilisation des PSA à des dosages appropriés (optimaux) permettrait d'améliorer le taux de déshydratation des résidus et augmenter la densité de pulpe ou le pourcentage solide (C_w) final des résidus à une valeur pouvant varier entre 70 et 90%.
- L'épaississement des rejets de concentrateur à l'aide de PSA pour la préparation du remblai en pâte cimenté (RPC) serait une alternative simple et rapide et permettrait de réduire considérablement la consommation d'énergie par rapport aux techniques de déshydratation traditionnelles.
- À l'utilisation des PSAs dans un système de déshydratation s'ajoute la possibilité d'éliminer l'épaississeur et/ou les disques filtrants couramment employés dans les usines de remblai.
- Grâce à leurs comportements d'absorption et de désorption en réponse aux caractéristiques physico-chimique de la solution environnante, l'incorporation des PSA dans la matrice de remblais fait à partir des pulpes de résidus pourrait potentiellement améliorer les propriétés rhéologiques des remblais épaissis résultants. Ceci favoriserait leur transportabilité et pompabilité sous terre, soit par gravité ou à l'aide d'une simple pompe centrifuges (au lieu d'une pompe à déplacement positif qui est dispendieuse).

1.5 Originalité et contributions scientifiques attendues

Les résultats des travaux proposés dans ce projet de recherche permettront l'acquisition ou le développement de connaissances dans les domaines de la géotechnique minière, la gestion des rejets miniers, la gestion de l'eau minière notamment dans des zones arides et semi-arides. Les cinq principales sources d'originalités de cette présente étude sont: **(1)** l'exploitation des capacités d'absorption/désorption des polymères superabsorbants (**PSA**) pour la densification rapide des pulpes de résidus miniers destinés soit à l'entreposage en surface où à la fabrication des remblais en pâte cimenté. **(2)** l'étude des facteurs qui influencent le potentiel des PSA à épaissir les pulpes de résidus miniers liés notamment aux propriétés physico-chimiques du PSA et du résidu à déshydrater et aux conditions opératoires. **(3)** l'étude de faisabilité du procédé de déshydratation des pulpes de résidus miniers à l'aide des PSA à l'échelle industrielle pour remplacer les systèmes de déshydratation mécanisés conventionnels, qui disposent un temps de réponse long et semblent

souvent incapables de répondre aux objectifs visés pour le dépôt en termes de pourcentages solides lors de leur conception. (4) Une caractérisation rhéologique des remblais fait à partir des pulpes de résidus épaissis à l'aide des PSA plutôt que de résidus filtrés. (5) une évaluation des effets des PSA sur le processus de durcissement des remblais contenant des PSA.

Les contributions scientifiques qui peuvent être apportées par ce projet de recherche et qui contribueront à l'avancement des connaissances peuvent se résumer comme suit:

- Le développement de connaissances théoriques et techniques sur le potentiel d'utilisation des PSA pour la densification des pulpes de résidus destinées à l'entreposage en surface dans parcs à résidus et à la préparation des remblais cimentés en pâte et ce pour le remplissage des vides souterrains.
- Une meilleure compréhension des propriétés d'absorption et du comportement de désorption des PSA en réponse aux variations des propriétés physiques, minéralogiques et chimiques des pulpes de résidus.
- Évaluation de l'effet des PSA sur le processus d'hydratation et les propriétés rhéologiques des remblais en pâtes faits à partir des résidus épaissis à l'aide des PSA.
- L'élaboration d'une stratégie simple et prometteuse d'un point de vue environnementale du fait qu'elle favorise la bonne gestion des rejets de concentrateurs aussi bien que les eaux minières.
- Une bonne gestion de la ressource d'eau sans avoir la nécessité d'ajouter ou retirer de l'eau des résidus pour assurer la transportabilité de ces remblais.

1.6 Structure de la thèse

La présente thèse contient huit chapitres, dont trois sont présentés sous formes d'articles de revues. Le chapitre 1 expose la mise en contexte générale ainsi que la problématique des méthodes conventionnelles de gestions des résidus miniers. Il inclue également la problématique générale, les objectifs du projet, les hypothèses et un aperçu sur le contenu de la thèse.

Le chapitre 2 porte essentiellement sur une revue de littérature détaillée. Dans cette partie bibliographique, un rappel de la problématique de dépôt des résidus miniers sous forme de pulpe puis une description des principales méthodes de densification de ces rejets de concentrateur employées de nos jours et leurs limites sont présentés, et ce, pour mettre en évidence l'importance

de la nouvelle approche d'épaississement à l'aide des polymères superabsorbants. Ce chapitre présente également une brève revue de la littérature récente sur le remblayage des chantiers miniers souterrains. Une vue d'ensemble sur les PSA, leur capacité d'absorption et de désorption, les principaux facteurs affectant leurs performances ainsi que leur impact sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux qui les incorporent sont présentés dans ce chapitre. Ces derniers aspects sont analysés afin de prévoir l'impact de leur utilisation sur le comportement rhéologique et mécanique des RPC.

Le chapitre 3 présente les approches méthodologiques suivies pour la réalisation de l'objectif principal de la thèse sont succinctement décrites et plus en détails dans les trois chapitres incluant les articles de revues.

Les principaux résultats de la thèse sont présentés dans les trois chapitres qui suivent:

Le chapitre 4 qui correspond au premier article porte essentiellement sur l'étude de l'ensemble des paramètres influençant la performance des PSA à épaissir/densifier les pulpes de résidus miniers. Dans ce chapitre, le comportement d'absorption des PSA et le taux de déshydratation concomitant des pulpes de résidus provenant de quatre différents sites miniers (mine Canadian Malartic, LaRonde, Westwood et Goldex) sous l'influence de plusieurs facteurs liés à la fois au type de PSA utilisés notamment: leur composition chimique, la taille de leurs grains et aux propriétés du résidu tel que, sa granulométrie, sa concentration initiale en matières solide, et sa minéralogie a été étudiée. Également, les effets des conditions opératoires sur la performance des PSA à savoir, le dosage de PSA, leur temps de séjour et leur mode d'ajout (direct ou indirect) ont été investigués. Les travaux de ce chapitre visent à répondre au premier objectif spécifique de ce projet de thèse.

Le chapitre 5 qui représente le deuxième article vise à caractériser les propriétés rhéologiques des RPC en présence des PSA. Des essais de mesures de consistance et des tests rhéologiques ont été élaborés. Cet article a permis également d'évaluer et de comparer l'évolution dans le temps des comportements rhéologiques des deux types de mélanges de remblais (avec et sans PSA). Les résultats et conclusions ressorties de ce chapitre visent à répondre au deuxième objectif spécifique du projet de recherche.

Le chapitre 6 qui correspond au troisième article est dédié à l'interprétation des résultats expérimentaux de l'examen de l'effet de l'incorporation des PSA comme agents de déshydratation dans la matrice du RPC sur les différentes interactions mises en jeu lors du processus d'hydratation

du ciment. Dans ce chapitre, des analyses thermogravimétriques et par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été menées pour évaluer et comparer, tant en quantité qu'en type d'hydrates produits dans les deux types de remblais (avec et sans PSA). L'ensemble des résultats issus du chapitre 6 visent à répondre au troisième objectif spécifique de la thèse.

Le chapitre 7 constitue une discussion concernant les principaux résultats obtenus. Ce chapitre a pour objectif de traiter plus en détails certains points abordés dans les chapitres précédents. Les points discutés ont porté notamment sur: (i) l'influence de certains paramètres physicochimiques du milieu d'absorption sur la performance des PSAs en l'occurrence le pH et la température; (ii) les avantages et enjeux des deux modes d'addition de PSA (direct et indirect); et (iii) les limites du processus de densification des pulpes de résidus miniers à l'aide des PSAs.

Le chapitre 8 présente les principales conclusions et recommandations ressorties de cette thèse.

Des informations complémentaires sont également présentées dans les annexes.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Ce chapitre présente une revue de littérature sur les méthodes de gestion des rejets de concentrateurs. Dans cette partie, le remblayage des chantiers miniers souterrains est succinctement rappelé. Ce chapitre présente également un aperçu sur les PSA et leur utilisation.

2.1 Gestion des rejets de concentrateur dans l'industrie minière

2.1.1 Méthodes de gestion des résidus miniers

Les résidus miniers désignent les déchets issus de l'extraction et de traitement des minéraux. Ils comprennent des particules solides en suspension à granulométrie fine et de l'eau. Ils se classifient généralement comme des silts sableux (ML) ou des sables limoneux (SM) non plastiques ou de faible plasticité ($I_p < 4\%$) selon la classification USCS de McCarthy (2007).

Les types de rejets de concentrateur déposés peuvent être différenciés principalement selon leur pourcentage solide massique (C_w), définie comme étant le rapport de la masse de solides sur la masse totale de la pulpe. Ainsi que leurs propriétés mécaniques. Les rejets de concentrateurs sont classiquement disposés sous forme de boue liquide ou « *slurry* », nécessitant la construction des étangs de retenue avec des digues de grandes dimensions pour retenir l'eau. Le pourcentage solide massique (C_w) de ces résidus en suspension varie généralement entre 25 et 45% (Bussière, 2007). Les résidus conventionnels présentent généralement un comportement quasi newtonien, et ils sont typiquement transportés du concentrateur au bassin de résidus dans des conduites sous des pressions de pompage relativement faibles à l'aide de pompes centrifuges. Ils présentent une vitesse critique en dessous de laquelle les particules se déposent dans les conduites. Le phénomène de ségrégation se produit à la suite du dépôt de tels rejets. En effet, les particules grossières se déposent près du point de décharge tandis que les particules fines sont repoussées plus loin par les particules grossières et un étang se forme dans la zone où les particules fines se sont déposées (Martin et al., 2005) (Figure 2.1). Le degré de ségrégation dépend essentiellement de la taille des particules des résidus et de la densité de pulpe (Vick, 1990).

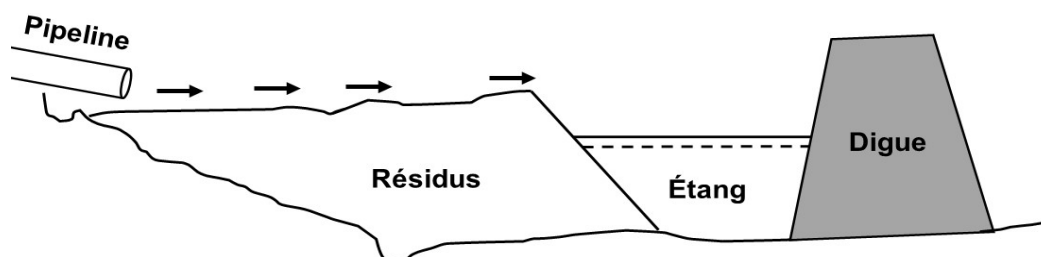


Figure 2.1: Système d'entreposage des résidus conventionnels (Martin et al., 2005)

2.1.2 Problèmes géotechniques associés au stockage conventionnel

Les résidus conventionnels contiennent souvent de grandes quantités d'eau, ainsi la construction d'importantes digues est généralement nécessaire pour la rétention d'eau sur le parc à résidus. Il y'a plus de 3500 digues à résidus dans le monde (Davies et Martin, 2000). Cependant un grand nombre de défaillances géotechniques spectaculaires des digues s'est produit dans le monde entier au cours des 30 dernières années. Rico et al. (2008) ont identifié la rupture de 147 digues aux aires d'accumulation des résidus miniers dans le monde entier. Les digues très élevées (hauteur >10 m) entraînent des défaillances très dramatique en raison de déversement de pulpe de résidus miniers à plusieurs kilomètres, qui est à l'origine des glissements de terrain (Moreno et al., 2014). Ce qui peut entraîner de graves impacts sur les plans économiques et environnementaux. Les ruptures de digues de retenue se produisent pour différentes raisons. La susceptibilité à la liquéfaction statique des dépôts non consolidés de résidus conventionnels, est l'une de ces raisons. Ceci peut être potentiellement associé à une élévation de la nappe phréatique ou une déposition des quantités plus élevées de matériaux (Fourie et Tshabalala, 2005). De plus, les résidus entreposés en surface peuvent rester à l'état lâche dans des climats humides, ce qui rend plus difficile leur traitement et plus cher la récupération de l'eau.

Un autre problème majeur lié à la disposition classique des rejets de concentrateurs est associé essentiellement à une mauvaise gestion de l'eau des pulpes de résidus et aux potentiels des infiltrations des eaux. À titre d'exemple, considérons une mine d'or typique qui traite 200 000 tonnes de minerai par jour. La déposition des résidus sous forme de pulpe à une densité de 50% de solides implique le déversement d'environ 200 000 m³/j d'eau dans le parc à résidus (Mizani, 2010). Une partie de cette eau peut être récupérée par la récupération de l'eau issue de la consolidation des résidus à la surface des étangs, mais cette eau peut nécessiter un traitement avant leur réutilisation dans la mine. Ainsi, La technique conventionnelle de déposition des rejets miniers implique à la

fois une consommation significative et une mauvaise gestion de l'eau des pulpes de résidus. Ces derniers représentent l'un des plus grand défis environnementaux et économiques auxquels fait face l'industrie minière. En effet, La durabilité d'une mine dépend de la disponibilité et du coût de l'eau qui représente dans certains cas, le facteur économique essentiel (Mizani, 2010). De plus, la gestion de l'eau des installations de stockage des résidus miniers est l'un des facteurs clés pour la conception des stratégies de gestion des résidus miniers (Thompson et Moreno, 2017).

2.1.3 Problèmes environnementaux liés au stockage conventionnel

La plupart des résidus miniers contiennent des minéraux de sulfure, tels que la pyrite et la pyrrhotite (Elberling et al., 1994; Moncur et al., 2009). Ces sulfures tendent à réagir avec l'oxygène de l'air et l'eau pour générer des eaux acides appelées drainage minier acide (DMA). Ce dernier est caractérisé par un faible pH (2 - 4), une concentration ionique très élevée, des quantités importantes de sulfates et de métaux lourds (Sánchez-Andrea et al., 2014; Fu et al., 2019). L'écoulement de ces eaux acides est susceptible de contaminer les plans d'eau, et de créer par conséquent des problèmes environnementaux néfastes (Benner et Blowes, 1997; Fall et Merkel, 2001; Xenidis et al., 2002). Ainsi, le drainage minier acide représente la plus grande responsabilité environnementale à laquelle est confrontée l'industrie minière.

2.1.4 Les différentes techniques de gestion des résidus miniers

2.1.4.1 Dépôt des résidus à l'état de pulpe

La méthode de déposition conventionnelle des résidus miniers consiste à les déposer dans les parcs à résidus avec des teneurs en eau assez élevées. Cette méthode d'entreposage peut être avantageuse dans les zones où les quantités de précipitation sont inférieures aux quantités d'eau évaporées tels que les régions arides et semi-arides (Andy Fourie, 2009; Franks et al., 2011). La teneur en eau élevées des résidus en suspension (conventionnelles) est l'une des principales causes des ruptures des digues de retenue de résidus miniers à la suite à une mauvaise conception des digues (Rico et al., 2008; Andy Fourie, 2009; James et al., 2011). Ainsi, les industries minières cherchent à développer des méthodes alternatives de gestion des rejets de concentrateurs, d'une façon à réduire les risques d'instabilités physiques et chimiques et assurer une bonne gestion de l'eau dans les parcs à résidus. Robinsky (1975) a été le promoteur du concept de déshydratation des résidus de concentrateurs avant leur déposition en surface, afin de réduire la ségrégation des particules, de

contrôler les tassements et de réduire les risques d'instabilités. Il s'agit donc de résidus épaissis. Ces derniers sont définis comme étant des résidus déshydratés à un point où ils formeront une masse homogène non-ségrégante lorsqu'ils sont déposés (Spelay, 2007; Wennberg et al., 2008).

2.1.4.2 Dépôt des résidus à l'état densifié

La terminologie définie par certains auteurs (Jewell et Fourie, 2006; Crowder, 2004) permet de décrire les rejets de concentrateurs selon leur pourcentage solide. Ils peuvent exister sous forme de trois catégories de rejets selon la méthode de déposition des résidus miniers: résidus épaissis, résidus en pâte et résidus filtrés.

a) Résidus épaissis (Thickened tailings)

Résidus ayant une teneur en eau plus faible. La densité de pulpe est habituellement entre 50% et 70%. Ils présentent également une vitesse d'écoulement critique, mais la sédimentation se fait sans ségrégation des particules. L'eau de suintement peut être observée lors de la déposition de ces résidus. Ces résidus peuvent être destinés à être entreposés à la surface.

b) Résidus en pâte (paste tailings)

Résidus ayant une teneur en eau encore plus faible (20 à 40%). La densité de pulpe varie typiquement entre 70 et 85%. Ces résidus ne montrent théoriquement plus de vitesse critique d'écoulement, en effet, la distribution granulométrique des résidus en pâte est considérée homogène après leur déposition, ainsi, aucune ségrégation granulométrique n'est observée pendant le transport et après la décharge dans les parcs à résidus. L'eau de suintement n'est plus observée dans ces résidus. Ces peuvent être déposés en surface ou retourner sous terre sous la forme de remblai en pâte.

c) Résidus filtrés (filtered tailings)

Résidus dont la densité de pulpe est supérieure à 85 % et la teneur en eau inférieure à 20%. Il s'agit aussi de gâteau de filtration qui ne peut plus être transporté par pipeline en raison de sa faible teneur en humidité. Ces résidus filtrés sont normalement transportés par convoyeur ou un camion.

L'empilement à sec (*dry stacking*) est une pratique alternative qui a eu un impact important sur la déshydratation des résidus miniers (Robinsky, 1975; Sofrá et Boger, 2002; Fitton, 2017; Moreno et al., 2018; Klug et Schwarz, 2019). Cette technique consiste à déposer une couche d'une certaine

épaisseur de rejets de concentrateurs sous forme épaissis et la laisser se drainer, se consolider et s'assécher avant la mise en place de la couche suivante. Il s'agit d'une technique qui permet de synchroniser et contrôler la durée de déposition au point de décharge et l'épaisseur de la couche entreposée. Cette méthode de stockage des résidus produit un dépôt stable habituellement et qui ne nécessite pas la construction de digues de retenue. En outre, Les résidus filtrés déposés pour former un empilement à sec sont à l'abri de ruptures géotechniques catastrophique et peuvent être facilement conçus pour résister à des forces statiques et sismiques.

Certains sites miniers, notamment ceux situés dans des zones arides et semi-arides ont mis en œuvre cette nouvelle alternative de gestion des rejets de concentrateurs. La raison principale d'ordre économique de la mise en œuvre de ces méthodes d'entreposage pour ces sites était de conserver la ressource d'eau.

La mise en œuvre des méthodes alternatives de gestion des rejets de concentrateurs dépend de la valeur de leur seuil d'écoulement (valeur minimale de la contrainte de cisaillement requise pour initier l'écoulement). Le seuil d'écoulement des résidus épaissis régit leur comportement physique (Fourie, 2012; Adiansyah et al., 2015). Fourie (2012), a mis en exergue la corrélation qui existe entre ce paramètre et la densité ou la concentration en matières solides du matériau, comme représenté sur la Figure 2.2.

Les résidus de hautes densités ont des pourcentages solides élevés, cela signifie que ces résidus densifiés auront des gradients de pression de pipeline plus élevés que des résidus conventionnels (Ouattara et al., 2017) et les pressions de refoulement à la station de pompage peuvent nécessiter l'utilisation de pompes à déplacement positif.

La sélection de la concentration en matières solides repose sur certains facteurs, y compris le coût opérationnel et du capital qui sont associés à la technologie d'épaississement des rejets de concentrateurs (Adiansyah et al., 2015). L'utilisation des épaississeurs conventionnels pour l'épaississement des résidus miniers produit des résidus avec une contrainte seuil très faible, ce qui affecte leur transport en raison des quantités élevés d'eau décantés qui favoriseront la ségrégation de particules dans les pipelines selon la vitesse d'opération. De plus, la teneur en eau relativement élevée de la pulpe est l'une des principales causes de rupture des digues à résidus. Ainsi, l'augmentation du pourcentage solide des pulpes de résidus s'avère une solution efficace pour éliminer la ségrégation lors du transport et minimiser les risques d'instabilité des digues. Toutefois,

une augmentation excessive du pourcentage solide des pulpes peut nécessiter des pressions de pompages extrêmement élevées. Ceci fait accroître de manière considérable le coût du pompage. Par conséquent, le processus d'épaississement doit être sélectionné et conçu pour minimiser l'énergie requise de pompage, tout en délivrant un matériau dont la concentration en solides est optimale pour assurer le transport dans des conditions optimales. La Figure 2.3 présente les conditions requises pour le transport des résidus miniers en fonction de leur pourcentage solide.

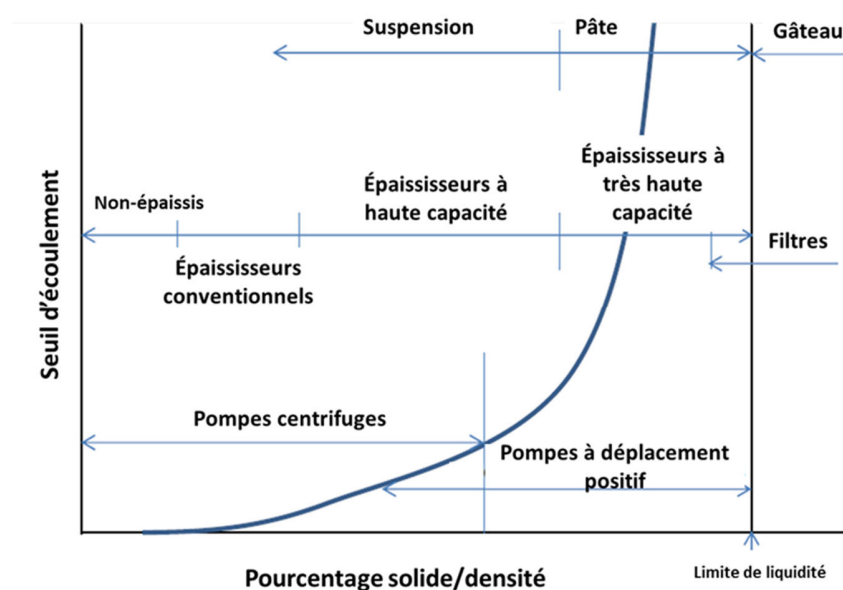


Figure 2.2: Description du processus de transport des résidus miniers en fonction de leur pourcentage solide (adapté de Fourie, 2012)

La technologie d'épaississement des rejets de concentrateurs avant leur déposition présente plusieurs avantages par rapport à la disposition conventionnelle des résidus. En effet, L'utilisation de rejets de concentrateur épaissis permet d'augmenter le taux de récupération d'eau. De plus, l'épaississement des résidus permet d'augmenter considérablement la densité de pulpe, ceci se traduit par un maximum de résidus à stocker dans un volume moins important. Le volume de stockage nécessaire pour une tonne de pulpe en fonction de sa densité est donné par la relation suivante (Getahun et al., 2000):

$$V_{stockage} = M_s \frac{[C_w(\rho_w - G_s) + G_s]}{C_w \times G_s \times \rho_w}$$

2.1)

Chapitre

Où V_{stockage} est le volume de stockage requis par tonne de pulpe en m^3 ; M_s est la masse solide; C_w est le pourcentage solide de la pulpe ; ρ_w : Masse volumique de l'eau (1 tonne/ m^3); G_s est la densité des grains solides.

À titre d'exemple, En utilisant la relation pour l'estimation du volume stocké pour des différentes valeurs de la densité de pulpe des résidus de la mine Bulyanhulu, le volume de stockage requis pour des résidus épaissis serait 2 à 3 fois inférieur à ce qu'il serait pour des résidus conventionnels comme le montre la Figure 2.3.

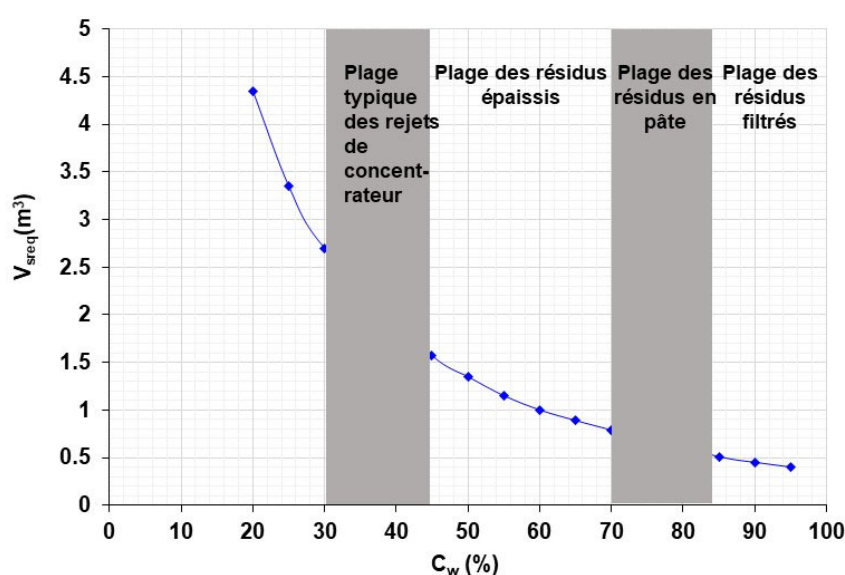


Figure 2.3: Volume occupé par une tonne de pulpe de rejets de concentrateurs de la mine de Bulyanhulu selon l'équation (adapté de Sveinson, 1999 par Martin, 2011)

Cependant, les technologies actuelles d'épaississement ou de densification des rejets de concentrateurs destinés à la déposition en surface ou à la fabrication des remblais en pâte cimentés sont onéreuses, en raison à la fois des coûts d'achats extrêmement élevés des différentes unités de déshydratation à savoir, les cyclones, les épaississeurs et les filtres et des coûts d'exploitation qui en résulte de leur utilisation. Dans ce sens, ce projet de recherche vise à élaborer une nouvelle méthode d'épaississement des pulpes de résidus destinés à la préparation des remblais en pâte cimentés. Cette alternative consiste à l'utilisation des polymères superabsorbants pour augmenter la concentration en solides des pulpes de résidus et ce à moindre coût. Cependant, une meilleure

exploitation de ces matériaux superabsorbants implique une meilleure compréhension des caractéristiques de ces matériaux et leurs comportements dans les milieux environnants. Une description détaillée des PSA est fournie dans la section suivante.

2.1.4.3 Dépôt sous terre des résidus sous forme de remblais miniers

Dans les mines souterraines, une partie des résidus densifiés peut servir à la fabrication du remblai souterrain. Le remblai minier est composé principalement de trois ingrédients : les résidus fins, l'eau de mélange et un agent liant. Les résidus sont les rejets de concentrateur mais peuvent parfois être substitués par du sable ou des stériles miniers. Le liant peut être du ciment Portland tout usage (type 10 ou GU) seul ou combiné avec d'autres types de ciment Portland ou des ajouts minéraux comme les cendres volantes, les scories de hauts fourneaux (Slag), la chaux, etc. Le remblai minier permet d'améliorer la stabilité du terrain en agissant comme un support secondaire des parois rocheuses; ce qui permet par conséquent de favoriser la sécurité au travail des mineurs (Mitchell, 1989; Belem et al., 2001). Il permet également d'augmenter le taux de récupération tout en réduisant le taux de dilution du minerai (Hassani et Archibald, 1998). Le remblai permet de réduire les dangers liés aux effondrements potentiels de masses rocheuses; ce qui permet d'augmenter la productivité de la mine. Le remblayage des chantiers souterrains élimine des quantités considérables de rejets miniers qui devaient être entreposés à la surface, réduisant ainsi les impacts environnementaux tel que le drainage minier acide (DMA) (Li et al., 2007).

Il existe trois principaux types de remblais miniers : le remblai hydraulique (RH), le remblai rocheux (RR) et le remblai cimenté en pâte (RPC). Chacun de ces types de remblai a ses avantages et ses inconvénients et son utilisation dépend de certains aspects liés à la méthode d'extraction et des conditions du sous-sol.

a) Remblai hydraulique

Le remblai hydraulique est un mélange très fluide, composé de rejets de concentrateur hydrocyclonés, et/ou de sable et de granulats d'eau et de l'agent liant. La concentration en masse solide du remblai hydraulique se situe entre 60 et 75% en masse (Benzazoua et al., 2005; Fall et al., 2010; Belem, 2013). Le remblai hydraulique est transporté par gravité à travers un réseau de trous et de pipelines. Le rapport eau/liant entraîne des problèmes de ségrégation lors du tassement. Les principaux avantages du remblai en pâte cimenté sont :

- Facilité de préparation et de mise en place,
- Nécessite moins de supervision.

Les inconvénients du remblai hydraulique sont:

- Nécessite une quantité élevée d'eau,
- Faible résistance à la compression à cause de l'effet de ségrégation due au rapport eau /ciment élevé,
- Nécessite la mise en place de barricade couteuse.

b) Remblai rocheux (cimenté ou non cimenté)

Le remblai rocheux est constitué d'agréats de roche stériles. L'ajout du liant est optionnel, il peut être utilisé pour augmenter la résistance du remblai (remblai cimenté). Le transport du remblai hydraulique se fait par camions. Il est caractérisé par un rapport eau/liant faible.

Les principaux avantages du remblai rocheux sont :

- Résistance à la compression plus élevée,
- Faibles coûts de mise en place d'un système de remblayage.

Les inconvénients du remblai rocheux sont :

- Coûts importants à cause des matériaux qui doivent être transportés de la surface,
- Performance des chantiers affectée par l'effet de ségrégation des particules.

c) Remblai en pâte cimenté (RPC)

Le remblai en pâte cimenté a une consistance comparable à celle d'une pâte dentifrice dont le pourcentage solide varie entre 70 et 85%. C'est un mélange de résidus (rejets de concentrateur), de liant et de l'eau de mélange.

Les principaux avantages du remblai en pâte cimenté sont :

- Le temps de durcissement du remblai en pâte cimenté est inférieur à celui du remblai hydraulique, ce qui permet de réduire le temps de cycle minier et les coûts des opérations minières ;
- Une meilleure résistance en compression qui peut cibler plus que 1 MPa à 28 jours de cure;
- Quantité de rejets déposés en surface réduite;

- Pas d'effet de ségrégation.

Diminuer les quantités des résidus sulfureux stockés en surface, et par conséquent la limitation des problèmes de pollution que peut générer le drainage minier acide.

Les inconvénients du RPC sont :

- Plus coûteux que le remblai hydraulique;
- Nécessite plus de supervision.

Dans le Tableau 2.1 sont présentées les différentes méthodes de gestion des résidus appliquées dans le secteur minier.

Tableau 2.1: Application des méthodes alternatives de gestion des résidus miniers (adapté de Jewell et Fourie, 2006; DITR 2007; Walker, 2011; Moreno 2011; Adiansyah et al., 2015)

Site minier	Location	Type de la mine	Taux de production (Million de tonnes/an)	Pourcentage solide massique des résidus (%)	Stratégie de déposition des résidus
Mine Kidd Creek: Cuivre/Zinc	Canada	Ciel ouvert	3,6	80,4	Déposition sous forme de résidus épaissis
Mine Alcoa World: Alumine	Australie	Ciel ouvert	7,3	70	Empilement à sec
Mine Raglan: Nickel	Canada	Souterraine	0,7	70	
Mine Eleonore: Or	Canada	Souterraine	---	85	
Mine Bulyanhulu: Or	Tanzanie	Souterraine	0,91	73	Retour sous terre sous forme de remblai en pâte
Mine Sunrise Dam: Or	Australie	Ciel ouvert	1,5	77	Déposition sous forme de résidus épaissis
Mine Esperanza : Cuivre/Or	Chili	Ciel ouvert	29	67	Déposition sous forme de résidus épaissis
Mine Boliden Garpenberg: Plomb/Zinc	Suède	Souterraine	2,5	70	Retour sous terre sous forme de remblai en pâte

2.2 Remblayage des chantiers miniers souterrains

Le remblai en pâte cimenté (RPC) est largement utilisé dans les mines souterraines et permet en effet de retourner sous terre plus de 50% de rejets miniers potentiellement réactifs (Benzaazoua et al., 1999; Hassani et al., 2001). La résistance en compression uniaxiale est un déterminant majeur de la performance mécanique des remblais en pâte cimentés. Ainsi, une meilleure estimation de la résistance minimale requise lors du dimensionnement de système de remblayage est nécessaire (Mitchell et al., 1982; Hassani et Archibald, 1998; Belem et al., 2000), et ce, pour prévenir les risques d'instabilité qui peuvent avoir lieu. La réponse mécanique du RPC est principalement due à la coopération de multiples facteurs intrinsèques liés aux différents composants du remblai et extrinsèques liées aux différentes interactions du remblai avec les contraintes du milieu environnant cités précédemment. Dans ce cadre, plusieurs chercheurs (Mitchell et al., 1982; Li et Aubertin, 2012; Dirige et al., 2009; Arioglu, 1983) ont développé des modèles permettant de prédire la résistance mécanique requise. Par conséquent, il est indispensable de tenir compte de certains nombres des exigences lors du dimensionnement du remblai telle que la, méthode d'extraction employée. Après avoir défini les exigences auxquelles doit satisfaire le RPC, il s'avère nécessaire de trouver la recette optimale qui permettra d'atteindre les objectifs techniques et économiques ciblés.

Au cours de l'exploitation minière, le remblai en pâte cimenté peut jouer le rôle d'un support vertical, d'un pilier confiné avec au moins une face exposée, d'une structure autoportante, d'un plancher de travail comme il peut jouer le rôle d'un moyen de stockage des rejets (Hassani et Archibald, 1998; De Souza et al., 2003). D'autres fonctions qui peuvent être attribuées aux remblais en pâte sont illustrées sur la Figure 2.4.

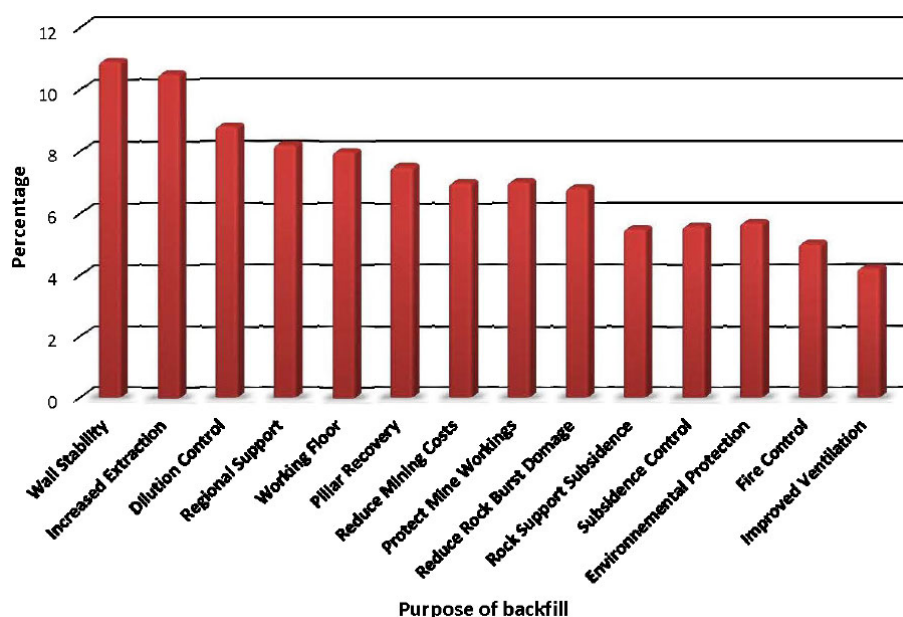


Figure 2.4: Autres rôles du remblai en pâte (De Souza et al., 2003)

2.2.1 Résistance requise des remblais en pâte

Le remblai cimenté en pâte doit acquérir une résistance à la compression (UCS) suffisante pour une conception de remblai plus sécuritaire. La résistance UCS va dépendre de la fonction du remblai. Ainsi, pour jouer le rôle de support vertical, le RCP doit avoir un UCS d'au moins 5 MPa. Dans le cas où le RPC est destiné à jouer le rôle d'un pilier autoportant l'UCS devrait être de l'ordre de 2 MPa. Pour éviter la possibilité de liquéfaction du remblai fraîchement mis en place sous terre, une résistance de l'ordre 100 kPa suffirait (le Roux et al., 2005). Tandis qu'une portance de 20 kN (100 kPa) serait suffisante pour l'utilisation du remblai comme plancher de travail (Hassani et Bois, 1992; Hassani et Archiblad, 1998).

2.2.1.1 Remblai comme pilier autoportant

Lorsque la masse de remblai est destinée à jouer le rôle d'un pilier autoportant avec au moins deux faces exposées, la résistance requise peut être estimée en utilisant le modèle de Smith et al. (1983) défini comme suit:

$$UCS = FS \times \gamma H$$

Chapitre 2.2)

Où H : hauteur du bloc de remblai (m), FS : facteur de sécurité; γ : poids volumique total ou humide de la masse de remblai (kN/m^3).

Pendant l'exploitation minière souterraine le remblai en pâte devra agir comme un support secondaire de terrain et suivant la méthode de minage utilisée, une face du remblai peut être exposée après la récupération des piliers secondaires. Dans ce cas, la rupture de la masse du remblai peut être induite sous l'effet de son propre poids et du plan du glissement qui se forme à l'intérieur du remblai (Figure 2.5). Par conséquent le bloc de remblai va glisser le long de ce plan dans le chantier ouvert ce qui va diluer le minéral dynamité. Le remblai doit avoir une résistance suffisante durant et après l'exploitation afin d'éviter les problèmes de stabilité et de dilution.

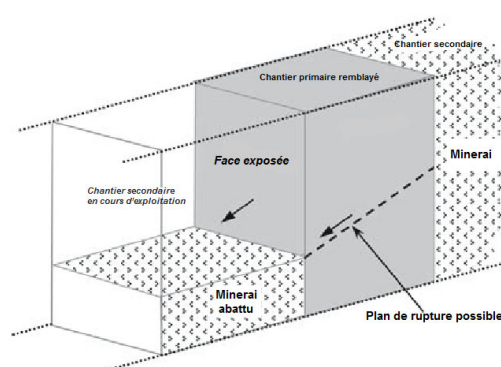


Figure 2.5: Mécanisme de rupture de la masse du remblai lors de l'extraction du chantier secondaire (Belem et Benzaazoua, 2008)

Différents auteurs ont proposé plusieurs modèles du bloc de remblai confiné, tout en tenant compte des effets d'arche, de l'angle de friction et de la cohésion le long des parois des murs rocheux (Mitchell et al., 1982; Smith et al., 1983; Arioglu 1984). La solution proposée par Mitchell et al. (1982) est la plus utilisée dans l'industrie minière pour évaluer la résistance requise du remblai. Cette solution analytique est basée sur la méthode de l'équilibre limite d'un modèle de bloc confiné (Figure 2.6). Mitchell et al. (1982) considèrent que la rupture se fait le long d'un plan de glissement qui traverse pratiquement le chantier, et que cette masse glisse dans le chantier ouvert.

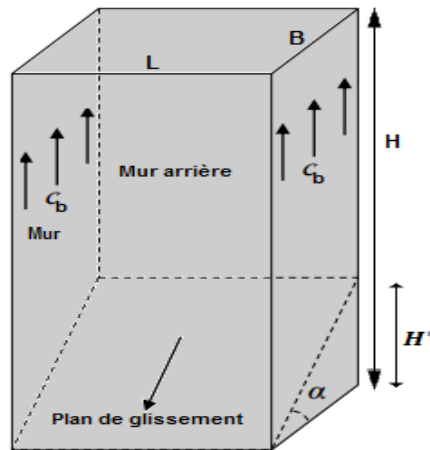


Figure 2.6: Bloc confiné avec une face exposée (Mitchell et al., 1982)

Les paramètres H , B et L illustrés sur la Figure représentent respectivement la hauteur, la largeur et la longueur du remblai; le paramètre $(\alpha = 45 + \frac{\varphi}{2})$, tel que φ est l'angle de frottement interne du remblai représente l'angle entre le plan de glissement du bloc et le plan horizontal; c_b est la cohésion à l'interface (adhérence) entre le remblai et le mur latéral; $H^* = H - \frac{B}{2} \tan \alpha$ représente la hauteur équivalente du bloc.

Le facteur de sécurité est donné par l'équation (2.3) suivante (Mitchell et al., 1982):

$$FS = \frac{\tan \varphi}{\tan \alpha} + \frac{2cL}{H^* (\gamma L - 2c_b) \sin 2\alpha} \quad (\text{Chapitre 2.3})$$

γ : Poids volumique du remblai; c : cohésion du remblai.

La résistance au cisaillement entre le remblai et les parois du chantier est due essentiellement la cohésion du remblai qui permet d'empêcher le bloc de glisser.

En supposant que $H \gg B$; $\varphi = 0$ et $c_b = c$, Mitchell et al. (1982) ont proposé l'équation (2.4) afin de déterminer la cohésion nécessaire (conditions non drainées) pour maintenir la stabilité du bloc avec un facteur de sécurité (FS) égal à 1:

$$UCS = 2c = \frac{\gamma H}{1 + \frac{H}{L}} \quad \text{Chapitre 2.4)}$$

En considérant les hypothèses formulées par Mitchell et al. (1982), i.e. que $H \gg B$, $\varphi = 0$ et $c_b = c$, l'équation qui donne le facteur de sécurité sera réduite comme suit:

$$FS = \frac{2cL}{H(\gamma L - 2c)} \quad \text{Chapitre 2.5)}$$

La solution proposée par Mitchell et al. (1982) a été développée sur la base de plusieurs hypothèses:

- 1) La surface de glissement potentiel du bloc fait un angle α ($= 45 + \varphi/2$) avec le plan horizontal;
- 2) L'angle de frottement du remblai sur la surface de glissement peut être négligé, ce qui donne $\alpha = 45^\circ$ et $UCS = 2c$;
- 3) Le modèle du bloc confiné est soumis à des contraintes de cisaillement à l'interface remblai-murs latéraux. Ces contraintes de cisaillement sont supposées due à l'adhésion (cohésion) le long de ces interfaces, avec $c = c_b$ et $\delta = 0$ (angle de friction le long des interfaces remblai-murs rocheux);
- 4) Les contraintes de cisaillement le long des interfaces remblai-murs rocheux ont été supposées agir verticalement, comme elles pourraient agir horizontalement
- 5) Il n'y a ni contraintes de cisaillement, ni contraintes de traction entre la masse du remblai coulissante et la paroi arrière;
- 6) Le chantier est étroitement haut ($H > B \tan \alpha$) et le plan de glissement croise le mur arrière du bloc confiné;
- 7) Aucune surcharge n'est appliquée à la surface supérieure du remblai.

Dans la solution de Mitchell et al. (1982), les résistances au cisaillement dues à la friction le long de l'interface remblai-roche et celle du remblai sont négligées. Ainsi, l'angle de frottement interne du remblai φ et l'angle de frottement le long de l'interface remblai roche δ ont été pris égaux à 0. La cohésion (remblai et interface) est le seul paramètre mécanique qui a été prise en compte. Cependant, ces hypothèses ne sont plus compatibles avec les résultats des essais triaxiaux réalisés par Belem et al. (2000). Ainsi l'hypothèse $\varphi = 0$ adoptée par Mitchell et al. (1982) semble être justifiée par le fait qu'il voulait simplifier le modèle pour que les compagnies minières ne seront

plus obligées d'effectuer des essais triaxiaux. En outre les résultats des essais de cisaillement direct le long des interfaces remblai murs rocheux effectué par Fall et Nasir (2010) ont montré que la cohésion le long des interfaces remblai-roche peut être inférieure à celle du remblai cimenté. Ainsi le dimensionnement du remblai qui se base sur l'hypothèse $c_b = c$ semble être non conservateur.

La solution de Mitchell et al. (1982) néglige également la résistance au cisaillement le long de l'interface remblai et la paroi arrière. Cette simplification peut être également mise en question lorsqu'un contact devrait exister entre le remblai et le mur arrière, même quand la paroi avant est exposée. En effet, lorsque la cohésion du remblai est faible, les résultats indiquent que les contraintes normales le long de la paroi arrière ne sont pas nulles (Falaknaz, 2014). La valeur de la contrainte horizontale, perpendiculaire à la paroi arrière est plus élevée lorsque la cohésion du remblai est élevée pour maintenir la stabilité du chantier. Cela suggère qu'il faut inclure la résistance frictionnelle ainsi que la contrainte de traction le long de cette paroi arrière dans la solution analytique (Falaknaz, 2014). Ainsi l'hypothèse (5) adoptée par Mitchell et al. (1982) semble être non conservatrice. De plus, les résultats des simulations numériques effectuées par Falaknaz (2014) indiquent également que l'angle du plan de glissement α peut varier en fonction de la géométrie du chantier et de la cohésion interne du remblai; ce qui implique que la solution de Mitchell et al. (1982) qui se base sur l'hypothèse (1) est non conservatrice. De plus, la solution de Mitchell et al. (1982) ne sera plus conservatrice avec la présence d'une surcharge à la surface du remblai.

Le modèle de Mitchell et al. (1982) a été accepté et utilisé dans l'industrie minière malgré ces limitations, mais probablement pour sa simplicité et le fait de ne pas devoir effectuer des essais triaxiaux. En effet, l'application de cette solution lors du dimensionnement du remblai a permis de réduire la quantité du ciment utilisée, comparativement aux méthodes de dimensionnement de l'époque basées sur le poids des terres.

2.2.1.2 Remblai comme plancher de travail

Le remblai cimenté en pâte peut être utilisé dans la mine comme un plancher de travail (Figure 2.7), dans ce cas la capacité portante du RPC doit être suffisante pour supporter les équipements lourds. La formule de Terzaghi est généralement utilisée pour évaluer la capacité portante du remblai:

$$q_r = 0.4\gamma_r B N_\gamma + 1.2c_b N_c \quad \text{et} \quad N_\gamma = 1.8(N_q - 1)\tan\varphi_r \quad \text{Chapitre 2.6)}$$

$$N_c = \frac{(N_\gamma - 1)}{\tan\varphi_r} \quad \text{et} \quad N_q = \tan^2\left(45^\circ + \frac{\varphi_b}{2}\right) \exp(\pi \tan\varphi_b) \quad \text{Chapitre 2.7)}$$

N_c , N_γ , N_q , = facteurs empiriques adimensionnels dépendant de l'angle de frottement du remblai ; γ_r : poids volumique du remblai ; B : largeur de contact des pneus ; c_b = cohésion du remblai ; φ_b : angle de friction du remblai.

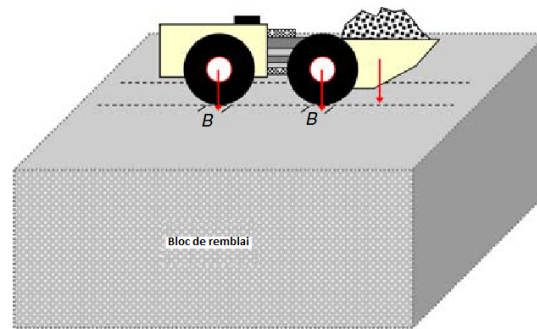


Figure 2.7: Remblai utilisé comme une plate-forme de travail (Belem et Benzaazoua, 2008)

2.2.2 Facteurs d'impact sur les propriétés des remblais en pâte

La stabilité des chantiers remblayés étant très importante pour la sécurité de la mine et des mineurs, plusieurs paramètres doivent être pris en compte lors de la conception de la recette optimale du RPC pour pouvoir atteindre les performances souhaitées. Il est ainsi de la plus haute importance d'optimiser la formulation des recettes de mélange pour une réponse mécanique plus adéquate du RPC tout en tenant compte de l'aspect économique. Ces facteurs sont à la fois intrinsèques et extrinsèques.

2.2.2.1 Facteurs internes ou intrinsèques aux remblais

Pour définir un remblai de meilleure qualité, plusieurs paramètres intrinsèques doivent être pris en compte en l'occurrence la granulométrie des résidus miniers, leur teneur en sulfures, le type et la proportion de liant.

a. Effet de la teneur en soufre

Le comportement du remblai en pâte cimenté vis-à-vis de la teneur en sulfures a été largement étudié (Cihangir et al., 2015; Yin et al., 2020; Liu et al., 2020; Yilmaz et al., 2020). Les résultats de ces études ont mis en évidence l'hypersensibilité de l'UCS des remblais vis-à-vis de la teneur en sulfures. Dong et al. (2019) ont également évalué l'effet de la variation du pourcentage de soufre des résidus (allant de 2 à 15%) sur l'UCS du remblai dans le domaine de temps de cure allant de 14 à 360 jours. Les résultats expérimentaux représentés sur la Figure 2.8a indiquent que l'UCS des échantillons de remblais contenant de différentes concentrations en soufre augmente avec le temps de cure jusqu'à 90 jours. Au-delà de 90 jours, l'UCS diminue avec l'augmentation du temps de cure. Cette étude a permis également à ces chercheurs (Dong et al., 2019) de déterminer le pourcentage en soufre optimal pour obtenir la résistance la plus élevée à 90 jours, qui est de 5%. Ce comportement a été associé à l'effet accélérateur de durcissement du sulfate à un âge précoce. En effet, à 90 jours de cure, la plus faible concentration de sulfate (504,6 mg/L) a été enregistrée pour le remblai contenant 5% de sulfure (Figure 2.8b), ce qui montre que le sulfate s'est impliqué dans la réaction d'hydratation du ciment et a donné lieu à la formation de sulfate de calcium, ce qui a amélioré la résistance du CPB à court terme. Ces conclusions sont conformes à celles rapportées par Jiang et Lü (2014).

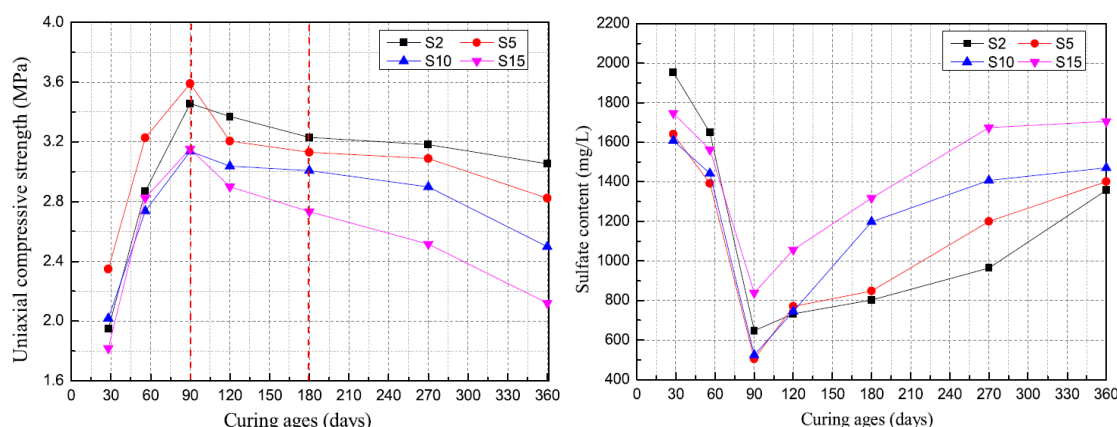


Figure 2.8: a) UCS des échantillons de RPC avec différentes teneurs en soufre, b) concentration en sulfate des échantillons à différentes teneurs en soufre (Dong et al., 2019)

Cependant, une augmentation excessive de la teneur en soufre fait diminuer l'UCS des remblais (Yin et al., 2020; Liu et al., 2020; Yilmaz et al., 2020). Ceci est dû principalement à une quantité de

sulfate relativement élevée, qui induit la formation de phases expansives, qui se caractérisent par la précipitation des minéraux secondaires comme le gypse et l'étringite. Ces derniers génèrent des fissures et une porosité élevée dans la matrice du remblai, ce qui favorise les altérations chimiques qui induisent la perte de résistance du remblai (Pokharel et Fall, 2013).

b. Effet de la granulométrie des résidus

Au cours de leur étude, Qui et al. (2020) ont mis au point l'effet de la teneur en particules fines ($< 20 \mu\text{m}$) sur le développement de l'UCS des échantillons de RPC, comme illustré sur la Figure 2.9. Ces auteurs avancent que, quel que soit le temps de cure, l'UCS du RPC diminue considérablement avec l'augmentation du pourcentage de particules fines jusqu'à 54,4%. Au-delà de ce pourcentage, l'UCS reste pratiquement stable ou augmente légèrement. Ces résultats confirment les constatations rapportées par Fall et al. (2007), qui ont conclu également que les résidus à granulométrie moyenne à grossières sont les plus propices au gain de l'UCS de RPC. Toutefois, ces résultats contredisent ceux avancés par Ke et al. (2015), qui ont démontré que l'UCS des échantillons de RPC augmente progressivement avec l'accroissement de la teneur en particules fines des résidus. Cette différence de réponse peut être attribuée aux pourcentages élevés de fines particules investigués dans cette étude et qui sont entre 33,9 et 74,94 comparés au domaine de pourcentage étudié par Ke et al. (2015).

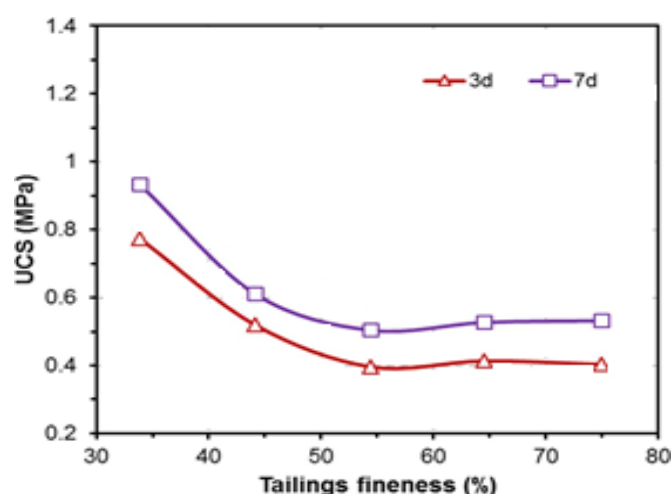


Figure 2.9: UCS des échantillons de RPC à différents pourcentages de particules fines après 3 et 7 jours de cure (Qiu et al., 2020)

Selon Landriault (1995), l'exigence minimale en matière de distribution granulométrique est d'avoir 15-20% (en masse de concentration solide contenant des particules inférieures à 20 μm), au-delà de laquelle la résistance mécanique des remblais en pâte diminue.

c. Effet du type et de la proportion de liant

Le type et la proportion de liant affectent grandement l'économie et les performances mécaniques du RPC (Benzaazoua et Belem, 2000; Jiang et al., 2020; Behera et al., 2020). Le choix du liant repose sur certains facteurs, y compris la disponibilité du matériau, la méthode d'extraction, la géométrie du chantier et les critères économiques (Peyronnard et Benzaazoua, 2012). Le ciment Portland ordinaire est largement utilisé en raison de sa grande disponibilité et ses performances à améliorer les propriétés mécaniques des RPC (Tariq et Yanful, 2013; Jiang et al., 2020). Malgré les avantages du ciment Portland, son usage exclusif dans la formulation des RPC constitue un fardeau économique pour les industries minières. L'opération de remblayage représente en effet 20% des coûts d'exploitation minière souterraine, dont 75% est le coût du liant lorsque le ciment Portland est utilisé seul (Xue et al., 2019). En outre, les liants qui sont riches en calcium tel que le ciment Portland ordinaire sont sujets à l'attaque sulfatique (Fall et Benzazouaa, 2005; Dong et al., 2019). Ce phénomène survient en présence d'une quantité de sulfate relativement élevée, qui peut provenir soit d'une oxydation des sulfures contenus dans les résidus, soit de l'eau de mélange. Ce phénomène induit une décalcification des hydrates (C-S-H), en raison de la dissolution de la portlandite et la libération de calcium qui réagit avec les sulfates, ce qui entraîne une baisse de la capacité de cimentation du liant et par conséquent la résistance mécanique diminue. L'attaque sulfatique peut également contribuer au développement des fissures au sein du RPC faits à partir de résidus très sulfureux (Kesimal et al., 2004). En plus de l'attaque sulfatique, qui constitue le problème majeur de la durabilité des remblais en pâte cimentés s'ajoute le phénomène d'auto-ignition qui est une combustion interne spontanée des remblais à la suite d'une accumulation progressive de chaleur généralement générée par des réactions d'oxydation des sulfures, est susceptible d'endommager sévèrement l'intégrité de la matrice du remblai, ceci se traduit par une chute drastique de la résistance mécanique. Ainsi, le choix du type de liant lors du dimensionnement du remblai est d'une importance cruciale. Ce choix doit se faire tout en tenant compte de la teneur en sulfates dans le résidu et dans l'eau de mélange. Dans le Tableau 2.2 sont

représentés les différents types de ciments requis en fonction de la teneur en sulfates contenues dans la matrice du remblai.

Tableau 2.2: Types de ciment requis en fonction de la teneur en sulfates dans la matrice du remblai (ACI, 1998)

Degré d'attaque	Sulfate soluble dans le sol (%)	Sulfate soluble dans l'eau (ppm)	Ciment recommandé
Léger	0,00 à 0,10	0 à 150	Type I (GU)
Modéré	0,01 à 0,20	159 à 1500	Types II (MS), IP/IP (MS), ou IS/IS(MS)
Sévère	0,20 à 2,00	1500 à 10 000	Type V (HS)
Très sévère	>2,00	>10 000	Type V (HS) + pozzolane ou GGBS (Slag)

L'étude menée par Gauthier (2004) a permis de visualiser le comportement mécanique général des remblais miniers vis-à-vis de la proportion de liant utilisé. Les résultats expérimentaux de cette étude ont révélé que quel que soit le type de remblais miniers (remblai rocheux, en pâte ou hydraulique), la résistance mécanique de ces remblais augmente avec l'accroissement de la proportion du liant utilisé. En effet, il a été observé que la valeur de la résistance mécanique obtenue avec le remblai en pâte cimenté passe de 0,5 à 5 MPa pour des pourcentages de liant allant de 4 à 8%. Ces résultats sont en accord avec d'autres études (Benzaazoua et Belem, 2000; Jiang et al., 2020), qui ont également démontré que l'UCS des échantillons de RPC est proportionnelle à la proportion de liant utilisée, et ce, quelque soit le temps de cure. Ceci peut être attribué à l'augmentation de la quantité de produits d'hydratation, ce qui fait diminuer la porosité globale du RPC et promouvoir la cimentation et la résistance mécanique du remblai (Yılmaz et Ercikdi, 2016).

2.2.2.2 Facteurs externes ou extrinsèques aux remblais

Les facteurs extrinsèques sont liés aux interactions du remblai avec les conditions de l'environnement de la mine souterraine, comme le montre la Figure 2.10 (le drainage, les interactions entre le remblai et le massif rocheux, l'effet d'arche, les dimensions des chantiers ouverts, effet de la température, etc.) (Belem et Benzaazoua, 2008).

Des études antérieures ont montré que pour une même recette de mélange, la résistance à la compression des échantillons in situ était généralement 2 à 6 fois plus élevée que celle obtenue à partir des échantillons préparés au laboratoire (Cayouette, 2003; Belem et al., 2002; Belem et

Benzaazoua, 2008). Cela a été expliqué par le fait que le taux de durcissement du RPC augmente rapidement sous des contraintes effectives; ce qui permet d'augmenter le taux de développement de la résistance ultime (Belem et al., 2006; Helinski et al., 2006; Thompson et al., 2012). Par conséquent, les résultats obtenus à partir du laboratoire peuvent sous-estimer la résistance à la compression (UCS); ce qui peut conduire à un surdimensionnement de la stabilité des chantiers remblayés et cela aura un impact négatif sur la productivité de la mine concernée à cause des coûts additionnels d'opérations de remblayage.

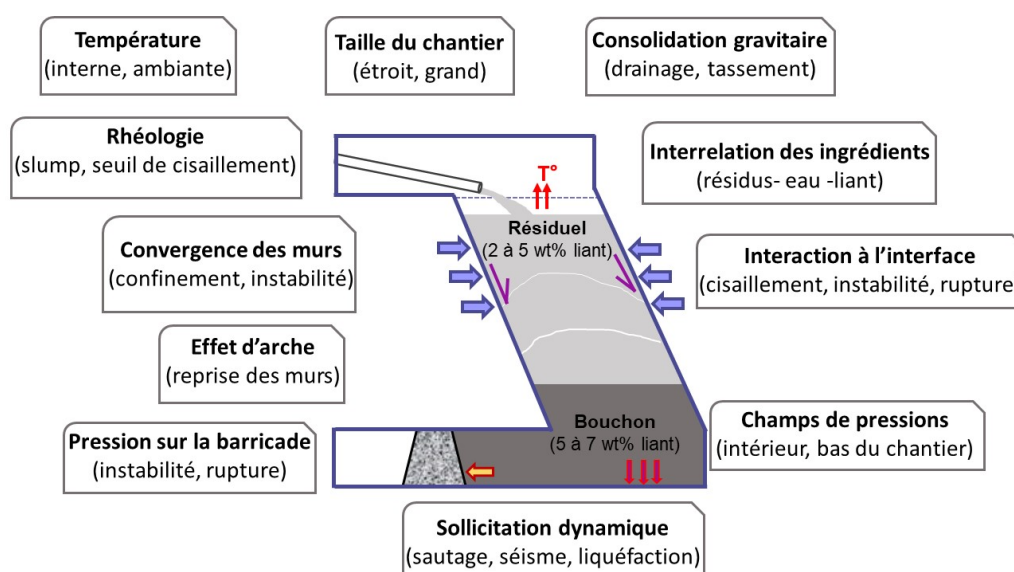


Figure 2.10: Schéma typique d'un chantier minier remblayé montrant les différents facteurs d'influence sur la stabilité (Belem, 2009)

a. Effet de la température

Au cours du remblayage ou après la mise sous terre du remblai en pâte cimentée, le processus de durcissement du ciment est soumis à des sollicitations thermiques qui varient au cours du temps et qui peuvent améliorer ou dégrader les propriétés mécaniques du remblai. Cette variation de la température peut provenir du processus d'hydratation lui-même indépendamment du milieu extérieur. Il s'agit de la chaleur dégagée par les interactions chimiques des principaux composants du liant hydraulique. Le changement de la température à l'extérieur du remblai (chaleur dégagée par les roches qui augmente avec la profondeur, chaleur générée par les opérations d'explosifs et les machines) peut également s'ajouter à la température interne pour augmenter la sollicitation

thermique. Dans ce sens, de nombreux chercheurs se sont intéressés récemment à l'effet de la température sur le durcissement et le développement de la résistance mécanique du remblai en pâte cimenté (Chen et al., 2021; Jiang et al., 2020; Yan et al., 2020). Les résultats expérimentaux de ces études ont démontré que la résistance à la compression uniaxiale (UCS) des échantillons de remblais en pâte augmente avec l'élévation de la température. L'ampleur de cette augmentation s'est avérée bien plus importante à court terme qu'à des âges avancés. Par exemple, l'étude de Chen et al. (2021) dont les résultats sont présentés à la Figure 2.11 a démontré que, pour un temps de cure de 3 jours, l'accroissement de la température de 35 à 50°C a induit une augmentation de l'UCS de 104,5%, qui n'était que de 51,4% pour 28 jours de cure. Ce comportement a été expliqué par l'accélération du processus d'hydratation du ciment avec l'augmentation de la température, ce qui entraîne la formation d'une plus grande quantité de produit d'hydratation (par exemple CH, C-S-H) à un âge précoce, qui assurent la cimentation et par conséquent favorise l'acquisition de la résistance mécanique. Cependant, des températures élevées ($\geq 35^\circ\text{C}$) pourraient engendrer la formation des microfissures au sein des RPC à long terme (≥ 90 jours) et détériorer par conséquent leur résistance à la compression (Jiang et al., 2020).

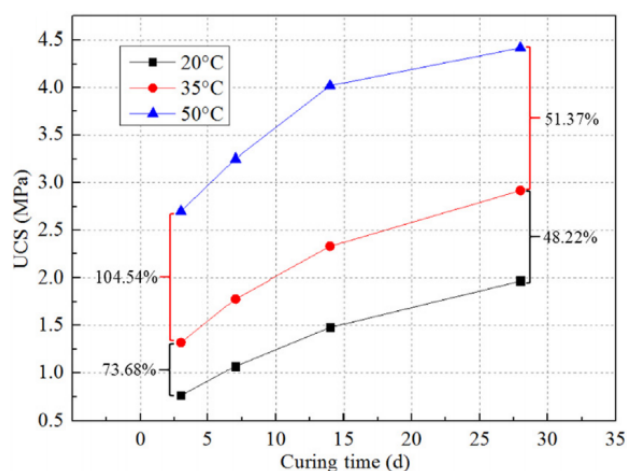


Figure 2.11: Effet de la température sur la résistance mécanique du RPC (Chen et al., 2021)

b. Effet de la consolidation gravitaire

Plusieurs travaux ont mis en évidence l'effet de la consolidation sur les propriétés mécaniques du remblai en pâte (Belem et al., 2006; Thakur, 2008; El Aatar, 2011; Belem et al., 2016; Yin et al., 2020). À l'issue de leurs travaux de recherche, des auteurs ont constaté une répartition différente

de la résistance le long de la même hauteur horizontale du chantier remblayé due à l'effet de consolidation (Yin et al., 2020). En effet, ces mêmes auteurs ont noté une résistance à la compression uniaxiale près des parois rocheuses plus élevée que celle de la zone centrale du bloc de remblai consolidé, comme l'illustre la Figure 2.12. Des conclusions similaires sur l'effet de la consolidation sur la résistance à la compression du RPC ont été avancées par Thakur (2008). Ce dernier a montré que l'UCS du remblai augmente avec la profondeur, et que l'étendue de cette augmentation dépend du type de liant utilisé dans sa fabrication (Belem et al., 2006; Thakur, 2008; El Aatar, 2011; Belem et al., 2016).

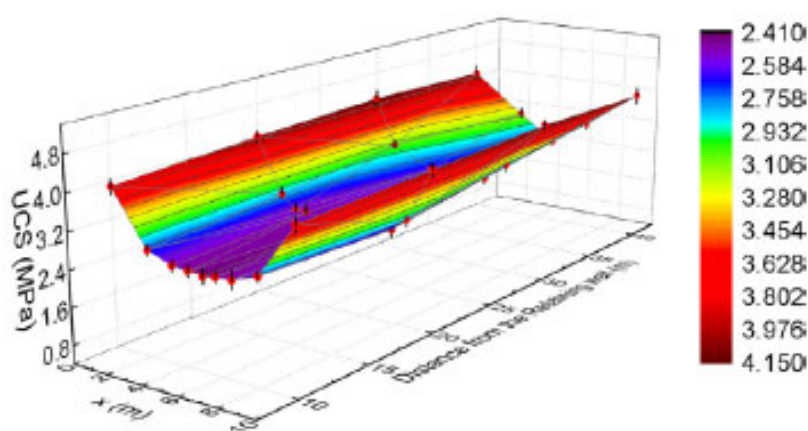


Figure 2.12: Évaluation de l'UCS du RPC sous terre après 56 jours de cure (Yin et al., 2020)

2.3 Les polymères super absorbants (PSA)

2.3.1 Généralités

Les PSAs se composent de chaînes réticulées hydrophiles qui peuvent absorber et retenir considérablement de grandes quantités d'eau ou de solutions aqueuses par rapport à leur propre masse tout en formant un gel (Jensen et Hansen, 2001; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Snoeck et al., 2014; Mignon et al., 2019). Les PSA sont des substances constituées généralement d'une poudre blanche similaire à du sucre de table. La haute capacité d'absorption des PSAs dépend principalement de leur capacité d'absorption élevée qui leur permettent d'emmagasiner d'énormes quantités d'eau. En raison de cette caractéristique, les PSA ont été particulièrement utilisés en 1960 dans le domaine de l'agriculture aux États Unis pour améliorer la propriété de rétention d'eau du

sol cultivé (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008). Depuis maintenant plusieurs années, les PSA trouvent leur application dans de divers domaines autres que l'agriculture (Bahaj et al., 2010; Behera et Mahanwar, 2020) notamment, pour la fabrication des couches jetables (Sánchez-Orozco et al., 2017; Yeong et al., 2014), en médecine (Tomić et al., 2009; Ramgopal et al., 2019), dans le domaine de l'horticulture et dans la protection de l'environnement grâce à leur pouvoir séquestrant des métaux lourds (Wang et al., 2009; Gao, 2002; Shah et al., 2018). Le marché mondial des PSA a été de 2,3 millions de tonnes en 2020 (Global Superabsorbent Polymers Industry, 2020).

2.3.2 Types de PSA

Les PSA peuvent être classées principalement en fonction de trois différents aspects (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008):

- la source d'origine du PSA,
- la présence ou l'absence d'une charge électrique dans les chaînes réticulées,
- le type de monomères décrivant leur structure chimique.

Selon l'origine des PSA, ces matériaux peuvent être subdivisés en trois classes principales: les polymères synthétiques, semi-synthétiques et naturels (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008). Selon les mêmes auteurs, la plupart des polymères conventionnels sont fabriqués principalement à partir des matériaux synthétiques issus de substances pétrochimiques. Ils sont généralement produits à partir de l'acide acrylique (AA), de ses sels et de l'acrylamide (AM) par l'intermédiaire des techniques de polymérisation.

Les polymères semi-synthétiques sont préparés par greffage de produits synthétiques sur des substances naturels (Mahdavinia et al., 2004; Hua et al., 2009; Yu et al., 2011). Les PSA naturels sont principalement à base de polysaccharides ou polypeptides (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Mignon et al., 2017).

Selon la présence ou absence d'une charge électrique dans les chaînes réticulées, les PSA peuvent être subdivisés en trois catégories (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Mignon et al., 2017) :

- ioniques (comprenant des anions et des cations),
- électrolyte amphotère (ampholyte) contenant à la fois les groupes basiques et acides,
- zwitterionique (bétaines) contenant à la fois des groupes ioniques et cationiques, dans chaque motif structural répétitif.

Pour la classification selon le type de monomère, on peut distinguer (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008) :

- Polyacrylate et polyacrylamide réticulé,
- Cellulose de polyacrylonitrile polymérisé (PAN) ou copolymère greffé sur amidon,
- Copolymères réticulés d'anhydride maléique.

2.3.3 Caractéristiques générales des PSA

Les PSA possèdent de nombreuses caractéristiques qui les rendent attrayants pour différentes applications y compris leurs propriétés d'absorption (capacité d'absorption et taux d'absorption).

2.3.3.1 Capacité d'absorption et taux d'absorption des PSA

La capacité d'absorption représente la quantité du liquide absorbée par le PSA après un certain temps d'imprégnation et d'égouttage. Cette dernière dépend à la fois de la nature du liquide et du PSA. La capacité d'absorption peut être estimée par l'équation.

$$K_{PSA} = \frac{mPSA_{gonflé}}{mPSA_{sec}} \quad \text{Chapitre 2.8)}$$

Où $mPSA_{gonflé}$ et $mPSA_{sec}$ représentent respectivement les masses du PSA à l'état gonflé et à l'état sec.

Le taux d'absorption d'un PSA par un liquide constitue le moteur du processus d'absorption. Il dépend de la quantité maximale de liquide qui peut être absorbée. Le taux d'absorption Q_{PSA} peut être estimé par l'équation.

$$Q_{PSA} = \frac{mPSA_{gonflé} - mPSA_{sec}}{mPSA_{sec}} = K_{PSA} - 1 \quad \text{Chapitre 2.9)}$$

Les deux mécanismes expliquant l'absorption de l'eau par les PSA sont principalement la capillarité et l'osmose (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008).

La capillarité est associée au pouvoir des PSA d'aspirer les molécules de la solution aqueuse dans leurs structures poreuses. La force d'aspiration capillaire est liée à la tension superficielle de la solution, des dimensions des pores et à la tension de surface de la substance absorbante (Staples et Chatterjee, 2002).

L'osmose est le mouvement du fluide depuis le milieu hypotonique (milieu neutre à l'extérieur du polymère) vers le milieu hypertonique (milieu ionique à l'intérieur du polymère). La différence de concentration entre la structure interne du polymère et le milieu extérieur conduit à l'incorporation de l'eau dans le réseau du polymère tout en produisant une expansion du réseau moléculaire, ceci se traduit par une augmentation considérable du volume du PSA jusqu'à ce que l'équilibre d'absorption (la concentration des ions à l'intérieur et à l'extérieur du PSA sont égaux) du PSA soit atteint (Mechtcherine et Reinhardt, 2012; Wei et al., 2018; Yang et al., 2019). La théorie de Donnan (Liang et al., 2009) est généralement utilisée pour déterminer la pression osmotique (π_i) qui est proportionnelle à la concentration en ions dans la solution aqueuse, pour prévoir le comportement d'absorption des PSAs dans des milieux salins. Cette théorie s'exprime par l'équation suivante (Liang et al., 2009) :

$$\pi_i = RT \sum_i (C_i^g - C_i^s) \quad \text{Chapitre 2.10)}$$

Où π_i est la pression osmotique entre le gel et la solution; C_i^g et C_i^s : sont respectivement les concentrations de l'espèce i dans le gel et dans la solution; T est la température de la solution d'absorption et R est la constante des gaz parfaits.

Ainsi, la capacité d'absorption des PSA est un effet combiné de ces deux différents mécanismes (l'osmose et la capillarité). À titre d'exemple, dans son état sec, la chaîne de PSA (Sodium Carboxylate) est repliée sur elle-même. La présence de l'eau provoque l'ionisation des groupes carboxylates de sodium dans le réseau polymérique en ions carboxylate négatifs et des ions de sodium positifs. Les ions de sodium $[Na]^+$ se dissocient, il apparaît ainsi des charges négatives le long des chaînes de polymères comme illustré sur la Figure 2.13. Ce qui crée des répulsions électrostatiques entre les groupes carboxylates et donc la pression osmotique augmente à l'intérieur du gel. Cela se traduit par l'expansion du PSA et l'absorption d'eau en raison des chaînes qui se déplient tout en permettant aux molécules d'eau de pénétrer. L'eau se trouve ainsi immobilisée

à l'intérieur du PSA car des liaisons hydrogène se forment entre les groupements hydrophiles du polymère et les molécules d'eau (Elliot 2004; Bu et al., 2018; Cheng et al., 2019). Les polymères super absorbants ont pour caractéristiques principales d'avoir une résistance à la compression suffisamment élevée pour éviter la résorption de l'eau absorbée par rapport à d'autres matériaux absorbants (Mignon et al., 2019; Behera et Mahanwar, 2020).

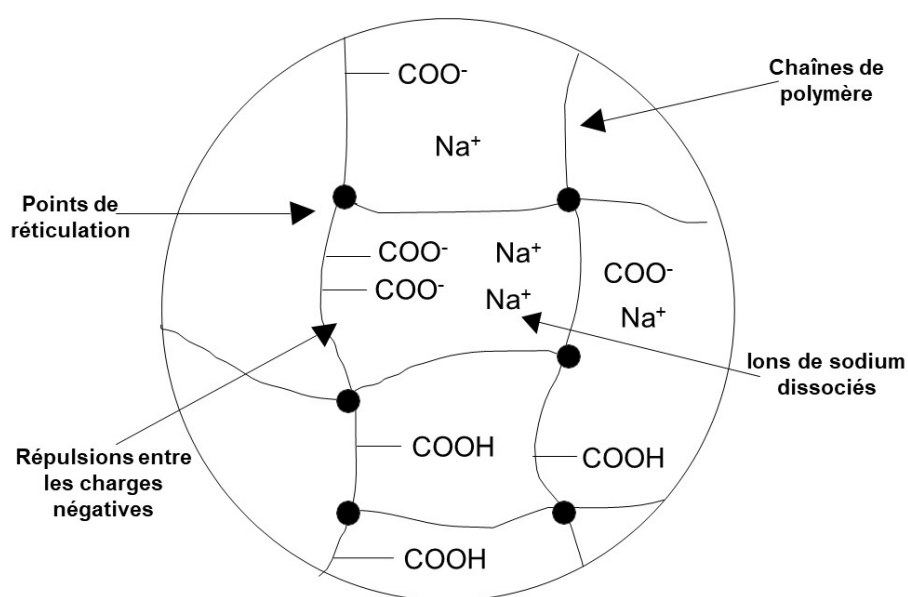


Figure 2.13: Mécanisme d'absorption de l'eau d'un PSA (d'après Elliot, 2004)

2.3.4 Facteurs affectant les propriétés d'absorption des PSA

La capacité d'absorption du PSA est influencée par différents facteurs, notamment les propriétés physiques du PSA (tel que la taille des particules, la porosité et le degré de réticulation) et les facteurs environnementaux à savoir la température, le pH de la solution, la composition et la concentration en espèce chimique de la solution. L'influence de ces facteurs physiques et environnementaux sur la capacité d'absorption d'un PSA a été largement étudié par de nombreux chercheurs (Elliot, 2004; Jensen et Hansen, 2001; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Esteve, 2010; Wei et al., 2018; Cheng et al., 2019; Jung et al., 2020).

Dans ce qui suit on présente ces différents facteurs.

2.3.4.1 Effet des propriétés physiques sur la capacité d'absorption des PSA

La capacité d'absorption est fortement affectée par certains paramètres liés essentiellement au PSA notamment, le degré de réticulation et la taille des particules.

a. Effet de degré de réticulation

La réticulation des PSAs consiste à former des liaisons chimiques ou des ponts entre les chaînes de polymères de faibles masses molaires pour former un réseau tridimensionnel de masse molaire importante en présence d'un agent réticulant comme représenté sur la Figure 2.14. Le degré de réticulation correspond au nombre de liaisons reliant une chaîne polymérique à une autre. Ainsi, le degré de réticulation le plus élevé est défini par la plus petite distance entre deux liaisons. La densité de réticulation définie par la quantité du réticulant par unité de volume de PSA est un paramètre extrêmement important pour le contrôle du comportement d'absorption des PSA. En effet, des changements relativement faibles de la densité de réticulation peuvent fortement influencer les propriétés physico-chimiques du polymère notamment le comportement d'absorption et la capacité de rétention du liquide absorbé (Urgessa et al., 2018; Jung et al., 2020; Sand et Vyas, 2020; Snoeck et al., 2020). Dans ce cadre, les résultats de plusieurs recherches (Bajpai et Singh, 2006; Omidian et al., 1998; Murthy et al., 2006; Liu et al., 2011; Ismi et al., 2015; Radwan et al., 2017; Jung et al., 2020) ont montré que l'augmentation de la teneur en réticulant, déterminée par la fraction du réticulant présente dans le mélange réactionnel entraîne une diminution de la capacité d'absorption et du taux d'absorption. En revanche, la résistance mécanique d'un gel augmente avec l'augmentation de la quantité d'agent réticulant à la suite à l'augmentation du poids moléculaire entre les réticulations (Flory, 1953; Bajpai et Singh, 2006; Snoeck et al., 2020). La diminution de la capacité d'absorption des hydrogels s'explique généralement par l'augmentation du nombre de points de réticulation par unité de volume avec l'accroissement du degré de réticulation, ce qui entraîne la formation d'un réseau resserré et par conséquent la réduction de l'espace libre pour la rétention d'eau (Flory 1953; Li et al., 2004; Bajpai et Singh 2006). En outre, une réticulation élevée accentue la rigidité du réseau polymérique, ce qui limite le mouvement des chaînes macromoléculaires et réduit ainsi le taux d'absorption du matériau super absorbant (Bajpai et Singh, 2006).

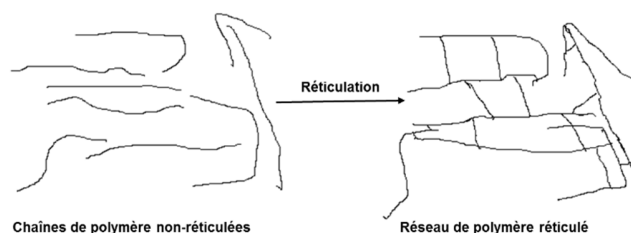


Figure 2.14: Schéma descriptif du processus de réticulation

Li et al. (2004a) ont également confirmé, lors de l'étude de l'effet de la teneur en réticulant sur le volume d'eau absorbé par le composite superabsorbant, d'une part que plus le matériau superabsorbant est réticulé, plus sa capacité de rétention d'eau sous pression est élevée et sa capacité d'absorption est faible, et d'autre part que lorsque le polymère est moins réticulé, sa capacité d'absorption est élevée cependant sa résistance au chargement est réduite dans le temps. En effet, l'augmentation de la teneur en réticulant (méthylène bisacrylamide) de 0,2 à 1,5% entraîne une baisse de la capacité d'absorption de plus de 65%. Sur la Figure 2.15 est illustrée la variation du taux d'absorption du composite superabsorbant en fonction de la teneur en réticulant.

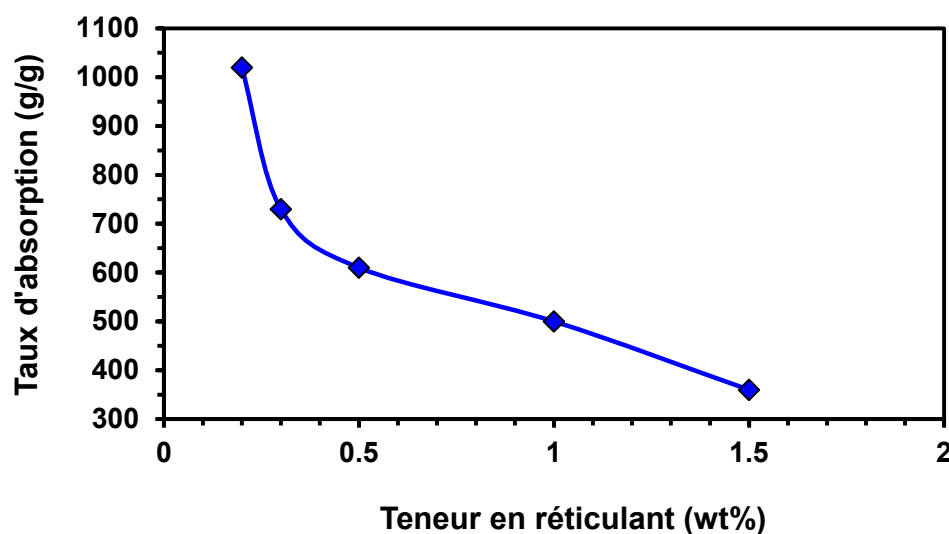


Figure 2.15: Effet de la teneur en agent de réticulation sur l'absorption d'eau du composite superabsorbant dans de l'eau distillée (Li et al., 2004a)

Omidian et al. (1998) et Murthy et al. (2006) ont montré que le comportement d'absorption des polymères superabsorbants ne dépend pas seulement de la concentration du réticulant, mais aussi de la nature de l'agent réticulant qui est utilisé. En effet, pour la préparation de deux polymères

ayant une capacité d'absorption de 500 g/g, en utilisant deux types différents de réticulant, l'un est soluble dans l'eau (N-N'méthylène bisacrylamide) et l'autre est soluble dans l'huile (éthylène diméthyle acrylate), Omidian et al. (1998) ont montré que la quantité de réticulant soluble dans l'huile nécessaire était 100 fois plus élevée que celle du réticulant soluble dans l'eau. Pour bien illustrer l'effet de la nature et de la concentration de l'agent réticulant sur la quantité d'eau absorbée, Murthy et al. (2006) ont préparé différents hydrogels à réseau semi-interpénétrant (semi IPN) en faisant varier la nature de l'agent de réticulation. L'ensemble des résultats de cette étude ont révélé que quel que soit le type de réticulant, l'augmentation de la concentration de réticulant entraîne une réduction de la capacité d'absorption des hydrogels et que l'ampleur de cette réduction dépend de la nature du réticulant qui est utilisé. En effet, une diminution de 66% de capacité d'absorption en utilisant le N-N'méthylène bisacrylamide (NMBA) comme réticulant a été observée lorsque la teneur en réticulant a augmenté de sept fois la teneur initiale. Cette baisse lorsque le diallate phthalates (DP) était utilisé comme agent de réticulation était de 39% en doublant simplement la concentration de réticulant initiale. La capacité d'absorption élevée de l'hydrogel réticulé par le DP a été attribuée à la porosité élevée que ce réticulant confère à ce type d'hydrogel. En effet, la faible réactivité du DP entraîne la formation d'un réseau de faible densité de réticulation et de porosité importante. En revanche, le taux d'absorption faible de l'hydrogel réticulé par le NMBA est associé à la forte solubilité de ce type de réticulant dans le mélange réactionnel et à sa grande réactivité, ce qui favorise la formation d'un réseau hydrogel hautement réticulé générant ainsi une capacité de gonflement plus faible que celle de l'hydrogel légèrement réticulé par le DP. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par d'autres chercheurs (Ismi et al., 2015; Urgessa et al., 2018; Sand et Vyas, 2020) lors de l'évaluation du comportement d'absorption des PSAs en fonction du degré de réticulation. Ismi et al. (2015) ont expliqué l'effet significatif du degré de réticulation sur le taux d'absorption par l'action direct de la densité de réticulation sur la surface spécifique, qui contrôle la vitesse et le taux d'absorption du gel.

Pour évaluer l'effet du degré de réticulation sur le poids moléculaire moyen entre les réticulations dans le réseau de polymère susceptible d'affecter de manière significative le taux d'absorption des hydrogels, Peppas-Merrill (Peppas et Mikos, 1986) ont proposé une version modifiée de l'équation proposée par Flory-Rehner (1943), pour décrire la variation du taux d'absorption des gels de PSA dans un solvant en fonction du poids moléculaire moyen $\overline{M}_c$ (g/mol) entre les réticulations. Cette équation s'écrit comme suit (Peppas et Mikos, 1986) :

$$\frac{1}{\overline{M}_c} = \frac{1}{\overline{M}_n} - \frac{\overline{v}}{V_1} \frac{[\ln(1-v_{2,s}) + v_{2,s} + \chi_1 v_{2,s}^2]}{v_{2,r} \left[\left(\frac{v_{2,s}}{v_{2,r}} \right)^{\frac{1}{3}} - \frac{1}{2} \left(\frac{v_{2,s}}{v_{2,r}} \right) \right]} \quad (2.11)$$

$\overline{M}_n$: Masse moléculaire moyenne en nombre des chaînes de PSA non réticulées en g/mol. Elle est définie comme étant la somme des masses molaires de toutes les chaînes dans un échantillon divisé par le nombre total de chaînes de l'échantillon;

$\overline{v}$: Volume spécifique de la phase amorphe (non ordonnée) du polymère non réticulé en cm³/g. Il représente le rapport du volume de PSA à sa masse, c'est-à-dire l'inverse de sa masse volumique;

V_1 : volume molaire du solvant en cm³/mol;

$v_{2,s}$: fraction volumique de polymère après absorption et avant réticulation

$v_{2,r}$: fraction volumique de polymère après réticulation et avant absorption d'eau.

χ_1 : paramètre d'interaction entre le polymère et le solvant (sans unité).

La densité de réticulation ρ_r (mol/cm³) peut être calculée à partir de l'équation suivante (Peppas et Mikos, 1986)

$$\rho_r = \frac{1}{\overline{v} \times \overline{M}_c} \quad (2.12)$$

Lors de l'examen de l'effet du degré de réticulation d'un hydrogel composé de macromères de poly (alcool de vinyle) modifiés par des groupes d'acrylate en utilisant le glutaraldéhyde comme agent réticulant, Martens et Anseth (2000) ont montré que le comportement d'absorption de ces hydrogels et leurs propriétés mécaniques dépendent de la masse moléculaire et du degré de réticulation du réseau polymérique. En effet, les résultats expérimentaux de cette étude ont révélé que le module d'élasticité diminue avec la diminution de la densité de réticulation du gel, c'est-à-dire une augmentation de la capacité d'absorption. En effet, lorsque la capacité d'absorption de l'hydrogel a varié de 5,5 à 18 g/g à la suite d'une réduction de la teneur en réticulant, son module d'élasticité a diminué de 316 kPa. Cette diminution a été expliquée par le fait que la contrainte engendrant la déformation du PSA est directement liée à longueur des chaînes entre les points

nœuds de réticulation qui détermine le degré de leur étirement. Ainsi, plus le taux d'absorption de l'hydrogel croît, plus les chaînes subissent une expansion élastique importante. Cependant, plus le taux d'absorption diminue, plus la structure du réseau d'hydrogel est rigide et la capacité de rétention du liquide absorbée augmente lorsqu'une force lui est appliquée. Les résultats de cette étude sont conformes à la théorie de Flory (1953) et aux résultats de l'étude réalisée par Slaughter et al., (2009), qui ont développé une équation reliant le module d'élasticité au poids moléculaire moyen entre les réticulations $\overline{M}_c$, qui s'écrit comme suit (Slaughter et al., 2009):

$$\frac{1}{\overline{M}_c} = \frac{3E(1-2\nu)}{2(1+\nu)\rho RT(\nu_{2,s})^{1/3}} \quad \text{Chapitre 2.13)}$$

Où ρ est la densité du polymère; ν est le coefficient de poisson et T est la température du gel.

Vu leurs excellentes propriétés d'absorption, l'utilisation des polymères superabsorbants dans des applications industrielles ne cessent de se développer. Ainsi, le choix du matériau superabsorbant optimal pour une application donnée est d'une importance cruciale. Ce choix repose sur trois caractéristiques principales : la capacité d'absorption, le taux d'absorption, et la résistance mécanique.

Le matériau superabsorbant recommandé pour assurer un taux de déshydratation optimal des rejets de concentrateurs, doit avoir une capacité de rétention du liquide et une capacité d'absorption. Cependant, les PSAs ayant une capacité d'adsorption élevée sont facilement déformables sous l'effet d'une pression, ce qui entraîne l'apparition d'un phénomène appelé gel blocking (Smith et Lind, 1995; Stirner, 2014; Kabiri et al., 2011; Aliouche et al., 2001; Lee et al., 2016) qui réduit considérablement le taux d'absorption de l'hydrogel (Kim et al., 2021).

b. Gel blocking (blocage de gélation)

Le *gel blocking* se produit lorsque les polymères absorbent le liquide si instantanément et rapidement qu'une couche de gel gonflé étanche se forme et bloque la diffusion du liquide aux couches adjacentes de particules de PSA secs (Kim et al., 2021). L'ampleur du gel blocking dépend de la porosité de la couche de gel gonflé, qui diminue drastiquement avec l'accroissement de la déformabilité du matériau gonflant en raison de la capacité d'interconnexion élevée des pores entre les particules de ce matériau, notamment lorsqu'une charge lui est appliquée (Buchholz,

2006), ce qui empêche le liquide d'atteindre tous les grains secs de polymères réduisant ainsi leurs taux d'absorption comme illustré par la Figure 2.16.



Figure 2.16: Schéma descriptif du phénomène de gel blocking (Buchholz, 2006)

Par conséquent, le matériau superabsorbant requis pour assurer un épaissement optimal des rejets de concentrateurs doit présenter en plus d'une capacité d'absorption élevée, une résistance à la pression suffisamment élevée pour éviter le gel blocking et garantir la rétention et la séquestration de la solution absorbée même sous une charge. Ces propriétés décisives dans le choix du polymère superabsorbant dépendent fortement de la densité de réticulation et de la répartition des points de réticulation dans le réseau polymérique (Smith et Lind, 1995; Buchholz, 2006; Kabiri et al., 2011; Kozicki et al., 2016; Cheng et al., 2019). Dans ce sens, plusieurs chercheurs se sont particulièrement intéressés au développement de certaines méthodes permettant d'améliorer la résistance mécanique définie par une résistance suffisante pour limiter le gel blocking. Parmi ces méthodes, figure l'augmentation de la densité de réticulation du réseau polymérique. Cependant, une forte réticulation conduit à la formation d'un hydrogel moins performant en raison de sa faible capacité d'absorption (Kabiri et al., 2011; Cheng et al., 2019). En outre, le procédé de réticulation de la surface de particules de polymères superabsorbants en utilisant un second agent de réticulation de surface peut être utilisé pour améliorer le taux d'absorption et la capacité d'absorption du PSA sous pression (Buchholz et Graham, 1998; Smith et Lind, 1995). Ce procédé consiste à augmenter la densité de réticulation de la surface des particules donnant ainsi la formation d'une particule constituée d'une coque (enveloppe) hautement réticulée et d'un noyau légèrement réticulé (Elliott, 2004).

Actuellement, l'incorporation des minéraux argileux comme agents de réticulation inorganiques dans le réseau polymérique tels que le kaolin (Cheng et al., 2019; Tahir et al., 2019), la montmorillonite (Lee et Yang, 2004; Kabiri et Zohuriaan-Mehr, 2004; Bao et al., 2011; Mu et al., 2015) l'attapulgitite (Li et al., 2004b; Seggiani et al., 2020), le mica (Lin et al., 2001; Zhang et Wang, 2007), la bentonite et la séricite (Wu et al., 2000; Abidin et al., 2018) et la sépiolite (Santiago et al., 2006) a permis d'obtenir un nouveau composite superabsorbant. Ce dernier présente de meilleures qualités absorbantes aussi bien qu'une meilleure résistance mécanique à faible coût par rapport aux gels de structures purement organiques. Certains auteurs (Zhang et Wang, 2007; Haraguchi et al., 2003; Saurabh et al., 2018; Mukhopadhyay et al., 2020) ont constaté que les feuillets d'argiles agissent comme agent de réticulation super multifonctionnels. En effet, les composites superabsorbants à base d'argiles ont montré des propriétés mécaniques remarquables (une grande capacité d'absorption et de rétention d'eau sous pression, un module d'élasticité élevé, une résistance à la compression et à la flexion élevée, une résistance importante au gel prohibant le gel blocking et des propriétés d'absorption et de désorption importantes).

La comparaison des propriétés d'absorption entre un nanocomposite d'hydrogel réticulé par un agent de réticulation inorganique (argile) et d'un autre hydrogel réticulé par un agent de réticulation organique (N,N'-Méthylènebisacrylamide) a révélé que les composites superabsorbants à base d'argile ont montré une grande capacité d'absorption et une meilleure stabilité mécanique et ce à faibles concentrations du réticulant en comparaison avec les superabsorbants réticulés avec un réticulant organique (Haraguchi, 2007). Lorsque la concentration du réticulant inorganique dans le mélange réactionnel varie de 0,010 à 0,013 mol/L, la capacité d'absorption du composite passe de 29,9 à 22,6 g/g. De même, quand la teneur en réticulant organique passe de 0,043 à 0,158 mol/L, le taux d'absorption à l'équilibre baisse, passant de 16,9 à 8,55 g/g. En outre, l'étude menée par Zhang (2007) a montré que la capacité d'absorption et le taux d'absorption dépendent fortement de la teneur et du type d'argile utilisé. En effet, Zhang et Wang (2007) ont examiné l'effet de l'insertion de cinq types d'argiles différents dans le réseau d'un polyacrylamide (PAM) sur le taux d'absorption du composite superabsorbant obtenu. Les cinq types de réticulant inorganique utilisés sont la vermiculite, le mica, le kaolin, l'attapulgitite et la montmorillonite sodique (MMT) avec une teneur dans le mélange réactionnel de 10%. Les résultats ont montré que les cinq types d'argiles employés confèrent au composite superabsorbant une capacité d'absorption de plus de 1300 g/g et que l'absorption à l'équilibre du gel obtenu diminue avec l'augmentation de la teneur en argile.

Pour une concentration d'argile, l'étude montre que l'évolution du taux d'absorption à l'équilibre dans l'eau distillé du composite superabsorbant (PAM/argile incorporé) en fonction de la nature d'argile employé est classée comme suit: PAM/vermiculite > PAM/mica > PAM /attapulgit = PAM/kaolinite > PAM/Na⁺-montmorillonite. Cette différence de réponse confirme que le taux d'absorption d'un composite superabsorbant à base d'argiles dépend de la teneur aussi bien que du type d'argile. La diminution de l'absorption d'eau avec l'augmentation de la concentration d'argile, peut être expliquée, d'un côté par le fait que l'augmentation de la teneur en argile agissant comme un réticulant inorganique fait augmenter le nombre de points de réticulation induits dans le réseau polymérique (Li et al., 2004b; Wu et al., 2003), ce qui entraîne une augmentation de la densité de réticulation du composite et une diminution de l'élasticité des chaînes polymériques. D'un autre côté, ce résultat peut être attribué à la diminution des groupements hydrophiles dans le réseau polymérique en plus de la diminution de la différence de pression osmotique entre l'intérieur et l'extérieur du gel avec l'accroissement de la concentration d'argile incorporé. La variation des propriétés d'absorption des différents composites superabsorbants en fonction du type d'argile peut être expliquée par une différence des taux d'hydratation et d'absorption entre ces argiles étudiées (Wu et al., 2003; Zhang et Wang, 2007). En effet, le taux d'absorption le moins élevé est obtenu pour le type d'argile ayant les taux d'hydratation et d'absorption les plus élevés. Ceci est dû au fait que l'augmentation de l'hydratation et d'absorption favorise les interactions entre l'argile et le réseau polymérique, ce qui conduit à une augmentation de la densité de réticulation du composite superabsorbant obtenu. Ainsi, il en résulte une capacité d'absorption et un taux d'absorption réduits.

c. Effet de la taille des grains de PSA

L'influence de la taille des particules de polymères superabsorbants à base d'acrylate sur leur propriété d'absorption a été largement étudiée par de nombreux chercheurs (Bucchloz et Graham, 1998; Omidian et al., 1999; Zouhuriaan et Kabiri, 2008; Jensen et Hansen, 2001; Ladhari et al., 2009; Esteve, 2010; He et al., 2019; De Meyst et al., 2019). Ces auteurs confirment que la taille des particules a un effet significatif sur la cinétique d'absorption. En effet, les résultats expérimentaux de ces différentes études ont montré que les PSA de petites particules ont généralement une cinétique d'absorption beaucoup plus élevée que celle des PSA de grandes particules. Par exemple, l'étude de Omidian et al. (1999) a révélé que le taux d'absorption des

polymères superabsorbants à base d'acide acrylique obtenu en 30 secondes avec des particules fines était quatre fois plus élevé que celui obtenu avec des particules grossières, et ce au degré de réticulation le plus faible. Cette différence était d'autant plus faible que le degré de réticulation s'élève. En effet, le taux d'absorption des polymères hautement réticulés pour des particules fines ne représentait que le double de celui des grosses particules. L'augmentation du taux d'absorption avec la diminution de la taille des particules peut être expliquée par l'effet majeur de la granulométrie sur la surface spécifique du grain de PSA (Omidian et al., 1999; Bao et al., 2011; Ladhari et al., 2009), qui est plus importante pour les particules de petite taille. En effet, plus la surface spécifique est grande, plus le taux d'absorption est élevé. En outre, les études menées par Esteves (2010), Bao et al. (2011) et Ladhari et al. (2009) confirment que la taille des particules de PSA a une influence significative sur la vitesse d'absorption aussi bien que sur la capacité totale d'absorption. Il est observé que les PSA de petites particules atteignaient la saturation beaucoup plus rapidement mais absorbaient moins du liquide en comparaison avec les grosses particules de même composition. Dans ce sens, Esteves (2010) a observé qu'une particule de polymère à base de polyacrylate de diamètre d'environ 500 μm à l'état sec a absorbé d'environ 16 ml/g de solution en une heure contre 11 ml/g en une minute pour une particule d'un diamètre 10 fois plus petit. Sur la Figure 2.14 est illustrée les résultats du suivi de l'évolution du diamètre des grains de PSA en fonction du temps de contact avec une solution liquide synthétique, à l'aide d'un microscope optique. La solution synthétique est produite par la dissolution des composés de ciment dans l'eau, et dont les éléments chimiques (mmol/L) sont : $[\text{Na}^+] = 200$; $[\text{K}^+] = 200$; $[\text{Ca}^{2+}] = 1$; $[\text{SO}_4^{2-}] = 15$; $[\text{OH}^-] = 672$. La Figure 2.14 montre que plus le diamètre des grains de PSA à l'état sec est grand, plus la capacité d'absorption est élevée. En effet, la taille maximale après absorption que peut atteindre un grain de PSA de diamètre de 309 μm à l'état sec est d'environ 850 μm (2,75 la taille initiale) contre 1400 μm pour un grain de diamètre de 488 μm à l'état initiale (2,87 la taille initiale). Les résultats présentés dans la Figure 2.17 mettent également en évidence que la vitesse d'absorption des PSAs est reliée à la taille des grains de PSA. En fait, plus la taille des grains est faible, plus la vitesse d'absorption est rapide. Un grain de PSA de 113 μm atteint en effet son maximum d'absorption en moins de 2 minutes. Cependant, pour un grain de PSA de diamètre supérieur à 300 m , le maximum d'absorption n'est atteint qu'après plus de 20 minutes de contact avec la solution synthétique. Ces résultats sont conformes à ceux de He et al. (2019) et De Meyst et al. (2019).

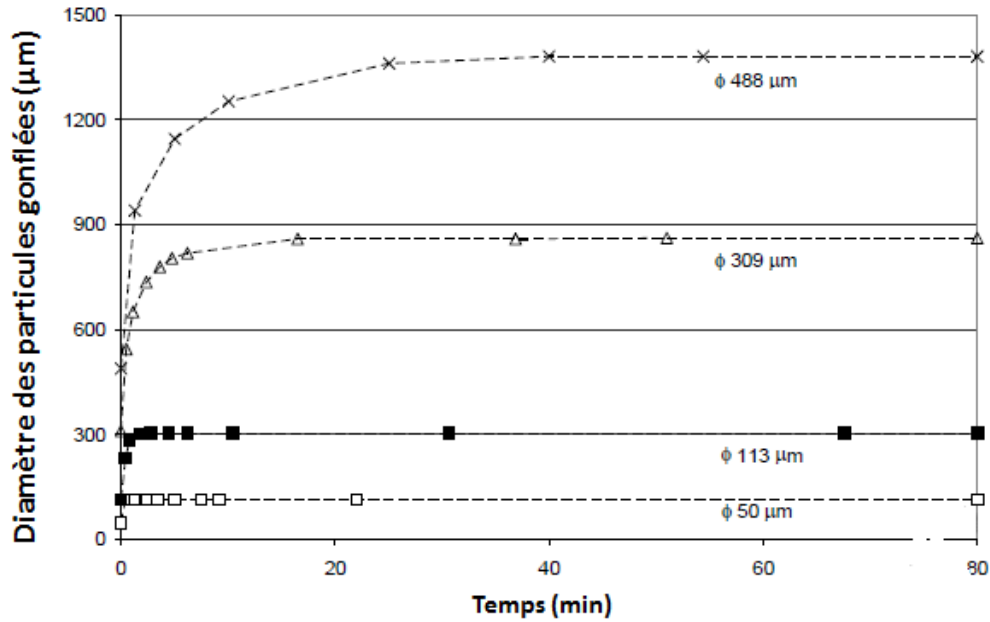


Figure 2.17: Effet de la variation du diamètre du polymère sec [poly(acrylate)] sur la vitesse d'absorption et sur la quantité du solvant (solution synthétique) absorbée avec le temps (Esteves, 2010).

La seconde loi de diffusion de Fick telle que donnée par l'équation ci-dessous a été utilisée par Esteves (2010) pour décrire la cinétique d'absorption d'un polymère superabsorbant à base de polyacrylate en fonction de sa distribution granulométrique.

$$\frac{dQ}{dt} = k(Q_{\max} - Q) \quad \text{Chapitre 2.14)}$$

Où: $Q_{\max}$ est le taux d'absorption maximal en mL/mL ou en mL de liquide absorbé /g de PSA sec (mL/g).

Q représente le taux d'absorption à un instant t en (mL/mL ou mL/g). Il peut être estimé à partir de l'équation suivante:

$$Q(t) = Q_{\max}(1 - e^{-kt}) \quad \text{Chapitre 2.15)}$$

k est le taux constant d'absorption en mL/mL ou mL/g. Il dépend de la taille des particules aussi bien que du coefficient de diffusion des molécules de solvant à l'intérieur des particules de PSA. La valeur de k est comprise entre 0 et la valeur du taux maximal d'absorption $Q_{\max}$.

Dans le domaine de taille de particules allant de 0 à 500 μm , Esteves (2010) a développé une équation empirique permettant d'estimer la constante de la vitesse d'absorption des PSA en fonction du diamètre d (μm) à l'état sec des particules. Cette équation s'écrit comme suit :

$$k = 2,76 \times 10^3 \times d^{-1,567} \quad \text{Chapitre 2.16)}$$

En outre, les résultats de l'étude menée par Ladhari et al. (2009) ont montré en plus d'une réduction de la capacité totale d'absorption, une augmentation de la capacité de rétention d'eau après centrifugation avec la diminution du diamètre des particules de PSA. Le Tableau 2.3 illustre les variations des capacités d'absorption et de rétention d'une solution saline (0,9% NaCl) en fonction de la granulométrie du PSA. La diminution de la capacité d'absorption avec la diminution du diamètre du PSA peut être expliquée d'un côté par une baisse de l'espace entre les particules de PSA gonflées avec la réduction de la taille des particules, qui se traduit par une réduction du volume de vide interstitiel (pores capillaires) et une difficulté de drainage. Ceci entrave la diffusion des molécules d'eau vers l'intérieur de la masse de polymère non gonflés et réduit par conséquent la capacité totale d'absorption du gel. D'un autre côté, ce résultat peut être dû au fait que le phénomène de gel blocking est favorisé lorsque le diamètre de PSA est petit ou très petit ($D < 150 \mu\text{m}$) (Buchholz et Graham, 1998). En effet, l'absorption des particules fines se fait à grande vitesse et donne lieu à la formation d'une couche de gel gonflé imperméable qui contribue à l'apparition du gel blocking. La forte rétention des fines particules de PSA peut être attribuée aux pressions capillaires suffisamment élevées pour s'opposer aux forces de gravité et augmenter le pouvoir de rétention du PSA sous charge. En effet, en considérant que le principe de diffusion d'eau à l'intérieur d'un grain de PSA par capillarité est similaire à celui d'un tube capillaire, la remontée capillaire « h » qui est associée à la pression capillaire est inversement proportionnelle au diamètre du grain de PSA comme l'exprime la loi de Jurin donné par l'équation suivante:

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{R\rho g} \quad \text{Chapitre}$$

2.17)

Ou R est le rayon intérieur du grain sec de PSA; ρ est la masse volumique du liquide; g est l'accélération de la pesanteur ($= 9,8 \text{ m/s}^2$) et θ est l'angle de contact entre le liquide et le grain de PSA.

Ceci veut dire que la hauteur de remontée capillaire, qui est égale à la succion en absence de contraintes externes ($h = \psi$) est plus importante dans un gel constitué de particules fines. Ainsi la force de succion nécessaire pour initier le départ des molécules du solvant en dehors du réseau polymérique doit être légèrement supérieure à sa pression capillaire ($h = \psi$). Ceci se traduit par l'accroissement de la capacité de rétention du liquide (la quantité de liquide absorbé par un échantillon de PSA après centrifugation, qui a été immergé dans une solution d'absorption puis égoutté) sous une charge avec la diminution de la taille des particules de PSA.

Tableau 2.3: Influence du diamètre d'un polymère à base de polyacrylate de sodium sur l'absorption et la rétention d'une solution saline NaCl à 0,9% (Ladhari et al., 2009):

Diamètre moyen(μm)	48	86	124	398
Capacité d'absorption (g/g)	803	822	834	839
Capacité de rétention (g/g)	414	392	370	337

Cependant, Bao et al. (2011) ont observé lors de l'examen de l'effet de la granulométrie d'un composite superabsorbant à base de carboxyméthylcellulose de sodium [carboxyméthylcellulose de sodium-g- poly (AA-co-AM-co-AMPS)] un comportement différent de celui des polymères à base d'acrylate. En effet, la courbe de l'évolution du taux d'absorption en fonction de la taille des particules du composite superabsorbant présentée à la Figure 2.18 montre une élévation du taux d'absorption avec la diminution de la taille des particules jusqu'à une valeur du diamètre de $177 \mu\text{m}$ (qui correspond à une taille de maille de 80 mesh). Au-dessous de cette valeur, le taux d'absorption diminue avec la diminution de la taille des particules. La première augmentation du taux d'absorption a été attribuée de la surface de contact des grains de PSA avec la solution d'absorption au fur et à mesure de l'augmentation du diamètre des grains, ce qui entraîne une capacité d'absorption élevée. La diminution du taux d'absorption observée à partir d'un diamètre inférieur à $177 \mu\text{m}$ peut être expliquée par la prédominance du phénomène du gel blocking qui s'accroît pour des particules très fines dont le diamètre est inférieur à $150 \mu\text{m}$ (Buchholz et Graham, 1998) et réduit par conséquent le pouvoir d'absorption du PSA. D'autres chercheurs

(Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Zhu et al., 2015) ont en outre affirmé que la taille des grains de PSAs n'a aucun effet sur la capacité d'absorption.

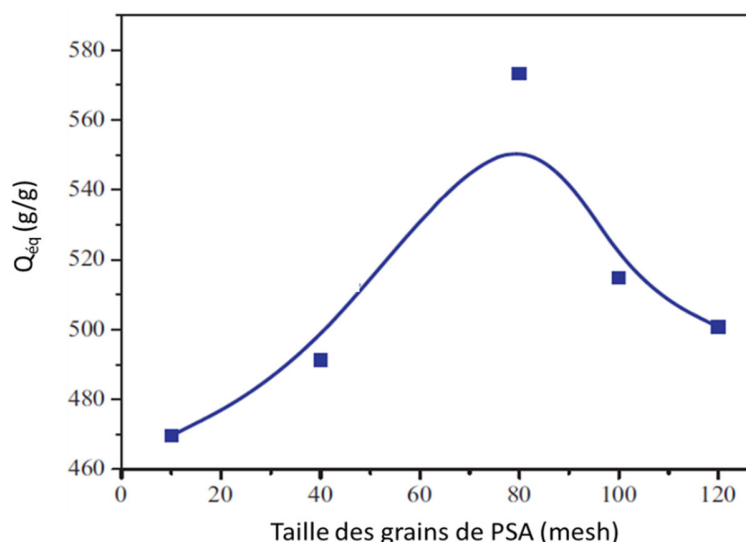


Figure 2.18: Évolution du taux d'absorption en fonction de la taille des particules (Bao et al., 2011)

2.3.4.2 Effet des propriétés physico-chimique du milieu d'absorption sur le comportement d'absorption des PSA

La capacité d'absorption est également affectée par certains paramètres physico-chimiques en l'occurrence, la température, le pH de la solution, la composition et la concentration en espèce chimique de la solution (Horkay et al., 2000; Sohn et Kim, 2003; Elliott, 2004; Bahaj et al., 2009; Yu et al., 2011; Lee et al., 2018; Kang et al., 2018; Jung et al., 2020).

a. Effet du pH du milieu d'absorption

Le squelette des hydrogels sensibles au pH contient généralement des groupements fonctionnels acides ou basiques. Ces groupements changent de conformation (contractés ou expansés) en réponse aux changements du pH du milieu environnant, ce qui peut entraîner l'absorption ou la contraction de ces polymères. Ainsi, pour une meilleure compréhension du comportement d'absorption des hydrogels en fonction du pH de leur environnement pour évaluer la faisabilité de leur application dans un domaine bien précis, plusieurs chercheurs se sont intéressés au comportement d'absorption des superabsorbants vis-à-vis du pH de la solution d'absorption. Dans

ce cadre, la majorité des études réalisées sur des polymères superabsorbants à base du polyacrylate de sodium ou d'acide acrylique ont montré que le pH de la solution a un effet considérable sur le comportement d'absorption des gels résultants (Lee et Wu, 1997; Lee et Tu, 1999; Li et al., 2004b; Pourjavadi et al., 2004; Bao et al., 2011; Ismi et al., 2015; Hong et al., 2018; Dai et al., 2018; Jung et al., 2020). En effet, les résultats de ces études ont montré que le taux d'absorption de ces hydrogels atteint son maximum dans un milieu neutre ou proche de la neutralité et qu'il commence à diminuer à mesure que le pH de la solution s'éloigne de la neutralité. La Figure 2.19 montre une variation typique du taux d'absorption des polymères à base d'acide acrylique en fonction du pH.

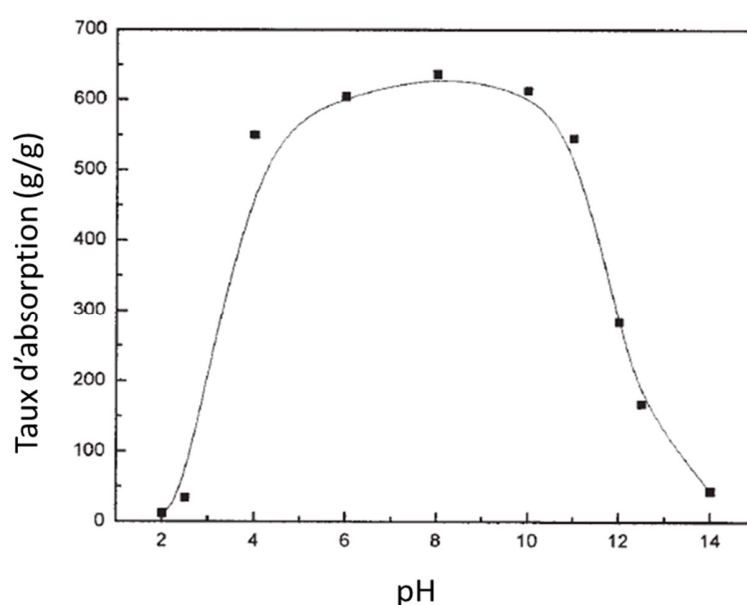
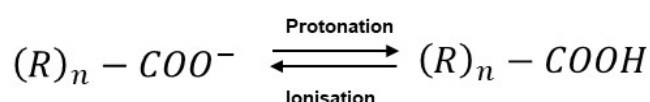


Figure 2.19: Effet du pH sur l'absorption d'un poly (acide acrylique) de sigle PAA (Li et al., 2004b)

La diminution drastique d'absorption observée à pH très acide a été expliquée par la diminution du degré d'ionisation et la charge sur le réseau polymérique à la suite de la protonation des groupes carboxylates (Bidgoli et al., 2010; Thakur et Arotiba, 2018) selon l'équilibre chimique suivant:



Ceci réduit considérablement les répulsions électrostatiques (Debnath et al., 2015) entre les groupes carboxylates chargés et empêche par conséquent l'absorption du gel dans un milieu très acide. Cependant, l'augmentation du pH déplace l'équilibre acido-basique vers le sens d'ionisation des

fonctions acides pour former des groupes carboxylates chargés négativement, ce qui accentue les répulsions électrostatiques entre les sites chargés avec l'accroissement du pH, et engendre une augmentation de la capacité d'absorption du PSA. La forte baisse du taux d'absorption à pH très basique a été attribuée à la prédominance de l'effet d'écran (Bao et al., 2011; Hong et al., 2018) induit par les ions Na^+ sur les chaînes chargées négativement, qui restreint l'expansion du réseau polymérique comme le montre la Figure 2.20, ce qui explique la diminution significative du taux d'absorption dans un milieu très basique. Des résultats similaires ont été obtenus par Lee et al., (2014) lors de l'étude de la sensibilité d'un autre type de PSA [poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA)] aux variations du pH du milieu d'absorption.

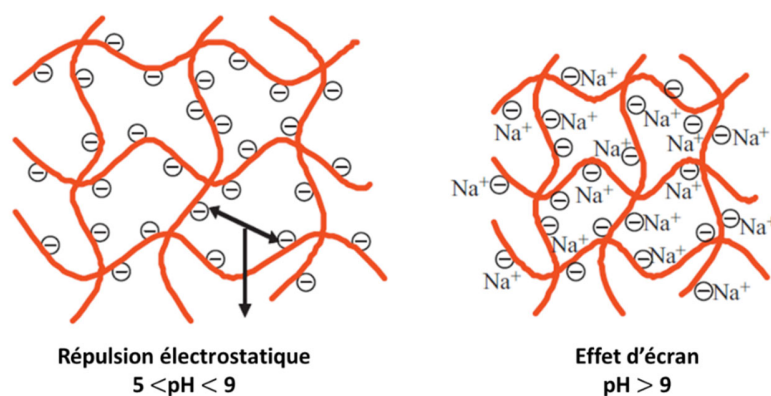


Figure 2.20: Variations d'absorption et de structure d'un hydrogel superabsorbant à base d'acide acrylique et d'acrylamide en fonction du pH du milieu (Bao et al., 2011).

Cependant, Wu et al. (2012) ont observé un comportement d'absorption différent des superabsorbants à base d'acide acrylique lors de l'examen de la sensibilité d'un composite superabsorbant [poly (acide acrylique-co-acrylamide)] à base de la cellulose aux changements du pH du milieu. En effet, deux valeurs maximales du taux d'absorption ont été obtenues. La première à pH égale à 5 et la seconde à pH égale à 11 (Figure 2.21). Ce comportement a été attribué au fait que le matériau étudié, obtenu par greffage de la cellulose sur le poly (acide acrylique - co-acrylamide) était un ampholyte contenant deux groupes fonctionnels, l'un acide ($-\text{COOH}$) et l'autre basique ($-\text{CONH}_2$). Ainsi, les deux pics d'absorption observés ont été associés aux fortes répulsions électrostatiques des groupements NH_3^+ dans un milieu acide et des groupes ($-\text{COO}^-$) dans un milieu basique. Cependant, une baisse du taux d'absorption avec l'élévation du pH du milieu a été également observée dans l'intervalle de pH allant de 5 à 9. Cette réduction a été expliquée par le

fait que la majorité des groupes fonctionnels n'étaient pas ionisés, ce qui donne lieu à la formation des liaisons hydrogènes entre les groupes acide amine et acide carboxylique, qui peuvent créer une sorte de réticulation supplémentaire et réduire par conséquent le taux d'absorption du gel. Un comportement similaire a été rapporté dans le cas des composites obtenus par greffage de la chitosane sur des poly (AA-co-AM) (Mahdavinia et al., 2004; Hosseinzadeh et Alijani, 2014) et des gels de copolymères obtenus à partir de l'acide aspartique et de l'acide aspartique (Zhao et al., 2005).

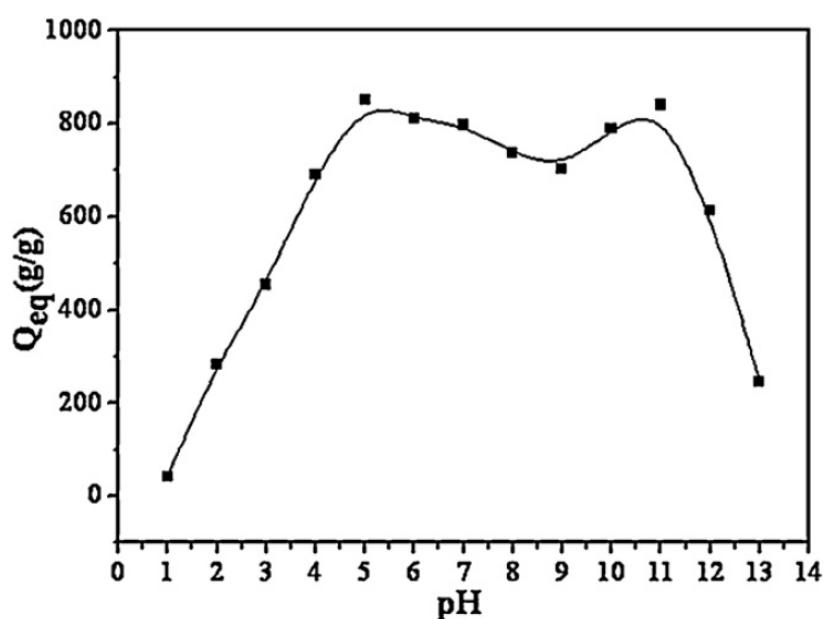


Figure 2.21: Variation du taux d'absorption d'un composite superabsorbant à base de la cellulose (Wu et al., 2012).

En outre, Li et al. (2009) ont examiné l'évolution de la constante de vitesse d'absorption dans différentes solutions tampons de pH variant de 2 à 11 d'un composite superabsorbant obtenu par greffage de la laponite sur un polyacrylamide non ionique. Ce composite superabsorbant à base d'argile étudié est capable de s'hydrolyser dans des solutions acides ou basiques en induisant des groupements acides carboxyliques, mais ne peut pas s'ioniser dans des solutions aqueuses. Les résultats de cette étude révèlent que la constante de vitesse d'absorption du matériau superabsorbant dépend du pH du milieu d'absorption. Elle était plus faible dans des solutions de pH acide (de 2 et 3). Ce résultat a été attribué au fait que les ions H^+ interagissent avec les groupes ioniques (OH^-) de l'argile hydrolysé dans un milieu acide, ce qui a pour effet de diminuer la

concentration ionique à l'intérieur de l'hydrogel et réduire par conséquent la constante de vitesse d'absorption. En plus, Vivek et Dhamodharan (2008) ont évalué l'effet du pH du milieu sur le comportement d'absorption d'un hydrogel amphiphilique obtenu par greffage d'un acide aminé (N,N'-diméthyle amino-2-éthyle méthacrylate) sur le polystyrène. Ces auteurs ont montré que le taux d'absorption du gel est beaucoup plus important en milieu acide ($\text{pH} = 4,2$) qu'en milieu basique ($\text{pH} = 9,2$). Ce comportement est dû au fait que la fraction hydrophile du matériau superabsorbant est plus importante en milieu acide. En effet, les acides aminés se transforment quasiment entièrement en groupes aminés chargés positivement en raison de leur degré d'ionisation important à pH acide. Ces groupes chargés le long du squelette du gel induit des forces répulsives importantes, ce qui se traduit par un taux d'absorption et une capacité d'absorption élevés dans un milieu acide. Cependant, dans un milieu basique ($\text{pH} = 9,2$), la fraction hydrophobe dans le réseau polymérique est plus importante. Ceci a été attribué au fait que seulement 10% de groupements amines qui ont été ionisés dans une solution basique, ce qui entrave l'expansion des chaînes polymériques et réduit par conséquent le taux d'absorption de l'hydrogel. Les propriétés d'ionisation et de changement de conformation des chaînes de cet hydrogel (changement de l'état hydrophyle à hydrophobe) d'une manière réversible en fonction du pH du milieu environnant lui fait un bon candidat pour les besoins de sa réutilisation par contrôle du pH du milieu. En effet, ce matériau a montré une parfaite réversibilité du processus d'absorption/désorption pendant quatre cycles en variant les valeurs du pH des solutions pour chaque cycle de 4 à 9, et cela est associé à la présence des fonctions amines le long du squelette du polymère. Ce comportement de reproductibilité de cet hydrogel est représenté sur la Figure 2-22.

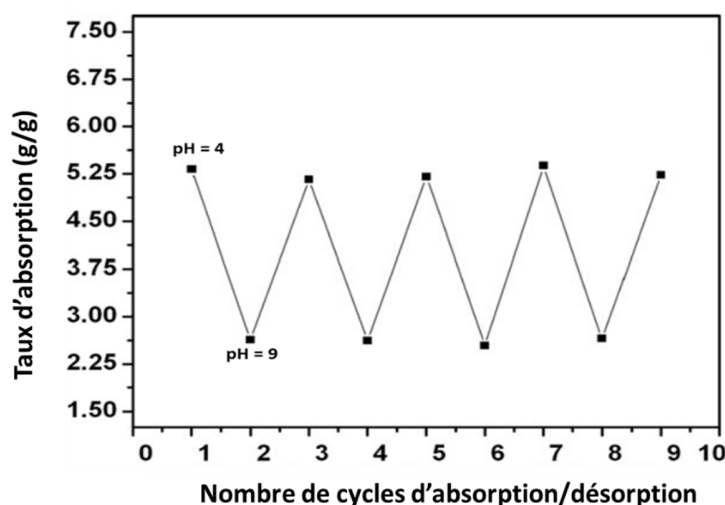


Figure 2.22: Reproductibilité du processus d'absorption/désorption d'un hydrogel amphiphilique avec la variation du pH (Vivek et Dhamodharan, 2008).

b. Effet de la force ionique de la solution d'absorption

L'étude du comportement d'absorption des polymères super absorbants dans des solutions salines est d'une importance critique pour étendre leurs utilisations dans divers domaines, spécialement leurs applications dans des résidus miniers. La relation bien connue entre le taux d'absorption (g/g) et la concentration de sel (mol/l) d'une solution est exprimée comme suit (Li et al., 2009):

$$\text{Taux d'absorption} = \beta [\text{Sel}]^n \quad \text{Chapitre 2.18)}$$

Où β et n sont des constantes dépendant des caractéristiques du polymère. La valeur de β représente le taux d'absorption à une forte concentration de sel en g/g. La constante n est une mesure de la sensibilité du polymère au sel, elle varie en fonction de la structure électronique de chaque type de PSA.

L'effet de la force ionique sur l'absorption du PSA peut aussi être déterminé en utilisant la relation suggérée par Hermans (1953):

$$Q_{eq}^{5/3} = A + B \left(\frac{i^2}{I} \right) \quad \text{Chapitre 2.19)}$$

Où Q_{eq} est le taux d'absorption à l'équilibre; i est la concentration de charges fixées sur le gel, I est la force ionique à l'extérieur du réseau polymérique, A et B sont des paramètres empiriques.

Le comportement d'absorption des PSAs dans les solutions salines a été largement étudié par plusieurs chercheurs (Castel et al., 1990; Flory, 1969; Li et al., 2004b; Ismi et al., 2015; Kang et al., 2018; Wei et al., 2018; Fang et al., 2019; Jung et al., 2020) pour bien comprendre l'influence de la force ionique sur la capacité d'absorption des PSA.

Tout d'abord, la théorie de Flory (1969) explique que l'absorption des PSA dans une solution dépend essentiellement de l'élasticité caoutchoutique de leurs chaînes, qui est principalement d'origine entropique, de la pression osmotique due à une différence de la concentration ionique entre l'hydrogel et la solution externe, et de leurs affinités pour la solution liquide. Ce résultat de la théorie a été confirmé aussi par l'étude du comportement d'absorption dans des solutions salines d'une série de PSA réticulés à savoir : le poly(SA) (Lee et Wu, 1997), le polymère réticulé poly(SA-co-HEMA) (Lee et Wu, 1996), le poly(SA-co-DMAPS) (Lee et Wu, 1997) et poly [2-hydroxyethyl methacrylate-co-3-dimethyl(methacryloyoxyethyl) ammonium propane sulfonate] (Lee et Chen, 1998). En effet, Les résultats de ces études ont montré que le taux d'absorption des PSA dépend de la nature du polymère aussi bien que de la solution externe. Dans ce cadre, Li et al. (2004b) ont étudié l'absorption d'un composite superabsorbant composé du poly (acide acrylique) et de l'attapulgit dans des solutions salines (KCl, CaCl₂ et FeCl₃) à différentes forces ioniques. Les résultats expérimentaux ont montré une diminution du taux d'absorption du composite superabsorbant avec l'accroissement de la force ionique. Cette réduction est plus marquée en présence de cations multivalents à fortes forces ioniques. Ces résultats corroborent ceux des études de Ismi et al. (2015); Wei et al. (2018), Fang et al. (2019); Vafaei et al. (2020). Ismi et al. (2015) ont montré que la présence des cations divalents et trivalents dans la solution surnageante entraîne une baisse de la valeur du taux d'absorption de 15 fois par rapport à celle obtenue dans une solution dépourvue de cations métalliques, alors qu'elle n'était que 10 fois moins importante en présence de cations monovalents. La diminution du taux d'absorption des polymères superabsorbants à base d'acide acrylique dans des solutions avec des concentrations accrues en contrions mono et multivalents est associée à la fois à la réduction de la différence de pression osmotique entre le superabsorbant et la solution saline externe avec l'accroissement de la force ionique et à l'effet d'écran exercés par les contrions sur les groupes anioniques (-COO-) (Schröfl et al., 2012; Zhu et al., 2015; Mignon et al., 2015; Wei et al., 2018). En effet, une forte concentration d'ions à l'intérieur

du PSA conduit à une augmentation de la pression osmotique, ce qui mène à un écoulement de la solution aqueuse vers le PSA qui se traduit par une augmentation de la capacité d'absorption de PSA. Toutefois, l'augmentation de la force ionique à l'extérieur du PSA fera baisser la pression osmotique et augmenter l'effet d'écran qui fait diminuer les forces répulsives entre les ions de charges opposées dans la matrice polymérique, ce qui conduit à une réduction importante d'absorption du PSA (Castel et al., 1990; Lee et Wu, 1996). En plus de l'effet d'écran qui est bien connu pour l'ensemble des cations mono et multivalents à fortes forces ioniques ($>10^{-3}M$), s'ajoute la capacité de complexation des cations multivalents des groupes carboxylates. La formation des complexes interchaînes, entraîne une augmentation de la densité de réticulation du réseau polymérique (Castel et al., 1990; Ismi et al., 2015), ce qui affaiblit fortement l'expansion du réseau et par conséquent empêche l'absorption de l'eau par le polymère superabsorbant en présence des cations multivalents. Cependant, Li et al. (2004b) ont montré que dans des solutions salines de faibles forces ioniques ($< 10^{-3}M$), le taux d'absorption dans des solutions de cations multivalents était à son tour plus important que celui dans des solutions de cations monovalents. En effet, la concentration de cations multivalents était tellement faible qu'ils n'arrivent pas à établir des liaisons avec les groupes carboxylates et que leur capacité d'écrantage (effet d'écran sur les groupes chargés qui réduit considérablement les forces répulsives entre ces groupes) s'annule. Par conséquent, l'influence principale des cations multivalents sur l'absorption lorsqu'il s'agit de faibles forces ioniques est due seulement à la réduction de la pression osmotique entre le réseau du composite superabsorbant et la solution externe (Li et al., 2004b).

En outre, Castel et al. (1990) ont examiné le comportement d'absorption d'un autre composite superabsorbant composé de polyacrylonitrile et de l'amidon dans différentes solutions salines (NaCl, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄, Na₂SO₄, FeCl₃). Les résultats obtenus ont révélé aussi que l'absorption des hydrogels dépend à la fois de la valence et de la concentration des ions mobiles de la solution externe. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Shi et al. (2011), qui ont étudié l'absorption d'un nouveau polymère à base de la gomme de Guar et de poly (NaA-co-styrène) dans des solutions salines de NaCl, CaCl₂ et AlCl₃. De plus, certains chercheurs (Castel et al., 1990; Lee et al., 2018) ont rapporté que cette diminution est plus significative en présence des ions calcium (Ca²⁺) en raison de leur capacité de complexation importante des groupes carboxylates favorisant la formation des complexes intra et intermoléculaires réduisant ainsi l'insertion des molécules d'eau dans les chaînes polymériques et par conséquent la diminution d'absorption de PSA.

L'étude menée par Pourjavadi et al. (2013) a également confirmé l'impact significatif de la présence des ions de calcium sur la quantité du liquide absorbée par le matériau superabsorbant. En effet, les résultats de cette étude ont démontré que le taux d'absorption des PSAs n'était que de 8,9 g/g dans un filtrat de pâte de ciment contre 435 g/g dans de l'eau pure. Cette réduction drastique a été attribuée à la forte présence des ions de calcium de Ca^{2+} libérés lors de l'hydratation du ciment.

De plus, Lee et Wu (1996) ont montré que les cations multivalents à fortes concentrations peuvent être classés selon leur tendance décroissante de réduction du potentiel du taux d'absorption de deux hydrogels à base d'acrylate de sodium, le poly (SA) et le poly (SA-co-HEMA) comme suite: $\text{Fe}^{3+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$. Cet ordre a été attribué aux constantes de formation de complexation (constantes de stabilités). Des résultats similaires ont été observés avec un autre composite superabsorbant à base d'acide acrylique et d'attapulgit (Li et al., 2004b).

D'autres chercheurs (Li et al., 2004b; Zheng et al., 2007; Lee et al., 2018; Cheng et al., 2020) se sont aussi intéressés à l'impact des anions sur le comportement d'absorption des composites superabsorbants à base d'acide acrylique et des argiles. Les résultats obtenus lors de l'évaluation de l'effet de la concentration des anions présents dans la solution d'absorption ont été conformes à ceux communément trouvés. Cependant, ces hydrogels ont démontré que quel que soit la concentration ionique, le taux d'absorption était plus important en solution d'anions trivalents qu'en solutions d'anions divalent et monovalents (Li et al., 2004b; Zheng et al., 2007; Cheng et al., 2020). Cependant, le taux d'absorption observé dans une solution d'anions monovalents à faibles forces ioniques ($< 10^{-3} \text{ M}$) était supérieur à celui obtenu dans une solution d'anions divalents. En fait, Li et al. (2004b) ont constaté que les anions étudiés à faibles forces ioniques peuvent être classés selon leur tendance croissante d'absorption des hydrogels comme suit: $\text{PO}_4^{3-} > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$. En revanche, à forces ioniques élevées ($> 10^{-3} \text{ M}$), la quantité de solution absorbée par le composite superabsorbant dans une solution d'anions divalent devient à son tour plus importante en comparaison avec celle enregistrée dans une solution d'anions monovalents, c'est-à-dire que le classement par ordre croissant de l'absorption devient $\text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^-$. Un comportement similaire a été observé lors de l'étude du comportement d'absorption du polyacrylate de sodium dans diverses solutions anioniques (Lee et Yeh, 1997; Cheng et al., 2020).

Ainsi, en raison du grand impact des solutions salines mono et multivalentes sur le comportement d'absorption des matériaux superabsorbants, Zhang et Wang (2007) ont aussi mis au point l'effet

de l'insertion des argiles dans la matrice des polymères conventionnels (polyacrylamides (PAM)/argile incorporé) sur la résistance aux sels des gels obtenus. Les résultats de cette étude ont révélé des changements propres à chaque type d'argile incorporé des propriétés physico-chimiques des composites superabsorbants résultants. En fait, les composites superabsorbants à base d'attapulгите ou de la Na^+ -montmorillonite ont montré les plus grands taux d'absorption dans des solutions salines monovalentes. Cependant, le composite superabsorbant à base de la vermiculite et de la kaolinite représentent respectivement les taux d'absorption les plus élevés dans des solutions salines divalentes et trivalentes.

Ce résultat peut être attribué à une différence au niveau de la structure cristalline, de la composition chimique et des cations métalliques présents entre les feuillets des argiles (Zhang et Wang, 2007). Selon les mêmes auteurs, le type d'argile introduit a aussi une influence sur la cinétique d'absorption du composite superabsorbant correspondant. En effet l'addition de la Na^+ -montmorillonite au réseau polymérique conventionnel confère au composite superabsorbant résultant une vitesse d'absorption beaucoup plus élevée que celles des composites superabsorbants réticulés par d'autres types d'argile. Ceci a été associé à la capacité d'hydratation et d'absorption élevée de ce type d'argile. Les résultats de cette étude ont montré également que le type d'argile peut non seulement influencer la capacité d'absorption et le taux d'absorption du composite superabsorbant, mais aussi affecter la capacité de résorption par traitement thermique (séchage à $T = 100^\circ\text{C}$) aussi bien que la reproductibilité du processus d'absorption/désorption des composites superabsorbants résultants. En fait, les échantillons secs de l'ensemble des composites superabsorbants obtenus à cinq cycles d'absorption/résorption étaient capables de conserver une grande capacité d'absorption d'eau distillée, qui était supérieure à 600 g/g. Cette dernière diminue avec l'augmentation du nombre de cycles absorption/désorption. Les composites superabsorbants à base de mica (PAM/mica) manifeste aussi grâce à leur stabilité thermique importante, une meilleure réversibilité d'absorption en comparaison avec les autres composites superabsorbants. Ces résultats sont en accord avec d'autres études (Mousa et al., 2016; Tian et al., 2017; Ganjehie et al., 2018), qui ont également souligné que les PSA à base d'argiles ont une capacité d'absorption et de rétention d'eau élevées, une bonne résistance aux sels ainsi qu'une résistance mécanique importante.

Par conséquent, l'addition des argiles aux réseaux polymériques conventionnels permettrait d'élargir le domaine d'application de ces polymères et de favoriser leur utilisation à plusieurs

reprises sans beaucoup affecter leur pouvoir d'absorption. Cependant, le type d'argile à insérer dans la matrice polymérique doit être choisi en tenant compte des exigences du milieu environnant pour mieux répondre aux besoins attendus de leurs applications.

c. Effet de la température du milieu d'absorption

Plusieurs chercheurs (Bae et al., 1990; Aoki et al., 1994; Hu et Lin, 1994; Ramaraj et Radhakrishnan, 1994; Chen et Shen, 2000; Bahaj et al., 2010; Fang et al., 2019; Cheng et al., 2019; Cheng et al., 2020) ont étudié la variation des propriétés d'absorption et de rétention d'eau des polymères superabsorbants en fonction de la température de la solution absorbée. Certains chercheurs ont associé l'influence de la température sur l'absorption des hydrogels à base d'acide acrylique à l'ensemble des effets directs de la température sur (Abusafieh et al., 1997):

- L'intensité des interactions moléculaires entre les groupements carboxylates chargés négativement (COO^-) et les molécules d'eau qui se caractérise soit par la formation ou la destruction de liaisons hydrogène,
- Les interactions inter et intramoléculaires,
- Les propriétés élastiques des chaînes polymériques et l'accessibilité des groupes anioniques (COO^-) au solvant.

Dans ce contexte, Bahaj et al. (2010) ont étudié le comportement d'absorption d'un polymère superabsorbant à base d'acide acrylique dans l'eau distillée vis-à-vis de la température. Les résultats ont révélé que la variation de la température, n'a qu'un effet relativement négligeable sur la capacité d'absorption d'eau dans la gamme de température examinées, qui variait entre 10 et 90°C. Ces résultats confirment à la fois les travaux de Masuda et Iwata (1990) qui ont étudié le comportement d'absorption des polyacrylates de sodium dans une gamme de température comprise entre 20 et 60°C et ceux de Chen et Shen (2000), qui ont examiné aussi l'absorption d'un polymère superabsorbant à base de polyacrylate dans une plage de température allant de 0,5 à 99°C. Cependant, l'examen de l'effet de la température du milieu sur le taux d'absorption d'un polymère superabsorbant à base d'acide acrylique fortement ionisé dans le domaine de température allant de 10 à 90°C a montré un comportement différent. En effet, cet hydrogel a démontré une augmentation du taux d'absorption au fur et à mesure de l'accroissement de la température de 10 à 50°C, tandis qu'il a légèrement diminué dans l'intervalle de température allant de 50 à 90°C. L'amélioration d'absorption constatée a été attribuée, d'un côté à un effet purement chimique, qui fait déplacer

l'équilibre de la réaction acido-basique vers la formation des ions carboxylates COO^- avec l'augmentation de la température, favorisant ainsi l'intensité des forces répulsives entre les groupements carboxylates chargés. D'un autre côté, ce comportement peut être expliqué par la flexibilité des chaînes polymériques qui s'accroît lorsque la température de la solution d'absorption s'élève, ce qui facilite l'insertion des molécules d'eau entre celles-ci. La légère baisse du taux d'absorption au-delà de 50°C a été expliquée par le fait que le matériau superabsorbant acquiert une plus grande capacité de déformation des chaînes macromoléculaires par la mobilité des molécules d'eau qui augmente énormément avec l'accroissement de la température. Ceci réduit la capacité des chaînes polymériques à piéger les molécules d'eau entre elles, ce qui se traduit par une réduction de la quantité d'eau retenue par l'hydrogel. Dans ce sens, plusieurs études ont également mis en évidence une réduction progressive de la capacité de rétention d'eau des PSAs avec l'augmentation de la température et du temps (Cheng et al., 2019; Fang et al., 2019; Cheng et al., 2020).

De plus, Ismi et al. (2015) ont aussi observé lors de l'évaluation de l'effet de la température du liquide absorbé sur le taux d'absorption du polyacrylate de sodium un comportement différent de celui observé par Masuda et Iwata (1990). En fait, les résultats expérimentaux ont indiqué que le taux d'absorption du polymère superabsorbant augmente avec l'accroissement de la température de 25 à 70°C . En effet, le taux d'absorption d'eau pure a quasiment doublé en passant d'une température de 25 à 70°C . Ceci a été expliqué par le comportement élastique des chaînes macromoléculaires qui semble devenir plus prononcé à mesure que la température augmente. En effet, l'élévation de la température favorise la dilatation des chaînes polymériques, permettant par conséquent l'absorption de quantités importantes d'eau. Rodriguez et al. (2006) et Kipcak et al. (2014) ont interprété à leur tour l'augmentation de la valeur du taux d'absorption des polyacrylates de sodium à hautes températures par l'accroissement de l'énergie cinétique des molécules d'eau, ce qui facilite leur mouvement du milieu extérieur vers le réseau polymérique.

D'autres chercheurs se sont particulièrement intéressés à l'évaluation de l'aspect thermosensible de certains polymères superabsorbants pour une meilleure compréhension de l'effet de la température du milieu sur le comportement d'absorption de ces polymères (Dimitrov et al., 2007; Amin et al., 2012). Les hydrogels thermosensibles subissent un changement de phase irréversible à la suite de la variation de la température. Ces hydrogels thermosensibles sont caractérisés par la présence de groupements hydrophobes, tel que les groupements méthyles, éthyles ou propyles. Ces

hydrogels passent de l'état hydrophile à une température inférieure à la température de transition de phase LCST (*low critical solution temperature*) à l'état hydrophobe lorsque la température du milieu dépasse cette température (Dimitrov et al., 2007). En fait, au-dessous de cette température, les interactions entre les groupes hydrophiles des chaînes et les molécules d'eau sont beaucoup plus prononcées, ce qui permet aux groupements hydrophiles d'établir des liaisons hydrogènes plus intenses avec l'eau. Ceci se traduit par l'augmentation du taux d'absorption de ces hydrogels avec l'élévation de la température sans dépasser la température LCST. Toutefois, lorsque la température du milieu est supérieure à celle de transition de phase (LCST), les interactions entre les groupes hydrophobes des chaînes polymériques prennent la relève, ce qui conduit à une détérioration des liaisons hydrogènes qui contrôlent la solubilité des polymères. Cette température de changement d'état dépend principalement de la nature ainsi que de la concentration du monomère, du degré de réticulation et de la longueur des chaînes du PSA (Bahaj et al., 2010).

Les études antérieures réalisées sur le comportement des polymères thermosensibles ont été principalement focalisées sur les polymères à base de polyisopropylacrylamide (PNIPAAm), qui subissent une transition de phase irréversible à une température de 32°C. Cependant les polymères contenant les acrylamides N-substitués présentent un comportement similaire en solution aqueuse (Dimitrov et al., 2007), en particulier l'homopolymère de N, N'-diéthylacrylamide, le N-cyclopropylacrylamide et le N-Éthylacrylamide qui ont montré une température de transition de phase comprise entre 30 et 80°C (Taylor et Cerankowski, 1975).

En étudiant l'impact de la variation de température de 22 à 100°C sur le comportement d'absorption du composite superabsorbant à base d'acide acrylique et d'attapulgit, Li et al. (2004b) ont également constaté une diminution du taux d'absorption de l'hydrogel avec l'accroissement de la température jusqu'à 60°C suivie d'une légère augmentation au-delà de cette température. La diminution d'absorption à mesure que la température augmente a été associée à l'effet de l'élévation de la température qui a fait transformer les molécules d'eau liées dans le réseau du polymère en molécules libres, ce qui fait accélérer la migration des molécules d'eau vers l'extérieur du réseau polymérique. La légère hausse du taux d'absorption observée lorsque la température dépasse 60°C a été expliquée par l'énergie cinétique des molécules d'eau qui est suffisamment élevée pour que l'eau libre ait assez d'énergie pour se déplacer à l'intérieur des chaînes polymériques sous hautes températures, ce qui a pour effet d'augmenter le taux d'absorption de l'hydrogel.

Cette étude a mis en évidence le fait que la sensibilité des PSA aux variations des conditions physico-chimiques peut être exploitée pour favoriser la pouvoir de régénération des hydrogels.

2.3.5 Applications des PSA

2.3.5.1 Utilisation des PSA avec des matériaux particuliers

Le procédé de préparation de charbon par exemple implique l'utilisation d'importantes quantités d'eau. Par conséquent, la teneur en eau élevées dans le produit final du charbon affecte négativement de manière significative les coûts de son transport et de manutention ainsi que la consommation d'énergie.

Le grand problème de déshydratation découle du fait que le produit final de charbon contient un pourcentage de particules fines plus élevé. Dzinomwa et al. (1997) ont développé un nouveau procédé qui permet de réduire la teneur en humidité des particules fines de charbon de manière similaire à un séchage thermique. Le procédé consiste à ajouter aux particules fines de charbon des polymères superabsorbants, qui sont des copolymères synthétiques hautement réticulés sous forme de granules ayant une haute capacité d'absorption d'eau, afin d'extraire l'eau des particules fines de charbon. Le processus de déshydratation a été réalisé en trois grandes étapes. La première étape est caractérisée par la mise en contact des polymères super absorbants avec les particules de charbon en suspension (mode d'ajout direct). La deuxième étape consiste à séparer les fines particules de charbon déshydratées des particules de polymères par criblage. La troisième étape s'est caractérisée par la régénération des PSA pour pouvoir les réutiliser. Ce procédé a permis d'améliorer la de déshydratation du charbon. En effet, l'utilisation des PSAs a montré une réduction significative de la teneur en eau du charbon jusqu'à atteindre des teneurs en eaux comparables à celles obtenues par des techniques de séchage thermique ($< 10\%$).

Une étude approfondie a été menée par Peer et Venter (2003) sur la capacité des PSA (copolymères synthétiques hautement réticulés et ayant d'excellentes propriétés d'absorption d'eau) à réduire la teneur en eau du charbon fin en suspension. Ces auteurs ont suivi les mêmes étapes de la méthode expérimentale réalisée par Dzinomwa et al. (1997), tout en renfermant les matériaux superabsorbants dans des sachets au lieu de les mettre en contact direct avec les particules du charbon en suspension pour faciliter la séparation des PSAs gonflés du charbon déshydraté qui s'est révélée très difficile lors des essais préliminaires. Ces auteurs ont mis en évidence l'effet

important du dosage en PSA sur l'efficacité du processus de déshydratation des pulpes de charbon fin de différents taux d'humidités. Les résultats de cette étude ont montré que le taux de déshydratation du charbon dépendait de la proportion de PSA utilisée aussi bien que de la teneur en humidité initiale de la pulpe. En effet, pour différentes teneurs en humidité initiales des suspensions, le taux de déshydratation du charbon s'est considérablement amélioré avec l'augmentation du dosage de PSA. Ceci s'est traduit par une diminution significative du taux d'humidité final de la suspension. Ils ont observé que l'utilisation d'une proportion de 0,5% de PSA dans une suspension de 30% d'humidité initiale entraînait une baisse maximale de 39%. Cette réduction a augmenté de 76% lorsqu'un dosage de 2% a été utilisé. Également, les résultats de cette étude ont révélé que l'augmentation de la concentration en matières solides en suspension entraîne une baisse de la quantité d'eau absorbée par les PSA. En effet, pour un degré d'humidité initiale de 45%, un dosage de 1% de PSA induit une réduction du degré d'humidité initiale de la pulpe de 80% qu'elle n'est que de 67% pour une pulpe de 60% d'humidité initiale. Ce comportement a été expliqué par l'accroissement des fines particules solides en suspension qui peuvent s'adhérer ou se fixer à la surface de l'hydrogel (Masuda et Iwata, 1990; Mostafa, 2010; Farkish et al., 2013), ce qui limite la surface de contact des PSA avec l'eau de la pulpe et réduit par voie de conséquence leur capacité d'absorption. Cependant, l'ampleur de la réduction dépend du mode d'ajout des PSAs au matériau à déshydrater. En effet, l'ajout direct d'un dosage de 3% de PSA aux résidus fins mûrs de concentration initiale en matières solides de 38% a permis d'augmenter le pourcentage solide jusqu'à 61% contre 80% en adoptant le mode d'ajout indirect des PSA (Farkish et al., 2013). Ceci peut être expliqué par l'accroissement de la surface de contact entre les grains de PSAs et les particules solides des résidus fins mûrs (MFT) en mélangeant directement les PSA avec les MFT (résidus des sables bitumineux), ce qui restreint la surface de contact entre les grains des PSA et les molécules d'eau et réduit par conséquent la capacité d'absorption de l'hydrogel (Dzinomwa et al., 1997).

En outre, Masuda et Iwata (1990) a montré que le taux de déshydratation d'un matériau en suspension dépend de la taille de ses particules solides. En effet, lors de l'examen de l'effet de la taille des particules de charbon sur la qualité de déshydratation à l'aide des PSA, le taux de déshydratation était fortement réduit par la présence des particules fines (0,07 à 0,15 mm) comme illustré à la Figure 2-23, même en cas d'un mode d'ajout indirect des PSA, en traversant le matériau perméable contenant les PSA pour restreindre leur capacité d'absorption.

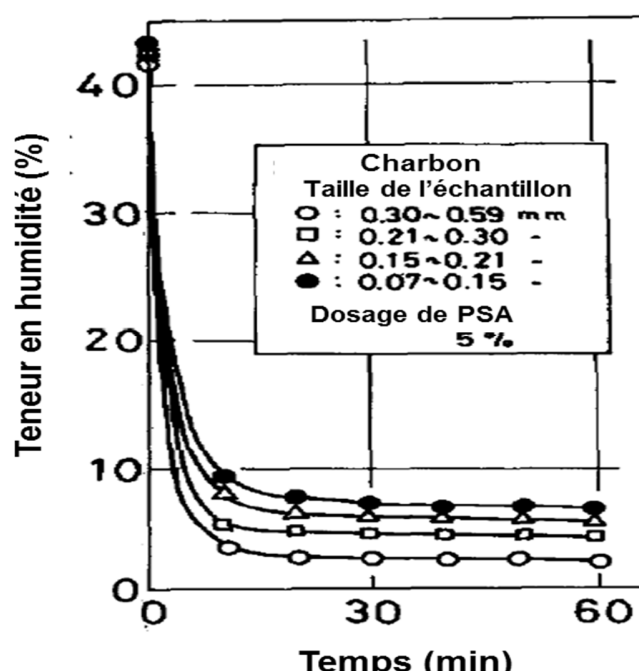


Figure 2.23: Evolution du taux de déshydratation du charbon en fonction de la taille des particules solides en suspension (Masuda et Iwata, 1990).

Dzinomwa et al. (1997) et Peer et Venter (2003) ont aussi mis au point l'effet du malaxage des PSA avec les particules solides en suspension ainsi que la durée de mixage sur le taux de déshydratation. Au cours de leurs travaux, Dzinomwa (1997) et Peer et Venter (2003) ont déterminé la durée de mixage optimale pour une capacité d'absorption maximale, en-dessous de laquelle le taux de déshydratation était plus important que celui obtenu sans mixage. Cependant, le malaxage pour une durée en-dessous de la valeur optimale entraîne une diminution de la capacité d'absorption. Ceci a été attribué à une rupture irréversible des interactions entre le PSA et les molécules d'eau lorsque la durée de malaxage a dépassé la durée maximale.

De plus, les travaux réalisés par Mostafa (2010) ont montré que le processus d'épaississement des biosolides en utilisant un polymère superabsorbant légèrement réticulé a permis d'augmenter la concentration de matières solides en suspension de 50% en utilisant un dosage de 2,5 g de PSA/500 mL, pour une concentration initiale en matières solide de 5%. Les résultats obtenus lors de l'examen de l'effet du dosage de PSA et de la concentration en matières solides initiales de la suspension sur le processus de déshydratation des biosolides semble indiquer un bon accord avec ceux effectués par Peer et Venter (2003), Dzinomwa et al. (1997) et Masuda et Iwata (1990).

La Figure 2.24 représente l'effet du dosage de PSA sur la concentration finale en matières solide des biosolides ayant un pourcentage solide initiale de 5%.

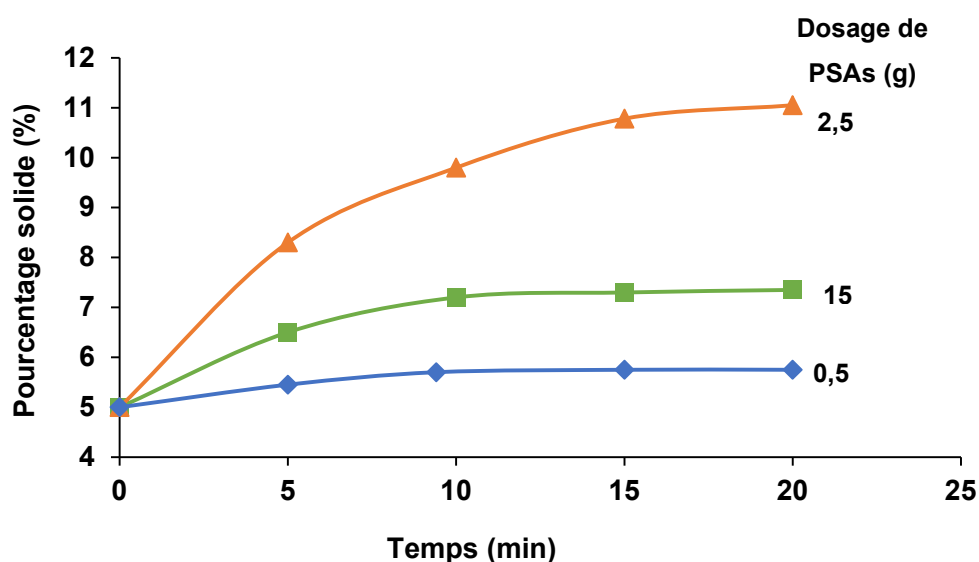


Figure 2.24: Évolution du pourcentage solide en fonction du dosage de PSA (g/500mL) (Mostafa, 2010).

Pour mettre en évidence l'effet significatif de la composition chimique de l'eau interstitielle contenue dans le matériau à déshydrater sur les propriétés d'absorption des PSA, Farkish et al. (2013) ont étudié la capacité d'absorption d'un échantillon de polyacrylates réticulés plongé indirectement (méthode de *tea bag*) dans quatre types d'eau classées par ordre croissant de force ionique : l'eau distillée, l'eau du robinet, l'eau composée de 50% d'eau du robinet et 50% du surnageant des résidus fins mûrs et le surnageant des résidus fins murs. Les résultats de cette étude ont montré que la capacité d'absorption maximale des PSA a eu lieu dans l'eau distillée, et qu'elle a eu tendance à baisser avec l'accroissement de la force ionique du milieu d'absorption.

Masuda et Iwata (1990) et Mostafa (2010) ont montré que le procédé d'épaississement ou de déshydratation des boues (boues activées et boues d'épuration) à l'aide des PSA est beaucoup plus efficace que les techniques classiques de déshydratation par centrifugation. En effet, une étude comparative réalisée par Mostafa (2010) a révélé une réduction d'au moins 66% de la consommation et des coûts d'énergie par la méthode d'épaississement des biosolides en utilisant les PSA par rapport à la méthode de centrifugation. Ce résultat est compatible avec les résultats expérimentaux effectués par Masuda et Iwata (1990), qui ont montré que les teneurs en eau des

suspensions observées par la déshydratation à l'aide des PSA ont été plus faibles, tout en promouvant des mesures d'amélioration énergétiques en comparaison avec le procédé d'épaississement par centrifugation.

Joseph-Soly et al. (2019) ont examiné le potentiel des PSA à déshydrater des pulpes de sulfures (pyrite et chalcoppyrite). Les résultats ont montré que les PSA ont une capacité et une vitesse d'absorption d'eau élevées, traduites par un taux de déshydratation significatif. En effet, il a été possible de consolider des pulpes ayant une concentration initiale en matières solide entre 8 et 30% jusqu'à 82% en 15 min seulement, tout en optant pour un mode d'ajout indirect des PSA à des dosages inférieurs à 3%.

Joseph-Soly et al. (2020) ont également évalué la possibilité d'application des PSA pour l'épaississement des pulpes de minerai d'or à l'aide des PSAs comme une alternative à la méthode traditionnelle adoptée (par gravité). L'étude menée a montré que plus de 94% d'eau contenue dans les pulpes diluées a été absorbée par les PSA après 30 min de contact. L'ensemble des pulpes consolidées et épaissies avec les PSAs résultants ont démontré un comportement rhéofluidifiant, et un seuil d'écoulement allant de faible à modérée (1 - 40 Pa), indiquant ainsi la facilité de leur transport par pipelines.

2.3.5.2 Utilisation des PSA dans des matériaux cimentaires

Le comportement des polymères superabsorbants dans des matériaux cimentaires a été étudié par plusieurs chercheurs (Neville, 1995; Igarashi et Watanabe, 2006; Larianovsky, 2007; Jensen, 2008; Paiva et al., 2009; Mechtcherine et Reinhardt, 2012; Al-Nasra, 2013; Pourjavadi et al., 2013; Mignon et al., 2015; Snoeck et al., 2017; Shim et al., 2018; Snoeck et al., 2019; Snoeck et al., 2020; Hong et al., 2020), pour bien comprendre l'influence de l'introduction des PSA sur le comportement mécanique et rhéologique des matériaux cimentaires. En effet, le PSA joue le rôle d'une source d'approvisionnement en eau qui lui permet d'agir comme une source de durcissement interne (Justs et al., 2015; Snoeck et al., 2017; Zhong et al., 2019) en libérant l'eau absorbée après la fin de prise du ciment au bout de quelques jours ou quelques semaines comme le montre la Figure 2.25. Ceci permet d'atténuer les phénomènes d'auto-dessiccation qui peuvent subvenir (Justs et al., 2015; Li et al., 2020).

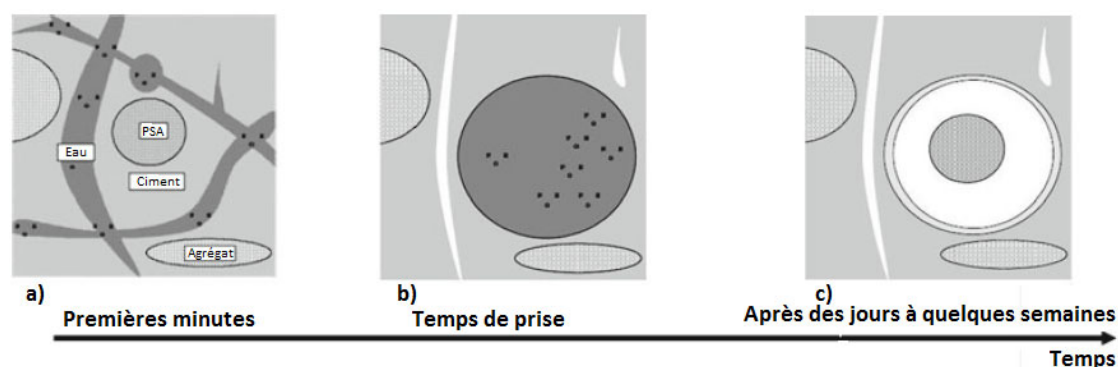


Figure 2.25: Représentation schématique de l'évolution dans le temps du PSA dans un matériau cimentaire, a) : état initial : dispersion homogène des particules de ciment, de l'eau, des PSA et des agrégats. b) le polymère atteint l'absorption finale c) passage de l'eau absorbée par le PSA vers la matrice cimentaire (Mechtcherine et Reinhardt, 2012).

La majorité des études réalisées dans ce cadre a montré que l'ajout des PSA conduit à une diminution de la résistance à la compression des pâtes cimentaires et du béton (Mechtcherine et al., 2009; Hasholt et al., 2012; Mignon et al., 2015; Farzanian et al., 2016). La réduction de la résistance à la compression a été attribuée à l'accroissement de la porosité générée par les particules de PSA, qui constitue le facteur déterminant de la résistance mécanique d'un matériau cimentaire (Neville, 1995; Piérard et al., 2006). D'autres chercheurs ont conclu que cette réduction est moins importante à long terme. En effet, l'étude menée par Lura et al. (2006) a montré que la résistance à la compression à court terme de la pâte cimentaire contenant des PSA a été réduite de 20% par rapport à celle de la pâte de référence et que cette réduction n'était que de 10%, à un stade plus avancé. Certaines études rapportent aussi qu'à très court terme (1 jour), la résistance à la compression est inférieure à celle des échantillons témoins même en cas de l'ajout de la dose optimale (Al-Nasra, 2013). Cependant, cette résistance peut être identique ou même dépasser celle des échantillons de matériaux cimentaires de référence à long terme (après 28 jours) (Piérard et al., 2006; Larianovsky, 2007; Al-Nasra, 2013). L'amélioration de la résistance à la compression à un stade plus avancé a été expliquée par le rôle des particules de PSA en tant que réservoirs d'eau, qui permet de maintenir un degré d'hydratation élevé, ce qui a pour effet de compenser l'influence négative d'une porosité élevée sur la résistance mécanique.

Pourjavadi et al. (2013) ont aussi démontré que les propriétés macroscopiques de la matrice cimentaire sont fortement influencées par la présence des PSA. Les résultats du microscope

électronique à balayage (MEB) ont permis de conclure que la microstructure de la pâte de ciment contenant des PSA's est beaucoup plus améliorée que celle de la pâte de ciment ordinaire en raison du degré d'hydratation élevée des particules de ciment en présence des PSA. En effet, les résultats obtenus, ont permis de mettre en évidence le rôle important des PSA dans la formation d'une plus grande quantité de portlandite, la réduction de la quantité d'étringite produite ainsi que la densification du gel C-S-H dont la morphologie était initialement moelleuse et fibreuse à cause d'un rapport initial Eau/ciment élevé. Ces auteurs ont également démontré que l'utilisation des PSA en conjonction avec un matériau siliceux (CS) contribue à l'amélioration des propriétés macroscopiques ainsi que les performances mécaniques de la pâte de ciment. Ceci est dû au pouvoir pouzzolanique du CS permettant la conversion de la portlandite en gel C-S-H, qui est le principal responsable de la cimentation et de l'acquisition de la résistance mécanique au sein des matériaux cimentaires (ex. Benzaazoua et al., 2003).

En revanche, Als et Beton (2005) et Lura et al. (2006) avancent que quel que soit le type de polymère utilisé, l'addition des PSA aux mélanges de mortiers préparés à différents rapports eau/ciment (E/C) n'a aucun effet significatif sur la résistance à la compression des mortiers. L'augmentation de la résistance à la traction à long terme des matériaux cimentaires contenant des PSAs a été attribuée à l'effet direct de la présence des PSA sur l'amélioration de la résistance aux fissurations par l'atténuation de l'auto-dessiccation (Mechtcherine et Reinhardt, 2012). Par exemple, les résultats de l'étude d'Al-Nasra (2013) ont montré que l'addition de 0,11% (du poids du ciment) de polyacrylate de sodium entraîne une augmentation d'environ 10% de la résistance à la traction du béton ordinaire à 14 jours de cure. De plus des études antérieures ont démontré qu'une augmentation excessive de la quantité de PSA peut affecter négativement la résistance des matériaux cimentaires en raison de l'augmentation du volume de vides induit suite à la désorption d'eau des particules de PSA au cours de l'hydratation du ciment (Hong et Choi, 2017) ce qui peut engendrer une chute drastique de la résistance à la compression du matériau cimentaire.

Certains auteurs se sont intéressés également à l'examen de l'effet de l'addition des PSA dans des matériaux cimentaires sur les propriétés rhéologiques de ces matériaux (Jensen et Hansen, 2002; Paiva et al., 2009; Al-Nasra; 2013; Mechtcherine et Reinhardt, 2012; Mechtcherine et al., 2015; Liu et al., 2020). La majorité de ces études avancent que les particules de PSA ont une influence significative sur le comportement rhéologique de la matrice cimentaire. Dans ce sens, Jensen et Hansen (2002) ont observé que l'introduction des PSA dans des matériaux cimentaires fait

augmenter considérablement le seuil d'écoulement (limite élastique) aussi bien que la viscosité plastique de ces matériaux. Ce résultat est en accord avec celui obtenu par Paiva et al. (2009). Ces derniers ont étudié l'effet de l'ajout d'un copolymère à base d'acide acrylique et d'acrylamide sur les propriétés rhéologiques des mortiers d'enduit monocouche pour des dosages de PSA variant de 0,05 à 0,15% (du poids total). Les résultats issus de leur étude ont montré que la présence des PSA favorise l'accroissement des valeurs du couple (torque) des échantillons de mortiers par rapport aux échantillons de mortiers de référence et que le taux d'accroissement dépend de la quantité de PSA comme représenté sur la Figure 2.26. Le torque des échantillons de mortiers a été déterminé à l'aide d'un rhéomètre spécifique (Paiva et al., 2009). Jensen et Hansen (2002) ont associé d'un côté l'influence de l'addition des PSAs sur le comportement rhéologique des matériaux cimentaires à la diminution considérable du rapport E/C qui en résulte. En effet, l'ajout de 0,4% (du poids du ciment) d'un certain type de PSA conduit à une diminution du rapport Eau/Ciment de 0,06, ce qui engendre par voie de conséquence une augmentation du seuil d'écoulement et de la viscosité plastique. Des résultats similaires ont été obtenus par Pourjavadi et al., (2013) lors de l'étude de l'effet de l'ajout d'un polymère superabsorbant réticulé à base d'acrylamide et d'acide acrylique sur les paramètres rhéologiques de la pâte de ciment. En effet, ces auteurs ont constaté que l'ajout de 0,3% de PSA entraîne une baisse beaucoup plus élevée que prévue de la masse d'eau (environ 14% d'eau). D'un autre côté, ce résultat peut être attribué à la présence physique des particules de PSAs gonflées dans la matrice cimentaire (Jensen, 2008).

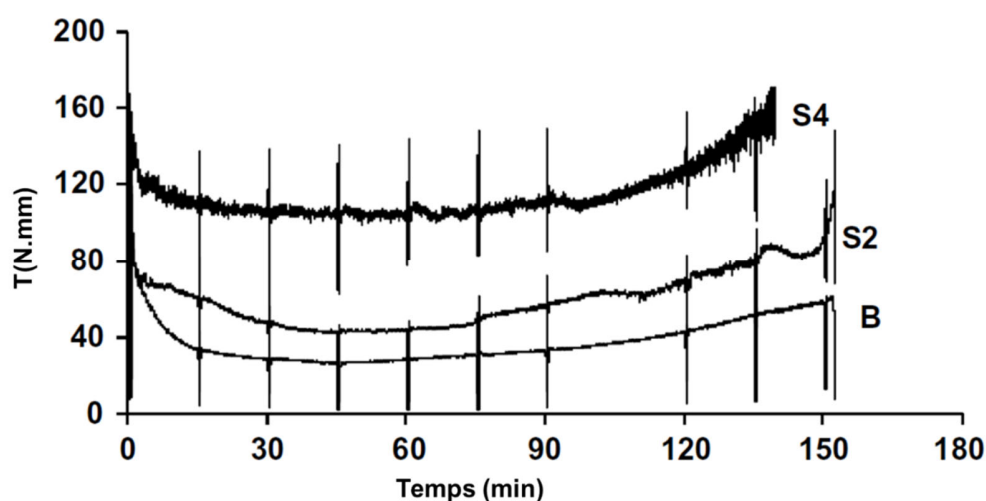


Figure 2.26: Variation du Torque avec le temps pour les mortiers préparés avec 21% d'eau et deux différents dosages de PSA (S2-0,08% et S4-0,15%) (Paiva et al., 2009).

De plus, Mechtcherine et Reinhardt (2012) avancent aussi que l'influence des PSA sur la rhéologie des matériaux cimentaires peut être attribuée à la libération des chaînes extractibles dans la matrice cimentaire. Ces chaînes extractibles (fraction soluble) sont des chaînes de polymères de poids moléculaire généralement faibles et qui ne sont pas réticulées avec le réseau de polymère. Ces chaînes peuvent migrer facilement du PSA gonflé vers le milieu environnant. Ceci peut augmenter le degré d'épaississement ou retarder l'hydratation du ciment, ce qui peut affecter négativement les propriétés rhéologiques du milieu environnant.

Toutefois, l'étude de l'impact de l'introduction de polyacrylate de sodium sur la rhéologie du béton menée par Al-Nasra et Daoud (2013) montre un comportement différent de celui observé habituellement et dont les origines sont bien connues. En effet, ces auteurs avancent que l'utilisation des PSA dans les matériaux cimentaires permet d'améliorer les propriétés rhéologiques de ces matériaux. Ce résultat a été attribué à l'effet lubrifiant des grains de PSA gonflés (Al-Nasra et Daoud, 2013; Pourjavadi et al., 2013), qui génère un accroissement du *Slump* (affaissement) de la matrice cimentaire. Ce comportement permet d'améliorer la transportabilité et la pompabilité de ces matériaux. Également, Al-Nasra et Daoud (2013) suggèrent que l'ajout des PSA dans des matériaux cimentaires leur confère un comportement plastique et uniforme, ce qui facilite leur mise en place.

2.4 Recapitulatif

En dépit du grand intérêt porté à l'exploration et à l'exploitation des PSA au cours de ces dernières années dans une pléthore de domaines, entre autres en agriculture, dans les matériaux cimentaires ou en médecine, etc. Ces matériaux superabsorbants restent cependant peu caractérisés et relativement peu étudiés particulièrement comme agents de déshydratation dans le domaine de la gestion des résidus miniers. En effet, très peu d'études ont examiné les possibilités d'application des PSA pour l'épaississement /densification des résidus miniers. Toutefois, il n'y a eu aucune tentative pour évaluer la perspective d'application des PSA pour la préparation des remblais épaissis cimentés faits à partir de pulpes de résidus. En se basant sur la littérature portant sur les comportements d'absorption et de désorption des PSA et leur influence sur les propriétés mécaniques et rhéologiques des matériaux cimentaires, il peut être conclu que l'introduction des

PSA dans la matrice du remblai aura certainement un effet sur le comportement rhéologique et sur la microstructure du remblai en pâte cimenté. Ainsi, le présent travail vise à étudier les interactions de ces matériaux superabsorbants avec les résidus miniers et leur impact sur la microstructure et la rhéologie des remblais faits partir de résidus épaissis à l'aide des PSA pour s'assurer de la faisabilité de ce procédé d'épaississement des pulpes de résidus à base de PSA pour la fabrication des remblais en pâte cimentés par rapport au processus conventionnel.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE

3.1 Cadre scientifique

Ce projet de recherche a pour but de développer une nouvelle approche simple d'épaississement des rejets de concentrateur dédiés soit à être entreposés en surface ou à la fabrication du RPC. Il consiste simplement à utiliser les PSA, pour augmenter la déshydratation de ces rejets. Ce projet est largement guidé par l'expérimentation. En effet, plusieurs essais ont été effectués pour bien comprendre les différents facteurs qui peuvent affecter la performance des PSA, le comportement rhéologique des RPC contenant des PSA et leurs effets sur les produits de l'hydratation du ciment qui régissent le comportement mécanique des RPC, et ce, pour évaluer la pertinence de cette méthode alternative d'épaississement.

3.2 Démarche suivie

La Figure 3.1 présente un résumé de la démarche qui sera suivie dans le cadre de ce projet. En tout premier lieu, la caractérisation des propriétés physiques, minéralogiques et chimiques des matériaux utilisés dans cette étude a été réalisée. Par la suite, les différents facteurs qui peuvent influencer la performance des PSA ont été évalués. Pour les mesures rhéologiques, des essais de mesure de consistance des mélanges de remblais (avec et sans PSA) ainsi que des tests rhéologiques ont été menés. Pour étudier l'effet de la présence des PSA sur le processus de durcissement des remblais, des analyses thermogravimétriques et par spectroscopie infrarouge (FTIR) ont été réalisées.

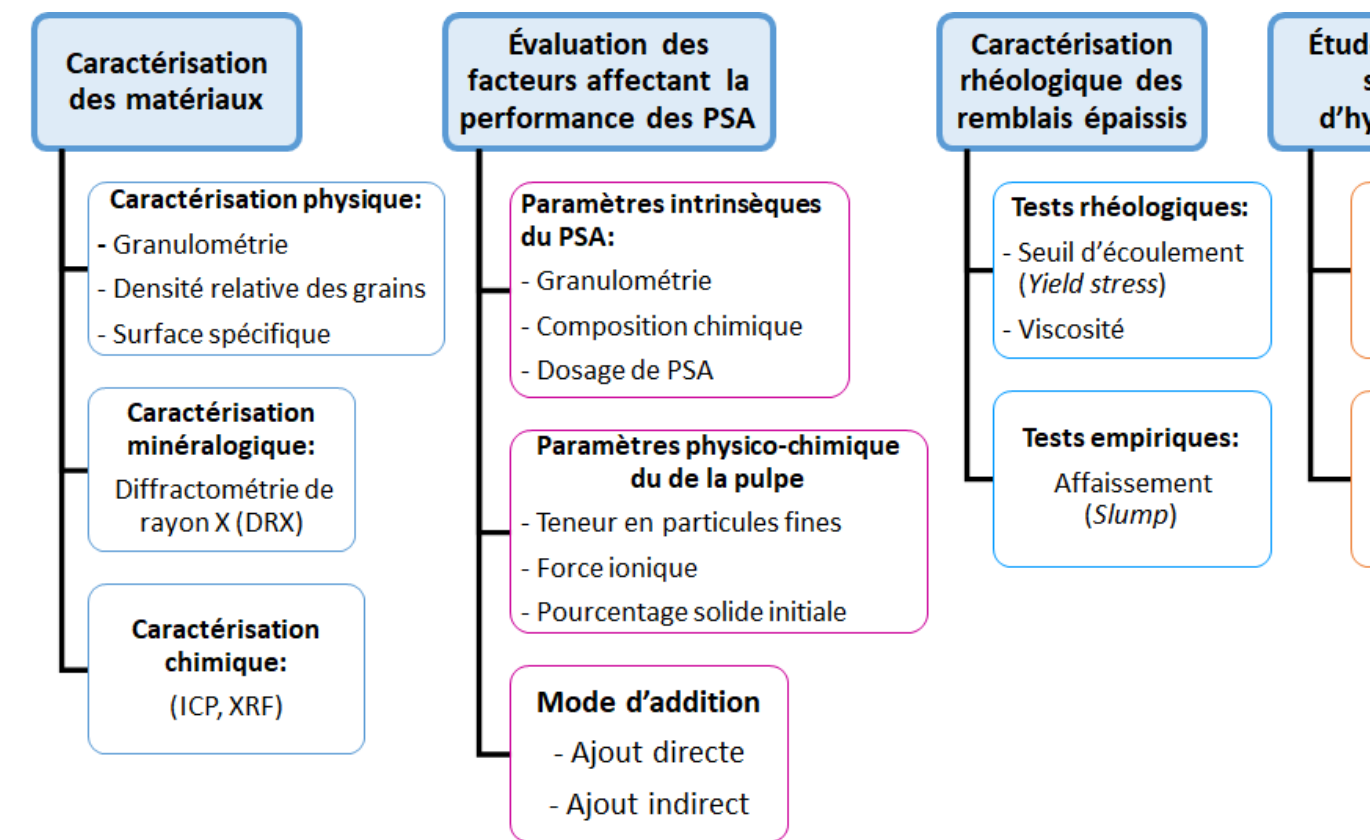


Figure 3.1: Démarches générales pour la réalisation du projet de recherche

3.3 Méthodologie suivie

3.3.1 Caractérisation des matériaux

Les résidus utilisés pour la préparation des mélanges de résidus épaissis avec des PSAs ou des mélanges de remblai proviennent des Mines Canadian Malartic (Mine A), LaRonde (Mine B), Westwood (Mine C) et Goldex (Mine D). Les deux types de liants utilisés sont : le ciment Portland à usage ordinaire (type GU) et le liant composé de 20% de GU et 80% de Slag. Deux types de PSAs (copolymères d'acrylate et d'acrylamide) chargés négativement et ayant le même cation (Na^+) adsorbé à leurs surfaces, mais à différentes concentrations ont été utilisés. Outre le taux d'hydratation élevé des cations Na^+ comparés à d'autres cations, comme par exemple, le potassium qui confère à ce type d'hydrogel une capacité d'absorption d'eau importante. Ceci est dû au fait que l'augmentation du degré d'hydratation du cation adsorbé sur le PSA favorise les interactions entre les molécules d'eau et le réseau du composite superabsorbant. Ce type de matériau présente l'avantage d'être disponible à proximité et d'avoir les propriétés requises pour être appliqué comme agent de déshydratation dans le domaine de la gestion des résidus miniers.

Le Tableau 3.1 ci-dessous englobe les différentes analyses effectuées dans le cadre de cette étude pour la caractérisation des matériaux à l'étude matériel. L'ensemble de ces analyses se retrouve en détails dans les trois chapitres des articles de revue.

Tableau 3.1: l'ensemble des analyses effectuées pour la caractérisation du matériel

Analyse	Équipements
Granulométrie	- Granulomètre au laser (Par voie humide pour les résidus et voie sèche pour les PSAs)
Densité relative	- Pycnomètre à hélium
Éléments chimiques	- ICP- AES - MP-AES
Éléments minéralogiques	- Diffractions aux rayons X (DRX) - Analyse par fluorescence aux rayons X (XRF)

3.3.2 Évaluation de facteurs affectant la performance des PSA: dosage de PSA, concentration initiale en matière solide, temps de résidence

La dose de PSA est un paramètre important pour une éventuelle application dans les procédés de déshydratation des résidus miniers. En effet, une dose insuffisante peut entraîner une dégradation des performances du procédé à cause d'une mauvaise absorption et une dose excessive peut influencer négativement les performances mécaniques aussi bien que les coûts associés au processus de déshydratation à l'aide des PSA. En plus de l'effet majeur du dosage de PSA sur l'efficacité de ce procédé, la concentration initiale des pulpes de résidus constitue également un paramètre déterminant dans le comportement d'absorption des PSA.

Dans le cadre de cette étude, la dose de polymère à ajouter aux pulpes de résidus est définie comme le rapport de la masse de PSA sec au volume de la pulpe comme représenté par l'équation 3.1, et ce, pour éviter les surestimations ou les sous-estimations du dosage de PSA qui peuvent subvenir à la suite de la variation de la masse volumique totale de la pulpe de résidus.

$$D_{vSAP} = \frac{mPSA}{vPulpe} = \rho_{Pulpe} \left(\frac{mPSA}{mPulpe} \right) \quad \text{Chapitre 3.1)}$$

Où

D_{vSAP} : Dosage de PSA en Kg de PSA/ m^3 ou en g de PSA/L de pulpe.

ρ_{Pulpe} : Masse volumique totale de la pulpe (eau + solide). Elle peut être calculée à partir de l'équation suivante:

$$\rho_{Pulpe} = \left(\frac{C_w}{\rho_{s_résidus}} + \frac{1-C_w}{\rho_w} \right)^{-1} \quad \text{Chapitre 3.2)}$$

Où C_w est le pourcentage solide massique de la pulpe en décimal ; $\rho_{s_résidus}$ est la masse volumique spécifique des grains des résidus en g/cm^3 , kg/m^3 ou t/m^3 ($\rho_{s_résidus} = D_{R_résidus} \times \rho_w$; D_R est la densité spécifique ou densité relative des grains solides ou *specific gravity*, Gs).

Dans ce cadre, une première expérience pour l'évaluation de l'effet de la concentration initiale de matières solides des pulpes de résidus sur le taux de déshydratation en utilisant les PSA a été

réalisée. Cette expérience consiste à mettre en contact indirect les PSA avec les pulpes de résidus à différentes concentrations solides pour absorber l'eau et de mesurer la variation du pourcentage solide au fil du temps comme illustré sur le schéma simplifié présenté à la Figure 3.2.

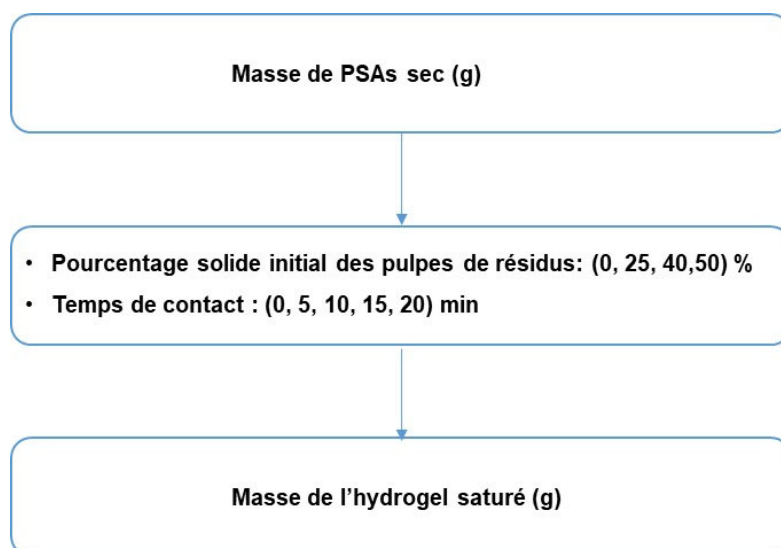


Figure 3.2: Procédé d'épaississement des pulpes de résidus à l'aide des PSA.

Cette étude a permis d'évaluer la cinétique d'absorption des PSA aussi bien que le pourcentage solide de la pulpe déshydratée, et ce, en fonction du dosage de PSA. La méthode gravimétrique a été utilisée pour examiner la cinétique d'absorption du polymère dans les pulpes de résidus. Pour mesurer le taux d'absorption, la séparation des grains de PSA gonflés du résidu déshydraté s'est révélée pratiquement impossible lors des essais préliminaires. Ainsi, pour faciliter le suivi de la cinétique d'absorption, des sacs réutilisables en tissu ont été utilisés. Le mode opératoire dans ce cas consiste à renfermer une masse de PSA secs connue dans un sac, puis le sac a été immergé dans les pulpes de résidus de concentrations en matières solides initiale de 0, 25%, 40%, 50% pour des temps de contact de 0, 5, 10, 15 et 20 minutes. Après l'écoulement du temps de contact requis, le sac contenant l'hydrogel a été retiré des pulpes, puis laissé égoutter pendant 15 minutes pour s'assurer de l'élimination de l'excès d'eau et le peser pour mesurer la quantité d'eau absorbée par l'échantillon de PSA contenu dans le sac. Pour chaque temps de contact et pour chaque type de PSA, pour une concentration initiale en matières solides de la pulpe donnée, trois échantillons ont été testés pour évaluer avec une précision adéquate la masse d'eau retenue, ce qui a permis de déterminer le pourcentage en solides de la pulpe, à la suite du processus d'épaississement à l'aide

des PSA. Sur la Figure 3.3 sont résumées les principales étapes d'épaississement des pulpes de résidus en utilisant les PSA et sont décrites ci-dessus.

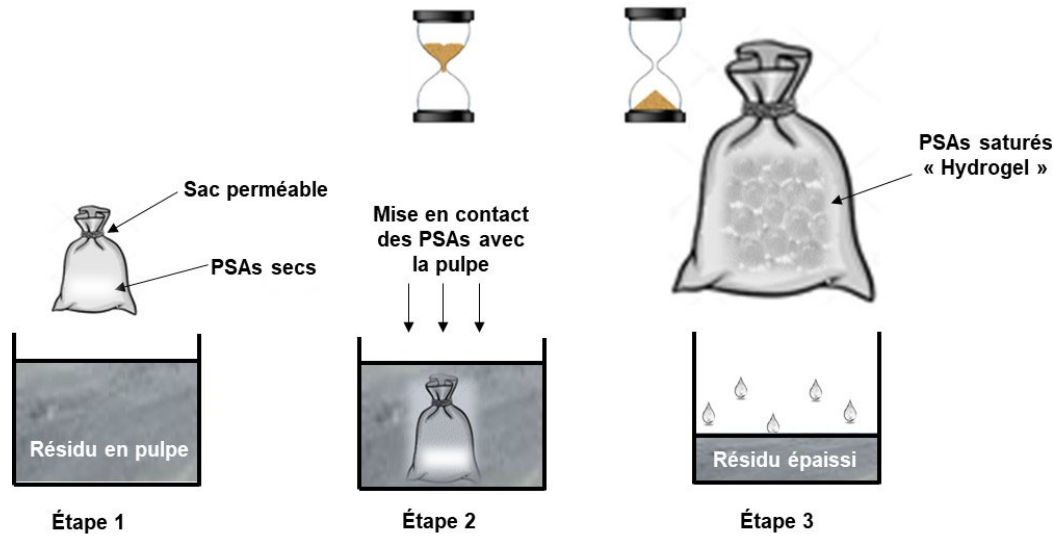


Figure 3.3: Principales étapes d'épaississement des résidus en pulpe en utilisant les PSA.

Le taux d'absorption à l'équilibre (Q) des PSA dans les pulpes de résidus en fonction du temps peut être calculé comme suit:

$$Q = \frac{M_{eau_absorbée}}{m_{p_s}} = \frac{m_{sp_m} - m_{sp_s}}{m_{p_s}} \quad \text{Chapitre 3.3)}$$

Où Q est le taux d'absorption de l'échantillon de PSA à l'instant t en (g/g); $M_{eau_absorbée}$ est la masse d'eau absorbée par l'échantillon de PSA; m_{sp_m} est la masse totale du sac mouillé et des PSA gonflés; m_{sp_s} est la masse totale du sac et de l'échantillon de PSA secs en (g) et m_{p_s} est la masse de l'échantillon de PSA secs en (g).

Le pourcentage solide massique des résidus épaissis obtenus après une période de résidence (t) des PSA se déduit ainsi à partir de l'équation suivante:

$$C_{w_t}(\%) = \frac{C_{w_i}(\%)}{1 - \frac{M_{eau_absorbée}(t)}{M_{Pulpe}(t=0)}} \quad \text{Chapitre 3.4)}$$

C_{wi} est le pourcentage solide initial de la pulpe (à $t = 0$); $M_{eau\text{absorbée}}(t)$ est la masse d'eau absorbée par l'échantillon de PSAs à l'instant t et $M_{Pulpe}(t = 0)$ est la masse initiale de la pulpe.

L'objectif de cette expérience est d'évaluer l'effet de l'accroissement de la concentration en matières solides des pulpes de résidus sur le taux d'absorption des PSA, en testant initialement le taux d'absorption des PSAs dans le surnageant de la pulpe, c'est-à-dire en absence de particules solides en suspension, puis dans des pulpes de densité variant entre 25 et 50% (la marge de variation de la densité des rejets de concentrateurs). De plus, cette expérience permet en variant le dosage de PSA, pour chaque type de PSA, pour chaque concentration en solide, et pour chaque type de résidu de déterminer le dosage optimal de PSA permettant d'atteindre le pourcentage solide optimal des résidus et des remblais épaissis pour atteindre les performances souhaitées.

Plus de détails concernant l'approche méthodologique suivie pour l'investigation de la méthode d'ajout direct des PSA aux pulpes de résidus sont fournis dans le quatrième chapitre du présent document.

3.3.3 Mesures rhéologiques

a. Étude de l'évolution de la consistance des deux types de mélanges de remblais en pâte cimentés (RPC épaissi avec les PSAs et RPC ordinaire) en fonction du temps à l'aide du petit cône d'Abrams

Cette étude consiste à mesurer les affaissements des échantillons de remblais épaissis à l'aide des PSA (RPC faits à partir de pulpes de résidus de concentration en matières solides de 50%) à deux différents dosages (30 et 34 kg/m³ de pulpe de résidus) après 0,5, 2 h et 4 h de temps de contact. Des échantillons de remblais ordinaires (fait à partir de résidus filtrés) ayant le même affaissement des mélanges de RPC épaissis après l'équilibre d'absorption des PSA (considéré après 30 min de contact) ont ensuite été préparés pour chaque type de liant à deux différentes proportions (4,5 et 7%) et pour chaque dosage de PSA. Les affaissements de ces mélanges ont été également mesurés après 2 h et 4 h de cure.

b. Examen de l'évolution des paramètres rhéologiques, en l'occurrence le seuil d'écoulement et la viscosité de ces mélanges des deux types de RPC en fonction du temps, en utilisant le rhéomètre AR 2000

La méthodologie adoptée pour l'étude de l'effet des PSA sur le processus d'hydratation des remblais en pâte cimenté qui en contiennent se retrouve en détail dans le sixième chapitre de la thèse.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: ASSESSMENT OF FACTORS AFFECTING THE EFFICIENCY OF SUPERABSORBENT POLYMERS (SAPs) MEDIATED THICKENING OF TAILINGS SLURRY

El Mahboub K., Maqsoud A., Belem T., Mbonimpa M.

Cet article est soumis à la revue Separation Science and Technology

4.1 Foreword

This chapter aims to provide an experimental investigation on the ability of SAPs to improve dewatering of mine tailings slurries, by taking advantage of their water absorption and retention properties, considering the parameters that can affect their performance. This is linked with the objective of this thesis that is the assessment of factors affecting the efficiency of SAPs used as a dewatering agent in tailings' slurry. In fact, the SAP properties are governed by several parameters: those related to inherent properties of physicochemical properties of the SAPs and the tailings slurry to be dehydrated and those related to the operating conditions adopted. This chapter proceeds to examine the efficiency of SAPs absorption/desorption capacities use for the rapid densification of mine tailings' slurries. These include the influence of adding the SAPs to the slurries, the mine water ionic strength, the initial solid mass concentration of the slurry, the residence time of SAP and the concentration of Na⁺ adsorbed on the SAPs' surface. This will help to better comprehend the feasibility of this new SAP-based dewatering process of tailings' slurries at the industrial scale compared to the conventional mechanical dewatering systems.

4.2 Abstract

This paper presents a promising alternative method for mine tailings slurries dewatering consisting of using Super Absorbent Polymers (SAPs) by drawing on their high-water absorption and retention capacities. The factors affecting this dewatering process are also assessed and discussed. Several experimental tests were conducted using two different types of SAP (SAP 1 and 2 – with different concentrations of the same adsorbed Na cation) to evaluate their dewatering potential for dewatering of four different mine tailings slurries using two addition modes (indirect and direct) of the SAPs. Two initial solid mass concentrations ($C_{w_initial}$) of 40 and 50% were tested in these

investigations. The SAP volume dosages (D_{vSAP}) were in the range 6-29 kg dry PSA/m³ of tailings slurry.

The investigation results show a marginal difference in terms of absorbency of the SAP 1 and SAP 2. Results also indicate that a final solid concentration $C_{w\%final}$ of 70-82% can be achieved using dosages in the range 10-29 kg/m³. However, the effectiveness of the SAP dewatering process was affected by several factors such as SAP volume dosage (D_{vSAP}), the mineralogical and physical properties of the tailings' slurry, as well as their initial solid mass concentration ($C_{w_initial}$), the pore water chemistry and geochemistry, the SAP residence time (RT) and their addition mode (direct or indirect).

4.3 Introduction

In Canada, the mining industry generates more than 800 million metric tons of solid waste (tailings and waste rock) on average per year (2016 figure; Mining Watch Canada, 2020). This figure is close to 2 billion metric tons in the USA. To date, it is estimated that the amount of tailings generated worldwide is around 200 billion metric tonnes accumulated over the past few decades (Twardowska & Allen, 2004). These tailings are the residual finely ground (1-800 μ m) rock produced after the economical ore has been extracted and process water (e.g., Edraki et al., 2014). Mineral processing wastes account for nearly half of all the solid waste that is generated each year in the United States (FHA, 2016). The mining operations can produce a volume of tailings almost identical to the raw ore processed (Adiansyah et al., 2015). One study has reported that the mining industry was generated 14 billion tonnes of tailings worldwide in 2010 (Jones & Boger, 2012). These tailings are usually accumulated on the surface as a slurry in tailings storage facilities (TSFs) with solid mass concentration (C_w) at deposition ranging between 20 and 50% (Bussiere, 2007; KCB, 2017). This conventional deposition method, which seems to be simple and inexpensive, can lead to excessively costly and occasionally disastrous issues (Hatje et al., 2017; Owen et al., 2020). Such disasters are inherently linked to poor tailings management, especially poor mine water management. Highlighting the drastic socioeconomic and environmental consequences of poor tailings management, it seems crucial to reconsider alternative approaches for tailings management rather than the conventional one. Densifying tailings prior to deposition (thickened, paste and filtered) is one of the different several alternative methods that can offer good management practices for the tailing's deposition (e.g., Bussière, 2007; Moreno et al., 2018; Yin et al., 2020).

The main densifying equipment currently used to enhance water recovery from the tailing slurries are hydro-cyclones, conventional thickeners, high-capacity thickeners, disc filters, and filter press. These current tailings management approaches significantly reduce the environmental footprint because of improved tailings slurry density, thus favouring their chemical and mechanical stability.

By contrast, these current dewatering technologies are expensive to operate (Carneiro & Fourie, 2018; Wisdom 2020) and do not always reach the intended target in terms of solid mass concentration (e.g., Fourie, 2009; Sahi et al., 2019). This is partly due to the fact that under the current very favorable conditions of the base and precious metals market, ores are increasingly finely ground in order to maximize their recovery rate (low metal release mesh). In the meantime, this may adversely affect the overall stability of the TSFs. Therefore, significant research efforts are required to find more efficient and cost-effective methods for the tailings dewatering/densification for fulfilling the most fundamental sustainability aspects of mine tailings' management, which are the environmental, economic, social, and legislation pillars (Adiansyah et al., 2015).

The Super Absorbent Polymers (SAPs) have a high-water absorption ability that offer new possibilities for effective and non-mechanized thickening process. Indeed, the SAPs are capable of absorbing and retaining large amounts of water relative to their own mass (Zohuriaan-Mehr, 2008). They are hydrophilic materials that entrap water molecules of aqueous solution via capillary and osmosis forces in their macro-porous structure (Zohuriaan-Mehr, 2008). The number of cross-links between the polymer chains will dictate the amount of water absorbed by the SAPs (Buchholz, 1998). As the cross-links number increases, the expansion of the polymer chains decreases, thus leading to reduced absorbency (Masuda 1980; Omidian 1998; Bajapai et al., 2006; Keshava 2006; Ismi et al 2015; Radwan & Elazab, 2017).

Masuda & Iwata (1990) were the first demonstrated a high effectiveness of using SAPs for fine coal dewatering. Further studies confirmed the high-water absorption ability of the SAPs, while promoting lower moisture content of fine coal (Peer & Venter, 2003; Roshani et al., 2017). The SAP water absorption behaviour depends on the solid suspension media, the SAP properties, and the aqueous solution concentration and composition (Kazanskii & Dubrovskii, 1992; Huettermann et al., 2009; Bhardwaj et al., 2007; Yu et al., 2011; Roshani et al., 2017; Joseph-Soly et al., 2019). Kuai et al. (2000) reported that SAP-based sewage sludge thickening was able to reduce the water

content by 91%. Farkish & Fall (2013) pointed out the high performance of the SAPs to rapidly dewater the mature fine tailings (MFT). They proved that an SAP dosage of 3 wt.% yielded dewatered MFT at the point to be moved by a spade at normal outdoor temperatures (~80 wt.%). Joseph-Soly et al. (2016) investigated the feasibility and efficiency of using the SAPs for the dewatering and densification of fine-grained nickel laterite slurries. They found that a dosage of 2-3 wt.% showed an increase in the sediment consolidation from 20-25 to 40-55 wt.% within 8 hours by indirect contact between the SAPs and the slurries. Later, Joseph-Soly et al. (2019) also demonstrated the potential of using SAP in rapid dewatering of fine sulphide mineral slurries, especially pyrite and chalcopyrite to produce a dense sediment consolidation up to 82 wt.% from an initial solid mass concentration in the range 8-30 wt.%. This solid content has been achieved within 30 min by indirect contact between the slurries and SAP at dosages lower than 3 wt.%. Therefore, this new SAP-based dewatering process is a promising approach and can be used in different mining industry applications. Encouraging results have indeed been obtained when assessing the application of SAPs for the thickening and densification of mine tailings (Sahi et al., 2017; 2019; Kabamba et al., 2019).

The main objective of this study is to conduct an efficient experimental program to enhance dewatering of four different types of tailings slurry by drawing on the SAP properties. In this investigation, the parameters affecting the absorption capacity of the SAPs including mine water ionic strength, SAP dosage, initial solid mass concentration, types of SAP and tailings, residence time (RT) and addition mode (direct and indirect) were analysed. Addressing this research topic will allow for a better understanding of the SAPs response within the tailings pulp and then to consider the feasibility and efficiency of this dewatering process for the metal mining industry.

4.4 Materials and methods

4.4.1 Materials

4.4.1.1 Tailings

In this study, four tailings were sampled from four different mining sites in the Abitibi-Témiscamingue region in Quebec, Canada (designated by tailings A, B, C, and D) and stored

separately in plastic barrels. The sampled tailings were manually homogenized in the laboratory and sub-samples were taken for physical, mineralogical, and chemical characterizations.

Relative density (D_R , previously specific gravity G_s) of the tailings were determined using a helium pycnometer (ASTM D4892). The values of the initial solid mass concentration ($C_{w-initial}$) of the tailings and their relative density are listed in Table 4.1.

Table 4.1: Initial solid mass concentration ($C_{w-initial}$) and relative density (D_R) of the four mine tailing samples

Parameter	Tailing A	Tailing B	Tailing C	Tailing D
$C_{w-initial}$ (%)	80.6	79.8	83	78.9
G_s or D_R	2.77	2.90	3.10	2.74

The particle size distribution (PSD) of tailings was carried out using a Malvern Mastersizer S2000 laser particle size analyzer (e.g., ASTM C1070-01). The mineralogical composition was determined by X-ray diffraction (XRD) using a Bruker AXS Advance D8 diffractometer equipped with a Cobalt anticathode, scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 70° . To identify the mineral species, the DiffracPlus EVA was used. The Rietveld method, TOPAS software was used for quantifying the abundance of identified minerals. (e.g., Bouzahzah et al. 2008). The chemical composition of the mine supernatant waters was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (Perkin-Elmer ICP-AES Optima 3000 DV). The tailings slurries were prepared by adding the supernatant waters until reaching the solid mass concentration of about 40 and 50% for the subsequent dewatering testing.

The PSDs of the four tailing samples are plotted in Figure 4.1, from which, the ultrafine (particle of $d < 20 \mu m$) content ($P_{20\mu m}$) and fine (particle of $d < 80 \mu m$) content ($P_{80\mu m}$) of the tailings are determined. In addition, the main physical parameters from the PSD curves are the coefficient of curvature C_C and the coefficient of uniformity C_U , as well as D_x (the diameter of x percent passing). These main physical parameters from the PSD curves are listed in Table 4.2.

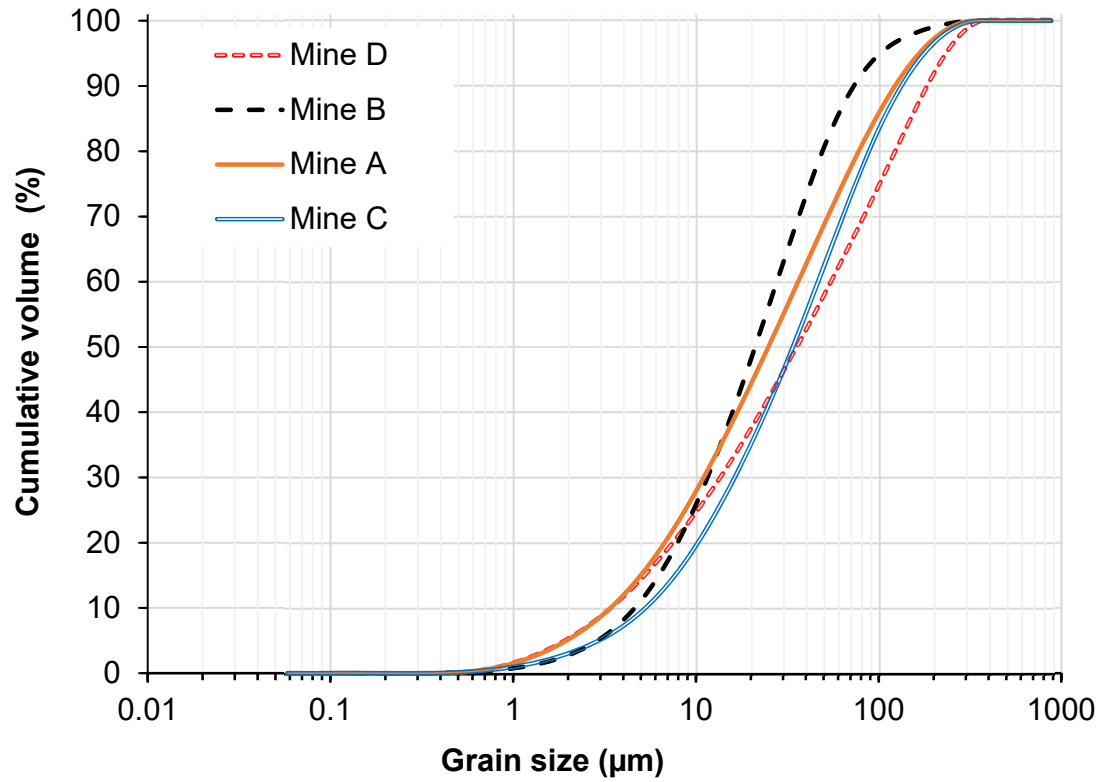


Figure 4.1: Laser diffraction particle size distribution curves for the four mine tailings

Table 4.2: Tailings main physical parameters from the PSD curves

Parameter	Tailing A	Tailing B	Tailing C	Tailing D
D ₁₀ (μm)	3.4	1.9	5.3	3.4
D ₃₀ (μm)	11.1	3.8	16.3	13.5
D ₅₀ (μm)	25.0	5.8	33.9	35.3
D ₆₀ (μm)	36.3	7.1	46.7	54.2
D ₉₀ (μm)	123.2	15.2	133.5	182.9
C _U (μm)	10.7	3.8	8.8	16.1
C _C (μm)	1.0	1.1	1.1	1.0
P _{20μm} (%)	43.0	48.0	35.0	38.0
P _{80μm} (%)	81.0	92.0	76.0	68.0

The resulting gradation parameters of the tailings are summarized in Table 2, where D_x is the diameter of x percent passing. As this table illustrates, based on the values of $P_{20\mu m}$ (cumulative percent of the particles of diameter lower than $20\mu m$), the tailings A and B show a higher content of very fine particles with a percentage of 43% and 48%, respectively. The tailings from mines C and D present lower amount of very fine particles with a percentage of 35% and 38%, respectively.

From Table 4.2 and since $P_{20\mu m}$ values are between 35 and 60%, the four tailings are considered as medium class of size tailings base on Golder Paste Technology classification system (e.g., Landriault, 2001; Belem and Benzaazoua 2008). Results of the mineralogical characterization show that the Tailings A contain a high amount of Albite (42.3%) and Quartz (24.4%). Tailings B are dominated with Quartz (47.8%) and Chlorite (22.1%). Tailings C also contain a high amount of Quartz (72.7%) and sulfide (~20% pyrite). Tailings D are abundant with Albite (59.6%) and Quartz (20.1%).

Table 4.3: Mineralogical composition of the four tailing samples

Mineral	Content (wt. %)			
	Mine A	Mine B	Mine C	Mine D
Quartz	24.42	47.82	72.74	20.07
Albite	42.32	12.45	6.34	59.6
Rutile	0.1	---	---	---
Chlorite	7.62	22.08	---	6.54
Biotite	7.51	---	---	---
Calcite	2.97	---	---	6.18
Dolomite	2.33	---	---	0.03
Pyrite	1.87	7.67	19.99	0.17
Orthoclase	10.86	---	---	---
Muscovite	---	0.66	0.93	---
Sphalerite	---	0.78	---	---
Anhydrite	---	6.04	---	0.40
Magnétite	---	2.33	---	---
Galena	---	0.17	---	---
Actinolite	---	---	---	5.69
Gypsum	---	---	---	0.90
Biotite	---	---	---	0.43

4.4.1.2 Superabsorbent polymers (SAPs) used

Two types of synthetic (SAP 1 and SAP 2), cross-linked and negatively charged acrylate-acrylamide copolymers were used for the tailings dewatering tests. These SAPs were provided by two different companies. The first type (SAP 1) is commercially named SAG-MD6K (from Recyc PHP inc., Drummondville, Canada). The second type (SAP 2) is called APROMUD-G300 (from the supplier APROTEK, S.A.R.L., France). The concentration and the type of adsorbed cation were determined by Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy (MP-AES). The obtained results indicate that, the negative charges on these SAPs are neutralised by the same adsorbed sodium cation (Na^+) but at different concentrations: 172 ppm of adsorbed Na^+ for SAP 1 and 135 ppm of adsorbed Na^+ for SAP 2.

The PSD of the two SAP samples in the dry state was characterised using a Malvern Mastersizer S3000 laser particle size analyzer using the dry dispersion. The PSD curves of these SAPs are plotted in Figure 4.2. The main parameters derived from these PSD curves of the SAPs are listed in Table 4.4.

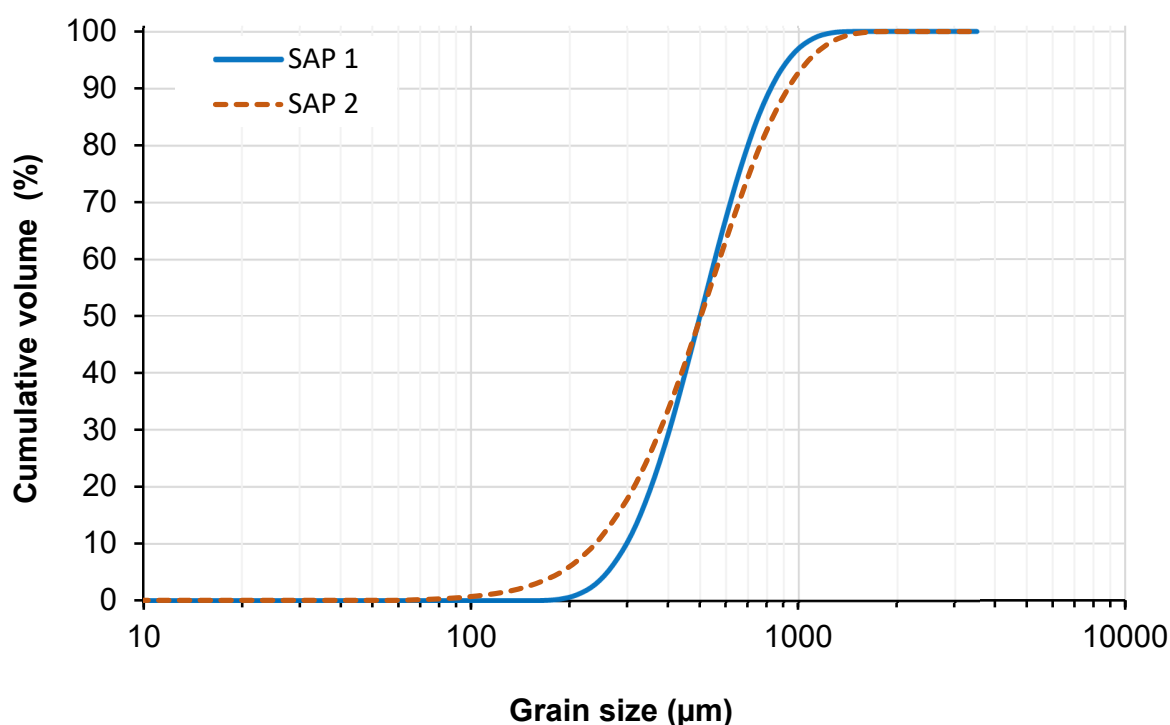


Figure 4.2: Particle size distribution curves of the two tested SAPs

From Figure 4.2 it can be observed that the particle gradation of SAP 1 (200 – 1850 μm) and SAP 2 (100 – 1850 μm) have an almost similar PSD. The two SAPs are considered to be uniformly graded with a narrow PSD based on the C_U and Span values. Based on the specific surface area (S.S.A.) derived from the PSD curves (Table 4.4), the SAP 2 can be considered relatively as finer than the SAP 1 (coarse).

Table 4.4: Physical properties of the SAP used

Parameters	SAP 1	SAP 2
D_{10} (μm)	297	240
D_{50} (μm)	501	505
D_{60} (μm)	550	550
C_U (D_{10}/D_{60})	1.9	2.3
Span	1.06	1.4
S.S.A. (m^2/g)	0.081	0.261

4.4.2 Methods

4.4.2.1 Physicochemical characterization of the SAPs

a. Cationic composition of neat SAP

In this investigation, 1.5 g of dry SAP (SAP 1 and SAP 2) was directly mixed with 500 mL of 1 mol/L of ammonium acetate ($\text{CH}_3\text{COO.NH}_4$) solution in a beaker. The mixing was carried out manually for 5 min using a spoon to obtain a homogeneous mixture. After 2 hours of contact, the superabsorbent hydrogel (SAP-gel or swollen SAP) was separated from the mixture using a geotextile bag and 20 ml of the residual water was collected. This procedure was repeated two more times and the recovered residual waters were mixed all together. The nature and concentration of cations adsorbed on SAP (specifically Ca, Mg, Na and K) were determined by microwave plasma atomic emission spectroscopy (MP-AES), and the results are presented in Table 4.5.

b. Cationic composition of SAP in mine water

For this analysis, 1.5 g of the dry SAP was directly and manually mixed with 500 mL of supernatant mine water in a beaker for 5 min. Once the equilibrium between the SAP and the supernatant has reached (after 24 hours), the SAP hydrogel (swollen SAP) was then removed from the mine water and placed into 250 mL of 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COO.NH}_4$ solution. The determination of cationic composition was done as outlined above for the neat SAP, and the results are presented in Table 4.5. This table presents the composition of the cation exchange complex of the neat SAP and SAP soaked in mine water (supernatant). This table shows that, because of the cation exchange between the SAP and the solution (distilled water and supernatant), the concentrations of Ca and Mg in the SAPs increased at the expense of Na or K. For example, for the SAP 1, the concentrations of Na and Ca in the polymer were initially 172 and 1.48 ppm respectively, and after mixing with the Tailings A supernatant, the concentration of Na in the SAP 1 decreased to 111 ppm, and that of Ca increased to 59.9 ppm. The degree of cations exchange seems to depend on the nature of the supernatant (S-Tailings A, B, C or D).

Table 4.5: Composition of the cation exchange complex of the neat SAP and SAP in mine water

SAP	Analysis	Cation concentration (ppm)			
		Na	K	Ca	Mg
SAP 1	Neat SAP 1	172	0.4	1.48	0.28
	S-Tailing C	125	0.53	5.85	0.77
	S-Tailing B	158	0.72	6.6	0.86
	S-Tailing D	127	3.59	121	0.86
	S-Tailing A	111	19.2	59.9	1.32
SAP 2	Neat SAP 2	135	0.24	1.84	0.31
	S-Tailing C	124	0.52	6.61	0.95
	S-Tailing B	109	0.37	3.79	0.66
	S-Tailing D	144	3.76	103	0.68
	S-Tailing A	105	18.7	72.2	1.5

c. Thermogravimetric analyses

Following Parvathy & Jyothi, (2012) and other authors (Jyothi et al., 2010), thermogravimetric analysis (TGA) and the differential thermal analysis (DTA) were carried out using a TA instruments Q600 under nitrogen atmosphere with a flow rate of 100 ml/min to investigate the thermal degradation profile of the SAPs. The samples weighing 20 mg were placed in alumina crucibles and heated at a rate of 20 °C/min up to 590 °C.

d. Measurements of deswelling of the swollen SAP

The SAP hydrogels samples, which were reached equilibrium absorption capacity in distilled water were placed in open dishes at ambient temperature ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) for 20 days. The mass change of each hydrogel (SAP-gel) sample was determined by weighting at regular time intervals. The deflation behavior of the swollen SAP hydrogels was characterized in terms of their water retention capacity, which is the remained/residual water content in the SAP hydrogel after the spontaneous release of water. The water retention capacity (WR) was calculated as follows (Adair et al., 2017):

$$WR (\%) = \frac{(M_t - M_d)}{(M_e - M_d)} \times 100 \quad \text{Chapitre 4.1)}$$

where M_d is the mass of the dry SAP, M_e and M_t are the masses of the fully swollen SAP hydrogel sample at equilibrium state and deflated SAP hydrogel at time (t), respectively.

4.4.2.2 SAP water absorption and tailing dewatering mode: (direct and indirect)

The aim of these modes consists in determining the optimal dosages of SAP to enhance tailings slurries dewatering until achieving a final solid concentration $C_{w\%-final}$ varying between 70 and 90%, while assessing factors influencing the dehydration process of the tailings.

a. Absorption rate test in supernatant waters

The purpose of this test was to investigate the mine waters absorption capacity of the SAPs. A weighed dry sample of SAP was added to two beakers, one containing 500 ml of distilled water and the other one of mine water. The beakers were sealed with plastic film to prevent water evaporation. At regular time intervals, the polymer-water mixture was poured into a wet geotextile bag (saturated), which was then hung up for 20 min in order to completely remove the free water

by gravity from the hydrogel. Subsequently, the sample was weighted. The SAP absorbency (Q_{SAP}) was calculated (in g water/g dry SAP) and duplicated based on the following equation:

$$Q_{SAP} = \frac{w_3 - w_2 - w_1}{w_1}$$

CHAPITRE 4.2)

where w_1 , w_2 and w_3 are the mass of dry SAP (g), a wet geotextile bag (g) and a wet bag containing the SAP hydrogel, respectively.

b. SAP dosages

In this study, the SAP dosages (D_{vSAP}) are defined as the ratio of the dry mass of SAP (M_{SAP}) to the volume of the tailings slurry (V_{slurry}) as follows (Sahi et al., 2017, 2019):

$$D_{vSAP} = \frac{M_{SAP}}{V_{slurry}} = \rho_{slurry} \left(\frac{M_{SAP}}{M_{slurry}} \right) \quad \text{Chapitre 4.3)}$$

where ρ_{slurry} = tailings slurry wet density (in g/cm³, kg/m³ or t/m³); M_{slurry} = the mass of the tailing's slurry (g, kg or t). In this study, D_{vSAP} is expressed in kg of dry SAP/m³ of tailings slurry (kg/m³), and the SAP dosage ranged from 0 to 25 kg/m³. In addition, the target final $C_{w\text{-final-target}}$ was set at 70%.

c. Tailing's slurry dewatering using the indirect addition mode (IAM) of SAP

In this experiment, a wet geotextile bag is filled with a known mass of SAP and is submerged into rectangular bins containing tailings slurries with two different $C_{w\text{-initial}}$ (40 and 50%). In addition, different RT were investigated (ranging from 5 min to 72 hours). The bins were covered with their lids. Once the required RT has elapsed, the geotextile bags containing the swollen SAPs are removed and suspended for 20 min over the container to ensure that the excess free water return to the dewatered tailings (see Kabamba et al., 2019). The thin layer of mine tailings covering the swollen geotextile bags is removed and placed into the bins using a spatula. The resulting thickened/dewatered tailings is then weighed and oven dried (60 °C). After three days of drying, the sample is removed and reweighed to calculate the gravimetric water content (w) and the corresponding solid mass concentration ($C_{w\%}$).

d. Tailing's slurry dewatering using the direct addition method (DAM) of SAP

The first step in this experiment is to prepare a known mass of tailings slurry at two different solid mass concentrations $C_{w\text{-initial}}$ (40 and 50%). After that, a fixed mass of SAP is directly placed into a mixer bowl that contains the tailings slurry. The SAP-tailings slurry mixture is then kneaded at low speed (speed 1) for 7 min and stored in sealed plastic containers. Preliminary tests showed that the separation of the SAP hydrogel from the dewatered fine tailings using sieve-screening process is virtually impossible. This step was challenging due to the sticking and agglomeration of the fine tailings' particles on the swollen SAP, thus, failing to measure the amount of water absorbed by the SAP and the resulting final solid mass concentration of the thickened tailing. Hence, there is a need to conceive a novel idea for circumventing the difficulty of separation. It is assumed that the very low amount of SAP powder, that represents only 1.2 to 1.6% of the total tailing slurry, could turn into water gel, thus, conferring a solid shape/state owing to the capacity of SAP to absorb considerable amount of water and lock it firmly.

Accordingly, the water trapped inside the gel is not even available to lubricate the external matrix comprising of tailing and residual free water. Hence, it may be assumed that the SAP hydrogel would not have a significant effect on the workability and water content of the thickened tailings, which are heavily dependent upon the residual free water. Therefore, it can be assumed that the workability and final water content of the thickened tailings-SAP mixture are controlled both by the amount of free water (not entrapped into the SAP-gel) and tailings properties. Based on this assumption, the solid mass concentration of the SAP-based thickened tailings having a given slump value can reasonably be indirectly predicted empirically by comparison to the slump value of a reference mine tailings without SAP and having the same slump value. For these purposes, the slump of the obtained mixture (SAP-based thickened tailings) is measured using the small Abrams cone (150 mm height). Subsequently, the solid mass concentration (C_w) of the SAP-based thickened tailings is calculated from a statistical regression model relating the solid mass concentration of mine tailings without SAP (C_{w0}), to the corresponding slump (s) value as presented in Figure 4.3.

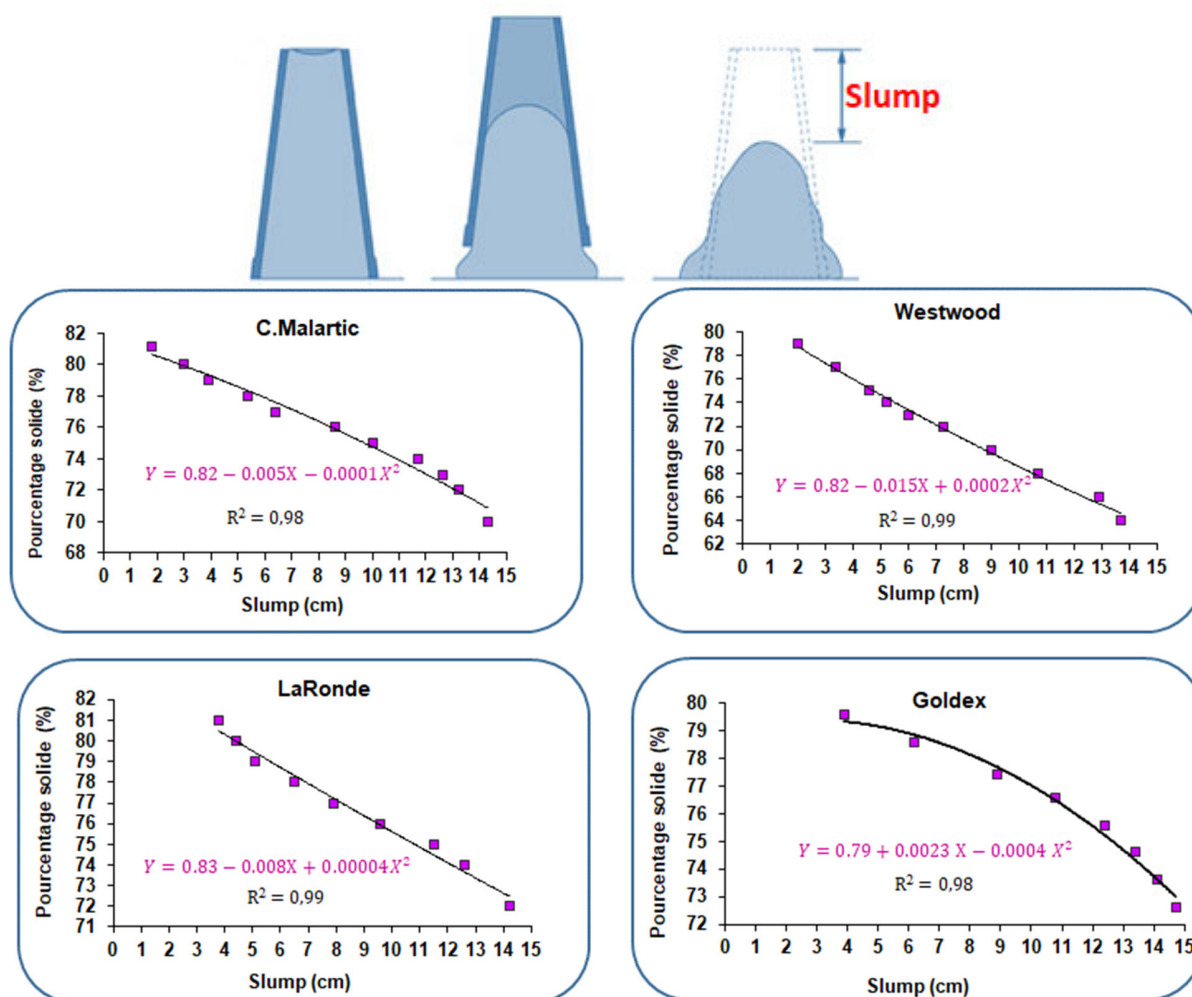


Figure 4.3: Variation in solid mass concentration of mine tailings according to slump (empirical correlations)

4.5 Results

4.5.1 Characterization of SAP

4.5.1.1 Thermal Stability analysis

The TGA thermograms of SAP in the dry and water-swollen states, along with their derivative curves ($dTGA = DTG$) are presented in Figure 4.4. The two types of SAP in their dry state showed a three degradation steps with the increase in temperature (see Figure 4.4.a). The first stage

decomposition (50-110°C) corresponds to the desorption of water. The second stage, which took place in the temperature range 340-420 °C can be assigned to the thermal decomposition of carboxyl groups in the SAP backbone. The major thermal degradation occurred between 430 °C and 560 °C, with a maximum degradation temperature of approximately 468 °C and this can be assigned to the thermal decomposition of acrylamide in the polymer (Xiao et al., 2016; Parvathy & Jyothi, 2012). In the dry state, both SAP 1 and SAP 2 displayed a nearly similar thermal stability, which explains the adjacent percentage of residual fraction at the end of heating at 590°C. This reveals a presence of a greater acrylamide content in these SAPs network, which provides them higher thermal stability according to previous studies (Singh et al., 2006; Jyouthi et al., 2010; Hemvichian et al., 2014). Compared to the SAP in the dry form, the SAP in their water-swollen form had a lower resistance to thermal degradation, and thus, showed the almost nil fraction of sample that remained undecomposed at the end of the analysis. The swollen SAP exhibited significant and rapid weight loss due to evaporation of the absorbed water in the temperature range 60-140°C with a maximum weight loss at around 116 and 122°C for SAP 1 and SAP 2, respectively. The evaporation of water in the swollen SAP 1 and SAP 2 was complete at 170 and 150°C, respectively, thus returning them to their dry form.

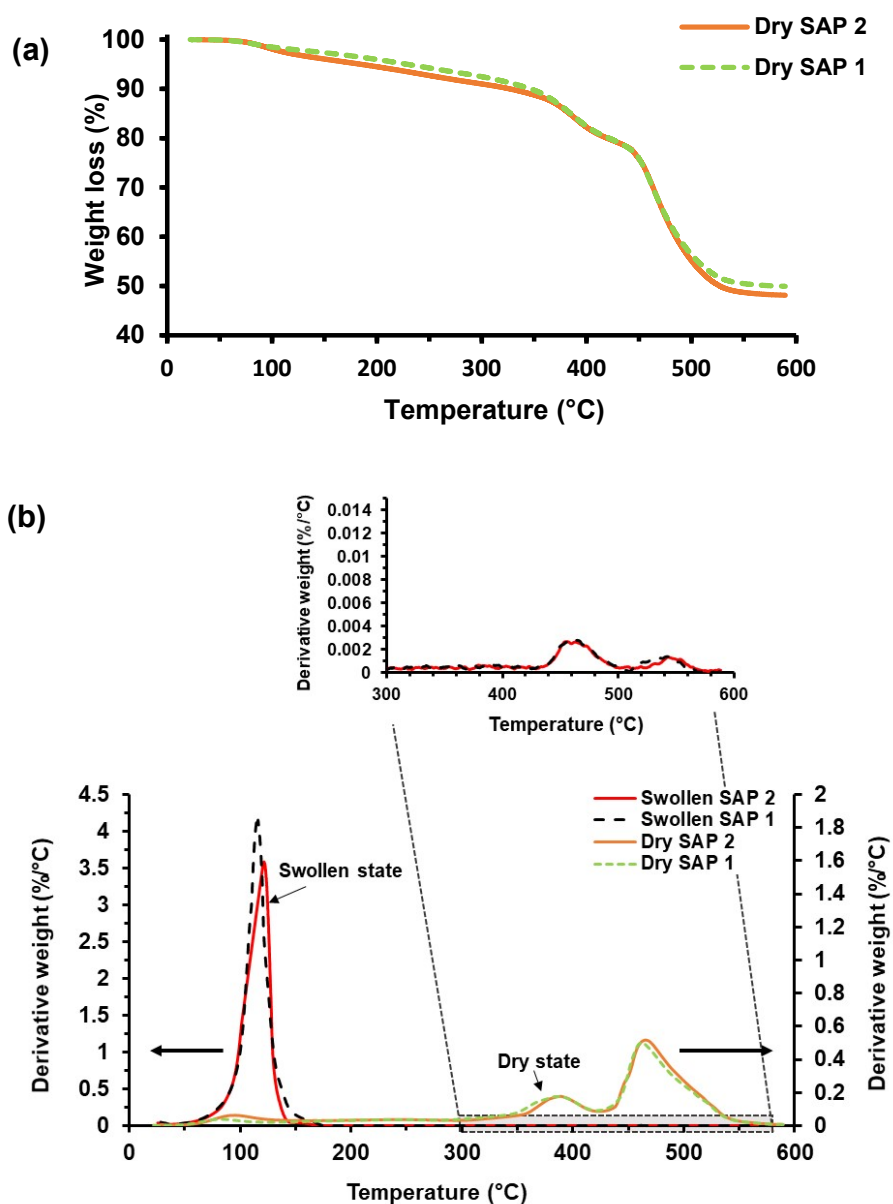


Figure 4.4: Thermal stability analysis: (a) TGA curves and (b) dTGA curves for dry and swollen SAP samples (SAP 1 and SAP 2)

4.5.1.2 Deflation behavior of SAPs

Figure 4.5 illustrates the variation in water retention (WR) capacity (see Eq. 1) of SAP as a function of elapsed time. As depicted in this figure, the percentage of the residual water in SAP1 and SAP

2 decreased with time and then reached a complete dry state after approximately 17 days of deflation (or drying) at ambient temperature. It can be concluded that, for the first two days of deflation, the SAP 1 (coarser), which has a higher absorbency (277 g/g) in distilled water, exhibited a slightly slower rate of deswelling of 2% than that of SAP 2 (finer) with a lower absorbency (257 g/g). Thus, the higher the water absorption capacity (coarseness) of the SAP, the lower its water holding capacity. This could be ascribed to the fact that as the crosslinking degree decreases and the expansion of the SAP network meshes increases, leading to an increase in the swelling of the SAP and to high amount of absorbed water (e.g., Li et al., 2004; Dogu & Okay, 2006; Sadeghi & Hosseinzadeh, 2008). This results in reducing the mechanical strength of the swollen polymer chains and fostering its deswelling response rate with time. However, the rate of decrease in water content within the SAP 1 and SAP 2 became almost identical from the third day of deswelling.

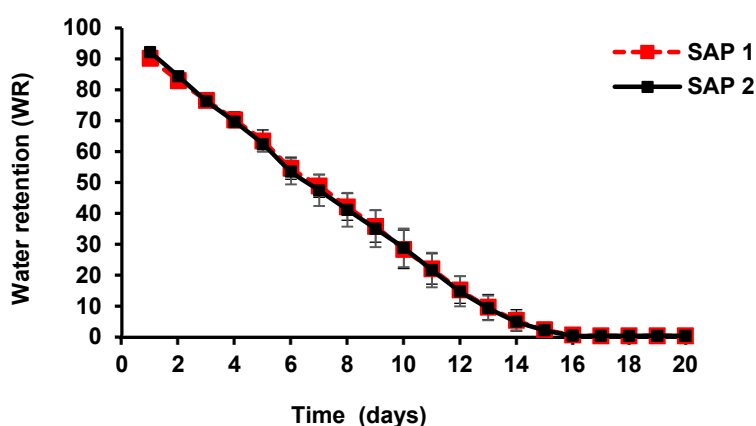


Figure 4.5: Variation in water retention capacity of the SAPs after equilibrium absorption of distilled water over time, at ambient temperature.

4.5.2 Rate of mine water absorption by the SAPs

It was reported that the chemical composition of water medium is one of the major factors affecting water absorption capacity of SAPs (Flory, 1953; Castel et al., 1990; Li et al., 2004; Ismi et al., 2015). To analyze and quantify this phenomenon, only SAP 1 (coarse) will be used with the slurries of mine tailings A, B and C (see mineralogical composition in Table 3). Therefore, the water absorption kinetics of SAP 1 was assessed in three different supernatants. The first medium is the tailing A supernatant (S-Tailing A), the second medium is the Tailing B supernatant (S-Tailing B), and the third medium is the Tailing C supernatant (S-Tailing C). The supernatants ionic strength

(I), which is a measure of the intensity of the electrical field resulting from the ionic activity, was determined from the chemical composition of the supernatants and presented in Table 6. The ionic strength (I) is related to both the concentration of ions present in solution and their valence as denoted in the following equation (Tsobanoglou & Schroeder, 1985):

$$I = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2) \quad \text{Chapitre 4.4)}$$

where, C_i (in mol/l or mol/kg) is the concentration of the i^{th} element in the solution, and Z_i its valence. As Table 4.6 illustrates, the trend of the ionic strength (I) of these three supernatants media is as follow:

$$I_{\text{Tailing C}} > I_{\text{Tailing B}} > I_{\text{Tailing A}}$$

Table 4.6: Chemical composition of mine water supernatants and their ionic strength (I)

Parameter	S-Tailing A (mg/l)	S-Tailing B (mg/l)	S-Tailing C (mg/l)
Al	0.185	0.188	0.359
Ba	0.016	0.076	0.08
Ca	214	535	793
Co	0.013	0.033	0.253
Fe	0.349	0.348	0.2
K	126	80.4	89.2
Mg	10.2	5,91	18,3
Mn	0.328	0.004	0.007
Na	291	498	954
Ni	0.01	0.012	0.038
S	558	976	1510
Si	1.57	2.06	7.66
Sr	3,61	1,77	1,97
Zn	0.147	0.156	0.236
Si	21.34	20.19	21.32
I (mol/kg)	4.4×10^{-2}	7.4×10^{-2}	1.1×10^{-1}

pH	8.1	7.9	7.5
----	-----	-----	-----

The results, presented in Figure 4.6, show that the water absorption capacity (Q_{SAP}) is increased as the ionic strength of water media is reduced. Indeed, after a RT of 24 h (1440 min), the lowest absorbency of 29.4 g of water/g of SAP was achieved in the Tailing C supernatant with the highest ionic strength value (1.1×10^{-1} mol/kg). This absorbency value increases to 53.1 g of water/g of SAP in the Tailing A with the lowest ionic strength value (4.4×10^{-2} mol/kg). In general, it can be observed that, the SAP water absorption reached its maximum after 20 to 120 min, followed by a decrease with time, which was more pronounced (19.1%) in a medium with a high ionic strength ($I_{\text{Tailing C}}$) compared to less than 6% at a low ionic strength ($I_{\text{Tailing A}}$). It has been noted that, the divalent cations have the complexing ability of the charged groups on the polymer backbone, introducing the formation of intramolecular and intermolecular complexes, which accentuates the crosslinking density of the SAP network and, therefore, reduces the amount of absorbed water (Li et al., 2004; Castel et al., 1990; Ismi et al., 2015). Hence, the observed reduction in the water absorption can be ascribed to the cation exchange interaction over time between the SAPs and mine water which leads to an increase in concentrations of the divalent cations Ca^{2+} and Mg^{2+} adsorbed on the SAP at the detriment of monovalent cations Na^+ or K^+ (Yu et al., 2011) (see Table 4.6).

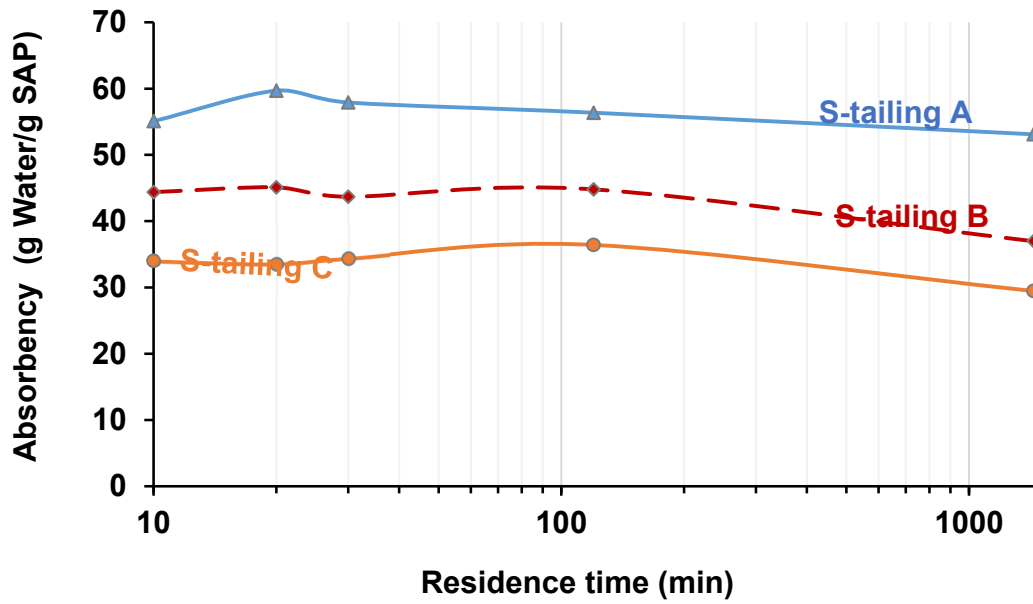


Figure 4.6: Variation in water absorption capacity (Q_{SAP}) of SAP 1 as a function of RT in mine water or supernatant (dosage used is 5 g PSA/500 ml of water).

4.5.3 Tailing's slurry thickening using SAPs in geotextile bag (indirect mode)

Figure 4.7 presents the change in the course of elapsed time in the final solid mass concentration $C_{w\%-final}$ of Tailing A slurry at $C_{w\%-initial}$ of 50%. Three different dosages of SAP 1 (9, 10 and 12 kg/m³) were investigated using the indirect addition mode. For D_{VSAP} of 9 kg SAP/m³ tailings slurry $C_{w\%-final}$ reached 61.7% in about 20 min. Hence, the dewatering was rapid, with approximately 95% taking place within 5 min. The increase in the SAP 1 (coarser) dosage from 9 to 12 kg SAP/m³ tailings slurry resulted in a $C_{w\%-final}$ of 71.7%, hence more than 16% increase in the final solid content. From Figure 7, it can be observed that the target final solid content $C_{w\%-final}$ of 70% can be achieved with a $D_{VSAP} \geq 12$ kg SAP/m³ tailings slurry after a short RT (~10 min).

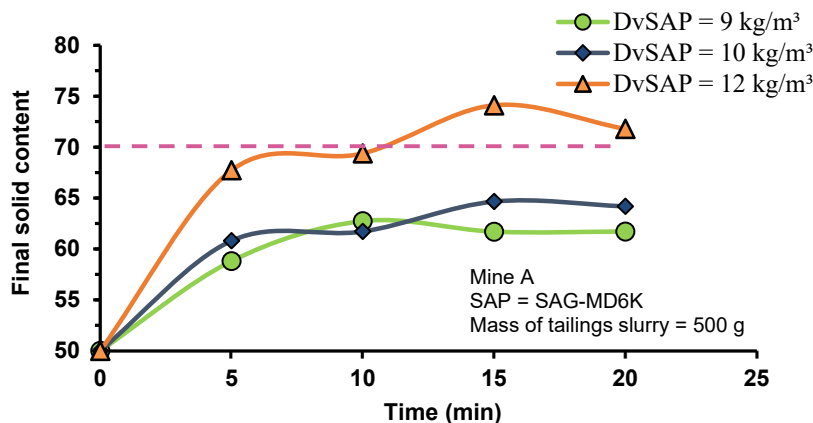


Figure 4.7: Variation in final solid mass concentration as a function of RT in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using the indirect addition mode of SAP 1 (coarser).

Figure 4.8 presents the results of Tailing A slurry dewatering from initial solid mass concentrations $C_{w\%-initial}$ of 40 and 50%. Different SAP dosages were investigated (from 6 to 18 kg/m³) using the indirect addition mode for a RT of 72 h. From Figure 8 it can be observed that the factors influencing the SAP dewatering process are primarily the $C_{w\%-initial}$ of the tailings' slurry, the type of SAP used and the SAP dosage. Indeed, from $C_{w\%-initial}$ of 40%, the use of SAP 1 at low dosages in the range 8-12 kg SAP/m³ tailings slurry allowed reaching $C_{w\%-final}$ in the range 57%-68%. This $C_{w\%-final}$ are below the target final solid content of 70% (or more). However, it was possible to exceed this target and obtaining $C_{w\%-final}$ in the range 70-75%, from an initial $C_{w\%-initial}$ of 50% with SAP 1 and using the same range of SAP dosage.

Using SAP 2 at D_{vSAP} of 12 kg/m³ yielded thickened tailings at $C_{w\%-final}$ of 74.6% from tailings slurry having a $C_{w\%-initial}$ of 50%. From tailings with $C_{w\%-initial}$ of 40% a dosage D_{vSAP} of 16 kg/m³ was required for achieving the same $C_{w\%-final}$. Hence, it can be concluded that, the dewatering efficiency is increased when the initial solid mass concentration $C_{w\%-initial}$ of the tailings' slurry is increased. The higher the $C_{w\%-initial}$, the lower the SAP dosage. Furthermore, it can be observed that for $C_{w\%-initial}$ of 50% at D_{vSAP} in the range 6-12 kg/m³, the achieved $C_{w\%-final}$ was in the range 64.4-75.5% using SAP 1 versus in the range 63.4-74.6 when SAP 2 is used. Thus, SAP 2 has a slightly lower water absorption capacity than SAP 1 at lower dosages ($D_{vSAP} \leq 12$ kg/m³ for $C_{w\%-initial}$ of 50% and $D_{vSAP} \leq 14$ kg/m³ for $C_{w\%-initial}$ of 40%). That could be attributed to both the high negative charge of the SAP 1 (because of a high concentration of adsorbed Na⁺ on its surface) and lower content of fine grains compared with SAP 2 (finer). Indeed, the electrostatic repulsion between the

negatively charged groups increases with increasing the concentration of adsorbed cations (Bhardwaj et al., 2007). As a result, the osmotic pressure within the SAP 1 hydrogel increases. That leads to an uncoil SAP 1 chains to attract more water molecules (Li et al., 2004; Yu et al., 2011). Furthermore, the larger the SAP grain size, the higher the amount of water absorbed (Esteves, 2010). However, the obtained $C_{w\%-final}$ using SAP 1 (coarser) and SAP 2 (finer) were almost similar at higher dosages ($D_{vSAP} \geq 14 \text{ kg/m}^3$ for $C_{w\%-initial}$ of 50% and $D_{vSAP} \geq 16 \text{ kg/m}^3$ for $C_{w\%-initial}$ of 40%). The highest $C_{w\%-final}$ achieved was about 76% (corresponding to an increase of 52% and 90% from tailings slurry with $C_{w\%-initial}$ of 50 and 40%, respectively) at a dosage of 16 kg/m^3 for $C_{w\%-initial}$ of 50% versus 18 kg/m^3 for $C_{w\%-initial}$ of 40%.

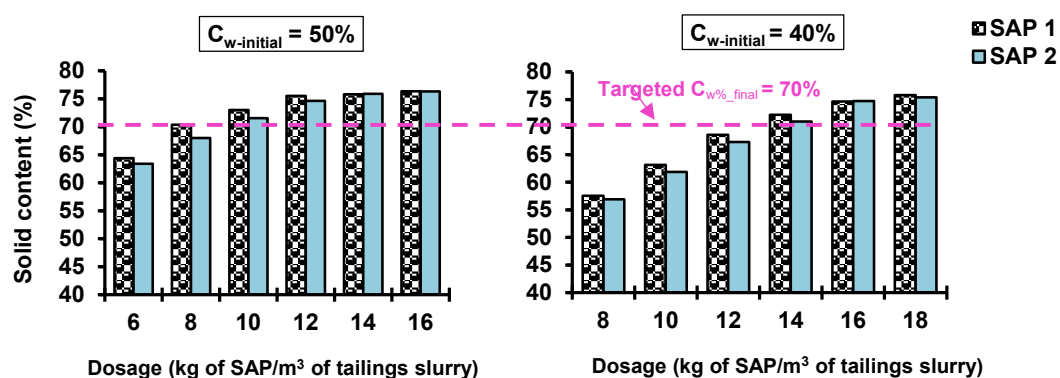


Figure 4.8: Variation in final solid mass concentration as a function of SAP 1 & SAP 2 dosages in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 40$ and 50%) using the indirect addition method (RT = 72 h).

4.5.4 Tailings thickening by mixing SAP with tailings slurry (direct addition mode).

Figure 4.9 presents the variation in final solid mass concentration of the Tailings A slurry having $C_{w\%initial}$ of 50% as a function of elapsed time when directly mixed with SAP 1. The obtained results showed that, for the investigated dosage range 12-15 kg SAP/m^3 tailings slurry, the final solid mass concentration of the Tailings A–SAP 1 mixture reached its maximum value after 15 min of contact time, and then began to decrease slightly up to a RT of 30 min. The largest drop in solid concentration by mass occurred in the time range of 30 min-2 h. The observed reduction at short RT (15 min – 120 min) of solid mass concentration of the Tailings A-SAP 1 mixture can be attributed to the fact that the fine tailings particles adhere on the swollen SAP grains and thus

impose on them a local “confining pressure” in the case of direct addition mode (Buchholz, 1998; Masuda, 1990; Bhardwaj et al., 2007). This results in a release of a “certain amount” of water from the swollen SAPs, which in turn led to a decrease of their amount of water absorbed. Hence, the effect of the tailings’ particles on the amount of water absorbed by the SAPs was most noticeable between 30 min and 120 min, and less pronounced after 120 min of contact time. Despite the observed drop in solid mass concentration of the Tailings A-SAP 1 mixtures in the course of time when the direct addition mode is adopted, it was possible to dewater the tailings slurry from $C_{w\%-initial}$ of 50% to $C_{w\%-final} > 70\%$ even after 72 hours (4320 min) of equilibrium time for all SAP 1 dosages investigated.

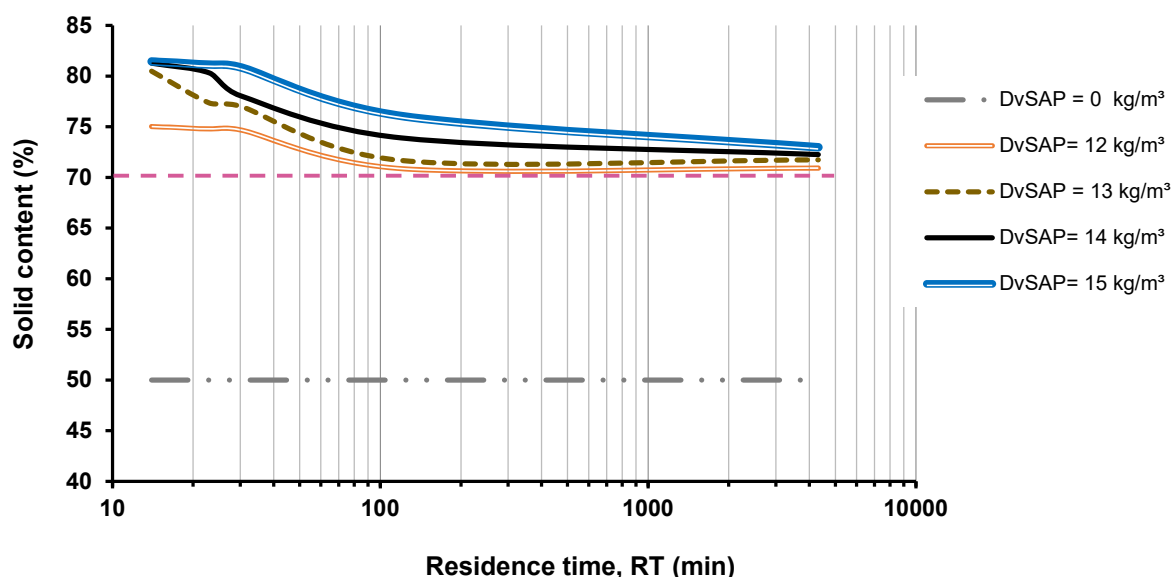


Figure 4.9: Variation in solid mass concentration as a function of contact time in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using the direct addition mode of SAP 1

Figure 4.10 presents the results of Tailing A slurry dewatering from initial solid mass concentration $C_{w\%-initial}$ of 40 and 50%. Different SAP dosages were investigated (from 12 to 22 kg/m^3) opting for the direct addition mode for a contact time of 72 h. The results show that a significant thickening ($C_{w\%-initial} \geq 70\%$) can be achieved using the direct addition mode of SAPs at D_{vSAP} in the range 12-17 kg/m^3 for $C_{w\%-initial}$ of 50%, as against D_{vSAP} in the range 18-22 kg/m^3 for $C_{w\%-initial}$ of 40 %. It can be observed that SAP 1 dosage of 13 kg/m^3 yielded dewatered SAP 1-tailing A mixture at $C_{w\%-final}$ of 71.6 % from tailings slurry samples with $C_{w\%-initial}$ of 50%, compared to a D_{vSAP} of 18.5

kg/m³ when thickening tailings slurry having a $C_{w\%-initial}$ of 40%. Then, as previously concluded for the indirect mode, tailings slurry with higher initial solid content are more conducive to a better SAP thickening process, even in direct addition mode. Moreover, the SAP dosage is decreased as the initial solid concentration is increased. From Figure 10, it can be seen that for D_{VSAP} in the range 12-16 kg/m³, the final solid mass concentration of the thickened Tailings A-SAP 1 mixtures $C_{w\%-final}$ from tailings slurry samples with $C_{w\%-initial}$ of 50% is in the range 70.7-77.9% using SAP 1 compared to $C_{w\%-final}$ in the range 70.6-75.1% using SAP 2. These results indicated that, in this dosages range, water absorption by SAP 2 (finer) was lower than SAP 1 (coarser). This could be attributed both to the low negative charge of the SAP 2 as a result of a low concentration of adsorbed Na⁺ on its surface and its higher content of fine grains (diameter < 240 µm) compared to SAP 1 because of its higher specific surface and D_{10} values. Indeed, SAP with fine grains were found to be more prone to confinement by the surrounding particles compared to SAP with large grains (Bhardwaj et al., 2007, Yu et al., 2011). Nonetheless, the obtained $C_{w\%-final}$ using SAP 1 and SAP 2 seemed to be almost identical at higher dosages ($D_{VSAP} \geq 17$ kg/m³ for $C_{w\%-initial} = 50\%$ and $D_{VSAP} \geq 22$ kg/m³ for $C_{w\%-initial} = 40\%$). The obtained results revealed also that the direct addition mode of SAPs at dosages of 17 and 22 kg/m³, respectively allowed reaching $C_{w\%-final}$ of 78.5 and 74 % (corresponding to an increase of 75% and 85 %, respectively) from initial solid contents of the Tailing A slurries of 50 and 40% (in that order).

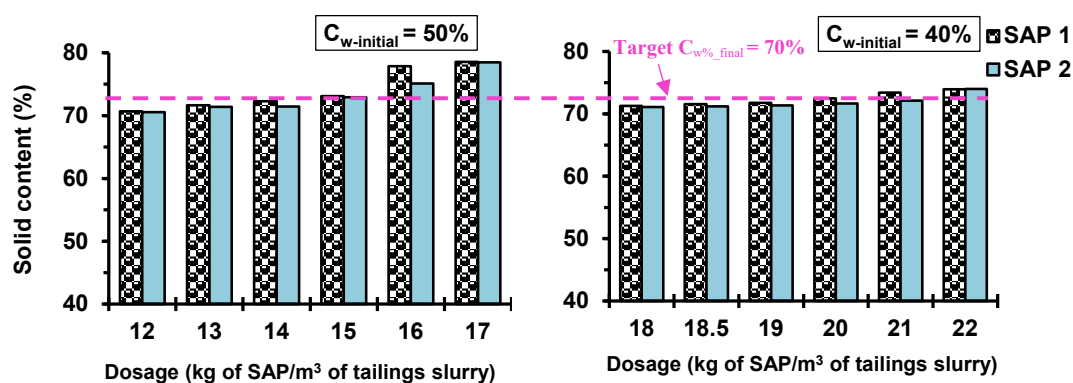


Figure 4.10: Variation in solid mass concentration as a function of SAP 1 & SAP 2 dosages in Tailing A slurry ($C_{w\%-initial}$ of 40 and 50%) using the direct addition mode (contact time = 72 h)

4.5.5 Effect of addition mode (direct and indirect) on SAP-based dewatering process

From Figure 4.11, it can be observed that the final solid mass concentration of the tailings thickened by direct addition mode was substantially lower than that obtained with SAP 1 in geotextile bags (indirect mode). Indeed, it was possible to dewater Tailing A slurry from $C_{w\%-\text{initial}}$ of 50% to $C_{w\%-\text{final}}$ of 75% using the indirect addition mode of SAP 1 at a dosage of 12 kg dry SAP/m³ tailings slurry compared to just about 70% with the direct addition mode. This can be explained by the reduced absorbency of the SAP in direct contact with tailings slurry. Indeed, when the direct addition mode is adopted, the tailings particles adhere on the swollen polymer grains. The amount of absorbed water then reduces owing to the confining pressure imposed by the tailings' particles on these swollen polymer grains. This causes a release of a certain amount of water from these swollen SAPs. It was found that the confinement increases as thickened material particles become finer (Buchholz 1998; Bhardwaj et al., 2007). From Figure 11a, it can be observed that for Tailing A slurry with $C_{w\%-\text{initial}}$ of 40%, a $C_{w\%-\text{final}}$ of about 72% was achieved at a dosage of 14 kg/m³ in indirect addition mode versus 20 kg/m³ using the direct addition mode. Thus, the same degree of dewatering can be achieved for both SAP dewatering modes (direct and indirect) but with much higher SAP dosages in direct addition mode. Hence, increasing the SAP dosage increases the water absorption capacity of the SAP in the tailings' slurry-SAP mixtures. This can be ascribed to the fact that increasing the number of swollen SAP gels (because of increased dosage) gives them rise to greater resistance to external forces applied by the tailings' particles. Consequently, the amount of water retained by the swollen SAP increases (Bhardwaj et al., 2007).

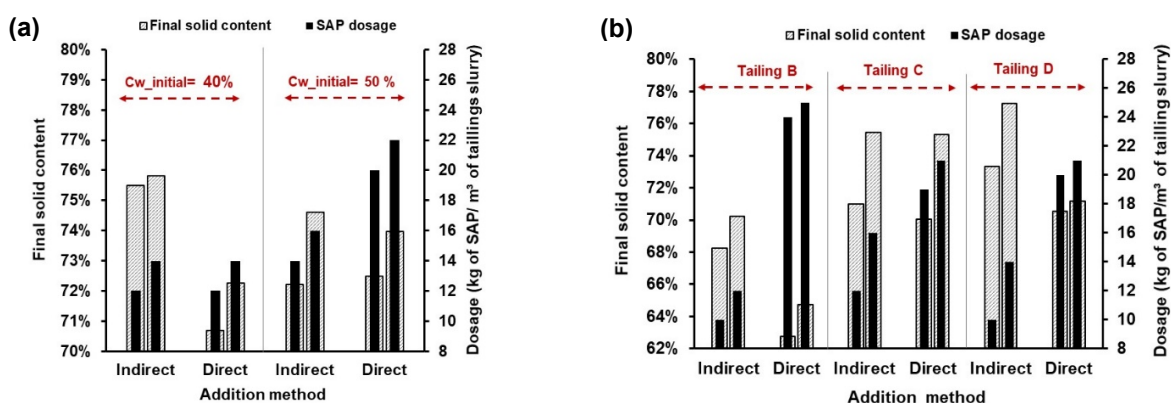


Figure 4.11: SAP dosages required to achieve the targeted final solid mass concentration ($C_{w\%-final} \geq 70\%$) with $RT = 72$ h, for: (a) Tailing A slurry ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using both addition modes (direct and indirect) of SAP 1; (b) from Tailing B, C and D slurries ($C_{w\%-initial} = 50\%$) using both SAP 1 addition modes of SAP 1.

The magnitude of the difference in SAP absorbency between the two SAP dewatering modes (indirect and direct), depends on the type of tailings slurry and their initial solid mass concentration. As recorded in Figure 11a, this difference was more pronounced with an initial solid mass concentration of the Tailing A slurry $C_{w\%-initial}$ of 40% than with $C_{w\%-initial}$ of 50%. This difference was also amplified for the Tailing B slurry than for the other types of tailings (Figure 11b). That is displayed in Figure 11b, where moving from indirect to direct dewatering mode of the Tailing B slurry at $C_{w\%-initial}$ of 50% led to a decrease of 11% in final solid mass concentration. This decrease was also observed when using SAP dosage twice higher than that in indirect mode. These results indicate that the swollen SAP displayed a lesser ability to retain its water in Tailing B slurry than in the other tailings slurries. This could be somewhat rationalised in terms of difference in particle size distribution. Indeed, the Tailing B contains the highest fine particles content ($P_{20\mu m} = 48\%$ and $P_{80\mu m} = 92\%$) that may foster greater confining pressure to the swollen SAP.

4.6 Discussion

4.6.1 Effect of mine water ionic strength on SAP absorbency

The effect of the ionic strength (I) on the water absorption capacity of SAP 1 at a dosage of 1 g SAP/500 ml mine water (supernatant) was assessed. Three different tailings supernatant waters were considered: Tailing A supernatant (S-Tailing A), Tailing B supernatant (S-Tailing B), and tailing C supernatant (S-Tailing C). A dimensionless factor f was used to compare and measure the sensitivity of the SAP in each medium (Parvathy & Jyothi, 2012):

$$f = 1 - \frac{Absorbency_{medium}}{Absorbency_{distilled-water}} = 1 - \frac{(Q_{SAP})_{medium}}{(Q_{SAP})_{distilled-water}} \quad \text{Chapitre 4.5)}$$

The calculated values of f ($0 < f < 1$) indicate that the absorbency of the SAP was much lower in the supernatant water than in distilled water. In agreement with the literature (Sadeghi et al., 2013;

Sophia et al., 2016), the SAP water absorption capacity decreased as the supernatant ionic strength increased (Figure 4.12). That can be ascribed to the combined effect of the charge screening of monovalent cations (e.g., Na^+ , K^+) and complex formation between the charged groups of the SAP and multivalent cations of the external medium. Consequently, the differential osmotic pressure between the SAP and mine water is reduced. The electrostatic repulsions between the charged groups, is diminished. Water absorbency (Q_{SAP}) is then decreased. This subsequent decrease is more pronounced as the multivalent cation's concentration increases due to their complexing ability, which gives rise to an additional crosslinking of the SAP network. The f values indicated that the presence of Ca^{2+} was the most responsible for SAP water absorption behaviour. Indeed, considering the test results obtained in September 2018 (Figure 12), the greatest f value of 0,879 (corresponding to the lower absorbency) was obtained with supernatant Tailing C having the highest ionic strength because of higher concentrations of SO_4^{2-} , Na^+ and Ca^{2+} (4524, 957 and 793 mg/L, respectively- See Table 4.6). Since the functional groups of the investigated SAP are anionic, the water absorbency seems not be dramatically affected by the presence of SO_4^{2-} ions in contrast with the effect of the Ca^{2+} ions, and as described above, the effect of divalent cations (Ca^{2+}) on the water absorbency is more pronounced than monovalent cations (Na^+). Based on the f values, the tailings supernatants were classified in decreasing order of SAP compatibility as follows: S-Tailing A > S-Tailing B > S-Tailing C. That confirms the significant effect of Ca^{2+} because the SAP water absorption capacity seemed to decrease with increasing Ca^{2+} concentration (See Table 4.6).

It was found that the ionic strength of the tailings supernatant waters obtained in September 2018 were dramatically altered in February 2019. The calculated f values in September 2018 with S-Tailing A, S-Tailing B and S-Tailing C were 0.78, 0.84 and 0.87, respectively. Whereas the f values calculated in February 2019 were 0.85, 0.11 and 0.22, respectively. Thus, with S-Tailing B and S-Tailing C, the f value decreased considerably by 87 and 74%, respectively while an increase in f value by 10% was observed with S-Tailing A. Consequently, the tailings supernatants became classified in decreasing order of SAP compatibility as follow: S-Tailing B > S-Tailing C > S-Tailing A. This is because the lower the f value, the greater the absorption capacity of the SAP. These finding highlighted that SAP thickening process is very challenging. This is due to the dependency of the SAP efficiency on the pore water chemistry of the thickened tailings system, which varies widely over time.

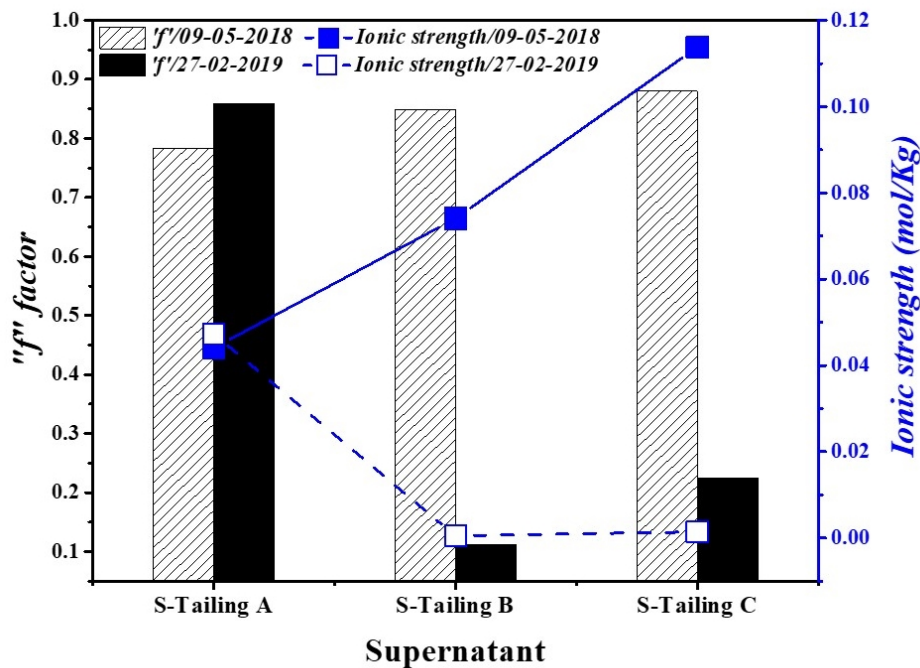


Figure 4.12: SAP 1 sensitivity towards three tailings supernatants having different ionic strengths at two different testing time (ageing effect of the mine water).

4.6.2 SAP compatibility by indirect contact with the four thickened tailings

Figure 4.13 presents the major effect of SAP dosage on the SAP thickening process by indirect contact between SAP 1 and tailings slurries with $C_{w\%-\text{initial}}$ of 50%. For all four types of tailings, the final solid mass content of the thickened tailings increased with increasing the SAP dosage. Such final solid mass concentration showed a tendency to level out at higher dosages depending on the type of tailings. For that reason, the use of SAP at optimum dosages is fundamental not only to thicken the tailings slurries to a final solid mass concentration exceeding 70% but also to ensure economic viability of this non-conventional thickening process. The Tailing A slurry was the first to achieve the minimum target final solid mass concentration (set at 70%) at the lowest SAP 1 dosage of 7.75 kg/m³. The tailings that followed were respectively Tailings D, B and C at SAP 1 dosages of 8.5, 11.4 and 11.6 kg/m³, respectively. Thus, when the indirect method (geotextile bags method) is adopted, the tailings slurries can be classified in decreasing order of SAP 1 compatibility as follows: Tailings A > Tailings D > Tailings B > Tailings C.

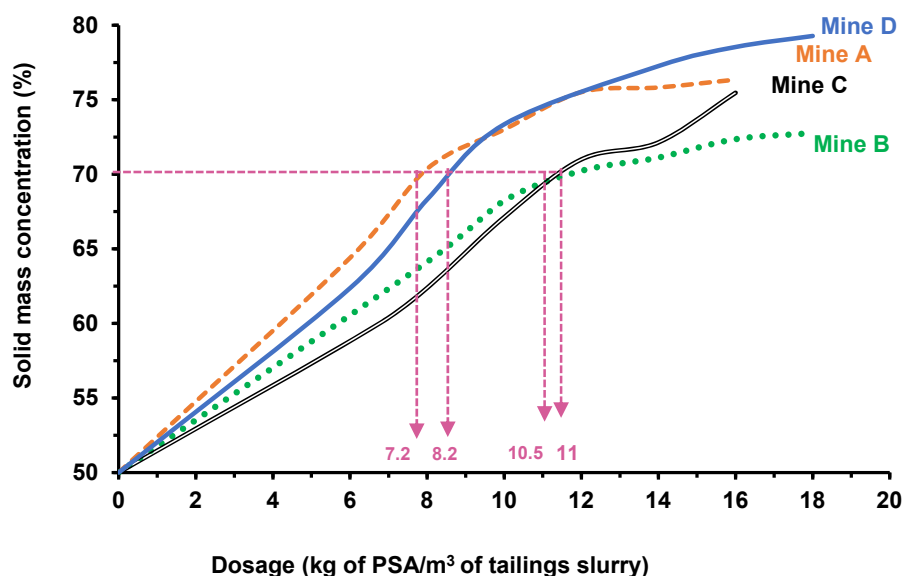


Figure 4.13: SAP dosages required to achieve the target final solid mass concentration (set at 70%) from a C_w -initial of 50% for the four types of tailings using the indirect addition mode of SAP 1 (RT = 72 h).

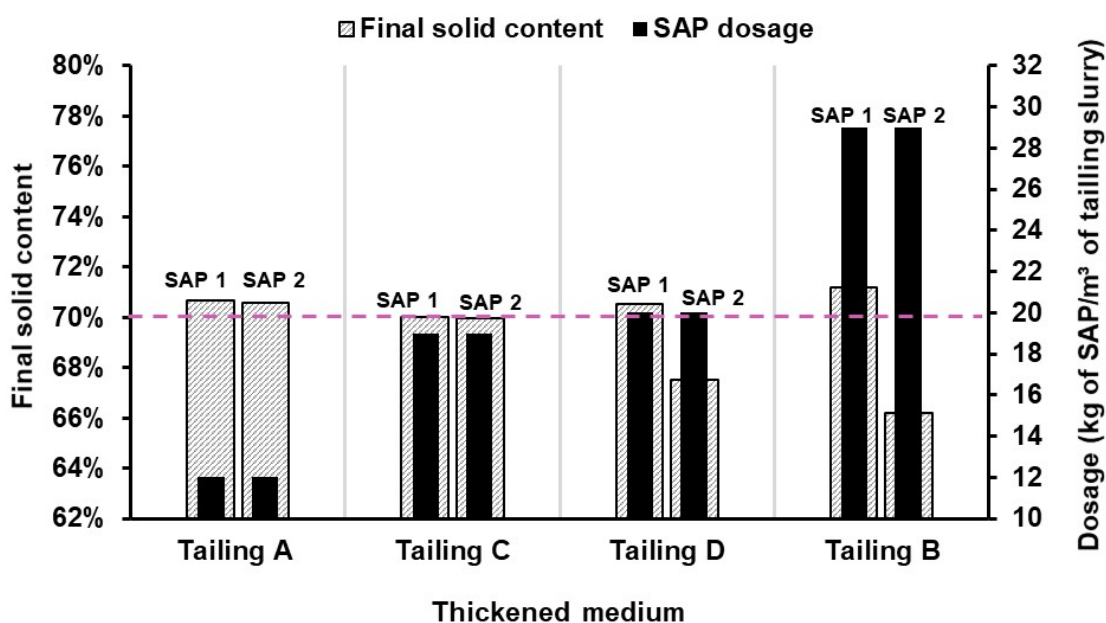


Figure 4.14: SAP dosages required to achieve a specified final solid mass concentration from a C_w -initial of 50% for the different tailings' slurry tested using the direct addition mode of SAP 1.

Figure 4.14 illustrates the SAP dosages required to achieve a specified final solid mass concentration depending on the type of tailings by using the direct addition mode. It can be seen that the lowest dosage which allowed reaching a final solid mass concentration $C_{w-final}$ of the Tailings A of 71% was about 12 kg/m³ using the SAP 1 while a much higher dosage of 29 kg/m³ was required to achieve an equivalent $C_{w-final}$ with the Tailings B. Figure 14 also indicates that, a $C_{w-final}$ of about 70% was obtained with Tailings C and D using the same SAP at dosages of 19 and 20 kg/m³, respectively. Hence, when the direct addition mode is used, the tailings slurries can be classified in decreasing order in terms of dewatering efficiency of the SAP 1 as follows: Tailings A > Tailings C > Tailings D > Tailings B. The same classification was observed with SAP 2.

These observations indicate that the SAP behaved in unexpected manner, whether when mixed directly or in contact indirectly with tailings slurries. Indeed, the contact between the SAP and tailings particles is somewhat limited when the indirect mode is used. Consequently, the pore water quality should be the main factor controlling water absorption capacity of SAP rather than tailings properties. Based on the ionic strength (I) values of the tailings pore water, the SAP water absorption capacity and the concomitant thickening using the indirect mode should be decreased in the following order: Tailings B ($5.1 \cdot 10^{-4}$ mol/kg) > Tailings C ($1.5 \cdot 10^{-3}$ mol/kg) > Tailings D ($3.2 \cdot 10^{-2}$ mol/kg) > Tailings A ($4.7 \cdot 10^{-2}$ mol/kg). This is a much more abrupt SAP behavior change in the indirect mode than expected, which was high “dewaterability”, particularly for the tailing A having the highest ionic strength.

Moreover, when the direct mode is adopted, the contact between the SAP and tailings increased, as described above, the fine particles content ($P_{20\mu m}$, and $P_{80\mu m}$) in the tailings should then be the dominant factor restricting the water absorption by the SAP. Consequently, the SAP absorbency and the resultant dewatering by the direct mode should be decreased in the following order (see Table 4.2): Tailings D > Tailings C > Tailings A > Tailings B.

Thus, both the fines content-dependent SAP water absorbency and the associated tailings dewatering correlated well as expected, with the tailings B slurry only. However, the tailings A slurry showed the highest dewaterability despite its highest fines content (see Table 4.2).

These finding demonstrates that SAP dewatering behavior could be particularly related to the particles surface charge (Zeta potential), which depends on the mineralogical properties of the thickened tailings. It has been reported that the presence of certain clay minerals in the thickened

materials negatively impacts the SAP water absorption capacity even in the case of indirect addition mode (Anastassakis, 2005; Sophia et al., 2016). This was explained by an increase in negative charge on the surface of thickened material particles. Indeed, the interaction between SAP and particles increase with the increase in their negative surface charge. As a result, the interaction between SAP and water decreases. Hence, further measurements of the Zeta-potential of the tailings' slurries are certainly needed to confirm this hypothesis.

4.7 Concluding remarks

The conclusions emerging from this study shows that the SAP dewatering method should be a promising alternative for rapid densification of tailings slurries.

- While considering the main parameters affecting the SAP absorbency, it was clear from the results that for all tailings slurries investigated, rapid and significant dewatering can be achieved within 15 min.
- Indeed, a final solid mass concentration greater than 70% was obtained by indirect or direct addition modes of SAP at optimum dosages.
- The indirect mode shows generally the best performance, particularly regarding SAP dosages.
- The dewatering rate increases with increasing the initial solid mass concentration of the tailings slurries. Furthermore, the SAP water absorbency and concomitant dewatering rate decreases with an increase in the supernatant water ionic strength.
- The type of SAP, and more specifically its grain size and the concentration of the adsorbed cation (ex. Na^+), influences the SAP water absorption capacity.
- In addition, the particles surface charge of the tailings to be thickened seems to be the dominant factor controlling the amount of water absorbed by the SAP. However, the direct addition mode does not seem to offer an alternative to the current tailings' management practices, mainly because of water that remains in the SAP-tailings mixtures (entrapped within the polymers), over which there are no control, especially in the long-term behaviour.

Finally, the SAP dewatering process must be then subject to a cost-effective assessment, so that it can be applied both in primary (thickening) and secondary (filtering) dewatering systems.

4.8 References

- Adair, A., Klinpituksa, P., Kaesaman, A. (2017). Influences of neutralization of superabsorbent hydrogel from hydroxyethyl cellulose on water swelling capacities. In: AIP conference proceedings, vol 1868, no 1. AIP Publishing, pp 020012-1–020012-7.
- Adiansyah, J. S., Rosano, M., Vink, S., & Keir, G. (2015). A framework for a sustainable approach to mine tailings management: disposal strategies. *Journal of Cleaner Production*, 108, 1050-1062.
- Anastassakis, G. N. (2005). Physicochemical factors affecting flocculation of pre-reduced nickeliforous laterite suspension. *Separation and purification technology*, 45(1), 16-24.
- ASTM C1070-01 (2020), Standard Test Method for Determining Particle Size Distribution of Alumina or Quartz by Laser Light Scattering, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org.
- ASTM D4892-14 (2019), Standard Test Method for Density of Solid Pitch (Helium Pycnometer Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.
- Bajpai, S. K., & Singh, S. (2006). Analysis of swelling behavior of poly (methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. *Reactive and Functional Polymers*, 66(4), 431-440.
- Belem, T. & Benzaazoua, M. (2008). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotech Geol. Eng.* 26:175.
- Bhardwaj, A., Shainberg, I., Goldstein, D., Warrington, D., Levy, J. G. (2007). Water retention and hydraulic conductivity of cross-linked polyacrylamides in sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 71(2), 406-412.
- Bouzahzah, H., Califice, A., Mermillod-Blondin, R., Benzaazoua, M., Pirard, E. (2008) Modal analysis of mineralogical blends using optical image analysis versus X-Ray diffraction and ICP. *Proceedings of the 9th ICAM (International Congress for Applied Mineralogy)*. Sept. 8–10, Brisbane.
- Buchholz, F. L., & Graham, A. T. (1998). *Modern superabsorbent polymer technology*. John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 279.
- Bussiere, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian geotechnical journal*, 44(9), 1019-1052.
- Castel, D., Ricard, A., Audebert, R. (1990). Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution. *Journal of applied polymer science*, 39(1), 11-29.
- Carneiro, A., & Fourie, A. (2018). A conceptual cost comparison of alternative tailings disposal strategies in Western Australia. Paper presented at the Proceedings of the 21st International Seminar on Paste and Thickened Tailings.
- Dogu, Y., & Okay, O. (2006). Swelling–deswelling kinetics of poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels formed in PEG solutions. *Journal of applied polymer science*, 99(1), 37-44.

- 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.
- Farkish, A., & Fall, M. (2013). Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP). *Minerals Engineering*, 50, 38-47.
- Flory, P.J. (1953). *Principle of polymer chemistry*. Ithaca, NY: Cornell University Press.
- Fourie, A. (2009). Preventing catastrophic failures and mitigating environmental impacts of tailings storage facilities. *Procedia Earth and Planetary Science*, 1(1), 1067-1071.
- Hatje, V., Pedreira, R. M., de Rezende, C. E., Schettini, C. A. F., de Souza, G. C., Marin, D. C., & Hackspacher, P. C. (2017). The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific reports*, 7(1), 1-13.
- Hemvichian, K., Chanthawong, A., Suwanmala, P. (2014). Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 167-171.
- Huettermann, A., Oriquiriza, L. J., Agaba, H. (2009). Application of superabsorbent polymers for improving the ecological chemistry of degraded or polluted lands. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37(7), 517-526.
- Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E., Lebkiti, A., & Skalli, A. (2015). Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques (Ag, Cu 2, Cr 3)(Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3)).
- Jones, H., & Boger, D. V. (2012). Sustainability and waste management in the resource industries. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(30), 10057-10065.
- Joseph-Soly, S., Nosrati, A., Addai-Mensah, J. (2016). Improved dewatering of nickel laterite ore slurries using superabsorbent polymers. *Advanced Powder Technology*, 27(6), 2308-2316.
- Joseph-Soly, S., Nosrati, A., Skinner, W., Addai-Mensah, J. (2019). Superabsorbent-mediated dewaterability of fine hydrophobic sulphide mineral slurries. *Separation Science and Technology*, 1-15.
- Jyothi, A. N., Sajeew, M. S., Moorthy, S. N., Sreekumar, J. (2010). Effect of graft-copolymerization with poly (acrylamide) on rheological and thermal properties of cassava starch. *Journal of applied polymer science*, 116(1), 337-346.
- Kabamba, N.C. (2019). Optimisation du dosage des polymères superabsorbants (PSAs) dans le processus de densification des résidus miniers fins en pulpe: application au cas de la mine Canadian Malartic. *Mémoire de Maîtrise en génie minéral*, Polytechnique Montréal, 173 p.
- Kazanskii, K., & Dubrovskii, S. (1992). Chemistry and physics of “agricultural” hydrogels *Polyelectrolytes hydrogels chromatographic materials* (pp. 97-133): Springer.
- KCB (Klohn Crippen Berger), 2017. Report 2.50.1, Study of tailings management technologies. Prepared for the Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project, October 31, 164 p.

- Kiatkamjornwong, S., Mongkolsawat, K., Sonsuk, M. (2002). Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly [acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via γ -irradiation. *Polymer*, 43(14), 3915-3924.
- Kuai, L., Doulami, F., Verstraete, W. (2000). Sludge treatment and reuse as soil conditioner for small rural communities. *Bioresource Technology*, 73(3), 213-219.
- Landriault D. (2001). Backfill in underground mining: underground mining methods engineering fundamentals and international case studies. In Hustrulid W.A., Bullock R.L. (Eds) SME, USA, pp 601–14 (Chapter 69).
- Lapointe U. (2020). Mine Waste in Canada, A Growing Liability. *Watch Canada*, 17 p. <https://miningwatch.ca/blog/2020/10/5/mine-waste-canada-growing-liability>.
- Li, A., Wang, A., & Chen, J. (2004). Studies on poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. II. Swelling behaviors of superabsorbent composites in saline solutions and hydrophilic solvent–water mixtures. *Journal of applied polymer science*, 94(5), 1869-1876.
- Masuda, K., & Iwata, H. (1990). Dewatering of particulate materials utilizing highly water-absorptive polymer. *Powder Technology*, 63(2), 113-119.
- Moreno, J., Kendall, S., Ortiz, A. (2018). Dewatering options for management of fine gold tailings in Western Australian Goldfields. Paper presented at the Proceedings of the 21st International Seminar on Paste and Thickened Tailings.
- Murthy, P. K., Mohan, Y. M., Sreeramulu, J., Raju, K. M. (2006). Semi-IPNs of starch and poly (acrylamide-co-sodium methacrylate): Preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation. *Reactive and Functional Polymers*, 66(12), 1482-1493.
- Omidian, H., Hashemi, S., Sammes, P., Meldrum, I. (1998). A model for the swelling of superabsorbent polymers. *Polymer*, 39(26), 6697-6704.
- Owen, J., Kemp, D., Lèbre, É., Svobodova, K., Murillo, G. P. (2020). Catastrophic tailings dam failures and disaster risk disclosure. *International journal of disaster risk reduction*, 42, 101361.
- Parvathy, P. C., & Jyothi, A. N. (2012). Synthesis, characterization and swelling behaviour of superabsorbent polymers from cassava starch-graft-poly (acrylamide). *Starch-Stärke*, 64(3), 207-218.
- Peer, T. (2003). Dewatering of coal fines using a super absorbent polymer. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 103(6), 403-409.
- Radwan, M. A., Al-Sweasy, O. H., Elazab, H. A. (2017). Preparation of Hydrogel Based on Acryl Amide and Investigation of Different Factors Affecting Rate and Amount of Absorbed Water. *Agricultural Sciences*, 8(02), 161.
- Roshani, A., Fall, M., Kennedy, K. (2017). Impact of drying on geo-environmental properties of mature fine tailings pre-dewatered with super absorbent polymer. *International journal of environmental science and technology*, 14(3), 453-462.
- Sadeghi, M., & Hosseinzadeh, H. (2008). Synthesis and swelling behavior of starch-poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel. *Turkish Journal of Chemistry*, 32(3), 375-388.

- Sadeghi, H. Shasavari, S. Mirdarikvande, M. Alahyari, M. (2013). Investigation Swelling Behavior of a Novel alginate-based Composite Hydrogel in various salinity solutions, *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci.* 3 (1) 135–139.
- Sahi A., El Mahboub K., Belem T., Maqsoud A., Mbonimpa, M. (2019). Dewatering of Mine Tailings Slurries Using Superabsorbent Polymers (SAPs) Reclaimed from Industrial Reject of Baby Diapers: A Preliminary Study. *Minerals.* 9(12): 785-803.
- Sahi, A., Belem, T., Maqsoud, A., Mbonimpa, M. (2017). Preliminary assessment of tailings pulp thickening using super absorbent polymers. *Proceeding of the Canadian Geotechnical Conference, GeoOttawa2017, Ottawa, Canada (paper 832)*, 8 p.
- Singh, V., Tiwari, A., Pandey, S., Singh, S. K. (2006). Microwave-accelerated Synthesis and Characterization of Potato Starch-g-poly (acrylamide). *Starch-Stärke*, 58(10), 536-543.
- Tsobanoglous, G., Schroeder, E.D. (1985). *Water Quality: characteristics, modeling and modification*. Reading MA. Addison-Wesley Publishing Co.
- Twardowska I., Allen H.E. (2004). Chapter I.2 - Solid waste origins: sources, trends, quality, quantity, Editor(s): Irena Twardowska, *Waste Management Series*, Elsevier, Volume 4, 2004, Pages 33-88.
- U.S. Federal Highway Administration Research and Technology. (2016). *User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction*. Report FHWA-RD-97-148, 78 p. (online).
- Xiao, X., Yu, L., Xie, F., Bao, X., Liu, H., Ji, Z., Chen, L. (2017). One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, 309, 607-616.
- Yin, S., Shao, Y., Wu, A., Wang, H., Liu, X., Wang, Y. (2020). A systematic review of paste technology in metal mines for cleaner production in China. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119590.
- Yu, J., Shainberg, I., Yan, Y., Shi, J., Levy, G., Mamedov, A. (2011). Superabsorbents and semiarid soil properties affecting water absorption. *Soil Science Society of America Journal*, 75(6), 2305-2313.
- Zohuriaan-Mehr, M. J., & Kabiri, K. (2008). Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*, 17(6), 451.

CHAPITRE 5 ARTICLE 2: THE HARDENING PROCESS OF CEMENTED PASTE BACKFILL MIXTURES INCORPORATING SUPERABSORBENT POLYMERS (SAPs)

El Mahboub K., Belem T., Mbonimpa M., Maqsoud A.

Cet article est soumis à la revue Advanced Powder Technology

5.1 Foreword

This chapter presents an analysis of the capacity of the SAPs used as a dewatering agent in cemented paste backfill mixtures made from tailings slurries, rather than filtered tailings. This is implicitly related with mechanical strength development, which is a decisive factor in designing CPB. Indeed, the strength gain is mainly controlled by both internal factors (linked to the cement hydration process) and extrinsic factors (linked to the interactions of the backfill with the surrounding environment constraints). The implementation of SAPs into the CPB mixtures may significantly affect the cement hydration reactions that govern both the type and the amount of hydration phases that were formed. Thus, this chapter seeks to provide a new understanding about the interactions of SAPs with the used binder and their effects on the hardening process of the resultant CPB.

5.2 Abstract

Cemented paste backfill (CPB) hardening is a very complex process whereby different ingredients interact with each other to give rise to a hardened composite. The potential use of Superabsorbent polymers (SAPs) as a dewatering agent in cemented paste backfill made from tailings slurries is a novel approach to the conventional CPB preparation. Therefore, it is important that the effect of this new component on the hardening process is fully understood. In this work, laboratory tests were carried out using an SAP to assess their effectiveness in dewatering of tailings slurry when incorporated in the CPB matrix. Different SAP dosages in the range 9-16 kg of SAP/m³ of tailings slurry were tested. The investigated initial solid mass concentration (C_{wi}) of tailings slurry was about 50%. Thermogravimetric analysis (TGA/DTG) and Fourier transform infrared (FTIR)

spectroscopy were conducted to track changes in CPB mixtures. The results show that the use of SAP at dosages in the range 9-16 kg/ m³ of tailings slurry yielded an SAP-thickened tailings CPB at a final solid mass concentration (C_{wf-SAP}) of 67-81.6% within a very short time (~15 min). However, the use of SAP-thickened tailings in cement paste backfill considerably affects the cement hydration process due to the presence of divalent cations of Ca^{2+} . The presence of SAP supports the precipitation of calcium carbonate and inhibits the formation of the main hydration phases responsible for strength development such as C-S-H, as well as pozzolanic reactions. These deleterious effects could probably be overcome by extremely lowering the SAP dosages whilst increasing the initial solid mass concentration of tailings slurry.

5.3 Introduction

Cemented paste backfill (CPB) has become an indispensable tailings management practice in underground mines worldwide and particularly in Canada (e.g., Hassani and Archibald, 1998; Kesimal et al., 2003; Belem and Benzaazoua, 2008). CPB is a mixture of thickened, then filtered tailings, hydraulic binder (mainly Portland cement or a blend of cement and one or more of supplementary cementitious material such as fly ash and ground granulated blast furnace slag) at proportions in the range 2-8% (by dry mass of tailings), and mixing water to meet both pipeline transport (rheological properties) and backfill strength prerequisites (e.g., Landriault, 1995; Benzaazoua et al., 2004). The physical, chemical, and mineralogical properties of each of these ingredients (tailings, binder, and water) can deeply affect the strength development and transport properties (flowability) of the resultant CPB mixtures (e.g., Lamos and Clark, 1989; Lawrence, 1992; Stone, 1993; Hassani and Archibald, 1998; Benzaazoua et al., 1999; Belem et al., 2000; Ercikdi et al., 2009). It has been reported that the 28 days unconfined compressive strength (UCS) required for ensuring the stability of CPB structure generally ranges between 0.15 and 4 MPa, depending on its role to be performed in the underground excavations (e.g., Hassani and Archibald, 1998; Bloss, 2002).

The conventional technology of dewatering tailings preceding the paste backfill preparation consists in the thickening of tailings slurries as discharged from the mineral processing plant with solid mass concentration varying between 20 and 45% (Bussiere, 2007) by a conventional thickener up to a solid mass concentration in the range 45-60% (KCB, 2017). Such thickened tailings are subsequently subject to a secondary dewatering, which is their filtration by using various types of

filters, such as disc and drum vacuum filters, belt vacuum filters and belt filter presses until achieving a solid mass concentration in the range 80-85%. The dewatered tailings are then sent to a mixer for the preparation of CPB mixture. The later are then mixed systematically with binder and additional water to set the desired consistency of the resultant paste between 152 and 254 mm (6 and 10 inches), which may correspond to a solid mass concentration between 70 and 85% (e.g., Landriault, 1995; Benzaazoua et al., 2004) for pipeline flowability purpose. The binder added will help to reach the required compressive strength in compliance with the ground control needs. However, these current mechanized methods of tailings dewatering are time consuming and expensive, especially the filtration unit which implies a high capital investment and operating cost. The positive side of this way of doing things is to be able to recycle the process water in the preparation of the CPB, and thus, to dilute the residual water of the initial tailings, hence, reducing the initial content of dissolved sulphates and other deleterious elements, if applicable. Alternative cost-effective and efficient dewatering approaches for thickening and dewatering of mine tailings slurries for use in the CPB preparation are desirable to overcome the major challenge facing the mining and mineral processing industry throughout the world, allowing better management of water resources (Yan et al., 2004; Joseph Soly et al., 2019).

Developments in superabsorbent polymers (SAPs) that can absorb a great amount of water molecules into their macro-porous structure could offer new possibilities for effective and unmechanized dewatering of mine tailings dedicated for CPB production (e.g., Sahi et al., 2017, 2019; El Mahboub, 2021). The SAPs are generally cross-linked networks of hydrophilic polymer chains that can readily absorb and retain a large amount of water or aqueous fluid by means of capillary and osmosis forces (e.g., Zohuriaan-Mehr & Kabiri, 2008). Some SAPs are capable of absorbing and retaining up to 1 kg distilled water per 1 g of polymer (e.g., Buchholz & Graham, 1998; Zohuriaan-Mehr & Kabiri, 2008). Besides, the effectiveness of SAPs as a dewatering agent depends on the thickened solid medium and SAP properties and the surrounding pore solution concentration and composition (Huttermann et al., 2009; Yu et al., 2011; Joseph-Soly et al., 2019).

The SAPs are used in a plethora of fields, such as hygienic products (Yeong et Goy, 2014; Buchholz & Graham, 1998), biomedical applications (Caló & Khutoryanskiy, 2015; Cheung et al. 2007), agriculture and horticulture sector (Mo et al., 2006; Guilherme et al., 2015). In recent years, SAPs have been proven promising for dewatering and densification of some materials, namely fine coal (Peer, 2003; Roshani at al., 2017), sewage sludge (Kuai et al., 2000), mature fine tailings (Wang et

al., 2010; Farkish & Fall, 2013), fine sulphide minerals slurries (Joseph-Soly et al., 2019), and mine tailings' slurries (Sahi et al., 2017, 2019; Kabamba, 2019; Addi, 2019; Poudama, 2020; El Mahboub, 2021). On the other hand, many studies have lately focused on the use of SAPs in cementitious materials owing to their capacity to promote autogenous sealing and healing of cracks through swelling process (Yang et al., 2009; Snoeck et al., 2012; Esteves, 2014; Snoeck & De Belie, 2016). These researchers highlighted that SAPs have a significant effect on the chemical balance of dissolved cement, thereby influencing the hardened properties of cement-based materials. They further concluded that the addition of SAP stimulates the precipitation of calcium carbonate (CaCO_3), which was the main healing mechanism. Despite the fact that the binder hydration reactions within the CPB are more complex than that of concrete (Benzaazoua et al., 2002, 2004), it can be expected that the incorporation of SAP into the CPB matrix may substantially alter its chemistry, which controls both the type and the amount of hydrates formed.

Thus, this paper aimed to gain an insight into the interactions of SAPs with the binder used in cemented paste backfills preparation. To date and to the authors' knowledge, no study has been found in the literature dealing with the addition of SAPs in cemented paste backfill prepared directly from tailings slurries (pulp density of about 50%), rather than from filtered tailings. That is why it is believed that this study could contribute to the acquisition of new knowledge by gaining a better understanding through tackling the effect of SAPs on the hardening process of this new SAP-thickened tailings CPB (SAP-TT CPB) and then to explore the feasibility of this SAP thickening process versus the traditional methods.

5.4 Materials and methods

5.4.1 Materials

5.4.1.1 Tailings

Ground silica (artificial tailings, AT) was used to simulate tailings in this study. Such material contains 99.3% SiO_2 and demonstrates a cumulative grain size distribution close to the average of nine Canadian mine tailings (Jiang et al., 2016; Wu et al., 2016). The particle size distribution (PSD) of AT was performed using a Mastersizer S2000 laser particle size analyzer (e.g., ASTM C1070-01). The mineralogy was carried out by X-ray fluorescence (XRF). The relative density of

the AT was measured to be 2.62 g/cm^3 using a helium pycnometer (ASTM D4892). Almost 45% of AT particles are fewer than $20 \text{ }\mu\text{m}$. The uniformity coefficient $C_U (= D_{60}/D_{10})$ and the coefficient of curvature $C_C (D_{30}^2/D_{60} \times D_{10})$ were calculated to be 12 and 1.2, respectively. Based on USCS classification, the AT is a well-graded non-plastic silt (ML) as are most hard rock mine tailings (Aubertin et al., 2002; Vick, 1990). Further physical and chemical properties of the AT are tabulated in Table 5.1. The AT was selected for its non-reactivity (inert material) only, in order to avoid the adverse effects of some chemical reactions' products on the cement hydration process, particularly for the tailings containing sulphide minerals.

Table 5.1: Physical and mineralogical properties of AT

Parameter	Value
D ₁₀	2.7 μm
D ₃₀	10.3 μm
D ₅₀	23.7 μm
D ₆₀	32.2 μm
D ₉₀	79.2 μm
C_U	12.1
C_C	1.2
P _{20μm}	45%
P _{80μm}	91%
Oxides	Content (%)
SiO ₂	99.3
Al ₂ O ₃	0.16
Fe ₂ O ₃	<0.01
CaO	<0.01
K ₂ O	0.01
Na ₂ O	<0.01
TiO ₂	0.01
LOI	0.459

5.4.1.2 Hydraulic binders

Two different binders were used in the CPB mixtures. The first type is a 100% general use Portland cement (GU). The second type is a blend of 20% GU and 80% blast furnace slag (GUSL). Two binder proportions by dry mass of dry AT ($B_w = M_{\text{binder}}/M_{\text{tailing-AT}}$) were investigated for the CPB preparation, namely 4.5 and 7%. Elemental analysis was performed using X-ray fluorescence (XRF) whole rock analysis (determination of major element oxides). As illustrated in Table 5.2,

the results indicate that both types of binder are dominated by the calcium oxide that corresponds to 63.4% for GU and 42.7% % for GUSL respectively.

Table 5.2: Mineralogical composition of the binders used

Oxides	Content (%)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	LOI
GU	20	4.8	2.9	2.3	63.4	0.4	0.2	0.4	0.1	0.1	0.02	0.03	2.4
GUSL	32.5	9.4	1.1	9.98	42.7	0.49	0.41	0.86	0.42	0.76	0.01	0.01	0.8

5.4.1.3 Superabsorbent polymers

The SAP used in this study is termed APROMUD-G300 (from the supplier APROTEK, S.A.R.L., France). It is a synthetic, cross-linked sodium acrylate-acrylamide copolymer with an absorption capacity of 250-300 times its own mass in distilled water. The PSD of the dry SAP was carried out using a Malvern Mastersizer S3000 laser particle size analyser using the dry dispersion. The main gradation characteristics of SAP are given in Table 5.3. The SAP has a uniform and narrow PSD with a coefficient of uniformity C_U of 2.3 and a Span value of 1.4. The specific surface area (SSA), determined using the BET method, was about 0.261 m²/g.

Table 5.3: Physical properties of the SAP used

Parameter	Value
D ₁₀ (μm)	240
D ₅₀ (μm)	505
D ₆₀ (μm)	550
C_U (-)	2.3
Span (-)	1.4
SSA (m ² /g)	0.261

5.4.1.4 Mixing water

Tap water was used in this study as the mixing water for the preparation of CPB mixtures. The pH of the tap water was determined to be 7.9. The chemistry of the tap water was determined by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) and the results are presented in Table 5.4.

Table 5.4: Elemental composition of the tap water

Element	Concentration (mg/L)
Al	0.046
Ba	0.009
Ca	25.7
Cu	0.099
Fe	0.027
K	0.707
Li	0.001
Mg	3.27
Mn	0.005
Na	5.69
Ni	0.005
S	22.1
Si	1.68
Sr	0.039
Te	0.004
Zn	0.183

5.4.2 Methods

5.4.2.1 Cement filtrate solution preparation

The purpose of preparing tailings-free cement slurries was to investigate the effect of SAP on the pH of the cement pore solution during the preparation of the SAP-TT CPB, on which the formation of hydrates heavily depends (Sargent et al., 2015).

The cement filtrate solutions were prepared by keeping the same masses of water and binder as in SAP-TT CPB mixtures made from tailings slurries proportioned at two different binder proportions (4.5 and 7%). Each mass of binder ($B_w = 4.5$ and 7%) was added to the distilled water and subsequently kneaded for 10 min. The resulting cement slurries were stored in closed containers for 24 hours and then filtered. Thereafter, 5 g of the dry SAP (corresponding to 7.5 and 11.7% by mass of binder for the proportions of 7 and 4.5%, respectively) was directly mixed with enough the obtained cement filtrate whose pH was previously determined. After a residence time of 24 hours, the hydrogel (swollen SAP) sample was removed for measuring the pH of the remaining cement filtrate solution to observe the change in pH levels resulting from the addition of SAP.

5.4.2.2 Preparation and conditioning of cemented paste backfill (CPB) mixtures

a. CPB mixtures with SAP addition (SAP-thickened tailings backfill)

The first step in preparing the SAP-TT CPB is to prepare AT slurries by adding tap water to a known mass of dry AT for obtaining the solid mass concentration of 50%. The two types of binder at two different proportions (4.5 and 7%) were added to the AT slurry contained in a Kitchen Aid mixer bowl followed by mixing at low speed for 5 min. After that, various SAP dosages (expressed as the ratio of the dry SAP to the volume of the AT slurry) in the range 9-16 kg of SAP/m³ of AT slurry were added to the mixture of AT slurry and binder followed by kneading at low speed for 5 min. After a residence time of 30 min, which is assumed to be optimal for SAP grains to reach their equilibrium absorption capacity (El Mahboub 2021), the slump testing was conducted immediately on the SAP-thickened paste backfill mixtures according to ASTM C143. A small, truncated cone (one half the size of the standard cone) with height 150 mm, base diameter 100 mm, and top diameter 50 mm was used. In this study, a scale factor of 2.28 was used to convert the measured slump values (s) to the corresponding values for the standard Abrams cone (S). This factor was determined empirically from laboratory investigations (Ouattara et al., 2018). The slump values were varied depending on SAP dosage, binder type and proportion.

b. CPB mixtures without SAP (reference)

Reference artificial CPB mixtures were prepared by mixing dry AT with the two proportions of the two binders used and tap water. The mixing tap water was gradually added to the mixture of AT and binder so that the various CPB mixtures without SAP have the same slump values as their corresponding SAP-TT CPB.

The two types of paste backfill mixtures (reference and SAP-TT CPB) were then poured into plastic cylinder molds 76.2 mm diameter and 152.4 mm (3" diameter and 6" high). Subsequently, the molds were sealed and placed in humidity chamber ($T = 23 \pm 2^\circ\text{C}$ and relative humidity $> 90\%$) simulating the underground mine conditions for several curing times ranging from 1 to 120 days. The resulting hardened CPB (reference) specimens were grinded and crushed and then homogenized. After that, a representative quantity was taken and air-dried for thermogravimetric (TGA/DTG) and Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR) characterizations. However, the SAP-TT CPB samples were unhardened, and seemingly with more water than the initial state, as

shown in Figure 5.1. Thus, the SAP-TTCPB specimens were placed in plates and then homogenized. Thereafter a representative quantity was sampled, air-dried and subjected to thermogravimetric (TGA/DTG) and Fourier Transform InfraRed spectroscopy (FTIR) analyses.

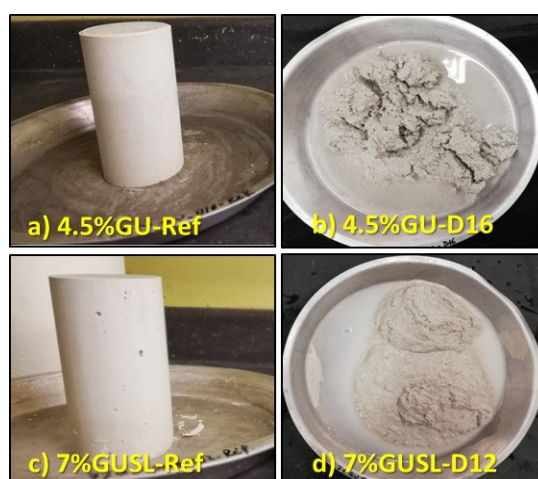


Figure 5.1: Reference CPB specimens (a and c) compared to SAP-TT CPB (b and d) after 28 days curing time.

5.4.3 Experimental program

5.4.3.1 Thermal analysis

Drawing on the approach followed by some researchers (Thiery et al., 2007; Achraf and Olek 2018), thermogravimetric analysis (TGA/DTG) were performed using a TA Instruments Q600 analyzer under nitrogen atmosphere. About, 20 mg sample was placed in alumina crucibles and submitted to heating from 20 to 1000 °C at a rate of 20°C/min.

5.4.3.2 FTIR analysis

Based on the ASTM E1252 – 98 (Reapproved 2013), the FTIR spectra of both types of CPB (reference and SAP-TT backfills) were recorded in absorbance mode on a Shimadzu IRTracer-100 spectrometer. Pure potassium bromide (Kbr) was used as a reference. Pellets were prepared by mixing 75 mg of each sample with 175 mg of Kbr and pestling in an agate mortar until finely ground to ensure the best homogeneity. The samples were stored in the desiccators prior to pellets preparation to circumscribe moisture interference. For each spectrum, 128 scans were accumulated

within the range $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ at 4 cm^{-1} resolution. The spectra were baseline corrected in order to enhance the accuracy of the analysis.

5.5 Results

5.5.1 Effect of SAP on pH level of the interstitial cement solution

The results of the cement solutions pH level, which is considered one of the most prominent chemical properties controlling the hydration of cement, are presented in Table 5.5. As this table illustrates, the initial pH values of the cement solutions ranged between 11.7 and 12.2. It can be seen that the addition of 7.5-11.7% (by mass of cement binder) of SAP degraded the pH level of the cementitious solutions from strongly alkaline to moderately or slightly alkaline depending on the binder type and its proportion. For instance, the initial pH values of the cement solutions prepared with GUSL and GU at a proportion of 4.5% were 11.7 and 12.1, respectively, and upon the addition of SAP, decreased to 6.8 and 9.7, respectively. The mechanism responsible for the observed decrease in the pH levels of the cement solutions by the presence of SAP could be attributed to the cations exchange reactions between the SAP and alkali metals released by the dissolution of cement during the water absorption process. This results in adsorption of alkali cations (especially calcium) initially contained in the cement solution on the SAP structure, thus lowering the pH of the cement solutions as a result of decreased concentration of the dissolved alkali metals. The observed decrease in the pH levels of cement solutions by SAP seemed to be more pronounced (39-43%) in GUSL solutions compared to those of GU (18-20%). The concentration of Ca^{2+} in the surrounding solution has been found to be most likely the driving factor for SAP water absorption behavior (Castel et al., 1990). Furthermore, it should be mentioned that the higher the interaction between the SAP and the surrounding solution, the higher the water absorption capacity (Yu et al., 2011). These researchers noticed that water absorption capacity by SAP increased as the calcium concentration in the solution decreased. This is due to the high ability of Ca^{2+} cation to form complexes with the negatively charged groups of the SAP and as such may act as a cross-linker, causing a reduction of the mesh size of the SAP network, which in turn lead to a decrease in the free space for water absorption (Li et al., 2004; Castel et al., 1990; Ismi et al., 2015).

Therefore, the high drop in pH levels observed in GUSL solutions upon addition of SAP could probably be explained by the increased interaction between SAP and alkali metal ions in solutions of GUSL cement given its reduced concentration of calcium compared to that of GU (Table 5.2). That leads to increased water absorption capacity of the SAP and amount of alkali cations (initially contained in the cement solution) bonded on the SAP and as such, to a decreased pH level of the cement solution. The above facts could justify the lower SAP dosages required when using the GUSL than GU during preparation of the CPB mixtures containing SAP to reach a certain solid mass concentration resulting from the SAP-based dewatering process. In addition, it can be observed that the decrease in the cement proportion from 7 to 4.5% resulted in a 3.1-4.4% reduction in the pH levels. Thus, the lower the proportion of cement, the higher the water absorption capacity of the SAP as a response to a decline in concentration of ions in cement solution, especially calcium which is the most abundant element in the investigated binders.

Table 5.5: Variation in pH values of cement filtrates before and after the addition of SAP

Cement filtrate	pH before treatment	pH after treatment
4.5%GUSL	11.9	6.8
7%GUSL	11.7	7.1
4.5%GU	12.1	9.7
7%GU	12.2	10.0

5.5.2 Effect of SAP dosage on slump values of the SAP-TT CPB

From figure 5.2, it can be seen that for GUSL binder, the use of SAP at dosages of 9 and 12 kg SAP/m³ of AT slurry allowed achieving small slump (s) values in the range 2.2 cm and 14.7 cm (22 mm and 147 mm) according to the proportion of binder. Whereas higher SAP dosages (15 and 16 kg of SAP/m³ of AT slurry) were required when GU is used for achieving slump (s) values in the range 2.1-11.4 cm (21 – 114 mm). The use of lower SAP dosages with GUSL compared with GU can be explained by the fact that the SAP displayed a higher water absorbency in GUSL solution than in GU solution as explained later. Then, the subsequent observed reduction in the slump values of the SAP-thickened mixtures with the increase in the cement proportion (Figure 5.2) could be explained by an increase in the amount of water absorbed and concomitant dewatering.

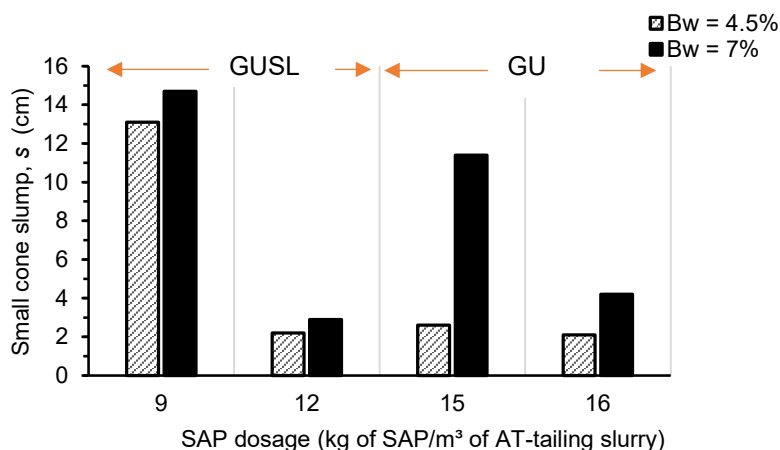


Figure 5.2: Slump values of SAP-TT CPB mixtures as a function of SAP dosage

5.5.3 Thermal analysis

Figure 5.3 presents the results from TGA/DTG measurements performed on both types of CPB (reference and SAP-TT) after 28 days curing time for the two binder proportions (4.5 and 7%) of GU and GUSL binders. For SAP-thickened CPB specimens, two different SAP dosages were investigated according to the type of binder being used ($D12 = 12 \text{ kg SAP/m}^3$ of AT-tailing slurry for GUSL binder and $D16 = 16 \text{ kg SAP/m}^3$ of AT-tailing slurry for GU). It can be concluded that SAP-TT CPB specimens show a higher mass loss during the thermogravimetric test compared to the corresponding reference CPB samples. The assessment of DTG profiles of C-S-H was not straightforward due to a series of overlapped peaks in the temperature range $100\text{--}200^\circ\text{C}$. This range of water loss comprises the dehydration of C-S-H gel, ettringite and other hydrates (Taylor, 1997). As shown in DTG curves, all samples containing SAP have a decomposition peak at $450 \pm 2^\circ\text{C}$, which is attributed to calcium hydroxide Ca(OH)_2 (portlandite) decomposition (Gabrovšek et al., 2006; Esteves et al., 2014; Kapeluszna et al., 2017). This is followed by a second peak at approximately 490°C , which in turn corresponds to calcium carbonate (CaCO_3) dehydration as result of a partial consumption of portlandite in the carbonation process. It can be deduced that portlandite phase is substantially higher in SAP-TT CPB in sharp contrast to the reference CPB samples at 28 days curing time. However, the latter phase is not markedly observed for the reference CPB samples, particularly for samples prepared with GUSL binder due to its conversion to C-S-H as confirmed later by FTIR analysis and well-crystallized calcite, which is detected at close to 700°C (Goto et al., 1995; Thiery et al., 2007; Achraf and Olek 2018). Calcite is also

identified only in SAP-TT CPB prepared with GU, but it seems to be less crystalline because of its a bit broader decomposition interval than the reference samples.

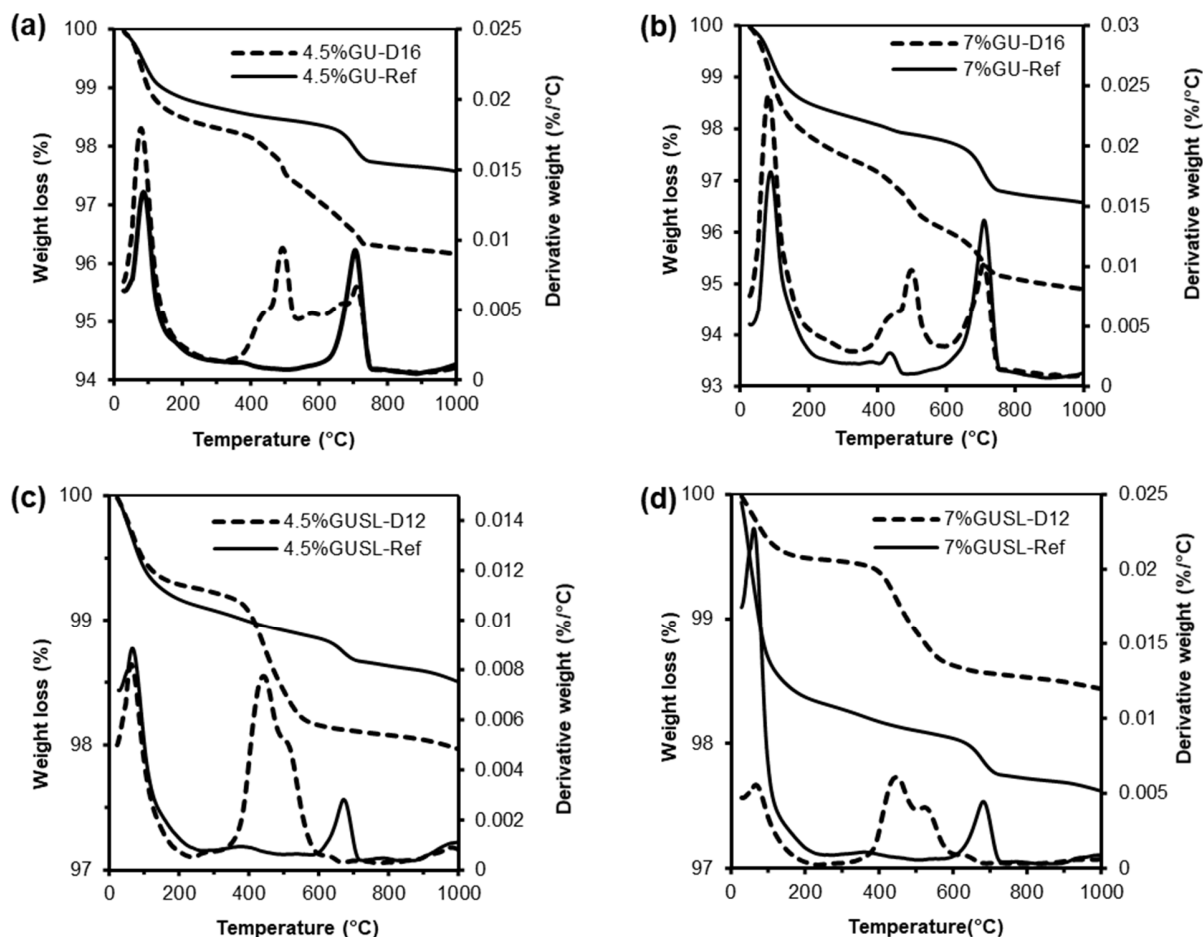


Figure 5.3: TGA and DTG DTGA curves of reference CPB and SAP-TT thickened CPB samples (with and without SAP) after 28 days of curing time. The TGA and DTG DTGA measurements are scaled respectively in the left and right y-axis.

5.5.4 Infrared spectroscopy

FTIR spectra of both types of CPB after 28 days of curing time are presented in Figure 5.4. The influence of SAP on the formation of hydrated products can be observed. FTIR spectra confirm, and supplement results obtained with TGA/DTG. The most assigned band positions are summarised in Table 5.6. As shown by DTG results, the main hydration product, which is C-S-H, was not clearly identified for all CPB (with and without SAP) samples as explained above, because of the overlapping peaks in the temperature range for its decomposition. Whereas the FTIR

confirmed conclusively the presence of the band related to C-S-H at 970 cm^{-1} for reference CPB samples (GU-Ref and GUSL-Ref). In contrast, the latter band is not observed in SAP-TT CPB (GU-D16 and GUSL-D12). Hence, it can be concluded that, the presence of SAP in the CPB adversely affects the hydration of silicate clinkers. CPB samples containing SAP showed a narrow adsorption band at 1420 cm^{-1} , which can be assigned to carbonate (calcium/sodium), mainly to calcium carbonate taking into account the DTG results. No such band was clearly observed for reference CPB samples, which correlate with DTG results. Thus, in agreement with previous studies, the presence of SAP in cementitious materials promotes rapid precipitation of calcium carbonate. The causes for this phenomenon are explained further in subsequent sections. The peak at 870 cm^{-1} is linked with the occurrence of carbonated phases, particularly with calcite. This peak was observed in both types of CPB samples (with and without SAP) prepared with GU. Calcite was also identified in the reference CBP samples with GUSL bonder in lower amounts compared to CPB samples with GU cement. This stems from the decreased peak at 870 cm^{-1} in the reference CBP with GUSL, while it was not even clearly noticed in the presence of SAP. These results followed a similar trend as that obtained by TGA/DTG analysis. The peak at 2941 cm^{-1} observed in the CPB samples containing SAP (GU-D16, GUSL-D12) turned out to be a characteristic band (CH/CH₂) of the sodium acrylate-acrylamide copolymer used in this study.

Table 5.6: Characteristic bands in infrared spectra of cementitious materials

Band positions (cm^{-1})	Correspondence	Interpretation	Reference
970	Si-O stretching	C-S-H	Pourjavadi et al. (2012)
1420	C=O stretching	Calcium carbonate/Sodium carbonate	Al Omari et al. (2016) Kapeluszna et al. (2017)
490	Si-O-Si bending	Non hydrated C ₃ S	Pourjavadi et al. (2012)
3438	O-H stretching	Free water	Magalhães et al. (2012)
870	C-O stretching	Calcite	Pourjavadi et al. (2012)
2941	C-H/CH ₂ stretching	CH and CH ₂ bands in poly (Sodium acrylate-co-acrylamide)	Magalhães et al.(2012)

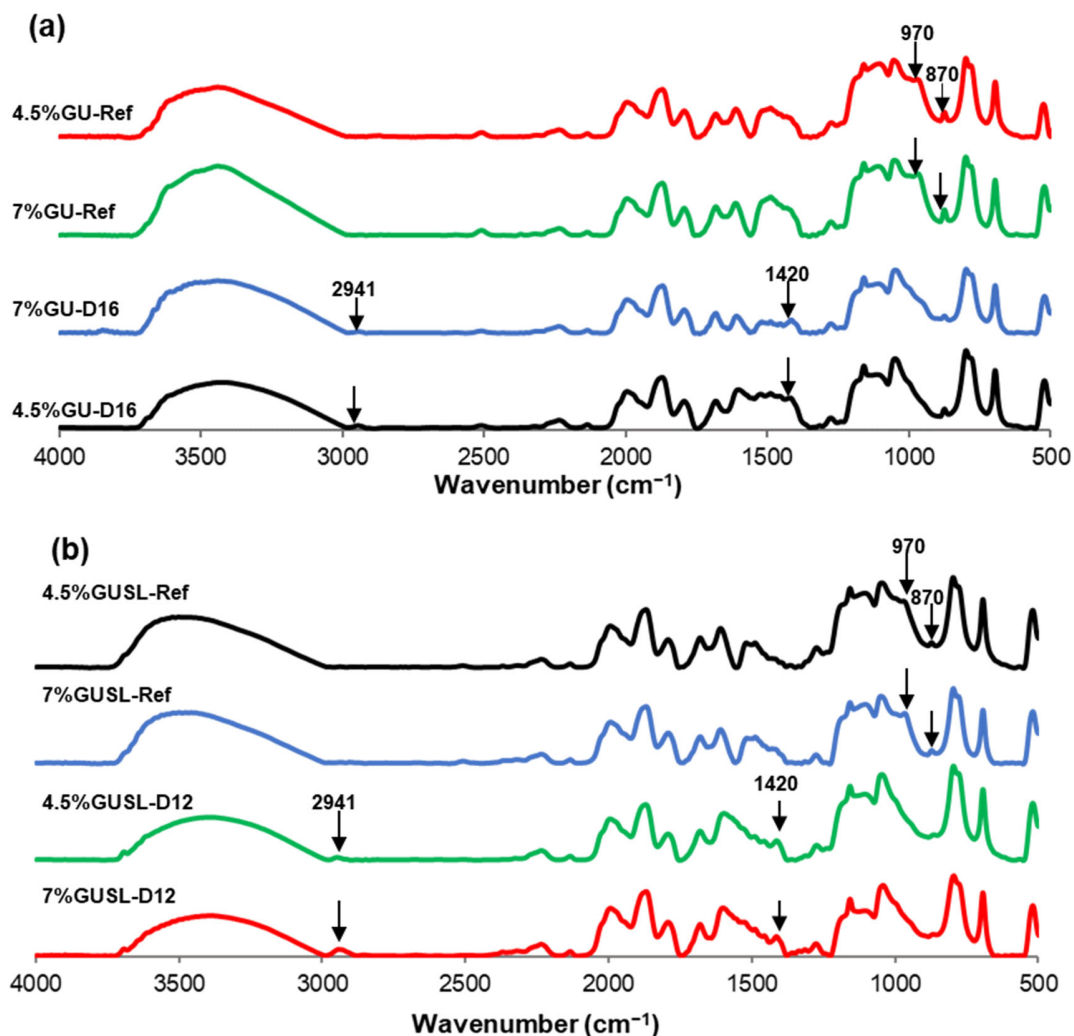


Figure 5.4: FTIR spectra of CPB containing SAP samples prepared with GU (a) and GUSL (b) after 28 days of curing time compared to their corresponding references.

5.6 Discussion

5.6.1 Effect of SAP on on the development of binder hydration

Figure 5.5 illustrates the difference between the DTG profiles of portlandite dehydration in SAP-TT CPB and reference samples after 1, 28 and 120 days in the 370°C-580°C range. The DTG curves showed a two-stage weight loss in this temperature range. The first stage of weight loss (stage I) occurred between 400-490°C, with a maximum decomposition peak (DTG_{max}) at

approximately 450°C, corresponding to the decomposition of portlandite dehydration as mentioned above. The second stage (stage II) took place roughly from 490 to 550°C, with a DTG_{max} at close to 490°C. This stage weight loss is related to the occurrence of amorphous calcium carbonate ACC (Ashraf & Olek, 2018; Burduhos Nergis et al., 2020). Compared to the reference samples, the CPB containing SAP specimens demonstrated the presence of portlandite, which was more pronounced when the slag-blended binder (GUSL) is used. Hence, the incorporation of SAP into the CPB matrix favours the formation of calcium hydroxide. According to previous studies on cementitious materials (Pourjavadi et al., 2013; Esteves et al., 2014), that can be ascribed to the cation exchange interaction between the Na-saturated SAP and CPB mixtures, which results in an increase in the amount of Ca²⁺ ions released from the dissolution of cement and adsorbed on the SAP at the expense of Na⁺ cations, thus fostering complexes formation between calcium cations and negatively charged groups on the SAP. For the reference samples with GU, portlandite phase (stage I) was present at early ages (1 day), regardless of the binder proportion. It was noticed that this phase disappeared with longer hydration time depending on GU proportion (the portlandite peak in 4.5% GU and 7% GU was found to be absent at 28 and 120 days, respectively). These observations suggested that GU behaved unexpectedly when the fine silica is used as the main constituent of CPB. Indeed, portlandite in GU specimens is not supposed to turn into carbonated during increased curing time. It has been reported that fine silica particles can act in a similar manner as a pozzolanic material (Bénézet & Benhassaine, 2001). It is, therefore, obvious that the portlandite consumption over time is due to its conversion to C-S-H phase. This argument seems plausible since it is consistent with the FTIR results showing the presence of C-S-H phase following the portlandite consumption after a long hydration time (28 days). The observed lack of calcium hydroxide in the reference specimens with GUSL can be related to the combined effect of pozzolanic reactions induced by slag cement and silica grains effect, thus accelerating its disappearance. Remarkably, the corresponding SAP-TT CPB showed a strong presence of portlandite even in the long-term (120 days). Thus, it can be concluded that the presence of SAP has a detrimental effect over the hydration process of SAP-TT CPB that is impeding the pozzolanic reactions to occur.

Another important difference between CPB containing SAP and the corresponding reference specimens is the presence of ACC (stage II) exclusively in the CPB containing SAP specimens except for GUSL samples at early age (1 day). The extent of ACC formed seemed to depend on

both binder type and curing time. As depicted in Figure 5, ACC content is significantly lower in GUSL than GU specimens. The ACC phase appears to be promoted in Ca-rich surroundings. In addition, no ACC was noted at early age (1 day) in GUSL samples, whereas after 28 days wide shoulders were observed (DTG_{max} at $540 \pm 2^\circ\text{C}$) corresponding to the arising of ACC but at a lesser content. Conversely, GU samples showed several binders proportion-dependent and curing time-dependent features. Indeed, at low proportion of binder, GU samples (B_w of 4.5%) showed a small mass loss due to ACC at 540°C that shift towards a lower temperature (DTG_{max} at 490°C) after 28 days of curing time. Similarly, at higher proportion of binder (B_w of 7%), the GU specimens exhibited a small mass loss associated with ACC presence (DTG_{max} at 490°C) that shifted to a slightly higher temperature (DTG_{max} at 497°C) after 28 days of hydration time. On top of that, in the case of GU specimens and regardless of the binder proportion, the ACC peak area was practically doubled with counterpart a reduction in that of portlandite after a longer curing time (120 days). It can then be deduced from these observations that, in compliance with previous studies (Pourjavadi et al., 2013; Snoek et al., 2015) the SAP could stimulate and enhance the precipitation of ACC by means of portlandite carbonation. Moreover, in the case of cement with extensive Ca^{2+} content, the amount of ACC precipitate increased with time at the expense of dissolving portlandite under the influence of SAP.

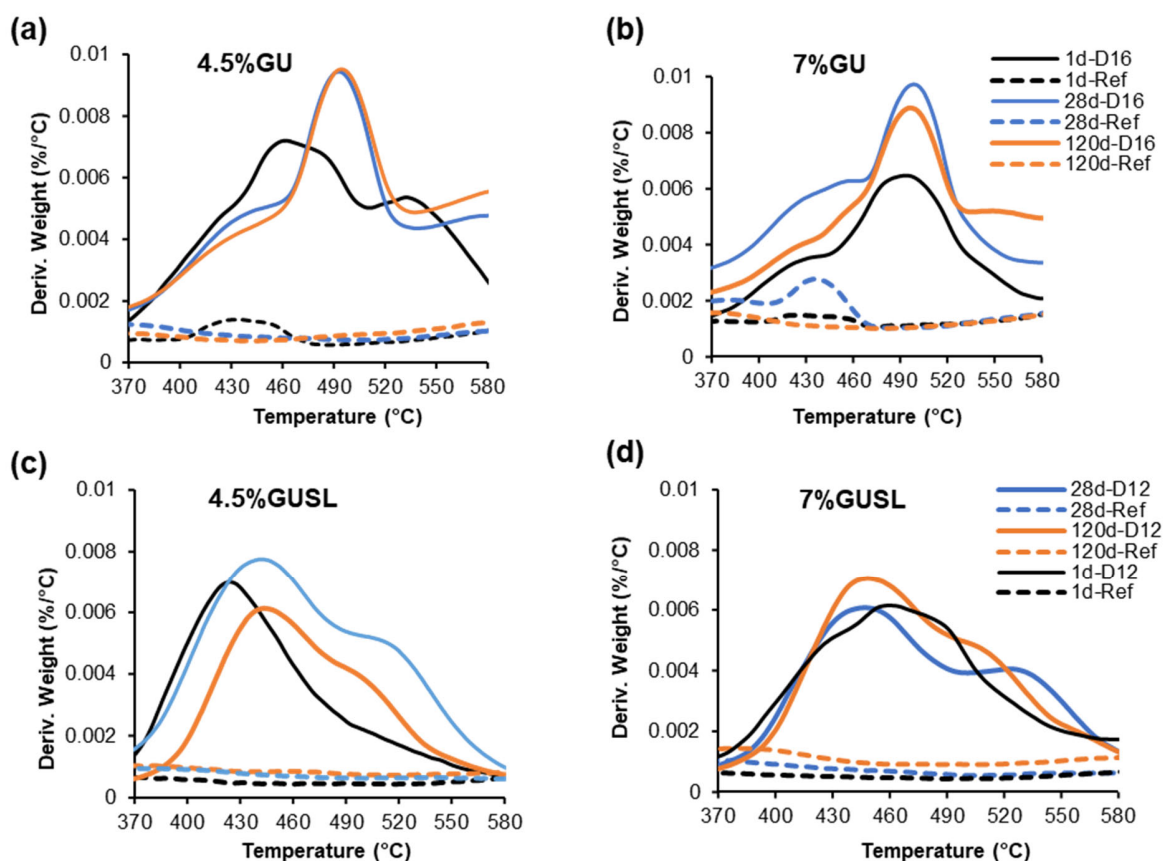


Figure 5.5: DTG DTGA profiles of portlandite dehydration in CPB containing SAP at dosages of 12 kg of SAP/m³ of AT-tailings slurry (D12) and 16 kg of SAP/m³ of AT-tailings slurry (D16) comparing to their corresponding references (Ref) after 1, 28 and 120 days of curing time.

The mechanism responsible for the rapid precipitation of ACC was assumed to be related to a supersaturation condition generation owing to a gradual increase in the concentration of ions in the surrounding during water absorption by SAP (Pourjavadi et al., 2013). This is consistent with other studies (Kitamura, 2002; Cizer et al., 2012) that have pointed out that a high supersaturation level is the driving force for the growth of ACC. Unfortunately, the mechanism supporting the precipitation of ACC has been found to increase, with time, the deswelling rate of the SAP in cement paste filtrate (Pourjavadi et al., 2013). This could be ascribed to an increase in the crosslinking density of the SAP network as the precipitated ACC content increases. Indeed, the ability of the ACC precipitated to act as a binding agent (Cizer et al., 2012) reduces the expansion of the SAP chains, thus leading to a decrease in the deswelling of the SAP and to a release of a large amount of absorbed water.

Considering the above facts, the inhibition of pozzolanic reactions under the influence of SAP could be explained by both full consumption of Ca^{2+} during ACC precipitation and inadequate concomitant pH level for pozzolanic reactions and hydrates production owing to the effect of the aforementioned cations exchange mechanism. As a result of being very Ca-consuming, the ACC formed constraint the availability of free calcium for either pozzolanic reactions or C-S-H formation. Besides, the above results suggested that an SAP dosage of 7.5-11.7% (by mass of binder) showed a decrease in pH values of binder solutions prepared with slag-blended cement (GUSL) from more than 12 towards 7 within 24 hours. It has been emphasized that, a minimum pH of 10.5 is required to initiate and maintain pozzolanic reactions, whereby the solubility of SiO_2 and Al_2O_3 is high enough for supporting these reactions (Davidson et al., 1965). Based on these findings, and the fact that as the SAP dosage increase, the amount of adsorbed alkali cations escaped from the surrounding solution increases, it can be assumed that the interstitial solution of the SAP-TT CPB does not seem to match the prerequisites. This is due to the high SAP dosages 10.9-28.5% (by mass of binder) used for the preparation of SAP-TT CPB mixtures that are expected to lead to a further pH degradation of the surrounding matrix.

The DTG profiles of calcite, which decomposes in the temperature interval 650-800°C (Gabrovšek et al., 2005), are displayed in Figure 6. From this figure, it can be seen that calcite is present in specimens prepared with GU, either with or without SAP. The DTG curves showed that calcite content was substantially lower in SAP-thickened CBP samples than in corresponding reference samples at early ages. The calcite peaks in both types of CPB were shifted to higher temperatures and the peaks areas of samples containing SAP was doubled with curing time (after 28 and 120 days). Thus, the amounts of calcite increased in any case with longer curing time and the variability between both types of CPB became lesser. However, the degree of crystallinity of calcite seemed to decrease in the presence of SAP due to widening of calcite decomposition interval in the SAP-TT CPB specimens, when compared with the corresponding reference samples. It is therefore obvious that portlandite converts to ACC and calcite at the same time in samples containing SAP unlike the references whose portlandite phase disappears with curing time owing to its conversion to C-S-H and calcite. Calcite peak was also observed in reference samples with GUSL and appears to increase in intensity as the curing time increases. Surprisingly, the latter peak was not detected in the corresponding samples containing SAP. This could be partly related to a change in pH values

of the pore solution under the influence of SAP until a point where the development of calcite is not favoured. As discussed earlier, the addition of SAP results in a drop of pH levels of GUSL cement filtrates from 11.9 ± 0.2 to 7.1 ± 0.3 over 24 hours. Nevertheless, some studies have suggested that a pH in the range 8.5 and 9.5 is needed to foster calcite growth (Stubičar et al., 1993; Tai et al., 2006). Assuming the same also occurred in CPB containing SAP, the pore solutions of CPB containing SAP appear not to be compliant with the underlying requirement for calcite production. It could justify the large amount of the remaining portlandite after conversion of a small part to ACC only in case where the GUSL is used.

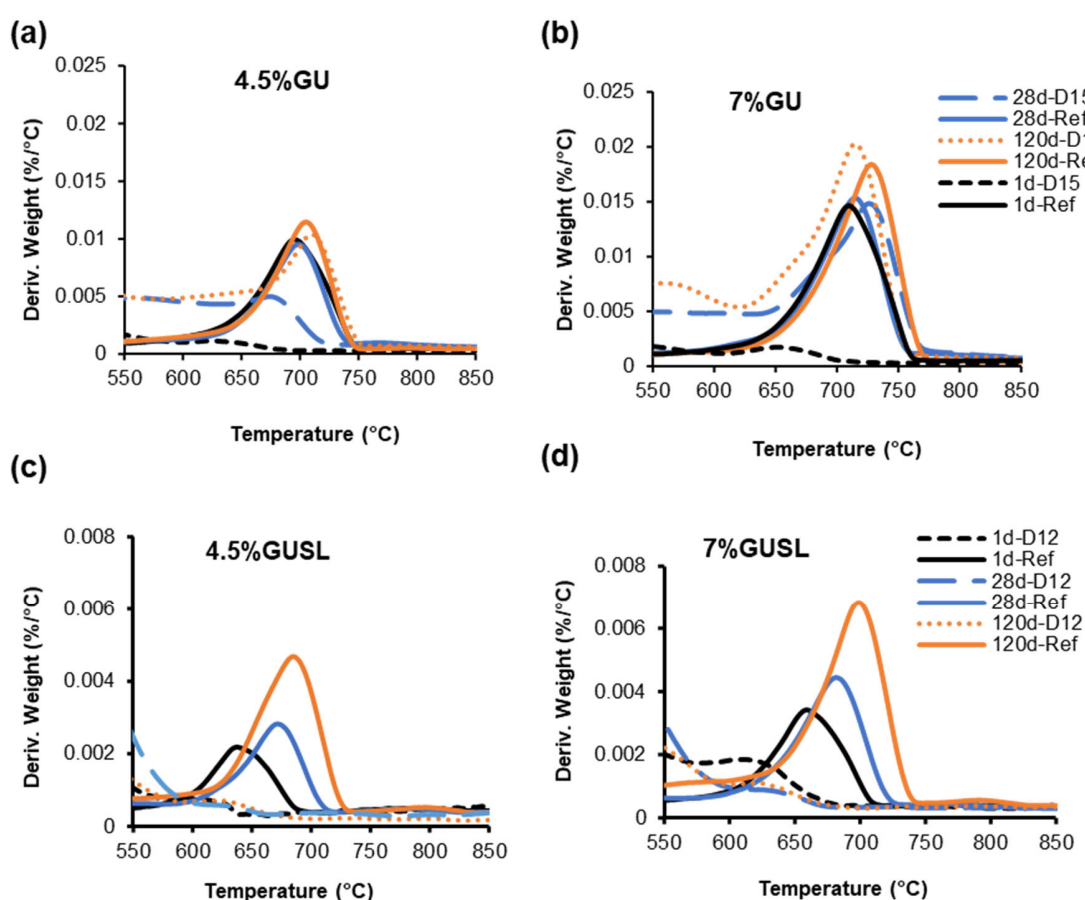


Figure 5.6: DTG DTGA profiles of calcite decomposition in CPB containing SAP at dosages of 12 kg of SAP /m³ of AT-tailings slurry (D12) and 16 kg of SAP /m³ of AT-tailings slurry (D16) comparing to their corresponding references (Ref) after 1, 28 and 120 days o

5.6.2 Effect of SAP on the hydration products

Figure 7 presents the TGA results of CPB samples with GUSL between 390 and 490 °C, which is exclusively related to the portlandite phase as already mentioned. Two different dosages of SAP (9 and 12 kg SAP/m³ AT-tailing slurry, corresponding to 14.4 and 19.3% by mass of cement, respectively) were investigated. The results highlighted the potential effects of curing time and SAP dosage on the development of hydration, measured in terms of mass loss in the temperature zone of portlandite. At first glance, the portlandite phase in the reference system seems to be insignificant compared to the corresponding CPB containing SAP regardless of curing time. As depicted in Figure 7, it can be generally seen that the mass loss in this temperature region increased with curing time, indicating large amounts of portlandite with longer curing time. The increase in the SAP dosage from 9 to 12 kg SAP/m³ AT-tailing slurry resulted in an average 33.4% increase in the amount of portlandite in the investigated curing time range (from 1 to 56 days). It can then be concluded that portlandite content increased as the SAP dosage increased. This is compliant with results from some previous research on cementitious materials incorporating SAP (Esteve et al., 2014, Pourjavadi et al., 2012). This can be explained by the effect of SAP dosage on the extent at which interaction between the SAP and calcium ions released from the surrounding matrix occurs. More specifically, higher SAP dosages are concomitant with increased concentrations of adsorbed calcium ions (initially dissolved in the pore solution) on the negatively charged SAP network, thus fostering the precipitation of calcium hydroxide (CH).

It can be suggested that the observed increase in the amount of portlandite with increased SAP dosages gives rise to more ACC originating and as such, to an increased deswelling rate with time. This emphasize that it is of the utmost importance to reduce very significantly the SAP dosages for controlling the production of portlandite and ensuing pH drops in order to meet the requirements for pozzolanic reactions and C-S-H formation within the SAP-thickened CPB structure, which could result in compressive strength development which is the key factor in designing CPB structure. Nonetheless, this would be only possible if the initial solid content of the AT-tailings slurry is increased. In addition to this, the anionic superabsorbent polymers could be used instead of cationic polymers to weaken the adverse effect of the calcium ions present in the backfill matrix.

5.6.3 Effect of SAP dosage on the hydration products

Figure 5.7 presents the TG results of CPB samples with GUSL between 390 and 490 °C, which is exclusively related to the portlandite phase as already mentioned. Two different dosages of SAP (9 and 12 kg SAP/m³ tailing slurry, corresponding to 14.4 and 19.3 % by mass of cement, respectively) were investigated. The results highlighted the potential effects of curing time and SAP dosage on the development of hydration, measured in terms of weight loss in the temperature zone of portlandite. At first glance, the portlandite phase in the reference system seems to be insignificant compared to the corresponding CPB containing SAP regardless of curing time. As depicted in Figure 5.7, it can be generally seen that the weight loss in this temperature region increased with curing time, indicating large amounts of portlandite with longer curing time. The increase in the SAP dosage from 9 to 12 kg SAP/m³ tailing slurry resulted in an average 33.4% increase in the amount of portlandite in the investigated curing time range (from 1 to 56 days). It can then be concluded that portlandite content increased as the SAP dosage increased. This is compliant with results from some previous research on cementitious materials incorporating SAP (Esteve et al., 2014, Pourjavadi et al., 2012). This can be explained by the effect of SAP dosage on the extent at which interaction between the SAP and calcium ions released from the surrounding matrix occurs. More specifically, higher SAP dosages are concomitant with increased concentrations of adsorbed calcium ions (initially dissolved in the pore solution) on the negatively charged SAP network, thus fostering the precipitation of calcium hydroxide.

It can be suggested that the observed increase in the amount of portlandite with increased SAP dosages gives rise to more ACC originating and as such, to an increased deswelling rate with time. This emphasize that it is of the utmost importance to reduce very significantly the SAP dosages for controlling the production of portlandite and ensuing pH drops in order to meet the requirements for pozzolanic reactions and C-S-H formation within the SAP-thickened CPB structure, which could result in compressive strength development which is the key factor in designing CPB structure. Nonetheless, this would be only possible if the initial solid content of the tailings' slurry is increased.

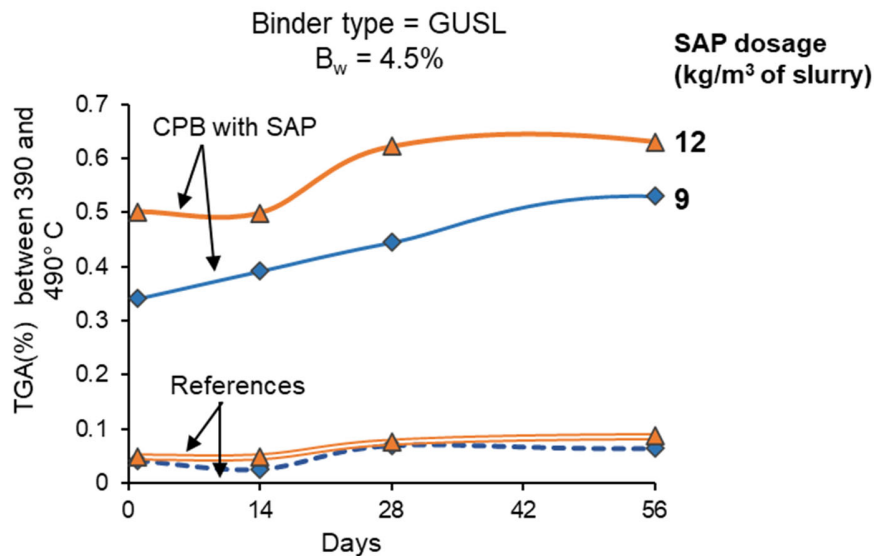


Figure 5.7: Variation in TGA (weight mass loss) between 390 and 490 °C as a function of curing time of CPB specimens incorporating SAP at dosages of 9 and 12 kg/m³ and their corresponding references.

5.7 Concluding remarks

In this study, the feasibility and efficacy of using SAP for the rapid densification of tailings slurries devoted to the preparation of cemented paste backfill were investigated by assessing the effect of SAPs on the hydration of cement within the CPB matrix. The following relevant conclusions can be drawn from the results:

- The introduction of SAPs into the CPB matrix speeds up the formation of portlandite and subsequent precipitation of amorphous calcium carbonate (ACC). The amount of ACC produced generally increases with curing time at the detriment of portlandite and the magnitude of this increase is more pronounced as the calcium ions concentration in cement increases.
- The ability of SAP to drop the pH levels of the cement paste filtrate from strongly alkaline to moderately or slightly alkaline is anticipated to be the cause of the total lack of pozzolanic reactions and the primary hydration product of cement responsible for strength acquisition that is C-S-H, within the CPB containing SAP in relation to their corresponding reference samples (control backfill samples). This should undoubtedly hinder the compressive strength (UCS)

gain of the resultant CPB. This negative effect of SAP regarding mechanical strength seems to overweigh their high dewatering efficiency.

- Portlandite phase and concomitant calcium carbonate showed an increase with increasing the SAP dosage. A gradual increase in the deswelling rate was observed as the hydration time increased.
- The adverse effects of SAP on strength development of SAP-TT CPB could probably be overcome by significantly lowering the SAP dosages whilst increasing the initial solid mass concentration of the tailings slurry, in addition to the use of anionic polymers rather than cationic polymers. The findings denote that it could be possible to eliminate the secondary dewatering step (filtration), which is the energy-intensive mechanical step of the current CPB production. Further investigations are warranted to validate these assumptions.

5.8 References

- Addi, N. Évaluation de la stabilité chimique des polymères superabsorbants et leur potentiel de séquestration en métaux dans les eaux des pulpes de résidus. Mémoire de Maîtrise en génie minéral, UQAT-Polytechnique Montréal, 140 p.
- Al Omari, M., Rashid, I., Qinna, N., Jaber, A., & Badwan, A. (2016). Calcium carbonate Profiles of drug substances, excipients and related methodology (Vol. 41, pp. 31-132): Elsevier.
- Ashraf, W., & Olek, J. (2018). Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach. *Journal of CO2 Utilization*, 23, 61-74.
- ASTM C143. 2015. Standard test method for slump of hydraulic cement concrete, 2015.
- ASTM E1252-98(2013)e1, Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- ASTM (2020) C1070-01(2020), standard test method for determining particle size distribution of alumina or quartz by laser light scattering. ASTM International, West Conshohocken.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). Environnement et gestion des rejets miniers. [CD-ROM]. Les Presse Internationales Polytechnique, Montréal, Que.
- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering*, 26(2), 147-174.
- Belem, T., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2000). Mechanical behaviour of cemented paste backfill. Communication présentée à la Proc. of 53rd Candadian Geotechnical Conference, Montreal.
- Benezet, J.-C., & Benhassaine, A. (2001). Contribution des populations granulométriques d'une poudre lors de la réaction pouzzolanique en pâte de chaux. *BULLETIN-LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSEES*, 59-68.

- 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., 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.
- Bloss, M. (2002). Below ground disposal (mine backfill). *Paste and Thickened Tailings: A Guide*, ed. Jewell, Fourie and Lord, University of Western Australia, 103-126.
- Buchholz, F. L., & Graham, A. T. (1998). *Modern superabsorbent polymer technology*. John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 279.
- Burduhos Nergis, D. D., Abdullah, M. M. A. B., Sandu, A. V., & Vizureanu, P. (2020). XRD and TG-DTA study of new alkali activated materials based on fly ash with sand and glass powder. *Materials*, 13(2), 343.
- Bussiere, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian geotechnical journal*, 44(9), 1019-1052
- Caló, E., & Khutoryanskiy, V. V. (2015). Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, 65, 252-267.
- Castel, D., Ricard, A., & Audebert, R. (1990). Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution. *Journal of applied polymer science*, 39(1), 11-29.
- Cheung, S. w., Cho, P., Chan, B., Choy, C., & Ng, V. (2007). A comparative study of biweekly disposable contact lenses: silicone hydrogel versus hydrogel. *Clinical and Experimental Optometry*, 90(2), 124-131.
- Cizer, Ö. Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Van Gemert, D., & Van Balen, K. (2012). Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *Journal of Materials Science*, 47(16), 6151-6165.
- Davidson, L., Demirel, T., & Handy, R. (1965). Soil pulveration and lime migration in soil-lime stabilization. *Highway research record* (92).
- El Mahboub, K. (2021). Étude des propriétés rhéologiques, mécaniques et chimiques des remblais en pâte cimentés fabriqués avec des résidus miniers épaissis à l'aide de polymères superabsorbants (psa). Thèse de doctorat en génie minéral, UQAT-Polytechnique Montréal, 240 p.
- 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.
- Esteves, L. P., Lukošiušė, I., & Čėsniėnė, J. (2014). Hydration of cement with superabsorbent polymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(2), 1385-1393.
- Farkish, A., & Fall, M. (2013). Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP). *Minerals engineering*, 50, 38-47.

- 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, 159-165.
- Goto, S., Suenaga, K., Kado, T., & Fukuhara, M. (1995). Calcium silicate carbonation products. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(11), 2867-2872.
- Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F., Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, 72, 365-385.
- Hassani, F., & Archibald, J. (1998). Mine backfill. CIM, CD-ROM.
- Huettermann, A., Oriquiriza, L. J., & Agaba, H. (2009). Application of superabsorbent polymers for improving the ecological chemistry of degraded or polluted lands. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37(7), 517-526.
- Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E., Lebkiri, A., & Skalli, A. Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques (Ag, Cu 2, Cr 3) (Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3)).
- Joseph Soly, S., Nosrati, A., Skinner, W., & Addai-Mensah, J. (2019). Superabsorbent-mediated dewaterability of fine hydrophobic sulphide mineral slurries. *Separation Science and Technology*, 1-15.
- Kabamba, N.C. (2019). Optimisation du dosage des polymères superabsorbants (PSAs) dans le processus de densification des résidus miniers fins en pulpe: application au cas de la mine Canadian Malartic. Mémoire de Maîtrise en génie minéral, UQAT-Polytechnique Montréal, 173 p.
- Kapeluszna, E., Kotwica, Ł., Różycka, A., & Golek, Ł. (2017). Incorporation of Al in CASH gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Construction and Building Materials*, 155, 643-653.
- Kesimal, A., Ercikdi, B., & Yilmaz, E. (2003). The effect of desliming by sedimentation on paste backfill performance. *Minerals engineering*, 16(10), 1009-1011
- Kesimal, A., Yilmaz, E., & Ercikdi, B. (2004). Evaluation of paste backfill mixtures consisting of sulphide-rich mill tailings and varying cement contents. *Cement and concrete research*, 34(10), 1817-1822.
- Kitamura, M. (2002). Controlling factor of polymorphism in crystallization process. *Journal of Crystal Growth*, 237, 2205-2214.
- Kuai, L., Doujami, F., & Verstraete, W. (2000). Sludge treatment and reuse as soil conditioner for small rural communities. *Bioresource Technology*, 73(3), 213-219.
- Lamos, A., & Clark, I. (1989). The influence of material composition and sample geometry on the strength of cemented backfill. Communication présentée à l'International Symposium on mining with backfill. 4.

- Landriault, D. (1995). Paste backfill mix design for Canadian underground hard rock mining. Communication présentée à la 97th Annual General Meeting of CIM. Rock Mechanics and Strata Control Session. Halifax, Nova Scotia.
- Lawrence, C. (1992). The influence of binder type on sulfate resistance. *Cement and concrete research*, 22(6), 1047-1058.
- Li, A., Wang, A., & Chen, J. (2004). Studies on poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. II. Swelling behaviors of superabsorbent composites in saline solutions and hydrophilic solvent–water mixtures. *Journal of applied polymer science*, 94(5), 1869-1876.
- Magalhães, A. S. G., Almeida Neto, M. P., Bezerra, M. N., Ricardo, N. M., & Feitosa, J. (2012). Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Química Nova*, 35(7), 1464-1467.
- Mizani, S. (2010). Rheology of thickened gold tailings for surface deposition. Carleton University.
- Mo, C., Shu-quan, Z., Hua-Min, L., Zhan-bin, H., & Shu-qin, L. (2006). Synthesis of poly (acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite for agricultural use. *Journal of applied polymer science*, 102(6), 5137-5143.
- Ouattara D., Belem T., Mbonimpa M., Yahia A. (2018). Effect of superplasticizers on the consistency and unconfined compressive strength of cemented paste backfills. *Construction and Building Materials*. 181: 59-72.
- Peer, T. (2003). Dewatering of coal fines using a super absorbent polymer. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 103(6), 403-409.
- Poudama, L.E. (2020). Influence de la chimie de l'eau sur la performance des polymères superabsorbants utilisés pour l'épaississement des pulpes de résidus miniers. Mémoire de Maîtrise en génie minéral, UQAT-Polytechnique Montréal, 159 p.
- Pourjavadi, A., Fakoorpoor, S. M., Hosseini, P., & Khaloo, A. (2013). Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, 37, 196-204.
- Pourjavadi, A., Fakoorpoor, S. M., Khaloo, A., & Hosseini, P. (2012). Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO₂ particles. *Materials & Design*, 42, 94-101.
- Roshani, A., Fall, M., & Kennedy, K. (2017). Impact of drying on geo-environmental properties of mature fine tailings pre-dewatered with super absorbent polymer. *International journal of environmental science and technology*, 14(3), 453-462.
- Snoeck, D., & De Belie, N. (2016). Repeated autogenous healing in strain-hardening cementitious composites by using superabsorbent polymers. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(1), 04015086.
- Snoeck, D., Van Tittelboom, K., De Belie, N., Steuperaert, S., & Dubruel, P. (2012). The use of superabsorbent polymers as a crack sealing and crack healing mechanism in cementitious materials. Communication présentée à la 3rd International conference on concrete repair, rehabilitation and retrofitting, Cape Town.
- Stone, D. (1993). The optimization of mix designs for cemented rockfill. Communication présentée à la Minefill.

- Stubičar, N., Marković, B., Tonejc, A., & Stubičar, M. (1993). Crystal growth of lead fluoride phases using the constant composition method III. Effect of pH and ionic strength. *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2), 300-304.
- Tai, C. Y., Chang, M.-C., Wu, C.-K., & Lin, Y.-C. (2006). Interpretation of calcite growth data using the two-step crystal growth model. *Chemical Engineering Science*, 61(16), 5346-5354.
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry* (Vol. 2): Thomas Telford London.
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., & Platret, G. (2007). Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics. *Cement and concrete research*, 37(7), 1047-1058.
- Vick, S. G. (1990). *Planning, design, and analysis of tailings dams*: BiTech.
- Wang, J., Wang, W., & Wang, A. (2010). Synthesis, characterization and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite. *Polymer Engineering & Science*, 50(5), 1019-1027.
- Yan, Y., Glover, S., Jameson, G., & Biggs, S. (2004). The flocculation efficiency of polydisperse polymer flocculants. *International journal of mineral processing*, 73(2-4), 161-175.
- Yang, Y., Lepech, M. D., Yang, E.-H., & Li, V. C. (2009). Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet–dry cycles. *Cement and concrete research*, 39(5), 382-390.
- Yeong, C. J. L., & Goy, Y. (2014). Evaluation of superabsorbent polymers in diapers.
- Yu, J., Shainberg, I., Yan, Y., Shi, J., Levy, G., & Mamedov, A. (2011). Superabsorbents and semiarid soil properties affecting water absorption. *Soil Science Society of America Journal*, 75(6), 2305-2313.
- Zohuriaan-Mehr, M. J., & Kabiri, K. (2008). Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*, 17(6), 451.

CHAPITRE 6 ARTICLE 3: RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF CEMENTED PASTE LBACKFILLS CONTAINING SUPERABSORBENT POLYMERS (SAPs)

El Mahboub K., Mbonimpa M., Belem* T., Maqsoud A.

Cet article est soumis à la revue Construction and Building Materials

6.1 Foreword

The use of superabsorbent polymers (SAPs) as a dewatering agent in cemented paste backfill (CPB) made from tailings slurries is a purely novel approach to the mechanized dewatering process of the conventional CPB preparation due to their high water absorption and retention properties. The present chapter is intended to provide an experimental program on the rheological behavior of this new SAP thickened tailings CPB (SAP-TT CPB). In fact, the physicochemical and mineralogical properties of each component of the resultant CPB mixture can greatly affect not only its mechanical strength development but also its flow properties. SAPs can absorb a high amount of water within the CPB mixture and subsequently desorb part of it over time. It is assumed that the incorporation of SAPs into the CPB structure may improve the rheological behavior of the SAP-TT CPB during transportation. This chapter may contribute to gain an insight into the interaction mechanism between the SAP and the surrounding matrix, as well as its effects on the rheological parameters of the obtained SAP-TT CPB mixtures. This should also allow evaluating feasibility and efficiency of this SAP thickening process compared to the current technologies.

6.2 Abstract

The addition of superabsorbent polymers (SAP) to cemented paste backfill (CPB) made from tailings slurries may offer a good alternative to the dewatering components of the conventional CPB production owing to their high-water absorption and retention capacities. Therefore, an experimental program was implemented to characterize the rheological behavior of CPB incorporating a SAP. Two types of binder comprising a general use Portland cement (GU) and a blended binder (GUSL) consisting of 80% ground granulated blast furnace slag (GGBFS) and 20%

GU. Two different binder proportions $B_w (= 100 \times M_{\text{binder}} / M_{\text{dry-tailings}})$ of 4.5 and 7% were tested. A SAP dosage (ratio of the dry mass of SAP to the volume of the tailings slurry) of 30 and 34 kg/m³ was assessed in this study. Results showed that the SAP addition distinctly reduced the yield stress (τ_0) and the infinite shear viscosity (μ_∞) and increased the small cone ($H = 150$ mm) slump height (s) of such mixtures over time. Moreover, The SAP-thickened tailings CPB (SAP-TT CPB) showed a severe shear-thinning behavior marked by a negative flow index ($n < 0$) and moderate to extremely low yield stress (τ_0 in the range 21 - 78 Pa), while the corresponding reference CPB without SAP added (CPB_{Ref}) exhibited a normal shear-thinning behavior with moderate to slightly high yield stress (τ_0 in the range 76 - 206 Pa).

6.3 Introduction

The cemented paste backfill (CPB) technology is becoming an increasingly prominent practice in underground mines throughout the world. Such technology can promote the stability of underground stopes and enhance economic benefits of mining operations given the ground support that the CPB provide (Hassani & Archibald, 1998; Belem et al., 2001). CPB is also considered as one of the safest and environmentally friendly tailings management approaches, as it allows up to 50% of potentially harmful tailings to be returned underground that would be rather stored on the surface (Benzaazoua et al., 1999; Hassani et al., 2001). CPB is a complex composite material that is made of primarily of filtered tailings cake (of which the dry tailings represent between 68.6 and 77.3% of the total mass of fresh backfill, M_{CPB}), binder (representing between 1.4 and 7.7% of M_{CPB}) and water (representing between 30 and 15% of M_{CPB}). General use Portland cement (type GU) is the most common hydraulic binder used in the CPB formulation. However, many mines are increasingly using the blended binder GUSL which is the blend of 20% GU and 80% ground granulated blast furnace slag (GGBFS). This binder is effective in almost all paste backfill mixes. In order to reduce the cost of backfilling, which represents up to 20% of the operating costs of a mine (of which more than 75% represents the cost of binders), supplementary cementitious materials such as fly ash are also used (Grice, 1998; Landriault, 1995; Benzaazoua et al., 2003; Belem & Benzaazoua, 2003, 2008). The final solid mass concentration (C_w) of the CPB varies

between 70% and 85% (which corresponds to a solid volume fraction C_v between 34 and 68% for a specific gravity G_s varying between 2.65 and 4.5).

The design of pipeline transport system of fresh CPB that exhibits a non-Newtonian behavior is governed by its rheological properties (e.g., Belem & Benzaazoua, 2003, 2008). Therefore, the mixture rheological parameters, and more specifically the yield stress (τ_0) and dynamic viscosities (initial viscosity μ_0 , infinite viscosity μ_∞), should be determined to characterize the flow behavior of such mixtures. The yield stress (τ_0) represents the minimum pressure at which primary irreversible deformation is occurred and flow is started, whereas dynamic viscosity (μ) corresponds to the friction force between two layers of fluid material (e.g., Barnes & Nguyen 2001). The rheological properties of CPB mixtures have been found to decrease with curing time because of cement hydration process over time, giving rise to further hydration products that foster the solid particles adhesion to each other (Qi & Fourie, 2019). Panchal et al. (2018) have also reported an increase in the yield stress and a decrease in the slump with curing time. Some studies have shown that an increase in the solid mass concentration (C_w) reduces the slump and increases the viscosity of fresh CPB (Cao et al., 2018; Deng et al., 2018; Qi et al., 2018). In addition, increasing solid mass concentration has been found to enhance the mechanical performance of hardened CPB (Belem et al., 2006; Yin et al., 2012). It should be emphasized, however, that relatively highly concentrated CPB mixtures require the use of positive displacement pumps demanding high energy consumption during pumping and pipe transport, even though the likelihood of pipeline plugs could not be excluded (De Souza 2002; Paterson, 2012; Ouattara et al., 2018). In this regard, it has been reported that, slumps (ASTM C143, 2012 standard) between 152 mm and 254 mm (6 and 10 in) are most suited for ease of CPB transport either by pumping (152 mm) or by gravity (254 mm) as this slump range denotes enhanced CPB rheological properties (Landriault et al., 1997; Belem & Benzaazoua, 2003, 2008). It is also relevant to recall that a yield stress < 200 Pa is a prerequisite for using economical centrifugal pumps for CPB transport in pipelines instead of costly positive displacement pumps (Sellgren et al., 2005).

The current backfilling technology consists first of thickening the tailings slurry (25- 45% solid mass concentration) using conventional thickeners up to 50-60% solid mass concentration. The obtained thickened tailings (TT) are subsequently filtered using possible different types of filters, such as disc filters until achieving 80-85% solid mass concentration. It is the resultant filtered tailings cake that is used for the CPB mixtures preparation. Nevertheless, these conventional

dewatering techniques of tailings are costly in terms of time, energy consumption and resources, especially the filtration process involving high capital and operating costs (Sveinson, 1999). Hence, further research is needed to develop more efficient and cost-effective alternative approaches for the dewatering of tailings slurries, which is a high-cost process of paste system design.

This paper proposes a new technique, which consists of using Superabsorbent polymers (SAPs) as a dewatering agent to generate SAP-densified tailings CPB (SAP-TT CPB) made from tailings slurries directly so as to avoid the two-stage dewatering procedure (thickening and then filtering) owing to their ability to absorb and retain a significant amount of aqueous solution from the surrounding matrix. Depending on multiple parameters such as the physico-chemical properties of SAP, the chemical composition of the pore aqueous solution and physical characteristics of the solids, the rheological behavior of the cementitious materials (e.g., mortar, concrete, cement paste) were found to be affected by the presence of SAP, even in very small quantities (Toledo et al., 2012; Schröf et al., 2012; Pourjavadi et al., 2013; Mechtcherine et al., 2015). These researchers observed that, as the cement hydration progressed, SAP gradually released a part of primary absorbed water in the surrounding matrix, and therefore, causing changes in its rheological parameters. Hence, it can be hypothesized that the incorporation of SAP in the CPB design system may have a clear affect over its rheology. Thus, the objective of this study is to examine the rheological behavior of the SAP-thickened tailings CPB (CPB incorporating SAP, made from tailings slurries instead of filtered tailings) and compare it with the reference CPB (without SAP) in order to evaluate the feasibility and effectiveness of such dewatering process against the conventional methods. Indeed, the rheological properties of fresh CPB is of crucial importance for the optimization of its pumping and pipe transport conditions whilst avoiding the potential risk of pipeline plugs.

6.4 Materials and methods

6.4.1 Materials

6.4.1.1 Tailings

In this study, tailings sampled from Mine C located in Abitibi region (Quebec, Canada) was used. Physical, mineralogical, and chemical characterisations of the sampled tailings were firstly carried

out. The as-received tailings solid mass concentration (C_{w0}) was 82.7% (which corresponds to a gravimetric water content w of 20.9%). The specific gravity (G_s) of the tailings was determined to be 3.1 using a helium pycnometer. Figure 6.1 presents the grain size distribution (GSD) of the tailings obtained using a Malvern Mastersizer S2000 laser particle size analyzer.

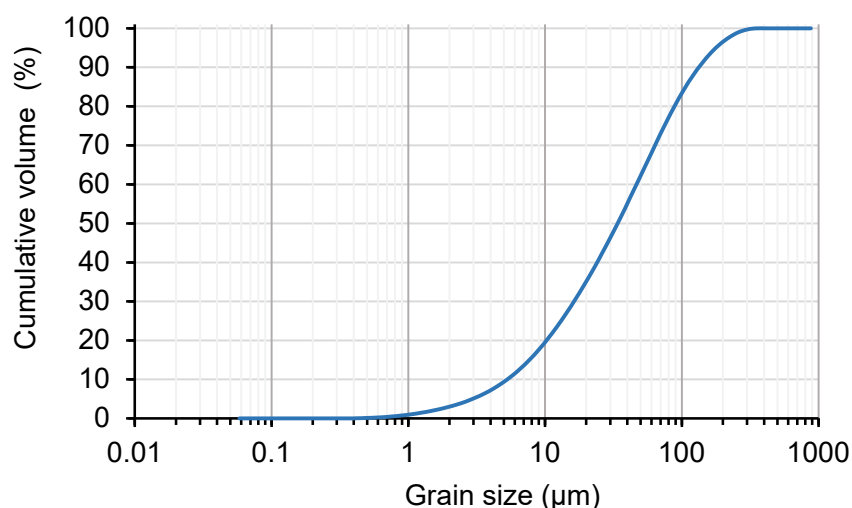


Figure 6.1: Mine C tailings grain size.

The X-ray diffraction (XRD) analysis results show that the tailings consisted of 80% silicate minerals of total mineralogy and 20% sulfide as illustrated in Table 6.1. The tailings slurries preparation has been conducted by adding mine water (as mixing water used for the CPB preparation) to the tailings for achieving a target solid mass concentration C_w of 50%.

Table 6.1: Mine C tailings mineralogical composition by XRD

Mineral	Content (wt.%)
Albite	6.3
Quartz	72.7
Pyrite	20
Muscovite	0.9

6.4.1.2 Mixing water

The mixing water used in this study is the same water used for the CPB preparation at the Mine C site. This water is either water from a nearby lake (fresh water) or recycled process water. As shown

in Table 6.2, the inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES) analyses of the mixing water sample suggested that the chemical composition is dominated by dissolved sulfate SO_4^{2-} (48.2 mg/L), calcium Ca (15.3 mg/L) and sodium Na (6.8 mg/L). The pH of the mixing water was measured to be 7.5 and the ionic strength (I_s) was about 1.46×10^{-3} mol/kg.

Table 6.2: Chemical composition of the mixing water used.

Element	mg/L	Element	mg/L	Element	mg/L
Al	0.12	K	0.99	Si	2.89
Ba	0.01	Mg	2.61	Sr	0.05
Ca	15.30	Mn	DL	Te	DL
Co	DL	Na	6.77	Ti	DL
Fe	0.19	S	16.10	Zn	0.74

6.4.1.3 Hydraulic binders

The two binders used in the laboratory preparation of the CPB are: a 100% general use Portland cement or ASTM C1157M type GU or ASTM C150M type 1, and a blend of 20% GU and 80% ground granulated blast furnace slag (GUSL) that complies with ASTM C989-99. These binders were supplied by Lafarge Canada Inc. Two binder proportions by dry mass of tailings ($B_w = M_{\text{binder}}/M_{\text{dry-tailings}}$) were selected for the CPB preparation, namely 4.5 and 7%. These proportions are in the range of binder content used for CPB production in the backfilling operations worldwide. The results X-ray fluorescence (XRF) whole rock analysis (determination of major element oxides) shows that the two types of binder are composed mainly of calcium oxide and silicon oxide (Table 6.3). The GU consists of a higher amount of calcium oxide (63.4%) than the GUSL (42.7%), which in turn contains more silicon oxide (32.5%) than the GU binder (20%).

Table 6.3: X-ray fluorescence whole rock analysis of the binders

Oxides	Content (%)												
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	LOI
GU	20	4.8	2.9	2.3	63.4	0.4	0.2	0.4	0.1	0.1	0.02	0.03	2.4
GUSL	32.5	9.4	1.1	9.98	42.7	0.49	0.41	0.86	0.42	0.76	0.01	0.01	0.8

6.4.1.4 Superabsorbent polymers

SAP are cross-linked networks of hydrophilic polymer chains that are capable of absorbing and retaining huge amounts of water or aqueous solution through capillary and osmosis mechanisms (Zohuriaan-Mehr & Kabiri, 2008). These materials can absorb and retain up to 1000 times of their own mass in deionised water (Buchholz & Graham, 1998; Zohuriaan-Mehr & Kabiri, 2008). As indicated in Table 6.4, the water absorbency of SAP is affected by several factors, some of which are related to the characteristics of the SAP itself, notably its crosslinking degree, while others stem from the surrounding properties, including its ionic strength (I_s) and pH.

Table 6.4: Factors affecting the absorption behavior of SAP (Li et al., 2004; Tokharian and Kabiri, Zhang et al., 2007; 2008; Wu et al., 2012; Ismi et al., 2015)

Crosslinking degree of the SAP	Absorbency*					
	pH of the solution			Salts present in the solution		
	Very acidic	Neutral/ almost neutral	Very basic	Monovalent cations	Divalent cations	Trivalent cations
Slightly crosslinked	P	G	P	M	P	P
Highly crosslinked	P	M	P	P	P	P

*P = poor; G = good; M = moderate.

The commercial name of the SAP used in this work is APROMUD-G300 (provided by the supplier APROTEK, S.A.R.L., France). It is a cross-linked sodium acrylate/acrylamide copolymer with an absorption capacity of 250-300 times its own mass of deionized water. This type of SAP have been used for fine coal dewatering (Dzinomwa et al., 1997). Figure 6.2 presents the GSD curve of the dry SAP obtained using a Malvern Mastersizer S3000 laser particle size analyser using the dry dispersion.

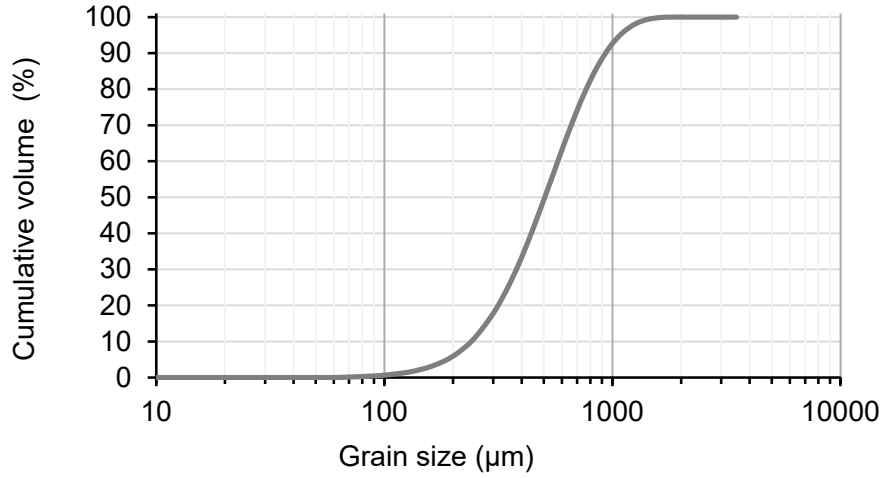


Figure 6.2: The GSD of the SAP APROMUD- G300 sample

6.4.2 Methods

6.4.2.1 SAP dosages

The volume SAP dosage (D) is defined as the ratio of the dry SAP (M_{SAP} , kg) to the volume of the tailings' slurry (V_{slurry} , m³) as denoted in the following equation (Sahi et al., 2017, 2019).

$$D = \frac{M_{SAP}}{V_{slurry}} = \rho_{slurry} \left(\frac{M_{SAP}}{M_{slurry}} \right) \quad \text{Chapitre 5.1)}$$

where ρ_{slurry} is the tailings slurry density (in kg/m³).

In this study, two different SAP dosages were chosen: 30 kg of dry SAP/m³ of tailings slurry (D_{30}) and 34 kg of dry SAP/m³ of tailing slurry (D_{34}).

6.4.2.2 SAP water absorbency tests in CPB supernatants

The first stage in this experiment consists of preparing supernatants from a mixture of binder and tailings slurry having an initial solid mass concentration of 50% to produce the CPB. In this regard, the appropriate masses of the two types of binder (GU and GUSL) corresponding to the two binder proportions B_w of 4.5 and 7% were added to the tailings slurry and then mixed for 10 min. The resulting cementitious slurries were placed in sealed containers. After 24 h, 650 ml of the cementitious supernatants were sampled and placed in beakers. Subsequently, a 5 g of the dry SAP

APROMUD-G300 was directly added to the supernatants and kneaded manually for 5 min. The beakers were then covered with a paraffin wrap to prevent any evaporation. After a residence time (RT) of 24 h, the mix of the swollen SAP (called hydrogel) and the remaining supernatant water was poured into a water-saturated geotextile bag. The latter was then suspended for 20 min to remove all drops of water from the hydrogel and then weighed. The aim of these preliminary tests, but necessary, was to assess the absorbency of SAP in the supernatants having different ionic strengths I_s (determined using the aqueous geochemical calculations software, PHREEQC Version 3 from USGS) as listed in Table 6.5.

Table 6.5: Chemical composition of cementitious tailings slurry supernatants and their ionic strength (I_s)

Element	Cementitious tailings supernatant			
	4.5% GU (mg/l)	4.5% GUSL (mg/l)	7% GU (mg/l)	7% GUSL (mg/l)
Al	0.01	0.14	0.01	0.04
Ba	0.12	0.04	0.23	0.08
Ca	1070	605	1190	633
Cu	0.03	0.05	0.01	<0.003
Fe	0.04	0.08	0.04	0.05
K	367	93.60	565	151
Mg	0.01	0.142	0.01	0.05
Mo	0.23	0.14	0.26	0.14
Na	368	307	420	346
Ni	0.02	0.01	0.02	0.01
S	615	782	628	795
Se	0.32	0.43	0.21	0.36
Si	0.48	4.66	0.36	3.41
Sr	0.00	3.70	0.00	5.60
Te	0.01	0.01	0.01	0.11
Zn	0.20	0.14	0.19	0.15
I_s (mol/kg)	7.08×10^{-2}	4.60×10^{-2}	8.09×10^{-2}	4.77×10^{-2}

For each binder proportion, this table shows that supernatant containing GU exhibited a higher ionic strength than the one containing GUSL binder. Additionally, for the same binder type, the

ionic strength (I_s) increases with increasing binder proportion. The SAP absorbency (Q_{SAP}) was calculated using the following equation:

$$Q_{SAP} = \frac{M_3 - M_2 - M_1}{M_1} \quad (6.2)$$

where Q_{SAP} is the SAP water absorbency (g water/g dry SAP); M_1 , M_2 and M_3 are the masses of dry SAP (g), water-saturated bag (g) and water-saturated bag containing the hydrogel sample, respectively. The measurements were made three times in a row to allow calculating a mean value of Q_{SAP} .

6.4.2.3 CPB mixtures preparation and conditioning

The SAP-thickened tailings CPB were prepared using a Kitchen Aid mixer provided with a rotating paddle and removable bowl. The first step consisted of introducing a known mass of filtered tailings, which have an initial solid mass concentration of 83% into the mixer bowl and the mixing water needed for obtaining a final solid mass concentration of 50%. The binder was incorporated into the mixer bowl followed by mixing for 5 min at low speed (speed 1). After that, the SAP was added while maintaining kneading at the same speed for an additional 5 min. After 30 min of contact of the SAP with the mix of the tailings and binder slurry, which is the residence time (RT) assumed for the SAPs to achieve their maximum absorption capacity, the resulting CPB mixture containing SAP was shortly mixed for homogenization (Figure 6.3) and the slump was measured according to ASTM C143. For this purpose, a truncated small cone (one half the size of the standard Abrams cone) with 150 mm height, 100 mm base diameter, and 50 mm top diameter was used. A scale factor of 2.28 was used to convert the measured slump values (s) into the corresponding values for the standard Abrams cone (S). This factor was determined empirically from laboratory investigations (Ouattara et al., 2018).

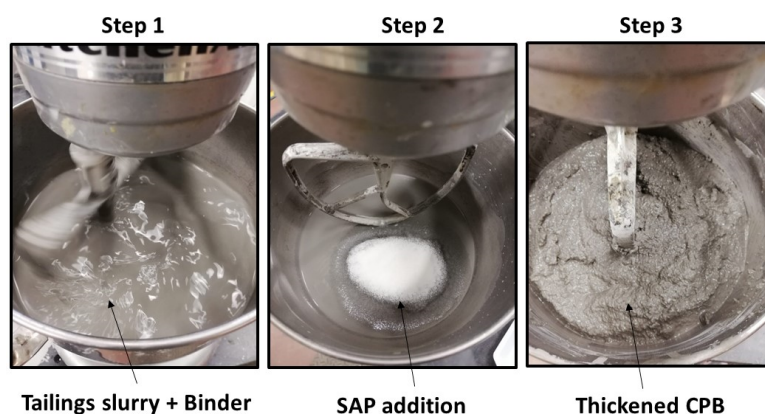


Figure 6.3: Experimental steps of the SAP-thickened tailings CPB preparation.

In parallel to the SAP-thickened tailings CPB mixtures, reference mixtures were also prepared with the only difference that they do not incorporate SAPs but have the same small cone slump value. The additional mixing water was gradually added so that all reference CPB mixtures achieved the same slump values as their corresponding SAP-thickened tailings CPB mixtures 30 min after the SAP first contact with the mix of tailings and binder slurry. A companion study indicated that the water absorption capacity of the SAP achieved its maximum within the first 30 min contact time between the SAP and the mix of binder and tailings slurry having a solid content of 50% (El Mahboub, 2021). This study also shows that the small, truncated cone slump values of the SAP-thickened tailings CPB mixtures varied between 51 and 91 mm after the contact time of 30 min, depending on the binder type and its proportion. Afterwards, some water desorption occurred over time, which was reflected by the increase of slump values over time.

6.4.2.4 Experimental program

The rheological measurements of both types of CPB (reference and SAP-thickened tailings) were carried out using a shear rate-controlled rotational rheometer AR2000 from TA Instruments with a four-blade vane geometry of 28 mm diameter and 42 mm height. The rheological properties of all CPB mixtures were done at 20°C. The samples were placed in a stator cylinder with a diameter of 30 mm with a gap between the inner wall of the cylinder and the vane of 1 mm. Fortunately, the swollen particles of SAP are deformable so that some particles larger than 1 mm could have been sheared. But at SAP dosage greater than 30 kg SAP/m³ tailings slurry, it was not possible to shear the sample within the 1 mm gap. This is the reason why there are no rheological characterization results for the mixtures D_34 (dosage of 34 kg SAP/m³ tailings slurry). Each sample was subjected

to pre-shear for 30 seconds by applying a shear rate ($\dot{\gamma}$) at the maximum of 100 s^{-1} , and subsequently dropping it from 100 s^{-1} to 1 s^{-1} over a period of 70 seconds. Data were recorded in terms of CPB flow curves $\tau (\dot{\gamma})$ (where τ is the shear stress and $\dot{\gamma}$ the shear rate), and of dynamic viscosity curve $\mu (\dot{\gamma})$, where μ is the dynamic viscosity ($\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$).

The generalized Herschel–Bulkley model outlined in equation (6.3), which is used to describe the rheological behavior of non-Newtonian materials that show a yield stress (shear thinning and shear thickening), was used in this study to characterize the CPB flow curves.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad \text{Chapitre}$$

5.3)

where: τ is the shear stress (Pa), τ_0 is the yield stress (Pa), K is the consistency index (Pa.s^n), $\dot{\gamma}$ is the shear rate (s^{-1}) and n is the flow index. The latter is used to describe the rheological behavior of a material. The material is shear thinning when $n < 1$, shear thickening when $n > 1$ and Binghamian when $n = 1$. The consistency is a proportionality constant related to the viscosity. The yield stress measures the amount of stress that the fluid material can withstand before it yields and starts to flow.

The viscosity curves were fitted using the Cross model, given by the equation (6.4), to obtain the infinite dynamic shear viscosity (μ_∞). The latter represents the asymptotic viscosity attained by the dynamic viscosity curve at higher shear rates ($> 100 \text{ s}^{-1}$). This infinite viscosity (μ_∞) is the more reliable parameter to consider for the assessment of the rheological behaviour of materials during transport (Cross, 1965).

$$\mu = \mu_\infty + \frac{\mu_0 - \mu_\infty}{[1 + (K_C \dot{\gamma})^{n_c}]} \quad \text{Chapitre}$$

5.4)

where μ_0 and μ_∞ are the viscosity at zero (initial) and infinite (∞) shear viscosity (Pa.s), respectively; K_C is the Cross consistency index, $\dot{\gamma}$ is the shear rate; n_c is the Cross shear flow index.

For both Herschel-Bulkley and Cross models used for fitting the flow and viscosity curves, the fit is considered not significant (poor) if the standard error (SE) exceeds 20% (TA Instruments, 2004).

6.5 Results and discussions

6.5.1 SAP absorbency in deionized and supernatant waters

Figure 6.4 shows the significant effect of ionic strength (Is) of the absorption solution (or fluid) on the water absorbency of the SAP after a residence time RT of 24 h. Six different solutions were considered, including, deionized water, mixing water, supernatants of cementitious tailings slurries prepared with 4.5% GU, 7% GU, 4.5% GUSL and 7% GUSL. It can be observed that, the maximum absorbency occurred in deionized water as can be expected. Moreover, the water absorbency decreased with an increase in the ionic strength of the supernatants (inversely proportional). These findings are in accordance with the literature (Pourjavadi et al., 2013; Sadeghi, 2014; Joseph-Soly et al., 2016). This can be attributed to the fact that the main mechanisms responsible for water absorption by the SAP are the repulsive forces among the charged groups on the SAP backbone and the osmotic pressure difference between inside and outside of the SAP grains. The monovalent cations (e.g., Na^+ , K^+) screen the electrostatic repulsion between the charged groups. Furthermore, multivalent cations (e.g., Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+}) have demonstrated their ability to form complexes with the anionic groups of the SAP network, giving rise to physical crosslinks between the SAP chains (Krafcik & Erk 2016; Siriawatwechakul et al., 2012; Ma et al., 2011). Thus, the observed decrease in the water absorbency with increasing ionic strength of the external solution can be related, on the one hand, to the reduction in the osmotic pressure, and, on the other hand, to the screening effect and ionic crosslinking of cations.

The supernatants contain a much higher concentrations of Ca^{2+} (1190 mg/L in 7% GU, 1070 mg/L in 4.5% GU, 633 mg/L in 7% GUSL and 605 mg/L in 4.5% GUSL) (see Table 5) than in the mixing water (15.3 mg/L) and deionized water (see Table 2). It is therefore not surprising that the equilibrium water absorbency was reduced from roughly 260 g/g in deionized water to 46 g/g on average (corresponding to a decrease of 82.5%) in the supernatants depending on the binder type and its proportion (Figure 4). The average water absorbency was around 47 g/g using GUSL, while was around 45 g/g when GU is used. Hence, the SAP exhibited a slightly lower absorbency in GU

supernatants than in GUSL (Figure 4). This is largely explained by the higher amount of Ca^{2+} contained in the GU binder compared with the GUSL, as previously mentioned.

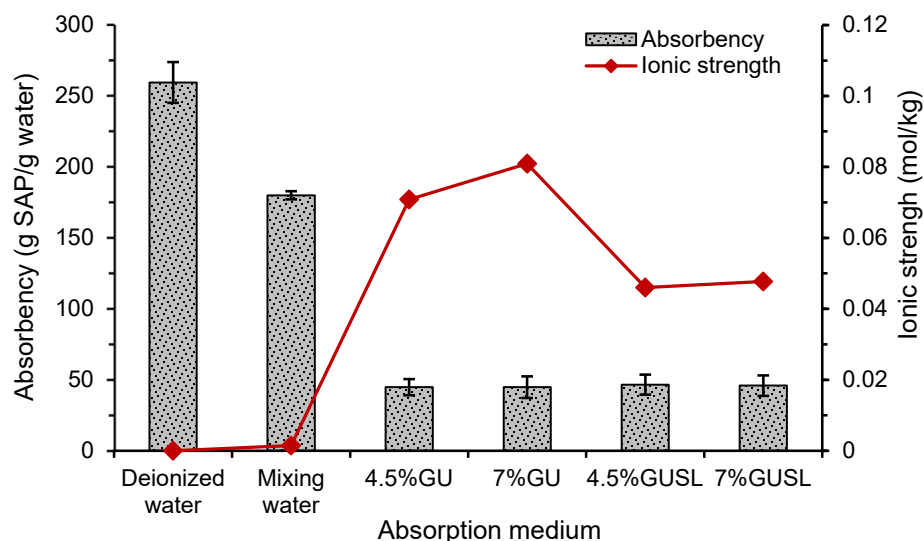


Figure 6.4: Equilibrium water absorbency of SAP (using a dosage of 5 g/650 mL solution) in different surrounding conditions (absorption solution or medium) after a residence time of 24 h.

6.5.2 Effect of SAPs on the workability of CPB

Figure 6.5 shows that the initial slump (after a residence time of 30 min) of the sample D_34 (dosage of 34 kg of SAP/m³ of tailings slurry) is much higher than the sample D_30 (dosage of 30 kg of SAP/m³ of tailings slurry). Hence, the slump decreased with increasing SAP dosage due to the decrease in the free water in the CPB mixtures incorporating SAP. Moreover, the magnitude of the increase with time in slump of CPB mixtures containing SAP decreased as the SAP dosage increased. This can be ascribed to the fact that the water absorption capacity of the SAP increases with increasing the amount of SAP, leading to an increase of the hydrogel density, which in turn result in reduced extent of the released water from the SAP in the surrounding medium (Sirousazar et al., 2008).

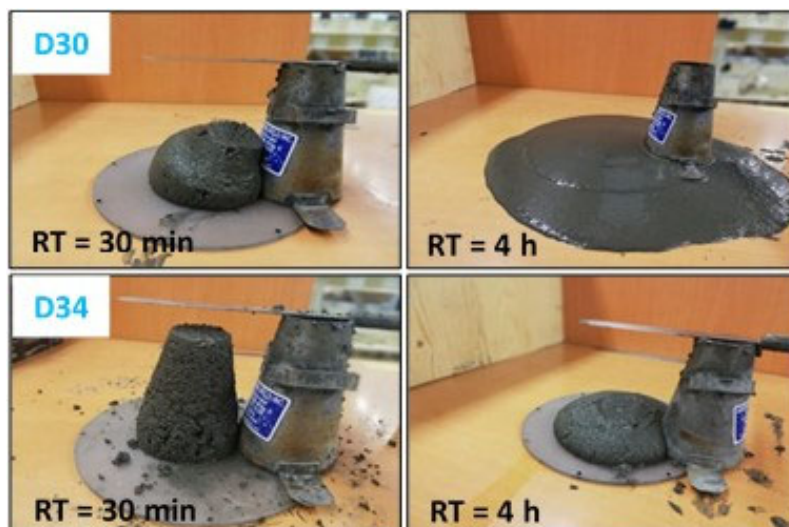


Figure 6.5: Photos illustrating the change in slump of the CPB mixtures containing SAP over time for dosages D_30 (30 kg of SAP/m³ of tailings slurry) and D_34 (34 kg of SAP/m³ of tailings slurry), respectively.

Figure 6.6 shows the slump variation with time for CPB mixtures. The results show a substantial increase in slump of the CPB containing SAP (GU-D_30 and GUSL-D_30, corresponding to a dosage of 30 kg SAP/m³ of tailings slurry) with time as compared with those of their corresponding references (GU-Ref and GUSL-Ref, without SAP). It can be then deduced that the rate of deswelling of the swollen SAP increases with increasing residence time, after water absorption has reached its maximum (~30 min). This observation suggested that the SAP acted during the first 30 min as a dewatering agent by absorbing high amounts of water, and then ended up behaving as an internal water source that releases readily a significant quantity of the absorbed water over time. The largest released water, which results in highest slump values, took place between 30 min and 2 h. For instance, the initial slump values of the CPB incorporating SAP (at a dosage of 30 kg of SAP/m³ of tailings slurry or D_30) prepared with GU and GUSL at a proportion of 7% (by dry mass of tailings) were 51 and 91 mm, respectively, and then only after 2 h, increased to 131 and 145 mm, respectively.

Based on current knowledge, the observed increase in slump with time could be partly because of the confining pressure applied by the surrounding fine particles on the swollen SAP grains (Masuda & Iwata, 1990; Bhardwaj et al., 2007; Kazanskii & Dubrovskii, 1992; Yu et al., 2011), and further

because of ionic crosslinking of cations. This is mainly due to the strong presence of calcium ions (Ca^{2+}) released by the dissolution of cement. Such ions have been found to interact preferentially with the anionic groups of the SAP and forming complexes, mostly calcium carbonate (Pourjavadi et al., 2012; Pourjavadi et al., 2013), which increases the crosslinking density of the SAP network, and thus, greatly accentuate the rate of deswelling. On the contrary, the workability of all reference specimens (without SAP) in terms of slump values showed a relatively stable or a slightly decreasing pattern over time denoting the evolution of the binder hydration (CPB hardening).

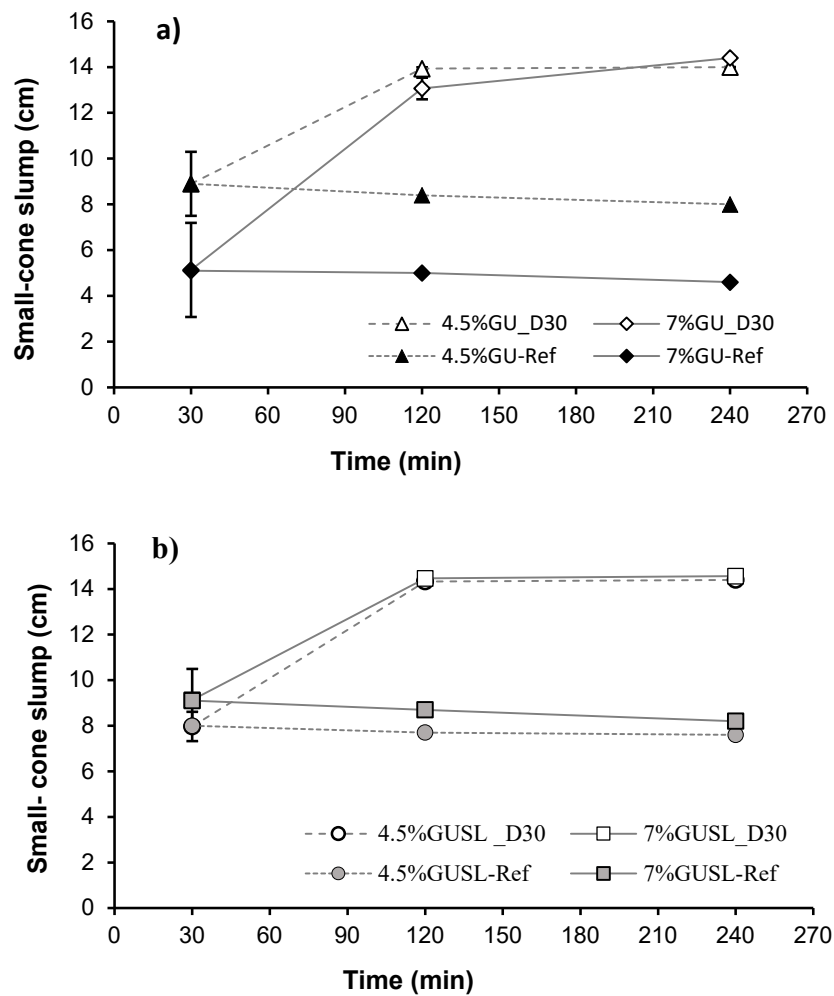


Figure 6.6: Variation in slump value over time of CPB mixtures prepared without and with SAP ($D_{30} = 30 \text{ kg SAP/m}^3$ of tailings slurry) and with: a) GU and b) GUSL.

Based on these finding, it can be said the incorporation of SAP in CPB matrix can have a marked influence on its rheological properties by improving, with time, its workability during transportation. This raises an interesting possibility, that the use of SAP could overcome some technical challenges, such as blockage of the paste backfill pipeline transport line. Landriault et al. (1997) determined a lower standard slump of 152 mm (6 in) for CPB pumping and transport conditions (even if this value, which could be around 5 in, strongly depends on the specific gravity of the tailings). This lower standard slump corresponds approximately to 68 mm for the small-cone test (Ouattara et al., 2017). It has been reported that the CPB mixtures having a standard slump lower than 152 mm demonstrates a high flow resistance during their transport. In addition, the flow resistance has been found to be low during the pipeline transport of fresh CPB when the standard slump ≥ 203 mm (or 8 in), which corresponds to ~ 93 mm for the small-cone test (Ouattara et al., 2017).

Based on these finding, it can be assumed that the SAP may change the flow resistance during CPB transportation from high to low owing to their specific behavior of water absorption and subsequent desorption. For instance, the CPB mixture with SAP made with 7% GU binder, which had the same small-cone slump of 51 mm (< 68 mm) as that of its corresponding reference during the first 30 min, exhibited high flow resistance during this time. For CPB mixtures with SAP, the initial small-cone slump significantly increased to 131 mm (> 93 mm) over 120 min, indicating a sufficiently low flow resistance that might even support opting for gravity transport. The corresponding reference mixture, however, revealed a slight loss of workability given that the slump value decreased by nearly 2%, thus higher pumping pressure could be required for its underground transport and delivery.

6.5.3 Rheological behaviour of CPB mixtures assessed from rheometer tests

Figure 6.7 presents the flow curves for both types of CPB mixtures (with and without SAP) prepared with the two binder types (GU and GUSL) at a single proportion of 4.5% for two time periods (30 and 240 min). For a given shear rate, the CPB containing SAP exhibited lower shear stress values in comparison to those of the corresponding reference samples with an increase in time regardless of the binder type.

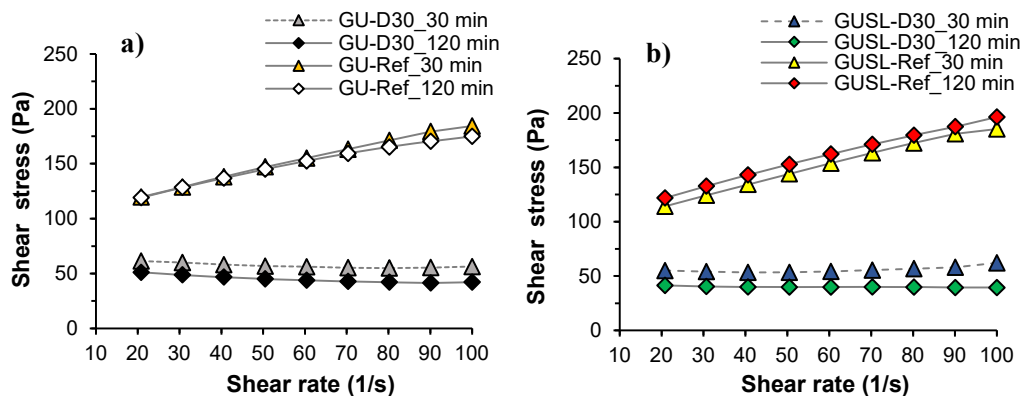


Figure 6.7: Flow curves for reference CPB with SAP (dosage D₃₀) and without SAP (Ref) SAP prepared with a) 4.5% GU binder and b) 4.5% GUSL binder at 30 min and 120 min curing rest time.

The flow curves fitting was conducted using the Herschel-Bulkley model (equation 6.3) for providing the yield stress τ_0 , K and n values as illustrated in Tables 6.6. The lowest and highest standard errors (SE) values recorded were 1.5‰ and 14.7‰, respectively, thereby meeting the required maximum SE (< 20‰) for significant fitting. The reference CPB showed the highest yield stress (τ_0) and a minor increase of this parameter over time. The yield stress of the reference CPB ranged between 1.9 to 2.4 times that of the corresponding CPB containing SAP at 30 min and increased further at 120 min. The obtained n index for the reference CPB was approximately between 0.70 and 0.87 ($n < 1$) in the period between 30 and 120 min. This confirms that such mixtures presented a pseudoplastic (shear thinning) behavior. At the opposite, it is not straightforward to explain the negative flow index ($n < 0$) observed for all SAP-thickened mixtures regardless of the binder type and testing time. Padmanabhan & Bhattacharya (1991) have reported such behavior for ground corn at low moisture contents (25 - 45%), that they described as “severe shear thinning behavior”. These researchers have hypothesized that several factors may be responsible for the negative flow index n , including the molecular degradation of sample, viscous dissipation, and fluid slip along the capillary wall. The same behavior was also pointed out by other workers (Fraiha et al., 2011). As discussed above, the increase in the concentration of divalent cations originating from the surrounding matrix on the exchange sites of the SAP at the detriment of the monovalent cations promotes the crosslinks between the SAP chains, leading to a change in the molecular weight of the SAP grains. Therefore, it can be assumed that molecular degradation could probably be the underlying cause for the observed negative n index.

Table 6.6: Herschel-Bulkley parameters for CPB mixtures with SAP (dosage D₃₀) and without SAP (Ref) prepared with 4.5% GU and GUSL binders at 30 min and 120 min curing time (SD = standard deviation).

		30 min			120 min		
Mixtures		τ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n (-)	τ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n (-)
GU-D30	Average	38.18	258.80	-1.02	23.34	64.83	-0.33
	SD	13.56	129.51	0.12	1.30	1.82	0.03
GU-Ref	Average	92.4	3.38	0.87	92.33	4.20	0.70
	SD	1.29	5.04	0.29	8.45	3.26	0.19
GUSL-D30	Average	40.63	43.88	-0.71	36.41	5.18	-0.34
	SD	13.87	26.02	0.17	1.90	2.70	0.04
GUSL-Ref	Average	79.12	3.82	0.73	85.93	4.47	0.730.
	SD	7.89	1.25	0.07	24.08	3.33	0.15

Figure 6.8 presents the variation in yield stress as a function of time for both types of CPB prepared with GU and GUSL binders at two proportions (4.5 and 7%). The CPB samples containing SAP show a lower yield stresses than those of the corresponding references from the beginning of measurements, regardless of the binder type and its proportion. Besides, the CPB with SAP revealed a substantial decrease in yield stress values over time. Indeed, the initial yield stress at 30 min for the CPB incorporating SAP prepared with GU and GUSL at a proportion of 4.5% were about 53 and 54 Pa, respectively, but they were reduced at 280 min by 60 and 39%, respectively. This decreasing trend in yield stress over time can be attributed notably to the desorption of the primary absorbed liquid by SAP in the CPB mixtures in the course of time as previously discussed, which contribute to more free water in the mixtures with SAP, thus changing its rheological behaviour. These observations are in accordance with those from other authors (Mechtcherine et al., 2015) that have examined the effect of SAP on rheological parameters of cement-based mortars. Conversely, the yield stress-time curve obtained for CPB mixture without SAP generally displayed a slight ascent over the investigated time (30 - 280 min) because of the evolution of the binder hydration, as reported by Paiva et al. (2008) who have observed the same trend while assessing the rheological properties of single-coat render mortars.

Furthermore, the yield stress results of the CPB mixtures seems to be consistent with the small cone test results (Figure 6.6) showing a distinct increase in the slump values with time for the CPB samples with SAP and a relatively stable, or even a slight decrease of that values for the CPB

mixtures without SAP. In addition, for the two investigated time points (120 and 240 min), the CPB with SAP showed the highest slump value and the lowest yield stress, whereas the highest yield stress and lowest slump value were found for the CPB without SAP.

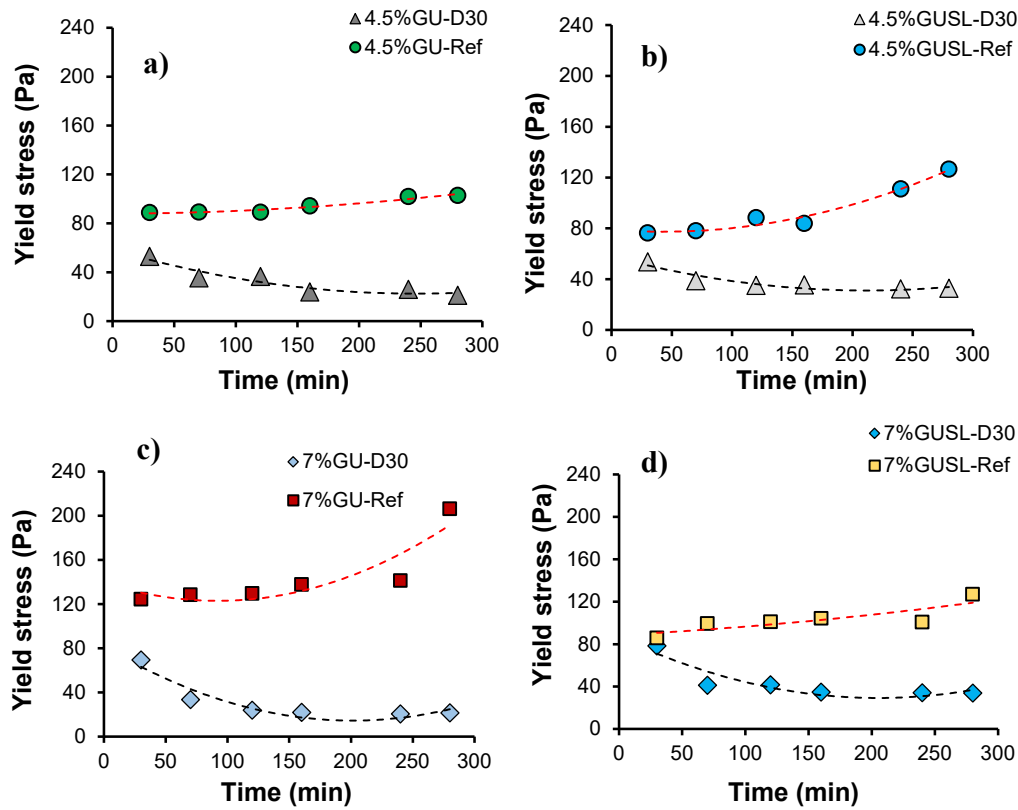


Figure 6.8: Development of yield stress τ_0 over time of the CPB mixtures prepared with a) 4.5% GU binder, b) 4.5% GUSL binder, c) 7% GU binder and d) 7% GUSL binder.

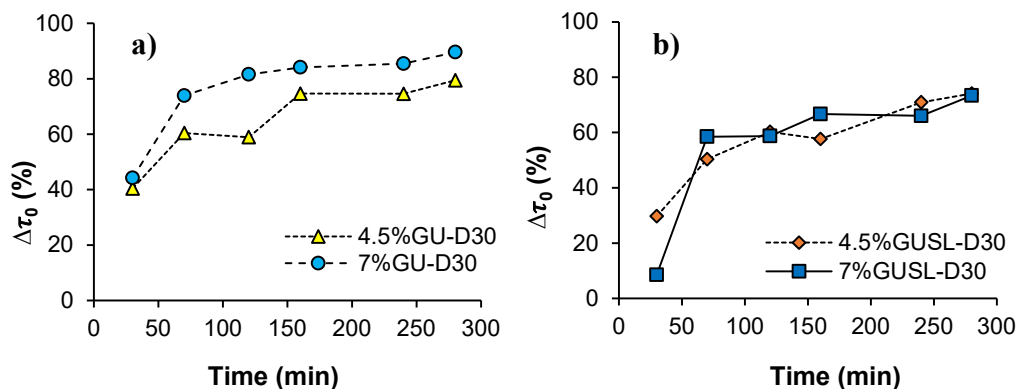


Figure 6.9: Calculated yield stress reduction ($\Delta\tau_0$) of the CPB containing SAP and prepared with a) GU binder and b) GUSL binder at two proportions (4.5% and 7%).

The relative yield stress reduction ($\Delta\tau_0$) of the CPB containing SAP compared with the corresponding reference was calculated and presented in Figure 6.9. Indeed, $\Delta\tau_0$ will allow ensuring a consistent assessment of the SAP ability to improve the rheological properties of the CPB mixtures, and subsequently their flowability and pumpability. This figure shows that the relative yield stress reduction ($\Delta\tau_0$) continuously and significantly increased with time, whatever the type of binder and its proportion, thereby indicating an improvement in the workability of the CPB with SAP compared to the corresponding reference that showed a small flowability loss over the testing time. Furthermore, the calculated relative yield stress reduction ($\Delta\tau_0$) at 30 and 280 min for the SAP-thickened tailings CPB mixtures with 4.5% GU binder were around 40% and 80% as opposed to 30% and 74%, respectively with 4.5% GUSL binder. This suggests that the GU binder fostered the desorption behaviour of SAP in the CPB mixture as compared with GUSL binder. This difference may be explained mainly by the higher amount of calcium in GU compared to GUSL (see Table 3. Indeed, it was found that the rate of SAP water desorption in cementitious materials increases as the precipitated calcium carbonate content increases (Pourjavadi et al., 2012). This is because the calcium carbonate formed can act as a binding agent (Cizer et al., 2012), thereby reducing the SAP network reticulations, which in turn results in an increase in the deswelling of the SAP and in a subsequent water release in the CPB mixture. In addition, as the concentration of calcium cations in the surrounding medium increases, the amount of precipitated calcium carbonate increases. From Figure 6.9a it can be stated that the SAP desorbed more water with a higher GU binder proportion ($B_w = 7\%$), given that in this case the relative yield stress reduction ($\Delta\tau_0$) of the

CPB containing SAP increased on average by about 15%, by increasing B_w from 4.5% to 7% (unlike the case of the GUSL binder for which this difference is not very marked; see Figure 9b). This finding can be interpreted as a direct consequence of increased ionic strength and calcium content of the surrounding mixture resulting from the increase in binder proportion.

Figure 6.10 presents the viscosity curves as a function of shear rate for both types of CPB mixtures prepared with the two types of binder at a single proportion of 4.5% for a fixed period (rest time) of 30 min. The Cross model was used for fitting the viscosity curves to determine the μ_∞ , μ_0 , K_C and n_c values as listed in Table 6.7. The recorded standard error (SE) values were below 20%. For a given shear rate, the SAP-thickened tailings CPB mixtures demonstrated seemingly viscosity values significantly lower compared to the equivalent reference mixtures, whatever the binder type. The reference CPB displayed the highest infinite viscosity values (μ_∞). Indeed, for the investigated resting time (30 min), it can be observed that for the reference CBP proportioned at 4.5% GU and GUSL, the infinite viscosity μ_∞ values of about 1.2 and 1.4 Pa.s were achieved, respectively, versus only 0.4 Pa.s for their corresponding SAP-thickened tailings CPB mixtures. Here again, this behaviour can be traced back to the premature release of the absorbed aqueous solution by the swollen SAPs contained in the CPB mixtures, thus making it impossible for the CPB containing SAPs to achieve the same viscosity values than for the reference CPB without SAP, simultaneously.

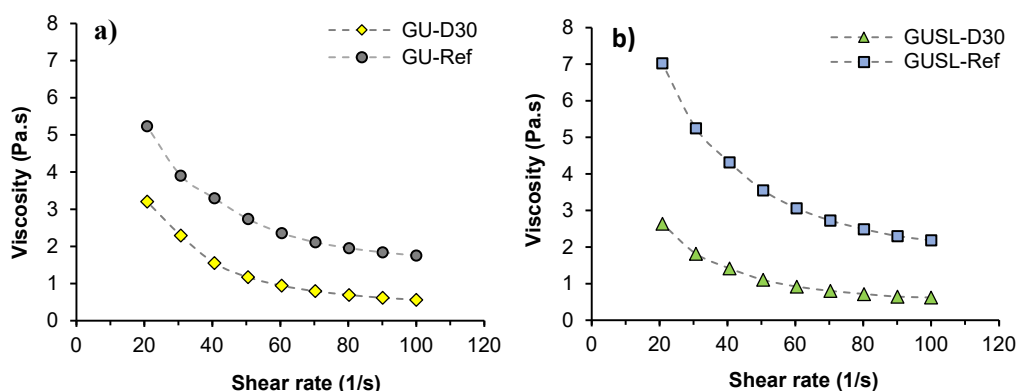


Figure 6.10: Viscosity curves at 30 min rest time for reference CPB with incorporating SAP (dosage D_30) and without SAP (Ref) SAP prepared with a) 4.5% GU binder and b) 4.5% GUSL binder at 30 min curing time.

Table 6.7: Cross model parameters for CPB mixtures incorporating SAP (dosage D_30) and without SAP (Ref) prepared with 4.5% GU and GUSL binders at a resting time of 30 min.

Mixtures	μ_0	μ_∞	K_C	n_c	SE
	(Pa.s)	(Pa.s)	(Pa.s ^{nc})	(-)	(%)
GU-D_30	4.74	0.39	0.037	2.4	8.17
GU-Ref	8.25	1.22	0.041	1.8	13.33
GUSL-D_30	4.64	0.39	0.046	1.9	9.94
GUSL-Ref	11.52	1.39	0.042	1.7	7.67

Figure 6.11 presents the change over time in the infinite dynamic viscosity μ_∞ of both types of CPB mixtures prepared with 4.5% GU and GUSL binders. The CPB incorporating SAP exhibited the lowest infinite viscosity values. Indeed, for a resting time of 30 min, the infinite shear viscosity of the SAP-thickened tailings CPB was more than three times ($> 3x$) lower than that of the reference CPB.

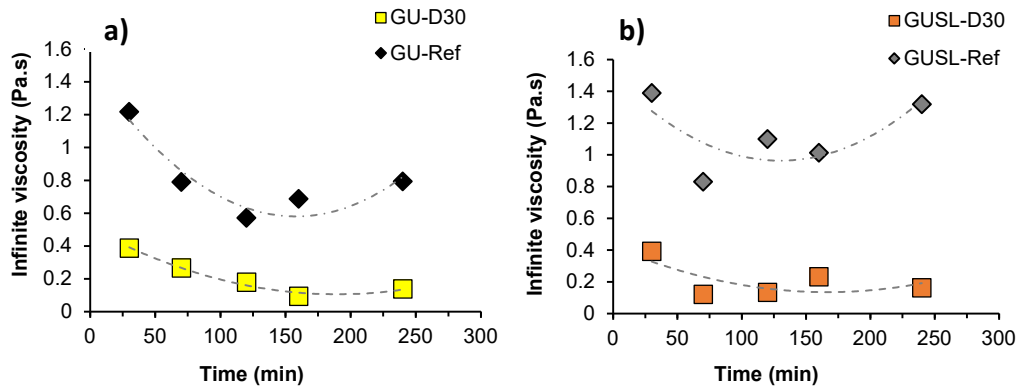


Figure 6.11: Development of the infinite viscosity μ_∞ for CPB mixtures with incorporating SAP and without SAP (Ref) proportioned with a) 4.5 % GU and b) 4.5% GUSL binder.

Furthermore, μ_∞ decreased over resting time for CPB containing SAP. Indeed, μ_∞ decreased by 64 and 59% for the CPB incorporating SAP proportioned with GU and GUSL, respectively, from resting time of 30 to 240 min. These findings seem plausible since the pattern of infinite shear viscosity change with resting time showed the same trend as for the yield stress and small-cone slump for CPB incorporating SAP. These results are somewhat consistent with other previous studies on cementitious materials incorporating SAP (Vikan & Justnes, 2003; Wallevik, 2009; Dudziak & Mechtcherine 2009; Mechtcherine et al., 2015) that have also revealed that the plastic

viscosity of these materials decreased during the water desorption process compared to their equivalent SAP-free references. The premature release of significant amount of absorbed water provides more freely available water in the CPB mixtures containing SAP, which should result in a reduction of its viscosity compared to that of the reference CPB. Dudziak and Mechtcherine (2009) have further reported that SAP exerts a ball-bearing effect within the cementitious mixtures containing them causing a lubricating action, which results in a decrease in interparticle interactions, thus leading to a reduction in its plastic viscosity as compared to the SAP-free reference mixtures (Vikan & Justnes, 2003; Wallevik, 2009, Mechtcherine et al., 2015). Furthermore, it can be seen that for SAP-thickened tailings CPB mixtures, the infinite shear viscosity ranged from 0.1 to 0.4 Pa.s (whatever type of binder used). It therefore appears that the SAP had an almost similar effect on the infinite viscosity of the CPB incorporating them prepared with either GU or GUSL.

The relative infinite shear viscosity reduction ($\Delta\mu_\infty$) of the SAP-thickened tailings CPB compared with the equivalent reference CPB was also calculated as illustrated in Figure 6.12.

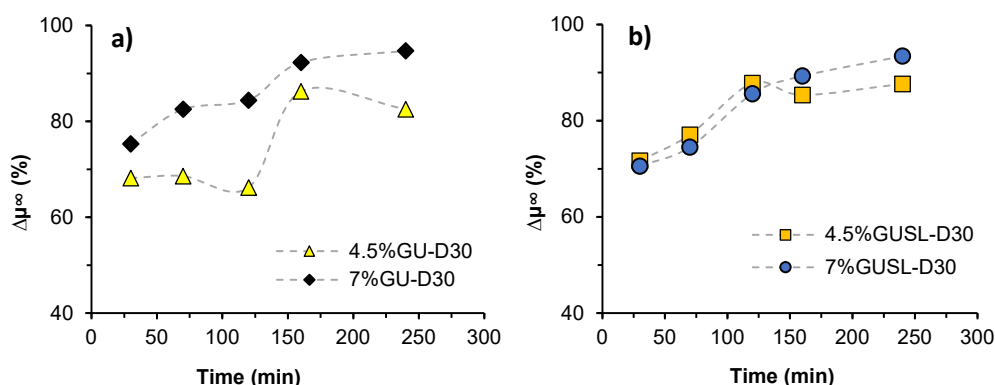


Figure 6.12: Evolution of the relative infinite viscosity reduction ($\Delta\mu_\infty$) in the CPB containing incorporating SAP made prepared with a) GU binder and b) GUSL binder at two proportions (4.5% and 7%).

The obtained results make clear a continuous and steady release of aqueous solution by the SAP grains. Indeed, the $\Delta\mu_\infty$ generally increased with resting time, or even slightly decreased regardless of the binder type and proportion. The $\Delta\mu_\infty$ values were already significant (ranging from 68 to 75%) at the time of the first measurement (at 30 min) and ended up with much higher values

(ranging between 83 and 95%) at the end of measurement time (at 240 min). The relative reduction in the infinite shear viscosity changes with resting time seems to follow the same trend as for the $\Delta\tau_0$. In addition, the obtained $\Delta\mu_\infty$ at 30 and 240 min for the SAP-thickened tailings CPB were about 75 and 95% with 7% GU binder versus 71 and 93% with 7% GUSL binder, respectively. This supports the fact that the GU binder further promotes the deswelling of the SAP, which gives rise to more water release.

Summarising the results from the rheometer tests obtained for the CPB incorporating SAP, it is obvious that it is impossible to achieve the same rheological parameters (yield stress and viscosity) as those of the corresponding reference CPB owing on the one hand to the early desorption of stored water by SAP, which occurs in response to chemical interaction between the SAP and CPB matrix, and on the other hand, to a lubricating effect of swollen SAP grains on CPB matrix.

Considering the yield stress results, which have shown a good matching with the small cone slump results, it can be assumed that the SAP incorporation in the CPB matrix may have a beneficial effect on its pumping and transport. According to Sellgren et al. (2005), a material can be pumped using a centrifugal pump rather than positive displacement pump (PDP) only when its yield stress is below 200 Pa (e.g., Shou & Martínez, 2003; Cooke, 2006). The CPB incorporating SAP achieved yield stress (in the range 53 - 78 Pa) considerably lower than the corresponding CPB reference without SAP (in the range 76 – 124 Pa) at the first rest time of 30 min, depending on the binder type and its proportion. Afterwards, the range of yield stress of the CPB incorporating SAP strongly decreased to 21 - 34 Pa, whereas that of the CPB reference increased to 103- 206 Pa over 280 min. Thus, in any case, the SAPs seemed capable of sufficiently lowering the yield stress of the CPB mixture, even to the point of being pipeline gravity transported. Moreover, the CPB incorporating SAP achieved infinite shear viscosity μ_∞ more than three times lower than the equivalent SAP-free reference CPB at the first 30 min and showed a further decrease in μ_∞ values over time.

Because of the water absorption and desorption behaviour of SAP, it can be hypothesized that the use of SAP in cemented paste backfills made from tailings slurries seems to be promising approach to offset difficulties during pipeline transportation and underground placement of the CPB, in particular when the yield stress $\tau_0 > 200$ Pa and would require the use of a PDP for pumping. Indeed, as demonstrated in this study, the implementation of SAP increased small cone slump and

reduced yield stress and infinite shear viscosity in moderately solid concentrated CPB mixtures over time, denoting fluidity and pumpability improvement with time, while allowing the possibility for gravity transport. Hence, the effect of SAP on the small cone slump, yield stress and infinite viscosity of the CPB could be even better exploited for designing efficient pumping and pipeline transport of high solid mass concentration CPB mixtures ($C_{w\%} \geq 80\%$) that have usually shown a shear thickening behavior (Ouattara et al., 2018) with relatively high yield stress ($\tau_0 > 500$ Pa).

6.6 Concluding remarks

This study assessed the effect of SAP addition as a thickening agent in CPB formulations made from mine tailings slurries, rather than filtered tailings, on their rheological properties. The main conclusions can be summarized as follows:

- The water absorption capacity of the SAP reached its maximum within the first 30 min contact time of SAP and the mix of binder and tailings slurry having a solid content of 50%, which results in thickened CPB mixtures with small, truncated cone ($H = 150$ mm) slump varying between 51 and 91 mm, depending on the binder type and its proportion. The maximum water absorption was then followed by an abrupt decrease with time, which was reflected in the increase in the slump over time.
- The incorporation of SAP in fresh CPB greatly affects its rheological properties. Indeed, the release of a portion of primary absorbed aqueous solution by SAP in the SAP-thickened tailings CPB (or SAP-TT CPB) mixtures provoked an increasingly distinct decrease in yield stress with resting time, as compared with the corresponding reference CPB. Furthermore, the addition of SAP in the CPB formulation leads to extremely low infinite shear viscosity in comparison to the reference CPB mixture.
- According to the Herschel–Bulkley model, the reference CPB mixtures exhibited a “normal” shear thinning (pseudoplastic) behavior distinguished by moderate to slightly high yield stress (ranging from 76 Pa to 206 Pa) and a low positive flow index n ($0 < n < 1$) depending on resting time, binder type and its proportion. Conversely, the CPB mixtures incorporating SAP exhibited a “severe” shear thinning behavior characterized by negative flow indexes ($n < 0$) and moderate to very low yield stress (varying between 21 Pa and 78 Pa).

- The water absorption and desorption processes of SAP and their subsequent effect on the rheological behavior of the SAP-thickened tailings CPB mixtures depend on the ionic strength and especially calcium content of the surrounding matrix. Increasing the calcium concentration results in higher water release from SAP in the CPB matrix. SAP-thickened tailings CPB mixtures prepared with GU binder exhibited more variations in the rheological properties compared to those with GUSL binder.
- The SAP demonstrated their efficiency in improving the fluidity of CPB mixture given their ability to substantially change its rheological behavior with time from moderate yield stress to a sufficiently low yield stress so that gravity transport may be an efficient option. These findings suggest that the SAP properties could be better exploited to design high solid mass concentrated CPB mixtures ($C_w\% \geq 80\%$) that exhibit high flow resistance, to ensure efficient pumping and pipeline transport while overcoming the main challenges facing the mining industry during CPB transportation, such as pipeline plugs.

Further investigations are needed to deeply understand the impact of SAP on the strength development of SAP-thickened tailings CPB mixtures.

6.7 References

- ASTM standard C143, 2012. Standard test method for slump of hydraulic cement concrete, standard C143/C143M. ASTM International Annual Book of ASTM. 04.02. American Society of Testing Material, West Conshohocken, PA.
- Barnes, H. A. & Nguyen, Q. D. (2001). Rotating vane rheometry—a review. *Journal of non-Newtonian fluid mechanics* 98(1): 1-14.
- Belem, T. & Benzaazoua, M. (2008). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering* 26(2): 147-174.
- Belem, T., Bussière, B. & Benzaazoua, M. (2001). The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In *Proceedings of Tailings and Mine Waste'01*, January 16-19, Fort Collins, Colorado, A.A. Balkema, Rotterdam, pp. 365–374.
- Belem, T., El-Aatar, O., Bussière, B., Benzaazoua, M., Fall, M., Yilmaz, E. 2006. Characterization of self-weight consolidated paste backfill. *Proceedings of 9th International Seminar on Paste and Thickened Tailings – Paste'06*, 3-7 April 2006, Limerick, Ireland. R. Jewell, S. Lawson & Ph. Newman (eds), pp. 333 – 345.
- Belem T., Benzaazoua, M. (2003) Utilisation du remblai en pâte comme support de terrain. Partie I : de sa fabrication à sa mise en place sous terre. *Après-mines 2003*, "Impacts et gestion

- des risques: besoins et acquis de la recherche". 5-7 février 2003, Nancy. GISOS, CD-ROM, 12p.
- Belem, T., et al. (2016). Gravity-driven 1-D consolidation of cemented paste backfill in 3-m-high columns. *Innovative Infrastructure Solutions* 1(1): 37.
- 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. *Après-mines 2003*, "Impacts et gestion des risques: besoins et acquis de la recherche". 5-7 février 2003, Nancy. GISOS, CD-ROM, 12p.
- 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.
- Bhardwaj, A., Shainberg, I., Goldstein, D., Warrington, D., Levy, J. G. (2007). Water retention and hydraulic conductivity of cross-linked polyacrylamides in sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 71(2), 406-412.
- Buchholz, F. L. and A. T. Graham (1998). *Modern superabsorbent polymer technology*. John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 279.
- Cao, S., Song, W., & Yilmaz, E. (2018). Influence of structural factors on uniaxial compressive strength of cemented tailings backfill. *Construction and Building Materials*, 174, 190-201.
- Cizer, Ö., Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Van Gemert, D., & Van Balen, K. (2012). Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *Journal of Materials Science*, 47(16), 6151-6165.
- Cooke, R. (2006). Thickened and paste tailings pipeline systems: Design procedure–Part 1. *Proceedings of the Ninth International Seminar on Paste and Thickened Tailings*, Australian Centre for Geomechanics.
- Cross, M. M. (1965). Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*, 20(5), 417-437.
- Deng, X., Klein, B., Tong, L., & de Wit, B. (2018). Experimental study on the rheological behavior of ultra-fine cemented backfill. *Construction and Building Materials*, 158, 985-994.
- Dudziak, L. and V. Mechtcherine (2009). Reducing the cracking potential of ultra-high-performance concrete by using Super Absorbent Polymers (SAP). *Proceedings of the international conference on Advanced Concrete Materials*.
- Dzinomwa, G., Wood, C., & Hill, D. (1997). Fine coal dewatering using pH-and temperature-sensitive superabsorbent polymers. *Polymers for advanced technologies*, 8(12), 767-772.
- Fraiha, M., Biagi, J. D., & Ferraz, A. C. d. O. (2011). Rheological behavior of corn and soy mix as feed ingredients. *Food Science and Technology*, 31(1), 129-134.
- Hassani, F. and J. Archibald (1998). *Mine backfill*. CIM, CD-ROM.
- Grice, T. (1998). *Underground mining with backfill*. 2nd Annual Summit œ Mine Tailings Disposal Systems, Brisbane, Nov, 24-25.
- Hassani, F., Ouellet, J., & Servant, S. (2001). In situ measurements in a paste backfill: Backfill and rock mass response in the context of

- rockburst. Paper presented at the Proceedings of 17th international mining congress and exhibition of Turkey, Ankara, Turkey.
- Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E., Lebkiri, A., & Skalli, A. (2015). Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques (Ag, Cu 2, Cr 3) (Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3)).
- Joseph-Soly, S., Nosrati, A., Addai-Mensah, J. (2016). Improved dewatering of nickel laterite ore slurries using superabsorbent polymers. *Advanced Powder Technology*, 27(6), 2308-2316.
- Kazanskii, K. and S. Dubrovskii (1992). Chemistry and physics of agricultural hydrogels. *Polyelectrolytes hydrogels chromatographic materials*, Springer: 97-133.
- Krafcik, M. J. and K. A. Erk (2016). Characterization of superabsorbent poly (sodium-acrylate acrylamide) hydrogels and influence of chemical structure on internally cured mortar. *Materials and Structures* 49(11): 4765-4778.
- 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., Verburg, R., Cincilla, W., & Welch, D. (1997). Paste technology for underground backfill and surface tailings disposal applications. Short Course Notes, Canadian Institute of Mineral and Metal.
- Li, A., Wang, A., & Chen, J. (2004). Studies on poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composites. II. Swelling behaviors of superabsorbent composites in saline solutions and hydrophilic solvent–water mixtures. *Journal of applied polymer science*, 94(5), 1869-1876.
- Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Xu, X., & Zhong, Q. (2011). Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw. *Bioresource Technology*, 102(3), 2853-2858.
- Masuda, K. and H. Iwata (1990). Dewatering of particulate materials utilizing highly water-absorptive polymer. *Powder Technology* 63(2): 113-119.
- Mechtcherine, V., Secrieru, E., & Schröfl, C. (2015). Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars—Development of yield stress and plastic viscosity over time. *Cement and concrete research*, 67, 52-65.
- Møller, P. C., Mewis, J., & Bonn, D. (2006). Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter*, 2(4), 274-283.
- Ouattara, D., Mbonimpa, M., Yahia, A., & Belem, T. (2018). Assessment of rheological parameters of high density cemented paste backfill mixtures incorporating superplasticizers. *Construction and Building Materials*, 190, 294-307.
- Ouattara, D., Yahia, A., Mbonimpa, M., & Belem, T. (2017). Effects of superplasticizer on rheological properties of cemented paste backfills. *International journal of mineral processing*, 161, 28-40.
- Padmanabhan, M. and M. Bhattacharya (1991). Flow behavior and exit pressures of corn meal under high-shear–high-temperature extrusion conditions using a slit die. *Journal of Rheology* 35(3): 315-343.

- Panchal, S., Deb, D., & Sreenivas, T. (2018). Variability in rheology of cemented paste backfill with hydration age, binder and superplasticizer dosages. *Advanced Powder Technology*, 29(9), 2211-2220.
- Pourjavadi, A., Fakoorpoor, S. M., Hosseini, P., & Khaloo, A. (2013). Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, 37, 196-204.
- Pourjavadi, A., Fakoorpoor, S. M., Khaloo, A., & Hosseini, P. (2012). Improving the performance of cement-based composites containing superabsorbent polymers by utilization of nano-SiO₂ particles. *Materials & Design*, 42, 94-101.
- Qi, C., Chen, Q., Fourie, A., Zhao, J., & Zhang, Q. (2018). Pressure drop in pipe flow of cemented paste backfill: Experimental and modeling study. *Powder Technology*, 333, 9-18.
- Qi, C. and A. Fourie (2019). Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives. *Minerals engineering* 144: 106025.
- Sadeghi, M., Shasavari, H., Mirdarikhvande, S., & Alahyari, M. (2014). Investigation swelling behavior of a novel alginate-based composite hydrogel in various salinity solutions. *Bulletin of environment J. Pharm. life Sci*, 3, 54-58.
- Sahi, A., Belem, T., Maqsoud, A. and Mbonimpa M. 2017. Preliminary assessment of tailings pulp thickening using super absorbent polymers. *Proceeding of the Canadian Geotechnical Conference. GeoOttawa2017. Ottawa. Canada (paper 832). 8 p.*
- Schröfl, C., Mechtcherine, V., & Gorges, M. (2012). Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage. *Cement and concrete research*, 42(6), 865-873.
- Sellgren, A., Addie, G., & Whitlock, L. (2005). Technical-economical feasibility of using centrifugal pumps in high-density thickened tailings slurry systems, paper to be presented at. Paper presented at the Paste 2005, Int'l seminar on paste and thickened tailings, Santiago, Chile, April 20. Shou, G. and M.
- Martínez (2003). Feasibility of using centrifugal pumps to transport thickened tailings. *International seminar on paste and thickened tailings: Melbourne, Australia.*
- Siriwatwechakul, W., Siramanont, J., & Vichit-Vadkan, W. (2012). Behavior of superabsorbent polymers in calcium-and sodium-rich solutions. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(8), 976-980.
- Sirousazar, M., Kokabi, M., & Yari, M. (2008). Mass transfer during the pre-usage dehydration of polyvinyl alcohol hydrogel wound dressings.
- Sveinson, S. (1999). Characterisation of tailings for paste backfill system design, University of British Columbia.
- TA Instrument, *Rheology Advantage Data Analysis: Rheometrics series getting started guide*, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, 2004, pp. 60.
- Toledo Filho, R. D., Silva, E. F., Lopes, A. N., Mechtcherine, V., & Dudziak, L. (2012). Effect of superabsorbent polymers on the workability of concrete and mortar. In *Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction* (pp. 39-50):

- Springer. Vikan, H. and H. Justnes (2003). Influence of silica fume on rheology of cement paste. Proc. Int. Symp. Self-Compacting Concrete, Reykjavik, Iceland.
- Wallevik, O. (2009). Introduction to rheology of fresh concrete. Innovation center Iceland, Reykjavik.
- Wu, F., Zhang, Y., Liu, L., & Yao, J. (2012). Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2519-2525.
- Yin, S., Wu, A., Hu, K., Wang, Y., & Zhang, Y. (2012). The effect of solid components on the rheological and mechanical properties of cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 35, 61-66.
- Yu, J., Shainberg, I., Yan, Y., Shi, J., Levy, G., & Mamedov, A. (2011). Superabsorbents and semiarid soil properties affecting water absorption. *Soil Science Society of America Journal*, 75(6), 2305-2313.
- Zhang, J. & Wang, A. (2007). Study on superabsorbent composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. *Reactive and Functional Polymers* 67(8): 737-745.
- Zohuriaan-Mehr, M. J. & K Kabiri, K. (2008). Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal* 17(6): 451.

CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE

Les différents résultats des travaux effectués dans le cadre de ce projet de thèse ont permis l'acquisition et le développement de connaissances sur : i) les effets de l'utilisation des polymères superabsorbants pour l'épaississement/densification des pulpes de résidus miniers dédiés soit à être stockés en surface où retournés sous terre sous forme de remblais en pâte cimentés, ii) l'impact de la présence des PSAs sur le comportement rhéologique des RPC qui en contiennent, iii) l'effet de l'incorporation des PSAs dans la matrice de RPC sur le processus de l'hydratation du ciment responsable d'acquisition de résistance mécanique. Parmi les contributions du présent projet de thèse figurent l'élaboration d'une stratégie simple, rapide et probante d'un point de vue environnementale du fait qu'elle favorise la bonne gestion des rejets de concentrateurs aussi bien que les eaux minières. De plus, ce projet a mis en exergue le potentiel d'utilisation des PSAs à des dosages optimaux pour la densification des pulpes de résidus miniers. Ce nouveau procédé a permis en effet de réduire considérablement la teneur en eau de quatre types de pulpes de résidus et d'accroître leur pourcentage solide à plus de 70% sans oublier l'éventuelle perspective d'élimination de l'épaississeur et du filtre. Le comportement de désorption des PSAs, observé en réponse aux variations des propriétés physiques, minéralogiques et chimiques du milieu environnant, attribue aux remblais en pâte cimentés des propriétés rhéologiques avantageuses en termes d'énergie de pompage. De plus, cette thèse a montré que les PSAs ont le pouvoir d'améliorer la fluidité des remblais en pâte lors de leur transport sous terre par pipeline. Ceci et permet d'éviter le risque de blocage dans les conduites, qui pourrait engendrer un arrêt de production. Également, cette étude a mis au point la capacité des PSAs à stimuler la précipitation de calcium et inhiber la formation du silicate de calcium hydraté, qui est le principal produit d'hydratation responsable du durcissement et de développement de la résistance mécanique dans la pâte de remblai. Ce chapitre exposera plus en détail des principaux aspects qui ont été succinctement décrits dans les sections précédentes et qui semble importants pour évaluer la faisabilité de ce processus d'épaississement/densification des résidus miniers par rapport au procédé actuel.

7.1 Étude de l'influence des paramètres physicochimiques sur la performance des PSA

L'ensemble des résultats de cette étude révèlent que les comportements d'absorption et de désorption des PSA varient en fonction des propriétés physicochimiques liés à la fois au matériau superabsorbant tel que la taille de ses grains et à la solution d'absorption notamment la température, le pH et la force ionique. Pour examiner l'effet de la granulométrie des PSA sur leur comportement d'absorption deux types de PSA de même composition chimique (ex. copolymères d'acrylate et d'acrylamide) mais de granulométrie différente (l'un plus grossier que l'autre) ayant respectivement une capacité d'absorption dans l'eau distillée de 226 g/g et 157 g/g, ont été utilisés. Les résultats de cette expérience ont mis en évidence l'effet significatif de la taille des grains de PSA à la fois sur la vitesse d'absorption et la quantité d'eau absorbée par le PSA. En effet, les m à grains fins ont démontré au début d'absorption une cinétique d'absorption plus importante que celle des PSAs à grains grossiers. En effet, 73% d'absorption de PSA fins se réalise en une minute de contact avec l'eau distillée contre 30% seulement pour le grossier. Cependant, après 30 minutes de contact, le grossier absorbe plus rapidement et atteint son taux d'absorption maximal après 2 h de contact en comparaison avec le PSA fin qui devient moins apte d'absorber des quantités supplémentaires d'eau et n'atteint sa valeur maximale d'absorption qu'après 8H de contact. La courbe d'évolution du taux d'absorption des PSA montre une légère diminution du taux d'absorption de ces hydrogels après avoir atteint leur maximum d'absorption avant de se stabiliser. La légère diminution du taux d'absorption observée, après avoir atteint son maximum, constitue une preuve indirecte que les échantillons de PSAs étudiés sont moyennement réticulés (Li et al., 2004b). Ainsi, après le stade de la saturation, l'excès d'eau absorbée tend à appliquer une forte pression sur l'hydrogel ayant un degré moyen de réticulation, ce qui génère une certaine déformation des chaînes macromoléculaires et réduit par conséquent la capacité de rétention d'eau de l'hydrogel. Ceci se traduit par la réduction du taux d'absorption. Liu and Guo (2001) ont observé la même tendance lors de l'évaluation du taux d'absorption du polyacrylate de sodium en fonction du temps. Sur la Figure 7.1 est illustrée la variation du taux d'absorption des PSA dans l'eau distillée en fonction du temps à température ambiante (22°C).

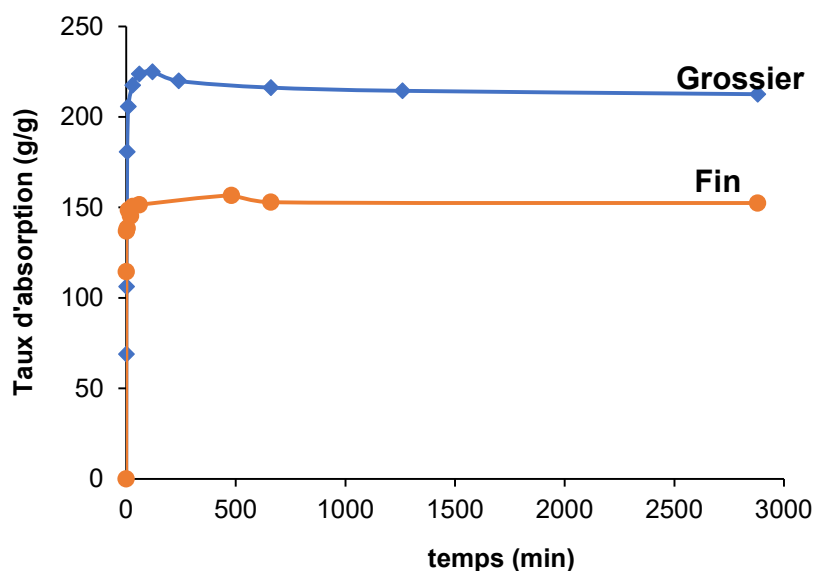


Figure 7.1: Évolution du taux d'absorption des deux polymères dans l'eau distillée en fonction du temps de contact (100 mg de PSA dans 200 mL d'eau distillée)

La sensibilité des PSA aux variations de de la température du liquide absorbé a été également étudié. Cette étude révèle, comme représenté sur la Figure 7.2 que la variation de la température n'influence pas le taux d'absorption de ces hydrogels dans l'intervalle de température qui s'étend de 22 à 80°C, et ce quel que soit la taille de leurs grains. Du fait que la quantité de la solution absorbée ne varie quasiment pas dans ce domaine de température investigué. Ces résultats rejoignent ceux de Masuda et Iwata (1990), Chen et Shen (2000) et Bahaj et al. (2010), qui ont également affirmé que le changement de la température n'a aucun effet significatif sur le taux d'absorption des PSAs lors de l'exploration du comportement d'absorption des polyacrylates vis-à-vis la température de la solution d'absorption dans l'intervalle allant de 0,5 à 99°C. Ainsi, les résultats de cette étude ont mis en évidence la stabilité des chaînes macromoléculaires du PSA testé vis-à-vis la température du milieu d'absorption. Cette caractéristique fait de ce type de PSA un bon candidat pour l'utilisation dans le procédé de densification des résidus miniers destinés soit à la déposition en surface dans des parcs à résidus, soit à la fabrication des remblais en pâte cimentés pour le remblayage des chantiers souterrains tout en palliant les sollicitations thermiques qui varient au cours du temps. En effet, au cours du remblayage ou après la mise sous terre du remblai en pâte épaissi, un hydrogel thermosensible, par exemple, est soumis à des sollicitations thermiques qui varient au cours du temps, ce qui affecte son comportement d'absorption / désorption et par

conséquent les propriétés mécaniques du remblai épaissi. La variation de la température dans le chantier sous terrain peut être due, d'une part au processus d'hydratation du ciment, il s'agit alors de la chaleur dégagée par les interactions chimiques les principaux composants du liant hydraulique qui donne lieu à la formation de nouveaux produits comme le CH, C-S-H. D'autre part, le changement de la température à l'extérieur du remblai (chaleur dégagée par les roches qui varie en fonction de la profondeur, chaleur générée par les opérations d'explosifs et les machines) peut s'ajouter pour augmenter la sollicitation thermique. Dans ce sens, Fall et Samb (2006) ont examiné l'effet de la température sur la résistance mécanique des remblais ordinaires faits à partir des résidus artificiels (silice pure appelée Sil-Co-Sil). A l'issue des résultats de cette étude, les auteurs suggèrent que l'augmentation de la température induit généralement une amélioration de la résistance à la compression uniaxiale des remblais dont l'étendue dépend fortement de plusieurs paramètres à savoir, le temps de cure, la teneur en sulfates et la composition physico-minéralogique des différents composants du remblai. Ainsi, la stabilité des remblais épaissi doit également dépendre des propriétés intrinsèques du polymère superabsorbant utilisé en l'occurrence sa stabilité thermique.

En ce qui concerne l'évaluation de l'effet du pH du milieu d'absorption sur le comportement d'absorption de ce type de PSA, la courbe d'évolution de l'équilibre d'absorption du PSA en fonction du pH du milieu, représentée sur la Figure 7.3 a mis en évidence l'hypersensibilité de ce matériau superabsorbant vis-à-vis du pH du milieu d'absorption. En effet, le taux d'absorption à l'équilibre de ce polymère augmente avec l'élévation du pH dans le domaine allant de 1 à 4 et diminue dans le domaine compris entre 11 et 14. Le taux d'absorption de l'hydrogel atteint deux maxima, le premier à un pH de 5 et le second à un pH de 11. Ce taux diminue légèrement avec l'accroissement de la valeur du pH dans l'intervalle qui s'étend de 5 à 7, principalement en raison du fait que les groupes fonctionnels du superabsorbant se trouvent majoritairement dans un état non ionisé dans cet intervalle de pH. Ce qui favorise la formation des liaisons hydrogènes entre ces groupements fonctionnels, générant ainsi une sorte de réticulation supplémentaire du réseau polymérique, qui restreint la diffusion des molécules d'eau à l'intérieur de l'hydrogel et réduit, conséquemment, le taux d'absorption (Wu et al., 2012).

Les deux extremums observés prouvent que le PSA étudié est composé de deux groupements fonctionnels (Wu et al., 2012). Dans cette étude, les matériaux investigués sont généralement constitués de groupes carboxylique (-COOH) et amine (-CONH₂). Ce résultat est appuyé par

l'analyse thermogravimétrique effectuée sur ce type de matériau et exposée dans le quatrième chapitre de la présente thèse. Ainsi, les deux maxima d'absorption enregistrés peuvent être attribués aux fortes répulsions électrostatiques des groupements NH_3^+ et COO^- , respectivement dans un milieu acide et basique, qui constituent une force motrice promouvant l'expansion des chaînes de polymère, entraînant ainsi une capacité d'absorption plus importante. D'autres études ont rapporté un comportement similaire lors de l'évaluation de la sensibilité des composites superabsorbants à base d'acide acrylique et d'acrylamide aux variations du pH du milieu environnant (Mahdavinia et al., 2004; Wu et al., 2012; Hosseinzadeh et Alijani, 2014).

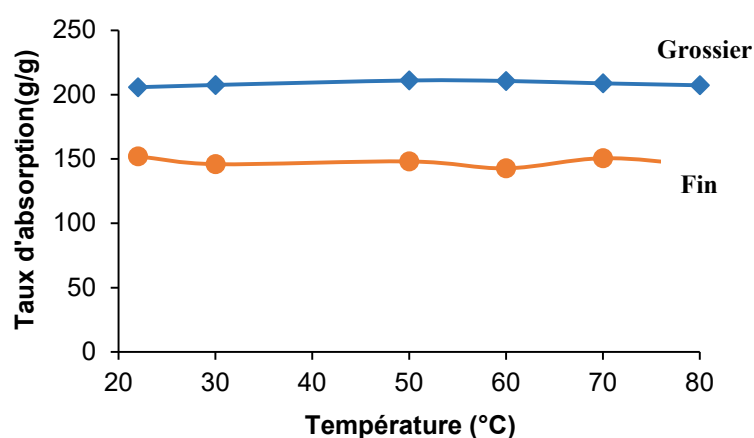


Figure 7.2: Effet de la température sur l'équilibre d'absorption du polymère (100 mg de PSA dans 200 mL d'eau distillée).

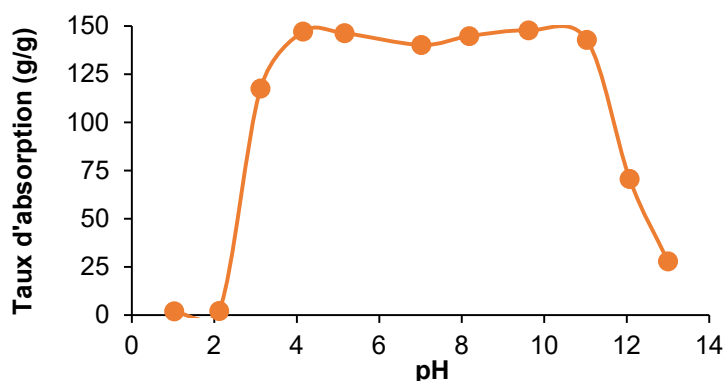


Figure 7.3: Influence du pH du milieu sur l'équilibre d'absorption du polymère de granulométrie fine (80 mg de PSA dans 200 mL de solution).

Ainsi, le choix du type de PSA est déterminant pour une meilleure exploitation de ce matériau et ce afin d'optimiser et de contrôler son application dans le procédé d'épaississement des résidus miniers. En effet, l'efficacité de ce processus repose sur les propriétés d'absorption du matériau superabsorbant. Il est par conséquent primordial d'examiner et d'évaluer les propriétés physico-chimiques des résidus à déshydrater pouvant affecter ces propriétés. Cela permettra de mieux choisir le polymère le plus adapté aux exigences particulières à chaque type de résidu et par conséquent répondre aux objectifs ciblés de leurs utilisations. La Figure 7.4 résume les principaux critères de sélection de PSA pour une éventuelle application dans le procédé d'épaississement/densification des résidus miniers.

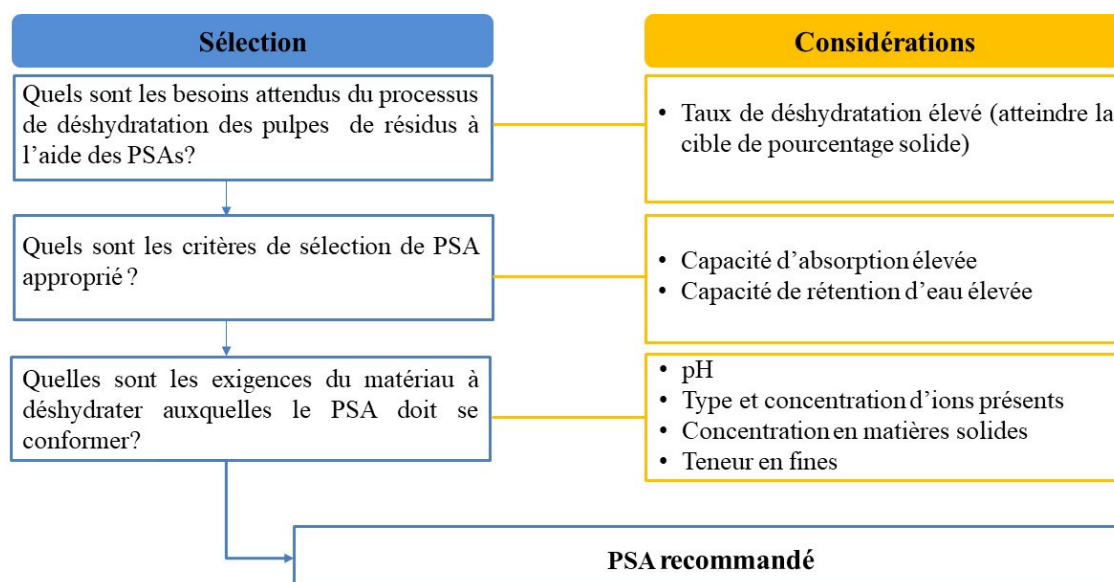


Figure 7.4: Critères de sélection de PSA pour la déshydratation des pulpes de résidus

Les échantillons de PSAs utilisés dans cette étude sont purement synthétiques à base d'acide acrylique et d'acrylamide de différentes granulométries dont les charges négatives sont neutralisées par le cation sodium (Na^+) à deux différentes concentrations. Le choix des polymères ayant sodium comme cation adsorbé majoritairement en comparaison avec potassium (K^+) repose sur le fait que le cation Na^+ est plus hydraté que le cation K^+ , ce qui favorise les interactions entre les molécules d'eau et les chaînes polymériques et par conséquent la quantité d'eau absorbée est plus importante (Bhardwaj et al., 2007). Les résultats d'analyse par spectroscopie d'émission atomique par plasma

micro-ondes (MP-AES) ont mis en évidence l'effet de la concentration du cation adsorbé sur le comportement d'absorption du polymère. A l'issue de ces résultats, il a été constaté que le taux d'absorption du PSA augmente avec l'accroissement de la concentration du cation Na^+ adsorbé. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation du nombre de sites chargés négativement à la suite de l'élévation de la concentration des cations adsorbés, ce qui entraîne un accroissement de l'intensité des répulsions électrostatiques entre les sites chargés du polymère, conduisant ainsi à une amélioration de la capacité d'absorption. Ces résultats corroborent ceux d'autres études (Bhardwaj et al., 2007; Yu et al., 2011). Pour une éventuelle application des PSA dans le processus de densification des pulpes de résidus miniers, une capacité d'absorption et de rétention d'eau élevées sont fortement recommandées. De ce fait, les composites superabsorbants à base d'argiles (Lee et Yang, 2004; Santiago et al., 2006; Zhang et Wang, 2007; Bao et al., 2011; Mu et al., 2015; Abidin et al., 2018; Tahir et al., 2019; Seggiani et al., 2020) pourraient être mieux adaptés comparés aux polymères purement synthétiques pour atteindre les objectifs de déshydratation envisagés. Il semble ainsi intéressant d'évaluer également la capacité de ce type de polymères à densifier les résidus miniers et à répondre aux conditions du milieu environnant. Sur le Tableau 7.1 sont exposées les principales caractéristiques des polymères synthétiques (PSAc) et semi-synthétiques (PSAc/type d'argile).

Tableau 7.1: principales caractéristiques des polymères conventionnels et des composites à base de minéraux argileux (Wu et al., 2012; Li et al., 2004; Zouhuriaan-Mehr and Kabiri, 2008 ; Lee and Yang, 2004; Lin et al., 2001; Wu et al., 2007; Santiago et al., 2006; Haraguchi et al., 2003)

Familles de PSA envisagées	Type de PSA	Taux d'absorption						Résistance à la compression et au gel blocking	Stabilité thermique	Coût
		pH du milieu			Sels présents dans le milieu					
		Très acide	Neutre / quasi neutre	Très basique	Cations monovalents	Cations divalents	Cations trivalents			
Polymères superabsorbants à base de monomères synthétiques (acrylique ,acrylamide) conventionnels (PSAC)	PSAC légèrement réticulés	m	B	m	M	m	m	m	M	E
	PSAC hautement réticulés	m	M	m	m	m	m	TB	M	
Polymères superabsorbants à base de monomères synthétiques conventionnels et naturel (argile) (PSAC /type d'argile)	PSAC/Na+-Montmorillonite	m	EX	m	EX	M	m	EX	TB	F
	PSAC/Attapulgit e	m	EX	m	EX	M	m		TB	
	PSAC/Vermiculite	m	EX	m	TB	B	m		TB	
	PSAC/Kaolinite	m	EX	m	TB	m	M		TB	
	PSAC/Mica	m	EX	m	TB	m	m		TB	
									Ex	

* m = Médiocre ; M = Moyen ; B = Bon ; TB = Très bon, Ex = Excellent ; E = Élevé ; F = Faible

7.2 Avantages et enjeux des deux méthodes d'ajout de PSAs (direct et indirect)

L'ensemble des résultats expérimentaux montre que la méthode d'ajout des PSAs influence le taux de déshydratation des pulpes de résidus. La méthode d'ajout direct semble nécessiter un dosage de PSAs supérieur à celui utilisé dans le cas d'un ajout indirect pour atteindre le même degré de déshydratation. En effet, la courbe d'évolution du pourcentage solide du résidu épaissi en fonction du dosage de PSAs représentée par la Figure 7.5 montre que pour un temps de résidence de 2h, un dosage de PSA de 8 kg de PSA/m³ de pulpe a permis de ramener le pourcentage solide de la pulpe de 50% à 70.5% en utilisant la méthode indirecte. Toutefois, un dosage de 12kg de PSA/m³ de pulpe était requis pour obtenir quasiment la même densité de résidu lorsque la méthode directe est adoptée. Cette différence peut être expliquée par la capacité d'absorption réduite du PSA mis en contact direct avec les fines particules de résidus, qui adhèrent aux grains de PSAs gonflés tout en leur appliquant une sorte de pression de confinement, ce qui provoque leur dégonflement et réduit, conséquemment leur capacité d'absorption (Kazanskii et Dubrovskii, 1992; Bhardwaj et al., 2007). De ce fait, dans le cas d'un ajout direct, l'augmentation du dosage de PSAs traduite par l'élévation du nombre de granules de PSAs gonflés leur confère une résistance à la pression externe induite par les particules de résidus, ce qui fait augmenter leur capacité à retenir l'eau absorbée. Ce résultat soutient celui obtenu par Bhardwaj et al. (2007) lors de l'évaluation de l'effet des particules de sable environnantes sur le taux d'absorption du PSA. Ceci est en accord avec les résultats d'évaluation du pourcentage solide du résidu épaissi avec le temps de résidence. En effet, les résultats de cette étude, présentés dans la Figure 7.6, ont mis en évidence une augmentation du taux de déshydratation jusqu'à atteindre un maximum suivi d'une diminution avec le temps quel que soit la méthode adoptée (direct ou indirecte). Cette diminution a été toutefois beaucoup plus grande avec la méthode directe comparée à celle enregistrée avec la méthode indirecte. Cette différence peut être due au fait que lorsque le PSA est mis en contact direct avec le matériau à déshydrater, en plus du mécanisme d'échange de cation mis en jeu entre le PSA et la solution environnante lors du processus d'absorption qui est commun pour les deux méthodes de densification des résidus, s'ajoute la pression de confinement générée autour du grain de PSA par les particules de ce matériau.

Cependant, la méthode directe présente l'avantage de permettre une meilleure performance à des dosages de PSA relativement élevés (≥ 16 kg de PSA/m³ de pulpe) par rapport à la méthode indirecte. En fait, l'augmentation du dosage de PSA à 16 kg/m³ a fait augmenter le pourcentage solide de la pulpe de 50% à 78% en utilisant la méthode directe, contre 76% seulement avec la méthode indirecte. Ce comportement peut probablement être attribué au phénomène de gel blocking qui semble être favorisé en cas d'un ajout indirect des PSA aux pulpes de résidus. En effet, le processus d'absorption d'eau qui se traduit par le gonflement des grains de PSA repose sur l'ampleur de l'expansion des chaînes de polymère. Lorsque la méthode d'ajout indirect des PSA à des dosages élevés est adoptée, l'expansion des chaînes polymériques est délimitée par les parois des sacs utilisés. Ainsi, les grains de PSA gonflés adjacents des parois du sac se collent les uns aux autres et gênent la diffusion du liquide à l'intégralité des grains secs de PSA ce qui réduit le taux d'absorption. Pour pallier ce phénomène, il y'a lieu d'assurer une bonne dispersion des grains de PSA conformément aux dimensions du système de séparation.

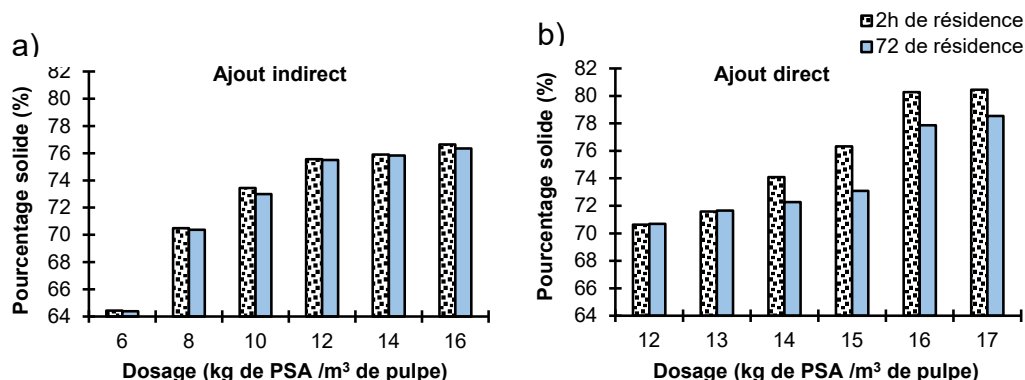


Figure 7.5: Variation du pourcentage solide du résidu (Mine A) épaissi en fonction du dosage de PSA dans le cas d'un a) ajout direct et b) indirect

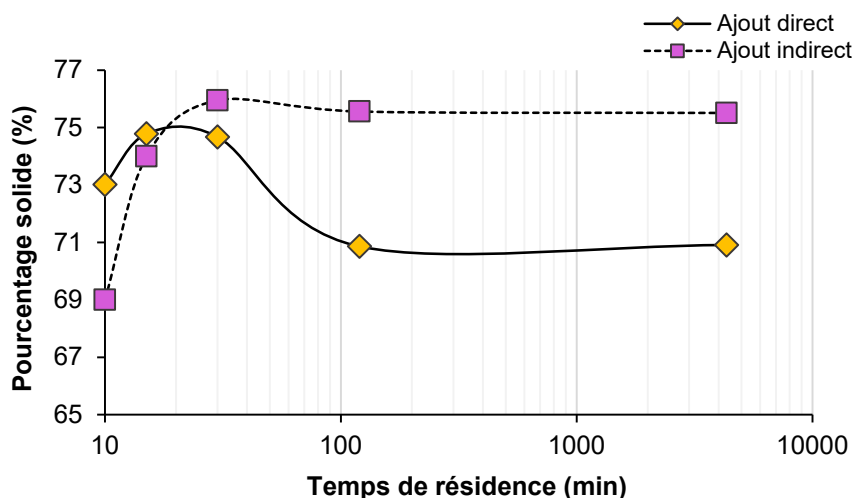


Figure 7.6: Évolution du pourcentage solide du résidu (Mine A) épaissi à l'aide des PSA à un dosage de 12 kg de PSA/m³ de pulpe en fonction du temps.

Les limites de la méthode direct de densification des résidus miniers tiennent plus à des considérations expérimentales. Pour évaluer plus précisément le taux d'absorption de l'échantillon de PSA contenu dans un mélange hydrogel de PSA-résidu épaissi, la technique de tamisage à sec s'est avérée incapable de séparer les granules de PSA des particules de résidus. Il a été en effet constaté que l'échantillon de PSA se comporte comme un agent d'agglomération qui rend difficile, même impossible la séparation des particules de résidus des grains de PSA. Le tamisage par voie humide ne peut cependant pas être appliqué dans notre cas. Ceci est dû au fait que pendant ce processus de séparation, les grains de PSA peuvent soit réabsorber des quantités supplémentaires du liquide, soit désorber une certaine quantité d'eau initialement absorbée selon la nature du liquide utilisé dans ce procédé. Cette conclusion est soutenue par les résultats des essais préliminaires illustrés dans la Figure 7.7. Ces résultats ont démontré que l'hydrogel de PSA qui a déjà atteint son maximum d'absorption dans le surnageant du résidu était capable de réabsorber une quantité supplémentaire d'eau dont l'étendue varie en fonction de la qualité du liquide surnageant absorbé initialement par le PSA, après l'avoir plongé dans une eau de qualité supérieure (eau déionisée).

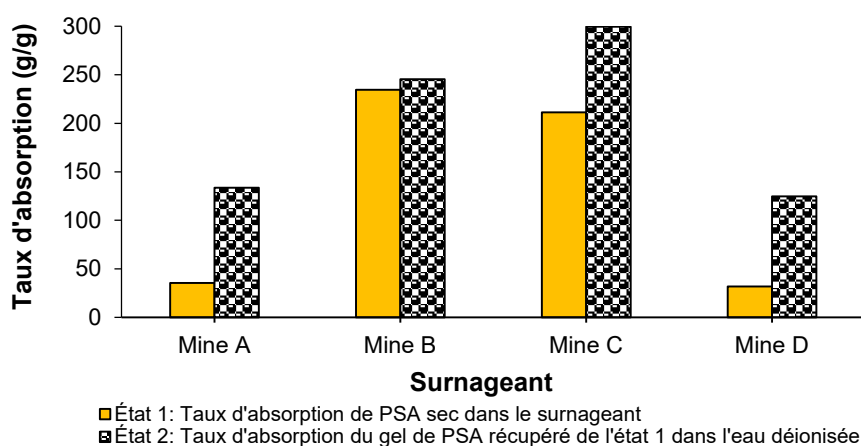


Figure 7.7: Évaluation du taux d'absorption dans l'eau déionisée des hydrogels de PSA ayant déjà atteint leur maximum d'absorption dans les différents surnageants des résidus.

7.3 Limites du processus de densification des résidus miniers en pulpe à l'aide des PSA

L'ensemble des résultats d'analyse thermogravimétrique et spectroscopie infrarouge menés dans le cadre de ce projet a montré l'impact négatif que les PSA ont sur l'hydratation du ciment et le développement de la résistance mécanique des remblais en pâte cimentés épaissis. En fait, les PSA exercent un effet stimulant sur la formation de la portlandite et la précipitation subséquente de carbonate de calcium dans la matrice de RPC épaissis, et ce, même à long terme (après 120 jours de cure). La quantité de carbonate de calcium et de portlandite formés varie en fonction du type de liant, du dosage de PSA et du temps de cure). Contrairement aux remblais de référence (sans PSA) qui ont généralement révélé l'existence des hydrates de silicate de calcium (C-S-H), cette étude a mis en évidence l'absence totale de ce produit d'hydratation dans les RPC contenant les PSAs dans tout l'intervalle de temps de cure examiné (allant de 1 à 120 jours). Ceci permet de conclure que les PSA freinent les réactions pouzzolaniques qui, au fil du temps, permettent la consommation de la portlandite et sa conversion en C-S-H. Sur la base des études antérieures sur les matériaux cimentaires contenant des PSA (Pourjavadi et al., 2013; Esteves et al., 2014), la formation rapide de la portlandite dans les mélanges de RPC épaissis pourrait-être expliquée par le fait que les ions calcium résultants de la dissolution du ciment préfèrent interagir avec les sites chargés de la matrice polymérique et donner lieu à la formation de complexes en l'occurrence l'hydroxyde de calcium. En outre, il a été rapporté que l'absorption de l'eau par les PSA fait augmenter la concentration des

ions en solution et induit par conséquent un état de sursaturation (Pourjavadi et al., 2013) qui est l'élément moteur pour la formation et la croissance du carbonate de calcium (Kitamura, 2002; Cizer et al., 2012).

D'un autre côté, les résultats de cette étude ont prouvé la capacité des PSAs à réduire le niveau du pH des filtrats des pâtes de ciment de fortement alcalin (pH allant de 11.7 à 12.2) à modérément ou légèrement alcalin (pH allant de 6.8 à 10). Ceci peut être expliqué par le fait que le processus d'absorption d'eau entraîne une baisse drastique de la concentration des ions divalents des métaux alcalins présents dans le filtrat de la pâte de ciment, particulièrement le calcium, qui est l'élément le plus éminent des ciments utilisés dans cette étude. Ce résultat est confirmé aussi par l'étude de l'effet des PSAs sur la concentration de calcium dans les filtrats de RPC épaissis fait à partir de la pulpe de résidus de la mine C. En effet, les valeurs de concentration en calcium dans les différents filtrats de RPC enregistrées dans le Tableau 7.2 ont diminué de 610-746 mg/L à 197 - 274 mg/L (réduction de l'ordre de 63-68%) après traitement avec les PSAs selon le type et la proportion de liant utilisé. Ainsi, l'inhibition des réactions pouzzolaniques et l'absence des C-S-H sous l'effet des PSAs peuvent être en partie attribués à la déficience en ions calcium à la suite de la précipitation du carbonate de calcium et, également, au niveau inapproprié de pH ($\text{pH} < 10.5$) pour que les réactions pouzzolaniques puissent se produire. Étant donné que le pH minimum requis pour initier et maintenir les réactions pouzzolaniques est de 10,5 (Davidson et al., 1965).

Tableau 7.2: Effet des PSA sur la concentration de calcium contenue dans les filtrats de RPC épaissis

Proportion de liant (%)	Type de liant	Concentration de calcium (mg/L)	
		Sans traitement	Avec traitement
4.5	GU	731	274
	GUSL	610	197
7	GU	746	265
	GUSL	633	235

Ces caractéristiques ne font pas de ce type de PSA un bon candidat pour l'utilisation unique dans la matrice de remblais en pâte cimenté. Dans une tentative de contrer l'effet que la précipitation du carbonate de calcium a sur la disponibilité des ions calcium libres pour engendrer des réactions pouzzolaniques et former des hydrates, l'effet de l'ajout d'aluminate de sodium (nommé SAX) aux

surnageants de RPC avant l'introduction des PSA sur leurs concentrations de calcium a été examiné à différents dosages en l'occurrence 1.5, 2, 3 ml de SAX/L de filtrat. Le choix d'aluminate de sodium repose sur des conclusions d'études qui ont montré qu'il promeut la formation de monosulfoaluminate et d'aluminate de calcium hydraté (Andersen et al., 2004; Sapsford et Tufvesson 2017). Sur la Figure 7.8 est représentée la variation de la concentration de calcium dans différents surnageants de RPC avant l'addition des PSAs en fonction du dosage de SAX ajouté pour deux types de liants (GU et GUSL) à deux proportions (4.5 et 7%). Les résultats de cette expérience révèlent qu'un très faible dosage d'aluminate de sodium (1.5 ml de SAX/L de surnageant) entraîne des réductions drastiques, allant de 84 à 92%, des concentrations initiales de calcium selon le type et la proportion de liant. De plus, la concentration en ions calcium diminue avec l'augmentation du dosage d'aluminate de sodium. En effet, lorsque le dosage de SAX varie de 1,5 à 3 ml/l de surnageant de remblais fait avec 4.5% GU, la concentration de calcium passe de 62.3 à 35.5 mg/L (diminution de 43%). Cela peut servir de preuve indirecte que les ions calcium se sont probablement précipités sous formes de monosulfate et/ou d'aluminate de calcium sous l'influence d'aluminate de sodium.

L'effet de ce traitement sur le taux d'absorption à l'équilibre des PSA a été également investigué, et ce, pour évaluer le taux de déshydratation concomitant des RPC. Sur la Figure 7.9 est illustrée la variation du taux d'absorption des PSA en fonction du dosage d'aluminate de sodium ajouté aux surnageants. Cette évaluation a permis de déterminer le dosage optimal d'aluminate de sodium (SAX) à utiliser pour obtenir une capacité d'absorption plus élevée. L'ajout d'un dosage de 1.5 ml de SAX/L de surnageant de RPC améliore nettement le comportement d'absorption du PSA à la suite d'une forte évolution de la qualité des surnageants résultants. Ceci se traduit par une augmentation du taux d'absorption allant de 34 à 51% par rapport aux références (Sans SAX) selon le type et la proportion de liant. Par ailleurs, une diminution du taux d'absorption est observée pour des dosages de SAX supérieurs à la valeur optimale.

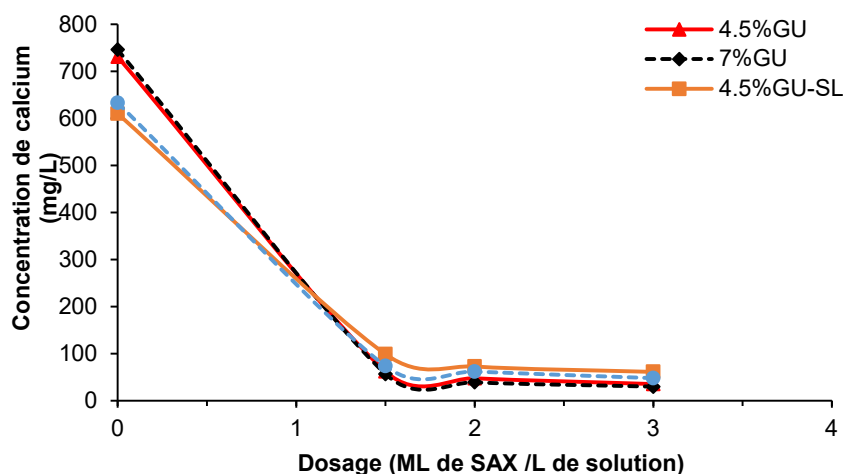


Figure 7.8: Variation de la concentration en ions calcium dans les surnageants en fonction du dosage d'aluminate de sodium utilisé.

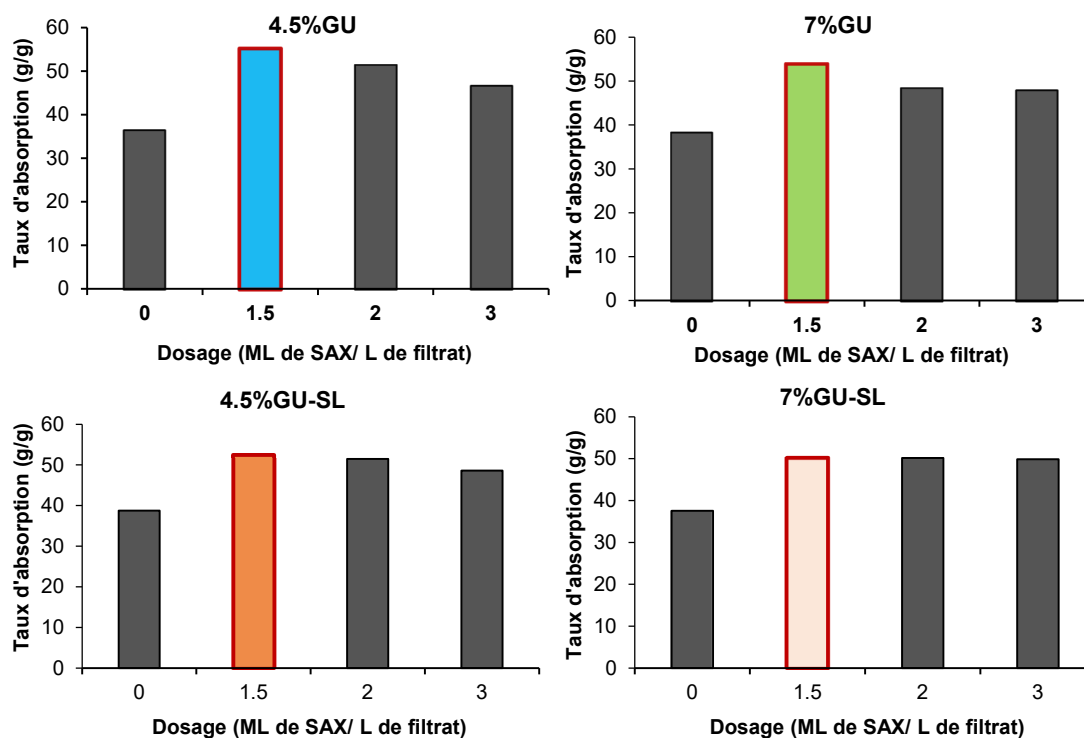


Figure 7.9: Variation du taux d'absorption des PSAs (5g de PSA/650ml de solution) dans différents surnageant contenant différents dosages d'aluminate de sodium.

L'ensemble de ces résultats indique que ce type de superabsorbants ne permettrait pas la formation du silicate de calcium hydratés (C-S-H), qui est le produit majoritaire de l'hydratation du ciment responsable de la résistance mécanique, même dans les remblais cimentés épaissis ayant déjà été traités par l'aluminate de sodium. Ceci est dû spécialement à la diminution excessive de la concentration des ions calcium dans les surnageants de remblais observée à la suite de l'ajout de l'aluminate de sodium, ce qui restreint considérablement la disponibilité des ions Ca^{2+} qui peuvent interagir dans certaines conditions avec les oxydes de silice (SiO_2) en solution pour former des C-S-H.

Toutefois, l'examen de l'impact des PSA sur les valeurs de pH des surnageant de remblais cimentés contenant de l'aluminate de sodium a montré que ce type PSA ne semble pas permettre aux RPC épaissis de répondre aux exigences requises pour la formation d'aluminate de calcium hydraté (C-A-H), qui est à son tour responsable de la prise immédiate de la pâte de ciment, dans l'intervalle de dosage d'aluminate de sodium examiné. En effet, le pH minimal requis pour que les réactions pouzzolaniques puissent se produire et permettre par conséquent aux silicates/aluminates de calcium de réagir pour former des C-S-H et C-A-H est de 10.5 (Davidson et al., 1965). Sur la base des valeurs de pH des quatre surnageants de remblais enregistrées dans le Tableau 7.3, il peut être conclu que l'introduction des PSA influence aussi le niveau du pH des filtrats de remblais épaissis initialement ayant déjà été traités par l'aluminate de sodium. Les valeurs initiales de pH des surnageants de remblais dépassent 10.5 (allant de 10.6 à 11.9) pour tous les dosages d'aluminate de sodium, mais se sont dégradées à moins de cette valeur (allant de 9.1 à 10.3) après l'addition des PSAs. Ainsi, le traitement des échantillons de remblais par l'aluminate de sodium à un dosage inférieur ou égal à 3 ml de SAX/L de surnageant ne permettrait pas non plus les réactions pouzzolaniques de se produire en présence des PSA. L'effet des PSA sur le pH des filtrats de remblais épaissis semble diminuer avec l'accroissement du dosage d'aluminate de sodium. En fait, l'introduction des PSAs dans des surnageant contenant 1.5 ml de SAX/L de surnageant induit une baisse de pH allant de 18-42% contre 12-13% seulement dans des surnageants contenant 3 ml de SAX/L de surnageant. De ce fait, l'augmentation du dosage d'aluminate de sodium à plus de 3 ml de SAX/L de surnageant pourrait permettre de diminuer suffisamment l'effet des PSA sur la réduction des valeurs de pH des filtrats de remblais épaissis et répondre à l'exigence de pH nécessaire ($\text{pH} \geq 10.5$) pour la formation de C-A-H. Conséquemment, l'addition d'aluminate de sodium aux remblais avant l'introduction des PSA ne semble pas contrer l'effet négatif des PSA

sur l'acquisition de la résistance du RPC épaissi, étant donné qu'elle ne garantit pas la formation des C-S-H.

Compte tenu des conclusions et des recommandations tirées à l'issue de l'examen de l'effet des PSAs sur le processus de durcissement des remblais en pâte cimentés épaissis et qui sont présentées dans le quatrième chapitre, il semblerait plus adéquat et plus rationnel pour surmonter les effets négatifs des PSA sur le processus d'hydratation des RPC d'accroître la concentration initiale en matières solides de la pulpe de résidus. Ceci afin de réduire au maximum les dosages de PSA requis pour atteindre les objectifs en matière d'augmentation de la concentration finale en matières solides des remblais en pâte cimentés épaissis. À cela s'ajoute l'utilisation de polymères superabsorbants anioniques au lieu des polymères cationiques pour atténuer l'effet des ions calcium des ions calcium présents dans la matrice de remblais, ce qui pourrait permettre aux C-S-H de se former. Des études approfondies sont toutefois nécessaires pour tester la véracité de ces hypothèses.

Tableau 7.3: Effet de l'introduction des PSAs (à un dosage de 5g de PSA/650 ml de solution) sur le pH des surnageants de remblais traités par de l'aluminate de sodium à trois différents dosages.

Conditions	Surnageant	Valeurs de pH		
		Dosage (ml de SAX/L de solution)		
		1.5	2	3
Sans traitement	4.5%GU	11.26	11.56	11.66
	4.5%GU-SL	10.65	11.04	11.5
	7%GU	11.57	11.7	11.9
	7%GU-SL	11.17	11.13	11.51
Avec traitement	4.5%GU	9.39	9.82	10.33
	4.5%GU-SL	9.07	9.75	10.15
	7%GU	9.41	9.99	10.32
	7%GU-SL	9.31	9.79	10.11

CHAPITRE 8 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

8.1 Conclusions

Ce projet de thèse est consacré à l'étude des effets de l'utilisation des polymères superabsorbants (PSAs) pour l'épaississement/densification des pulpes de résidus miniers dédiés soit à l'entreposage en surface dans des parcs à résidus ou à la fabrication des remblais en pâte cimentés pour le remplissage des chantiers souterrains excavés.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail ont permis d'enrichir la base de connaissances et d'affiner la compréhension des interactions entre le PSA et la pulpe de résidus d'une part et la matrice de remblais cimentés d'une autre part. Ce projet peut être considéré comme origine de certains aspects novateurs. En effet, aucune étude ne s'est penchée sur l'éventuelle application des PSAs pour la préparation des remblais en pâte cimentés épaissis à partir de pulpes de résidus.

En tout premier lieu, la caractérisation physico-chimique des superabsorbants a montré que les deux types de matériaux examinés sont des copolymères d'acrylate et d'acrylamide neutralisés majoritairement par le cation sodium à des concentrations différentes.

➔ *Effet de certains facteurs sur la performance du processus d'épaississement des résidus miniers à l'aide des PSA.*

Avant de procéder à l'étude de l'effet de l'utilisation des PSA pour la densification des résidus miniers, il a été judicieux de porter l'attention sur l'influence de certains paramètres sur les propriétés d'absorption/désorption des PSA à savoir la température, le pH et la force ionique du milieu environnant, la concentration de Na^+ adsorbé sur le polymère et le mode d'addition de PSA. L'évaluation de l'effet de la température sur le taux d'absorption des PSA dans le domaine qui s'étend de 22 à 80°C a montré que ces matériaux ne présentent pas de sensibilité à la température du milieu d'absorption dans cet intervalle de température examiné. L'examen de l'effet du pH du milieu d'absorption sur le comportement d'absorption de ce type de matériaux a montré que le taux d'absorption de ce type de superabsorbant atteint deux valeurs maximales (à un pH de 5 et 11). En revanche, une légère diminution du taux d'absorption avec l'élévation du pH du milieu environnant dans l'intervalle allant de 5 à 7 a été également observée.

L'étude de l'effet de la force ionique du milieu d'absorption sur le comportement d'absorption des PSAs a montré une sensibilité significative de l'hydrogel de PSA aux contre-ions présents dans le milieu environnant. Le taux d'absorption des PSA diminue avec l'augmentation de la force ionique du milieu d'absorption. L'ampleur de cette diminution semble dépendre de la concentration et de la valence des cations contenus dans le milieu externe. L'examen de l'impact de la concentration de cations Na^+ adsorbés sur le PSA sur son comportement d'absorption a montré que le taux d'absorption augmente avec l'accroissement de la concentration de cations adsorbés.

En ce qui concerne le comportement des PSA vis-à-vis de la pulpe de résidus, les résultats obtenus à l'évaluation de la concentration finale en matière solides des résidus épaissis à l'aide des PSA ont montré que l'utilisation des PSA semble être une alternative encourageante aux méthodes de densification actuelles des pulpes de résidus miniers. Cette étude a mis en évidence une déshydratation rapide et significative de tous les échantillons de résidus en pulpe de différentes compositions physico-chimiques. Il est en effet possible d'accroître la concentration en matières solides des pulpes de 40 % et 50% à plus de 70% en 15 minute seulement, et ce, à des dosages de PSA optimaux.

L'effet du mode d'ajout de PSAs sur le taux de déshydratation des pulpes de résidus a été également investigué. Cette étude révèle que la méthode directe requière des dosages de PSA supérieurs par rapport à la méthode indirecte pour obtenir le même taux de déshydratation. A l'issue de cette étude, il est aussi conclu que la méthode directe ne semble pas présenter une alternative aux techniques actuelles de gestion des résidus miniers, et ce, principalement en raison de l'eau séquestrée dans les grains de PSA, qui reste dans le mélange de résidus épaissis et sur laquelle il n'y a aucun contrôle, surtout à long terme.

Le choix du matériau superabsorbant approprié pour assurer un taux de déshydratation optimal des pulpes de résidus miniers devrait être fait en tenant compte des stimulants externes notamment le pH, la force ionique et la composition de la solution environnante qui contrôlent le comportement d'absorption et de rétention d'eau par le PSA.

↪ *Effet des PSAs sur le processus de durcissement des remblais en pâte cimentés épaissis*

L'examen de l'effet des PSAs sur les produits d'hydratation formés au sein des mélanges de remblais en pâte cimentés épaissis a montré que ces matériaux promeuvent la formation rapide de la portlandite et la précipitation du carbonate de calcium. Cette étude a révélé que la quantité de

carbonate de calcium formé croît avec le temps de cure au préjudice de la portlandite. L'étendue de cette augmentation s'est avérée dépendre du type de liant utilisé.

D'autre part, cette étude a mis en évidence la capacité des PSAs à ramener le niveau du pH des filtrats de pâte de ciment de fortement alcalin ($11,7 \leq \text{pH} \leq 12,2$) à modérément ou légèrement alcalin ($6,8 \leq \text{pH} \leq 10,0$) selon le type et la proportion de liant. Les résultats de cette étude ont également mis en lumière l'absence des hydrates de silicate de calcium (C-S-H) dans tous les échantillons de remblais épaissis et la persistance de la portlandite même à long terme (après 120 jours), contrairement aux remblais de référence correspondant, qui ont affirmé l'existence des C-S-H et la disparition de la portlandite avec le temps de cure.

En guise de solution au phénomène de précipitation de carbonate de calcium, une solution d'aluminate de sodium (SAX) a été ajoutée au surnageant de remblai cimenté avant l'addition des PSAs, et ce, pour faire précipiter les ions calcium dissous sous formes de monosulfate et/ou d'aluminate de calcium hydraté (C-A-H). L'examen de l'effet des PSA sur les valeurs de pH des surnageants de remblais initialement traités par le SAX a montré que l'accroissement du dosage de SAX à plus de 3 ml de SAX/L de surnageant pourrait largement contribuer à la réduction de l'impact qu'ont ces matériaux superabsorbants sur le niveau de pH des surnageants de remblais au point que les RPC épaissis obtenus soient susceptibles de devoir répondre aux exigences en termes de valeur de pH pour la formation de C-A-H. Toutefois, le traitement des remblais par le SAX avant l'addition des PSA reste largement inefficace dans la mesure où il n'est pas en mesure d'inciter les C-S-H à se former en raison de son effet épuisant des ions calcium libres.

↪ *Effet des PSA sur les propriétés rhéologiques des remblais épaissis*

L'examen de l'impact des PSA sur l'affaissement (slump) au petit cône d'Abrams des remblais épaissis a révélé que les PSA atteignent un maximum d'absorption après environ 30 minutes de temps de résidence, suivi d'une forte baisse avec le temps, traduite par une augmentation de l'affaissement au fur et à mesure que le temps s'écoule. Contrairement aux remblais de références correspondants dont les valeurs d'affaissement ont légèrement diminué avec le temps. Les résultats de cette étude ont également mis en évidence, selon le modèle d'Herschel-Bulckley, un comportement sévèrement rhéofluidifiant des RPC épaissis, qui est caractérisé par des valeurs négatives de l'indice d'écoulement et un seuil d'écoulement modéré à relativement faible (allant de 21,1 Pa à 78,4 Pa), en fonction du temps, de la proportion et du type de liant utilisé. Cependant,

les remblais de référence correspondants ont révélé un comportement rhéofluidifiant normal caractérisé par de faibles ($n < 1$) positives valeurs de l'indice d'écoulement et un seuil d'écoulement modéré à légèrement élevé (allant de 76,3 à 206,2 Pa). Le processus de désorption du liquide absorbé par le PSA semble être responsable de changement des propriétés rhéologiques des remblais épaissis au fil du temps. La quantité d'eau libérée par les échantillons de PSA semble augmenter avec l'accroissement de la concentration de calcium présents dans la solution environnante. Les remblais épaissis préparés uniquement avec le ciment Portland (type GU) ont été influencés davantage par la présence des PSA comparés à ceux faits avec le liant composé de 20% de GU et 80% de Slag. Cette étude a aussi mis en lumière la capacité des PSA à améliorer véritablement la fluidité des mélanges de remblais épaissis. Ceci s'est particulièrement manifestée par le pouvoir de ces matériaux superabsorbants de changer le seuil d'écoulement du RPC épaissi d'une valeur modérée à suffisamment faible pour pouvoir opter pour un transport par gravité.

8.2 Perspectives et recommandations

Il est préconisé dans ce projet de thèse que les travaux de recherche se poursuivent pour compenser l'influence négative de la présence des PSA sur le développement de la résistance mécanique dans les remblais épaissis, et ce, en augmentant le pourcentage solide initiale de la pulpe de résidus, pour pouvoir minimiser suffisamment les dosages de PSA nécessaires pour atteindre les objectifs de déshydratation des remblais souhaités. De plus, il est recommandé d'opter pour des polymères anioniques pour éviter toute sortes de réactions avec les ions calcium contenues dans le mélange de remblais, ce qui pourrait conduire à la formation des C-S-H, qui sont indispensables pour le gain de la résistance. Ceci signifie qu'il serait important de maintenir la première étape d'épaississement des pulpes de résidus destinés à la fabrication des RPC, qui se base sur l'utilisation des épaississeurs. Cependant, il serait possible de compenser le système filtration utilisé dans la seconde étape de densification par des polymères superabsorbants. Il est également recommandé d'étudier la possibilité de mieux exploiter les propriétés d'absorption/désorption des PSA pour la conception des RPC hautement concentrés, qui exigent de hautes pressions d'écoulement, et ce, afin d'assurer des conditions de pompage et de transport par pipelines efficaces tout en évitant le risque de bouchon. Il est aussi recommandé d'effectuer une analyse du ratio coût/efficacité pour comparer le processus de densification des résidus en pulpe à l'aide des PSA aux pratiques conventionnelles.

Ce projet de thèse a permis d'aboutir à des résultats attrayants sur l'utilisation des matériaux superabsorbants pour la densification des pulpes des résidus miniers. Toutefois, cette étude reste à approfondir pour tester réellement la possibilité de leur application à l'échelle industrielle. Ainsi, l'approfondissement des propriétés d'absorption et de rétention d'eau par le dit hydrogel peut aussi être entrepris pour évaluer la stabilité environnementale et géotechnique des résidus épaissis à court et à long terme.

.

BIBLIOGRAPHIE

- Abidin, A. Z., Noezar, I., & Ridhawati, R. (2018). Synthesis and characterization of superabsorbent polymer composites based on acrylic acid, acrylamide and bentonite. *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 12(2), 114-119.
- Abusafieh, A., Gobran, R., & Kalidindi, S. R. (1997). Synthesis and characterization of a poly (methyl methacrylate-acrylic acid) copolymer for bioimplant applications. *Journal of applied polymer science*, 63(1), 75-87.
- Addi, N. Évaluation de la stabilité chimique des polymères superabsorbants et leur potentiel de séquestration en métaux dans les eaux des pulpes de résidus. Mémoire de Maîtrise en génie minéral, UQAT-Polytechnique Montréal, 140 p.
- Adiansyah, J. S., Rosano, M., Vink, S., & Keir, G. (2015). A framework for a sustainable approach to mine tailings management: disposal strategies. *Journal of Cleaner Production*, 108, 1050-1062.
- Al-Nasra, M., & Daoud, M. (2013). Investigating the Use of Super Absorbent Polymer in Plain concrete.” *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 3(8).
- Al Omari, M., Rashid, I., Qinna, N., Jaber, A., & Badwan, A. (2016). Calcium carbonate Profiles of drug substances, excipients and related methodology (Vol. 41, pp. 31-132): Elsevier.
- Aliouche, D., Ait-Amar, H., & Lahfati, K. (2001). Experimental determination and liquid absorption capacities interpretation of biotextiles with complex absorbent structure— influence of superabsorptive gel polymer. *Chemical Engineering Journal*, 81(1), 317-322.
- ALS, W. S. P., & BETON, Z. F. H. (2005). Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete. *Otto-Graf-Journal*, 16, 193.
- Amin, M. C. I. M., Ahmad, N., Halib, N., & Ahmad, I. (2012). Synthesis and characterization of thermo-and pH-responsive bacterial cellulose/acrylic acid hydrogels for drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, 88(2), 465-473.
- Aoki, T., Kawashima, M., Katono, H., Sanui, K., Ogata, N., Okano, T., & Sakurai, Y. (1994). Temperature-responsive interpenetrating polymer networks constructed with poly (acrylic acid) and poly (N, N-dimethylacrylamide). *Macromolecules*, 27(4), 947-952.
- Arioglu, E. (1984). Design aspects of cemented aggregate fill mixes for tungsten stoping operations. *Mining Science and Technology*, 1(3), 209-214.
- Ashraf, W., & Olek, J. (2018). Elucidating the accelerated carbonation products of calcium silicates using multi-technique approach. *Journal of CO2 Utilization*, 23, 61-74.
- ASTM C1070-01 (2020), Standard Test Method for Determining Particle Size Distribution of Alumina or Quartz by Laser Light Scattering, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2020, www.astm.org
- ASTM D4892-14 (2019), Standard Test Method for Density of Solid Pitch (Helium Pycnometer Method), ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, www.astm.org.
- ASTM C143. 2015. Standard test method for slump of hydraulic cement concrete, 2015.

- ASTM E1252-98(2013)e1, Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.
- Atkins, P., & de Paula, J. (1990). *Physical Chemistry*. WH Freeman and Company. New York, 788.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier, L. (2002). *Environnement et gestion des rejets miniers*. [CD-ROM]. Les Presse Internationales Polytechnique, Montréal, Que.
- Bae, Y. H., Okano, T., & Kim, S. W. (1990). Temperature dependence of swelling of crosslinked poly (N, N'-alkyl substituted acrylamides) in water. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(6), 923-936.
- Bahaj, H., Benaddi, R., Bakass, M., & Bayane, C. (2010). Swelling of superabsorbents polymers in an aqueous medium. *Journal of applied polymer science*, 115(4), 2479-2484.
- Bahaj, H., Benaddi, R., Bakass, M., Bayane, C., & Bellat, J. (2009). Comportement du Gonflement d'un Polymère Superabsorbant vis-à-vis de l'Eau dans un Sol Sableux. Paper presented at the JEEP–Journées d'Etude des Equilibres entre Phases.
- Bajpai, S. K., & Singh, S. (2006). Analysis of swelling behavior of poly (methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. *Reactive and Functional Polymers*, 66(4), 431-440.
- Bao, Y., Ma, J., & Li, N. (2011). Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 76-82.
- Barnes, H. A. & Nguyen, Q. D. (2001). Rotating vane rheometry—a review. *Journal of non-Newtonian fluid mechanics* 98(1): 1-14.
- Behera, S., & Mahanwar, P. A. (2020). Superabsorbent polymers in agriculture and other applications: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59(4), 341-356.
- Belem, T., Bussière, B. & Benzaazoua, M. (2001). The effect of microstructural evolution on the physical properties of paste backfill. In *Proceedings of Tailings and Mine Waste'01*, January 16-19, Fort Collins, Colorado, A.A. Balkema, Rotterdam, pp. 365–374
- Belem, T., & Benzaazoua, M. (2008). Design and application of underground mine paste backfill technology. *Geotechnical and Geological Engineering*, 26(2), 147-174.
- Belem, T., Benzaazoua, M., & Bussière, B. (2000). Mechanical behaviour of cemented paste backfill. Paper presented at the Proc. of 53rd Candadian 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. Paper presented at the Symp. int. Apres-mines, GISOS, Gisos ed., Nancy, France.
- Belem, T., (2009). Développement d'une methode intégrée d'analyse de stabilité des chantiers miniers remblayés. Rapport IRSST R-622, 49p.
- Belem, T., El Aatar, O., Bussière, B., Benzaazoua, M., Fall, M., & Yilmaz, E. (2006). Characterisation of self-weight consolidated paste backfill. Paper presented at the Proceedings of the Ninth International Seminar on Paste and Thickened Tailings.

- Belem, T., Benzaazoua, M., El Aatar, O., & Yilmaz, E. (2013). Effect of drainage and the pore water pressure dissipation on the backfilling sequencing. Paper presented at the Proceedings of the 23rd world mining congress, Canada, August.
- Benezet, J.-C., & Benhassaine, A. (2001). Contribution des populations granulométriques d'une poudre lors de la réaction pouzzolanique en pâte de chaux. *BULLETIN-LABORATOIRES DES PONTS ET CHAUSSEES*, 59-68.
- Benner, S. G., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (1997). A full-scale porous reactive wall for prevention of acid mine drainage. *Groundwater Monitoring & Remediation*, 17(4), 99-107.
- 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., 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.
- Bloss, M. (2002). Below ground disposal (mine backfill). *Paste and Thickened Tailings: A Guide*, ed. Jewell, Fourie and Lord, University of Western Australia, 103-126.
- Bhardwaj, A., Shainberg, I., Goldstein, D., Warrington, D., & J Levy, G. (2007). Water retention and hydraulic conductivity of cross-linked polyacrylamides in sandy soils. *Soil Science Society of America Journal*, 71(2), 406-412.
- Bidgoli, H., Zamani, A., & Taherzadeh, M. J. (2010). Effect of carboxymethylation conditions on the water-binding capacity of chitosan-based superabsorbents. *Carbohydrate Research*, 345(18), 2683-2689.
- Boger, D., Scales, P., & Sofra, F. (2006). Rheological concepts. *Paste and Thickened Tailings-A Guide (Second Edition)*, Jewell and Fourie (eds), Australian Centre for Geomechanics, Perth, Australia, 25.
- Bouzahzah, H., Califice, A., Mermillod-Blondin, R., Benzaazoua, M., Pirard, E. (2008) Modal analysis of mineralogical blends using optical image analysis versus X-Ray diffraction and ICP. *Proceedings of the 9th ICAM (International Congress for Applied Mineralogy)*. Sept. 8-10, Brisbane.
- Brackebusch, F., & Shillabeer, J. (1998). Use of paste for tailings disposal. In " *Minefill'98*. Paper presented at the Proceedings of Sixth International Symposium on Mining with Backfill", M. Bloss (Editor), Australian Institute of Mining and Metallurgy, Carlton, Victoria.
- Bu, X., Pei, J., Zhang, F., Liu, H., Zhou, Z., Zhen, X., Chan, H. (2018). The hydration mechanism and hydrogen bonding structure of 6-carboxylate chitoooligosaccharides superabsorbent material prepared by laccase/TEMPO oxidation system. *Carbohydrate Polymers*, 188, 151-158.
- Buchholz, F. L. (2006). Model of liquid permeability in swollen composites of superabsorbent polymer and fiber. *Journal of applied polymer science*, 102(4), 4075-4084.
- Buchholz, F. L., & Graham, A. T. (1998). *Modern superabsorbent polymer technology*. John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 279.

- Burduhos Nergis, D. D., Abdullah, M. M. A. B., Sandu, A. V., & Vizureanu, P. (2020). XRD and TG-DTA study of new alkali activated materials based on fly ash with sand and glass powder. *Materials*, 13(2), 343.
- Bussiere, B. (2007). Colloquium 2004: Hydrogeotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geoenvironmental disposal approaches. *Canadian geotechnical journal*, 44(9), 1019-1052.
- Buyanov, A., Gofman, I., Revel'skaya, L., Khripunov, A., & Tkachenko, A. (2010). Anisotropic swelling and mechanical behavior of composite bacterial cellulose–poly (acrylamide or acrylamide–sodium acrylate) hydrogels. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 3(1), 102-111.
- Caló, E., & Khutoryanskiy, V. V. (2015). Biomedical applications of hydrogels: A review of patents and commercial products. *European Polymer Journal*, 65, 252-267.
- Cao, S., Song, W., & Yilmaz, E. (2018). Influence of structural factors on uniaxial compressive strength of cemented tailings backfill. *Construction and Building Materials*, 174, 190-201.
- Carneiro, A., & Fourie, A. (2018). A conceptual cost comparison of alternative tailings disposal strategies in Western Australia. Paper presented at the Proceedings of the 21st International Seminar on Paste and Thickened Tailings.
- Castel, D., Ricard, A., & Audebert, R. (1990). Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution. *Journal of applied polymer science*, 39(1), 11-29.
- Cayouette, J. (2003). Optimization of the paste backfill plant at Louvicourt mine. *CIM bulletin*, 51-57.
- Chen, J., & Shen, J. (2000). Swelling behaviors of polyacrylate superabsorbent in the mixtures of water and hydrophilic solvents. *Journal of applied polymer science*, 75(11), 1331-1338.
- 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.
- Cheng, S., Liu, X., Zhen, J., & Lei, Z. (2019). Preparation of superabsorbent resin with fast water absorption rate based on hydroxymethyl cellulose sodium and its application. *Carbohydrate Polymers*, 225, 115214.
- Cheng, S., Zeng, W., Liu, X., Zhao, J., Qiu, X., & Lei, Z. (2020). Anti-evaporation Performance of Water in Soil of Superabsorbent Resin with Fast Water Absorption Rate. *Water Air Soil Pollut*, 231, 291.
- Cheung, S. w., Cho, P., Chan, B., Choy, C., & Ng, V. (2007). A comparative study of biweekly disposable contact lenses: silicone hydrogel versus hydrogel. *Clinical and Experimental Optometry*, 90(2), 124-131.
- Cihangir, F., Ercikdi, B., Kesimal, A., Deveci, H., & Erdemir, F. (2015). Paste backfill of high-sulphide mill tailings using alkali-activated blast furnace slag: Effect of activator nature, concentration and slag properties. *Minerals engineering*, 83, 117-127.

- Cizer, Ö., Rodriguez-Navarro, C., Ruiz-Agudo, E., Elsen, J., Van Gemert, D., & Van Balen, K. (2012). Phase and morphology evolution of calcium carbonate precipitated by carbonation of hydrated lime. *Journal of Materials Science*, 47(16), 6151-6165.
- Clark, C., Vickery, J., & Backer, R. R. (1995). Transport of total tailings paste backfill: results of full-scale pipe test loop pumping tests: US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Clayton, S., Grice, T., & Boger, D. (2003). Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions. *International journal of mineral processing*, 70(1), 3-21.
- Cooke, R., Spearing, A., & Gericke, D. (1992). The influence of binder addition on the hydraulic transport of classified-tailings backfill. *Journal-south African institute of mining and metallurgy*, 92, 325-325.
- Cross, M. M. (1965). Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *Journal of colloid science*, 20(5), 417-437.
- Crowder, J. J. (2004). Deposition, consolidation, and strength of a non-plastic tailings paste for surface disposal.
- Dai, H., Huang, Y., & Huang, H. (2018). Eco-friendly polyvinyl alcohol/carboxymethyl cellulose hydrogels reinforced with graphene oxide and bentonite for enhanced adsorption of methylene blue. *Carbohydrate Polymers*, 185, 1-11.
- Davidson, L., Demirel, T., & Handy, R. (1965). Soil pulveration and lime migration in soil-lime stabilization. *Highway research record* (92).
- Davies, M., & Martin, T. (2000). Upstream constructed tailings dams—a review of the basics. *Proceedings of Tailings and Mine Waste '00*, Fort Collins, January, Balkema Publishers.
- De Meyst, L., Mannekens, E., Araújo, M., Snoeck, D., Van Tittelboom, K., Van Vlierberghe, S., & De Belie, N. (2019). Parameter study of superabsorbent polymers (SAPs) for use in durable concrete structures. *Materials*, 12(9), 1541.
- De Souza, E., Archibald, J., & Dirige, A. (2003). Economics and perspectives of underground backfill practices in Canadian mining. Paper presented at the 105th Annual General Meeting of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. Montreal.
- Debnath, T., Ghosh, S., Potlapuvu, U. S., Kona, L., Kamaraju, S. R., Sarkar, S., . . . Chelluri, L. K. (2015). Proliferation and differentiation potential of human adipose-derived stem cells grown on chitosan hydrogel. *PLoS One*, 10(3), e0120803.
- Deng, X., Klein, B., Tong, L., & de Wit, B. (2018). Experimental study on the rheological behavior of ultra-fine cemented backfill. *Construction and Building Materials*, 158, 985-994.
- Delfour, A. (2000) *Projet technologique : Comportement de la photooxydation de la poly (N-vinyl pyrrolidone) à l'état solide*, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.
- Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Aubertin, M., Bouzahzah, H., & Martin, V. (2009). Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface: Cas des dépôts en pâte. *DÉCHE TS*, 19.

- Dimitrov, I., Trzebicka, B., Müller, A. H., Dworak, A., & Tsvetanov, C. B. (2007). Thermosensitive water-soluble copolymers with doubly responsive reversibly interacting entities. *Progress in Polymer Science*, 32(11), 1275-1343.
- Dirige, A., McNearny, R., & Thompson, D. (2009). The effect of stope inclination and wall rock roughness on back-fill free face stability. Paper presented at the Rock Engineering in Difficult Conditions: Proceedings of the 3rd Canada-US Rock Mechanics Symposium.
- Dirige, A., & De Souza, E. (2008). Engineering design of backfill systems in adjacent pillar mining. Paper presented at the 42nd US Rock Mechanics Symposium (USRMS).
- Dittmar, E., & Capron, R. (1996). Influence de la masse volumique sur la toxicité du polystyrène expansé soumis à une dégradation thermique. *Preventique Sécurité* (28), 81-88.
- Dong, Q., Liang, B., Jia, L., & Jiang, L. (2019). Effect of sulfide on the long-term strength of lead-zinc tailings cemented paste backfill. *Construction and Building Materials*, 200, 436-446.
- Dogu, Y., & Okay, O. (2006). Swelling-deswelling kinetics of poly (N-isopropylacrylamide) hydrogels formed in PEG solutions. *Journal of applied polymer science*, 99(1), 37-44.
- Dorricott, M., & Grice, A. (2002). Backfill—the environmentally friendly tailings disposal system. *Proc. Green Processing*, 265-270.
- Dudziak, L. and V. Mechtcherine (2009). Reducing the cracking potential of ultra-high-performance concrete by using Super Absorbent Polymers (SAP). *Proceedings of the international conference on Advanced Concrete Materials*.
- Dzinomwa, G., Wood, C., & Hill, D. (1997). Fine coal dewatering using pH- and temperature-sensitive superabsorbent polymers. *Polymers for advanced technologies*, 8(12), 767-772.
- 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 Aatar, O. (2011). Étude de la consolidation gravitaire en colonnes des remblais miniers cimentés en pâte, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.
- El-Din, H. M. N., Alla, S. G. A., & El-Naggar, A. W. M. (2010). Swelling and drug release properties of acrylamide/carboxymethyl cellulose networks formed by gamma irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 79(6), 725-730.
- Elberling, B., Nicholson, R., & Scharer, J. (1994). A combined kinetic and diffusion model for pyrite oxidation in tailings: a change in controls with time. *Journal of Hydrology*, 157(1-4), 47-60.
- Elliot M., 2004. Superabsorbent Polymers, BASF AG, Ludwigshafen, Germany.
- Emsley, A., & Heywood, R. (1995). Computer modelling of the degradation of linear polymers. *Polymer Degradation and Stability*, 49(1), 145-149.
- 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.

- Errede, L., Osada, Y., & Tiers, G. V. (1993). Molecular Interpretations of Chemo-Mechanical Responses in Polymer-Liquid Systems. *Journal of intelligent material systems and structures*, 4(2), 161-168.
- Esteves, L. P. (2010). On the absorption kinetics of superabsorbent polymers. *Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete*, 77-84.
- Esteves, L. P., Lukošiuūtė, I., & Čėsniėnė, J. (2014). Hydration of cement with superabsorbent polymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 118(2), 1385-1393.
- Falaknaz, N. (2014). Analysis of the geomechanical behavior of two adjacent backfilled stopes based on two and three dimensional numerical simulations. *École Polytechnique de Montréal*.
- Fall, M., & Merkel, B. (2001). Kontamination aus der Nutzung von Ressourcen–Probleme und Lösungen. Paper presented at the Proceedings of the 1st Conference of Geo-Environment of the Graduatenskolleg (272): Geowissenschaftliche und Geotechnische Umweltforschung–TU Freiberg–Germany, Wissen. Mitt. Institut für Geologie.
- Fall, M., & Benzaazoua, M. (2005). Modeling the effect of sulphate on strength development of paste backfill and binder mixture optimization. *Cement and concrete research*, 35(2), 301-314.
- Fall, M., & Nasir, O. (2010). Mechanical behaviour of the interface between cemented tailings backfill and retaining structures under shear loads. *Geotechnical and Geological Engineering*, 28(6), 779-790.
- Fall, M., & Samb, S. (2006). WITHDRAWN: Influence of curing temperature on strength, deformation behaviour and pore structure of cemented paste backfill at early ages. *Construction and Building Materials*.
- Fall, M., Belem, T., Samb, S., & Benzaazoua, M. (2007). Experimental characterization of the stress-strain behaviour of cemented paste backfill in compression. *Journal of Materials Science*, 42(11), 3914-3922.
- Fang, S., Wang, G., Xing, R., Chen, X., Liu, S., Qin, Y., Li, P. (2019). Synthesis of superabsorbent polymers based on chitosan derivative graft acrylic acid-co-acrylamide and its property testing. *International journal of biological macromolecules*, 132, 575-584.
- Farkish, A., & Fall, M. (2013). Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP). *Minerals engineering*, 50, 38-47.
- Farzanian, K., Teixeira, K. P., Rocha, I. P., Carneiro, L. D. S., & Ghahremaninezhad, A. (2016). The mechanical strength, degree of hydration, and electrical resistivity of cement pastes modified with superabsorbent polymers. *Construction and Building Materials*, 109, 156-165.
- Ferraris, C. F., & de Larrard, F. (1998). Modified slump test to measure rheological parameters of fresh concrete. *Cement, Concrete and Aggregates*, 20(2), 241-247.
- Filipcsei, G., Feher, J., & Zrinyi, M. (2000). Electric field sensitive neutral polymer gels. *Journal of Molecular Structure*, 554(1), 109-117.

- Fitton, T. (2017). Avoiding large tailings dams without going underground-Robinsky's thickened tailings concept. Paper presented at the Proceedings of the 20th International Seminar on Paste and Thickened Tailings.
- Flory, P. (1969). *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University, Ithaca, 1953). *Statistical Mechanics of Chain Molecules*.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of polymer chemistry*: Cornell University Press.
- Fourie, A. (2009). Preventing catastrophic failures and mitigating environmental impacts of tailings storage facilities. *Procedia Earth and Planetary Science*, 1(1), 1067-1071.
- Fourie, A. (2012). Perceived and realized benefits of paste and thickened tailings for surface deposition. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 112(11), 919-926.
- Fourie, A., & Tshabalala, L. (2005). Initiation of static liquefaction and the role of K₀ consolidation. *Canadian geotechnical journal*, 42(3), 892-906.
- Fraiha, M., Biagi, J. D., & Ferraz, A. C. d. O. (2011). Rheological behavior of corn and soy mix as feed ingredients. *Food Science and Technology*, 31(1), 129-134.
- Franks, D. M., Boger, D. V., Côte, C. M., & Mulligan, D. R. (2011). Sustainable development principles for the disposal of mining and mineral processing wastes. *Resources policy*, 36(2), 114-122.
- Freeman, M., Paik, Y., Swift, G., Wilczynski, R., Wolk, S., & Yocom, K. (1996). Biodegradability of Polycarboxylates: Structure—Activity Studies. In: ACS Publications.
- Fu, W., Yang, S., Yang, H., Guo, B., & Huang, Z. (2019). 2D amorphous MoS₂ nanosheets with porous network structures for scavenging toxic metal ions from synthetic acid mine drainage. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(32), 18799-18806.
- 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, 159-165.
- Ganjehie, S., Gholizadeh, A., & Ketabi, S. A. (2018). Microstructure and Swelling Behaviour of Poly (Acrylamide-co-Acrylic Acid) based Nanocomposite Superabsorbent Hydrogels. *Journal of Nanoanalysis*, 5(3), 195-201.
- Gao, D. (2002). Superabsorbent polymer composite (SAPC) materials and their industrial and high-tech applications.
- 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.
- Gawu, S. K., & Fourie, A. (2004). Assessment of the modified slump test as a measure of the yield stress of high-density thickened tailings. *Canadian geotechnical journal*, 41(1), 39-47.
- Getahun, H., O'CALLAGHAN, W., & Hartney, T. (2000). Experience with thickened red mud tailings (paste) stacking in tropical and temperate climates and applicability of the technology to other tailings. Paper presented at the 53rd Ann. Conf. of the Canadian Geotechnical Society.
- Global Superabsorbent Polymers Industry (2020). Super absorbent polymer market analysis report by application (female hygiene products, baby diapers, agriculture, adult incontinence

- products), by region, and segment forecasts, 2020-2027. Report ID 5010579, 159 pages, https://www.reportlinker.com/p05010579/?utm_source=GNW
- Goto, S., Suenaga, K., Kado, T., & Fukuhara, M. (1995). Calcium silicate carbonation products. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(11), 2867-2872.
- Grice, T. (1998). Underground mining with backfill. 2nd Annual Summit æ Mine Tailings Disposal Systems, Brisbane, Nov, 24-25.
- Guilherme, M. R., Aouada, F. A., Fajardo, A. R., Martins, A. F., Paulino, A. T., Davi, M. F., Muniz, E. C. (2015). Superabsorbent hydrogels based on polysaccharides for application in agriculture as soil conditioner and nutrient carrier: A review. *European Polymer Journal*, 72, 365-385.
- Hamacher, K., & Sahm, H. (1985). Characterization of enzymatic degradation products of carboxymethyl cellulose by gel chromatography. *Carbohydrate Polymers*, 5(5), 319-327.
- Haraguchi, K. (2007). Nanocomposite gels: new advanced functional soft materials. Paper presented at the Macromolecular Symposia.
- Haraguchi, K., Farnworth, R., Ohbayashi, A., & Takehisa, T. (2003). Compositional effects on mechanical properties of nanocomposite hydrogels composed of poly (N, N-dimethylacrylamide) and clay. *Macromolecules*, 36(15), 5732-5741.
- Hasholt, M. T., Jensen, O. M., Kovler, K., & Zhutovsky, S. (2012). Can superabsorbent polymers mitigate autogenous shrinkage of internally cured concrete without compromising the strength? *Construction and Building Materials*, 31, 226-230.
- Hassani, F., & Archibald, J. (1998). Mine backfill. CIM, CD-ROM.
- Hassani, F., & Bois, D. (1992). Economic and technical feasibility for backfill design in Quebec underground mines. Final report 1/2, Canada-Quebec Mineral Development Agreement. Research & Development in Quebec Mines. Contract no. EADM, 1992.
- Hassani, F., Ouellet, J., & Servant, S. (2001). In situ measurements in a paste backfill: Backfill and rock mass response in the context of rockburst. Paper presented at the Proceedings of 17th international mining congress and exhibition of Turkey, Ankara, Turkey.
- Hassouna, F. (2006). Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieux aqueux.
- Hatje, V., Pedreira, R. M., de Rezende, C. E., Schettini, C. A. F., de Souza, G. C., Marin, D. C., & Hackspacher, P. C. (2017). The environmental impacts of one of the largest tailing dam failures worldwide. *Scientific reports*, 7(1), 1-13
- He, Z., Shen, A., Guo, Y., Lyu, Z., Li, D., Qin, X., Wang, Z. (2019). Cement-based materials modified with superabsorbent polymers: A review. *Construction and Building Materials*, 225, 569-590.
- Heacock, J. (1963). Determination of carboxyl groups in the presence of carbonyl groups in oxidized polyolefins by using sulfur tetrafluoride. *Journal of applied polymer science*, 7(6), 2319-2322.

- Helinski, M., Fourie, A., & Fahey, M. (2006). Mechanics of early age cemented paste backfill. Paper presented at the Proceedings of the Ninth International Seminar on Paste and Thickened Tailings.
- Hemvichian, K., Chanthawong, A., Suwanmala, P. (2014). Synthesis and characterization of superabsorbent polymer prepared by radiation-induced graft copolymerization of acrylamide onto carboxymethyl cellulose for controlled release of agrochemicals. *Radiation Physics and Chemistry*, 103, 167-171.
- Hong, G., & Choi, S. (2017). Rapid self-sealing of cracks in cementitious materials incorporating superabsorbent polymers. *Construction and Building Materials*, 143, 366-375.
- Hong, G., Song, C., & Choi, S. (2020). Autogenous healing of early-age cracks in cementitious materials by superabsorbent polymers. *Materials*, 13(3), 690.
- Hong, T. T., Okabe, H., Hidaka, Y., & Hara, K. (2018). Radiation synthesis and characterization of super-absorbing hydrogel from natural polymers and vinyl monomer. *Environmental Pollution*, 242, 1458-1466.
- Horkay, F., Tasaki, I., & Bassar, P. J. (2000). Osmotic swelling of polyacrylate hydrogels in physiological salt solutions. *Biomacromolecules*, 1(1), 84-90.
- Hosseinzadeh, H., & Alijani, D. (2014). Synthesis, Characterization and Swelling Properties of Chitosan/Poly (acrylic acid-co-crotonic acid) Semi-Interpenetrating Polymer Networks. *Polymer Korea*, 38(5), 588-595.
- Hu, D. S.-G., & Lin, M. T. (1994). Water-polymer interactions and critical phenomena of swelling in inhomogeneous poly (acrylonitrile-acrylamide-acrylic acid) gels. *Polymer*, 35(20), 4416-4422.
- Hua, S., & Wang, A. (2009). Synthesis, characterization and swelling behaviors of sodium alginate-g-poly (acrylic acid)/sodium humate superabsorbent. *Carbohydrate Polymers*, 75(1), 79-84.
- Huacai, G., Wan, P., & Dengke, L. (2006). Graft copolymerization of chitosan with acrylic acid under microwave irradiation and its water absorbency. *Carbohydrate Polymers*, 66(3), 372-378.
- Huettermann, A., Oriquiriza, L. J., Agaba, H. (2009). Application of superabsorbent polymers for improving the ecological chemistry of degraded or polluted lands. *CLEAN–Soil, Air, Water*, 37(7), 517-526.
- Huynh, L., Beattie, D., Fornasiero, D., & Ralston, J. (2006). Effect of polyphosphate and naphthalene sulfonate formaldehyde condensate on the rheological properties of dewatered tailings and cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 19(1), 28-36.
- Igarashi, S.-i., & Watanabe, A. (2006). Experimental study on prevention of autogenous deformation by internal curing using super-absorbent polymer particles. Paper presented at the Proceedings of the international RILEM conference, Denmark.
- Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E., Lebdiri, A., & Skalli, A. (2015). Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques (Ag, Cu 2, Cr 3) (Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3)).

- James, M., Aubertin, M., Wijewickreme, D., & Wilson, G. W. (2011). A laboratory investigation of the dynamic properties of tailings. *Canadian geotechnical journal*, 48(11), 1587-1600.
- Jensen, O. M. (2008). Use of superabsorbent polymers in construction materials. Paper presented at the 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites.
- Jensen, O. M., & Hansen, P. F. (2001). Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background. *Cement and concrete research*, 31(4), 647-654.
- Jewell, R., & Fourie, A. (2006). *Paste and Thickened Tailings: A Guide*-Australian Centre for Geomechanics. Perth, Western Australia, 6.
- Jhon, M. S., & Andrade, J. D. (1973). Water and hydrogels. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 7(6), 509-522.
- Jiang, H., Han, J., Li, Y., Yilmaz, E., Sun, Q., & Liu, J. (2020). Relationship between ultrasonic pulse velocity and uniaxial compressive strength for cemented paste backfill with alkali-activated slag. *Nondestructive Testing and Evaluation*, 35(4), 359-377.
- Jiang, H., Yi, H., Yilmaz, E., Liu, S., & Qiu, J. (2020). Ultrasonic evaluation of strength properties of cemented paste backfill: effects of mineral admixture and curing temperature. *Ultrasonics*, 100, 105983.
- Johnson, J., Vialpando, J., & Lee, C. (2005). Paste tailings management alternative--Study results for Molycorp's lanthanide group operations in Mountain Pass, California. *Mining Engineering*, 57(2), 50-56.
- Jones, H., & Boger, D. V. (2012). Sustainability and waste management in the resource industries. *Industrial & engineering chemistry research*, 51(30), 10057-10065.
- Joseph-Soly, S., Asamoah, R. K., Skinner, W., & Addai-Mensah, J. (2020). Superabsorbent dewatering of refractory gold concentrate slurries. *Advanced Powder Technology*, 31(8), 3168-3176.
- Joseph Soly, S., Nosrati, A., Skinner, W., & Addai-Mensah, J. (2019). Superabsorbent-mediated dewaterability of fine hydrophobic sulphide mineral slurries. *Separation Science and Technology*, 1-15.
- Jung, A., Endres, M. B., & Weichold, O. (2020). Influence of Environmental Factors on the Swelling Capacities of Superabsorbent Polymers Used in Concrete. *Polymers*, 12(10), 2185.
- Justs, J., Wyrzykowski, M., Bajare, D., & Lura, P. (2015). Internal curing by superabsorbent polymers in ultra-high performance concrete. *Cement and concrete research*, 76, 82-90.
- Jyothi, A. N., Sajeew, M. S., Moorthy, S. N., Sreekumar, J. (2010). Effect of graft-copolymerization with poly (acrylamide) on rheological and thermal properties of cassava starch. *Journal of applied polymer science*, 116(1), 337-346.
- Kabamba, N.C. (2019). Optimisation du dosage des polymères superabsorbants (PSAs) dans le processus de densification des résidus miniers fins en pulpe: application au cas de la mine Canadian Malartic. *Mémoire de Maîtrise en génie minéral*, Polytechnique Montréal, 173 p.

- Kabiri, K., Omidian, H., Zohuriaan-Mehr, M., & Doroudiani, S. (2011). Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. *Polymer composites*, 32(2), 277-289.
- Kabiri, K., & Zohuriaan-Mehr, M. J. (2004). Porous superabsorbent hydrogel composites: synthesis, morphology and swelling rate. *Macromolecular Materials and Engineering*, 289(7), 653-661.
- Kang, S.-H., Hong, S.-G., & Moon, J. (2018). Importance of monovalent ions on water retention capacity of superabsorbent polymer in cement-based solutions. *Cement and Concrete Composites*, 88, 64-72.
- Kapeluszna, E., Kotwica, Ł., Różycka, A., & Golek, Ł. (2017). Incorporation of Al in CASH gels with various Ca/Si and Al/Si ratio: Microstructural and structural characteristics with DTA/TG, XRD, FTIR and TEM analysis. *Construction and Building Materials*, 155, 643-653.
- Kazanskii, K., & Dubrovskii, S. (1992). Chemistry and physics of “agricultural” hydrogels. In *Polyelectrolytes hydrogels chromatographic materials* (pp. 97-133): Springer.
- KCB (Klohn Crippen Berger), 2017. Report 2.50.1, Study of tailings management technologies. Prepared for the Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project, October 31, 164 p.
- Ke, X., Hou, H., Zhou, M., Wang, Y., & Zhou, X. (2015). Effect of particle gradation on properties of fresh and hardened cemented paste backfill. *Construction and Building Materials*, 96, 378-382.
- Kesimal, A., Ercikdi, B., & Yilmaz, E. (2003). The effect of desliming by sedimentation on paste backfill performance. *Minerals engineering*, 16(10), 1009-1011
- Kesimal, A., Yilmaz, E., & Ercikdi, B. (2004). Evaluation of paste backfill mixtures consisting of sulphide-rich mill tailings and varying cement contents. *Cement and concrete research*, 34(10), 1817-1822.
- Kiatkamjornwong, S., Mongkolsawat, K., Sonsuk, M. (2002). Synthesis and property characterization of cassava starch grafted poly [acrylamide-co-(maleic acid)] superabsorbent via γ -irradiation. *Polymer*, 43(14), 3915-3924.
- Kim, S., Kim, M., & Koh, W.-G. (2021). Preparation of Surface-Reinforced Superabsorbent Polymer Hydrogel Microspheres via Incorporation of In Situ Synthesized Silver Nanoparticles. *Polymers*, 13(6), 902.
- Kipcak, A. S., Ismail, O., Doymaz, I., & Piskin, S. (2014). Modeling and investigation of the swelling kinetics of acrylamide-sodium acrylate hydrogel. *Journal of Chemistry*, 2014.
- Kitamura, M. (2002). Controlling factor of polymorphism in crystallization process. *Journal of Crystal Growth*, 237, 2205-2214.
- Klug, R., & Schwarz, N. (2019). Dewatering tailings: rapid water recovery by use of centrifuges. Paper presented at the Proceedings of the 22nd International Conference on Paste, Thickened and Filtered Tailings.
- Kozicki, M., Kołodziejczyk, M., Szykowska, M., Pawlaczyk, A., Leśniewska, E., Matusiak, A., Karolczak, A. (2016). Hydrogels made from chitosan and silver nitrate. *Carbohydrate Polymers*, 140, 74-87.

- Krafcik, M. J. and K. A. Erk (2016). Characterization of superabsorbent poly (sodium-acrylate acrylamide) hydrogels and influence of chemical structure on internally cured mortar. *Materials and Structures* 49(11): 4765-4778.
- Kuai, L., Doulami, F., Verstraete, W. (2000). Sludge treatment and reuse as soil conditioner for small rural communities. *Bioresource Technology*, 73(3), 213-219.
- Ladhari, N., Hassen, M. B., Saieb, S., & Palet, D. Etude de l'effet d'un ensemble de paramètres sur la performance des couches bébés.
- Lamos, A., & Clark, I. (1989). The influence of material composition and sample geometry on the strength of cemented backfill. Communication présentée à la International Symposium on mining with backfill. 4.
- 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., Verburg, R., Cincilla, W., & Welch, D. (1997). Paste technology for underground backfill and surface tailings disposal applications. Short Course Notes, Canadian Institute of Mineral and Metal.
- Lapointe U. (2020). Mine Waste in Canada, A Growing LiabilityMining. Watch Canada, 17 p. <https://miningwatch.ca/blog/2020/10/5/mine-waste-canada-growing-liability>.
- Larianovsky, P. (2007). Internal curing of concrete using super-absorbent polymers. MSc Thesis, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa,
- Lawrence, C. (1992). The influence of binder type on sulfate resistance. *Cement and concrete research*, 22(6), 1047-1058.
- Lee, C. K., Diesendruck, C. E., Lu, E., Pickett, A. N., May, P. A., Moore, J. S., & Braun, P. V. (2014). Solvent swelling activation of a mechanophore in a polymer network. *Macromolecules*, 47(8), 2690-2694.
- Lee, H., Wong, H., & Buenfeld, N. (2016). Self-sealing of cracks in concrete using superabsorbent polymers. *Cement and concrete research*, 79, 194-208.
- Lee, H., Wong, H., & Buenfeld, N. (2018). Effect of alkalinity and calcium concentration of pore solution on the swelling and ionic exchange of superabsorbent polymers in cement paste. *Cement and Concrete Composites*, 88, 150-164.
- Lee, W. F., & Chen, C. F. (1998). Poly (2-hydroxyethyl methacrylate-co-sulfobetaine) hydrogels. II. Synthesis and swelling behaviors of the [2-hydroxyethyl methacrylate-co-3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] hydrogels. *Journal of applied polymer science*, 69(10), 2021-2034.
- Lee, W. F., & Tu, Y. M. (1999). Superabsorbent polymeric materials. VI. Effect of sulfobetaine structure on swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate-co-sulfobetaines) in aqueous salt solutions. *Journal of applied polymer science*, 72(9), 1221-1232.
- Lee, W. F., & Wu, R. J. (1996). Superabsorbent polymeric materials. I. Swelling behaviors of crosslinked poly (sodium acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) in aqueous salt solution. *Journal of applied polymer science*, 62(7), 1099-1114.

- Lee, W. F., & Wu, R. J. (1997). Superabsorbent polymeric materials. II. Swelling behavior of crosslinked poly [sodium acrylate-co-3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] in aqueous salt solution. *Journal of applied polymer science*, 64(9), 1701-1712.
- Lee, W. F., & Yang, L. G. (2004). Superabsorbent polymeric materials. XII. Effect of montmorillonite on water absorbency for poly (sodium acrylate) and montmorillonite nanocomposite superabsorbents. *Journal of applied polymer science*, 92(5), 3422-3429.
- Lee, W. F., & Yeh, P. L. (1997). Superabsorbent polymeric materials III. Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate) in aqueous salt solution. *Journal of applied polymer science*, 64(12), 2371-2380.
- le Roux, K., Bawden, W. F., & Grabinsky, M. F. (2005). Field properties of cemented paste backfill at the Golden Giant mine. *Mining Technology*, 114(2), 65-80.
- Li, A., Wang, A., & Chen, J. (2004a). Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization. *Journal of applied polymer science*, 92(3), 1596-1603.
- Li, A., Wang, A., & Chen, J. (2004b). Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composites. II. Swelling behaviors of superabsorbent composites in saline solutions and hydrophilic solvent–water mixtures. *Journal of applied polymer science*, 94(5), 1869-1876.
- Li, A., Zhang, J., & Wang, A. (2007). Utilization of starch and clay for the preparation of superabsorbent composite. *Bioresource Technology*, 98(2), 327-332.
- Li, L., & Aubertin, M. (2007). An improved solution to estimate the stress state in sub-vertical backfilled stopes. *OttawaGeo*, April.
- Li, L., & Aubertin, M. (2012). A modified solution to assess the required strength of exposed backfill in mine stopes. *Canadian geotechnical journal*, 49(8), 994-1002.
- Li M, Moerman A (2002) Perspectives on the scientific and engineering principles underlying flow of mineral pastes. In: *Proceedings 34th annual meeting of CMP*, Ottawa, Canada, Paper No. 35, pp 573–595.
- Li, P., Kim, N. H., & Lee, J. H. (2009). Swelling behavior of polyacrylamide/laponite clay nanocomposite hydrogels: pH-sensitive property. *Composites Part B: Engineering*, 40(4), 275-283.
- Li, Z., Zhang, S., Liang, X., Granja, J., Azenha, M., & Ye, G. (2020). Internal curing of alkali-activated slag-fly ash paste with superabsorbent polymers. *Construction and Building Materials*, 263, 120985.
- Liang, R., Yuan, H., Xi, G., & Zhou, Q. (2009). Synthesis of wheat straw-g-poly (acrylic acid) superabsorbent composites and release of urea from it. *Carbohydrate Polymers*, 77(2), 181-187.
- Lin, J., Wu, J., Yang, Z., & Pu, M. (2001). Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(6), 422-424.
- Liu, J., Farzadnia, N., & Shi, C. (2020). Effects of superabsorbent polymer on interfacial transition zone and mechanical properties of ultra-high performance concrete. *Construction and Building Materials*, 231, 117142.

- Liu, L., Xin, J., Huan, C., Qi, C., Zhou, W., & Song, K.-I. (2020). Pore and strength characteristics of cemented paste backfill using sulphide tailings: Effect of sulphur content. *Construction and Building Materials*, 237, 117452.
- Liu, X., Li, X., Lu, Z., Miao, X., & Feng, Y. (2011). Modified acrylic-based superabsorbents with hydrophobic monomers: synthesis, characterization and swelling behaviors. *Journal of Polymer Research*, 18(5), 897-905.
- Luo, H., Wu, K., Wang, Q., Zhang, T. C., Lu, H., Rong, H., & Fang, Q. (2020). Forward osmosis with electro-responsive P (AMPS-co-AM) hydrogels as draw agents for desalination. *Journal of Membrane Science*, 593, 117406.
- Luo, W., Zhang, W. A., Chen, P., & Fang, Y. e. (2005). Synthesis and properties of starch grafted poly [acrylamide-co- (acrylic acid)]/montmorillonite nanosuperabsorbent via γ -ray irradiation technique. *Journal of applied polymer science*, 96(4), 1341-1346.
- Lura, P., Durand, F., Loukili, A., Kovler, K., & Jensen, O. M. (2006). Compressive strength of cement pastes and mortars with superabsorbent polymers. Paper presented at the Int. RILEM Conference on Volume Changes of hardening concrete: Testing and Mitigation.
- McCarthy, D.F. 2007. *Essentials of soil mechanics and foundations: Basic geotechnics*. 7th ed. Prentice Hall Books.
- Ma, Z., Li, Q., Yue, Q., Gao, B., Xu, X., & Zhong, Q. (2011). Synthesis and characterization of a novel super-absorbent based on wheat straw. *Bioresource Technology*, 102(3), 2853-2858.
- Magalhães, A. S. G., Almeida Neto, M. P., Bezerra, M. N., Ricardo, N. M., & Feitosa, J. (2012). Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Química Nova*, 35(7), 1464-1467.
- Mahdavinia, G., Pourjavadi, A., Hosseinzadeh, H., & Zohuriaan, M. (2004). Modified chitosan 4. Superabsorbent hydrogels from poly (acrylic acid-co-acrylamide) grafted chitosan with salt-and pH-responsiveness properties. *European Polymer Journal*, 40(7), 1399-1407.
- Marchant, R., Yu, D., & Khoo, C. (1989). Preparation and characterization of plasma-polymerized N-vinyl-2-pyrrolidone films. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 27(3), 881-895.
- Martens, P., & Anseth, K. (2000). Characterization of hydrogels formed from acrylate modified poly (vinyl alcohol) macromers. *Polymer*, 41(21), 7715-7722.
- Martin, V., McMullen, J., & Aubertin, M. (2005). Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur. Paper presented at the Proceedings of the 2nd International Symposium on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada.
- Masuda, K., & Iwata, H. (1990). Dewatering of particulate materials utilizing highly water-absorptive polymer. *Powder Technology*, 63(2), 113-119.
- Matsuo, S., Takahashi, S., & Ito, S. (2002). Acrylic polymer, process for the production of the same, biodegradable builder, detergent composition and dispersant. In: Google Patents.
- Mechtcherine, V., Dudziak, L., & Hempel, S. (2009). Mitigating early age shrinkage of ultra-high performance concrete by using super absorbent polymers (SAP). *Proceedings of the Creep, Shrinkage, and Durability Mechanics of Concrete and Concrete Structures*, 847-853.

- Mechtcherine, V., & Reinhardt, H.-W. (2012). Application of super absorbent polymers (SAP) in concrete construction: state-of-the-art report prepared by Technical Committee 225-SAP (Vol. 2): Springer Science & Business Media.
- Mechtcherine, V., Secrieru, E., & Schröfl, C. (2015). Effect of superabsorbent polymers (SAPs) on rheological properties of fresh cement-based mortars—Development of yield stress and plastic viscosity over time. *Cement and concrete research*, 67, 52-65.
- Meggyes, T., & Debreczeni, A. (2006). Paste technology for tailings management. *Land Contamination & Reclamation*, 14(4), 815-827.
- Mignon, A., De Belie, N., Dubruel, P., & Van Vlierberghe, S. (2019). Superabsorbent polymers: A review on the characteristics and applications of synthetic, polysaccharide-based, semi-synthetic and ‘smart’ derivatives. *European Polymer Journal*, 117, 165-178.
- Mignon, A., Graulus, G.-J., Snoeck, D., Martins, J., De Belie, N., Dubruel, P., & Van Vlierberghe, S. (2015). PH-sensitive superabsorbent polymers: a potential candidate material for self-healing concrete. *Journal of Materials Science*, 50(2), 970-979.
- Mignon, A., Snoeck, D., Dubruel, P., Van Vlierberghe, S., & De Belie, N. (2017). Crack mitigation in concrete: superabsorbent polymers as key to success? *Materials*, 10(3), 237.
- 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.
- Mitchell, R. (1989). Stability of cemented tailings backfill. *Computer and physical modelling in geotechnical engineering*. Balkema, Rotterdam, 501-507.
- Mizani, S. (2010). Rheology of thickened gold tailings for surface deposition. Carleton University.
- Mo, C., Shu-quan, Z., Hua-Min, L., Zhan-bin, H., & Shu-qin, L. (2006). Synthesis of poly (acrylic acid)/sodium humate superabsorbent composite for agricultural use. *Journal of applied polymer science*, 102(6), 5137-5143.
- Møller, P. C., Mewis, J., & Bonn, D. (2006). Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice. *Soft Matter*, 2(4), 274-283.
- Moncur, M., Jambor, J., Ptacek, C., & Blowes, D. (2009). Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry*, 24(12), 2362-2373.
- Moreno, J., Kendall, S., & Ortiz, A. (2018). Dewatering options for management of fine gold tailings in Western Australian Goldfields. Paper presented at the Proceedings of the 21st International Seminar on Paste and Thickened Tailings.
- Moreno, J., Thompson, N., & Hore, C. (2014). Selection criteria for two alternative thickened slurries to be deposited over conventional tailings: storage capacity and liquefaction. Paper presented at the Proceedings of the 17th International Seminar on Paste and Thickened Tailings, Infomine Inc, Canada.
- Mostafa, M.N. (2010). Biosolids thickening using superabsorbent polymers. Master's thesis in Environmental Engineering, College of the Illinois Institute of Technology, 76 p.
- Mousa, M. H., Dong, Y., & Davies, I. J. (2016). Recent advances in bionanocomposites: Preparation, properties, and applications. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65(5), 225-254.

- Mu, Y., Du, D., Yang, R., & Xu, Z. (2015). Preparation and performance of poly (acrylic acid–methacrylic acid)/montmorillonite microporous superabsorbent nanocomposite. *Materials Letters*, 142, 94-96.
- Mukhopadhyay, R., Bhaduri, D., Sarkar, B., Rusmin, R., Hou, D., Khanam, R., Bhatnagar, A. (2020). Clay–polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 383, 121125.
- Murthy, P. K., Mohan, Y. M., Sreeramulu, J., & Raju, K. M. (2006). Semi-IPNs of starch and poly (acrylamide-co-sodium methacrylate): Preparation, swelling and diffusion characteristics evaluation. *Reactive and Functional Polymers*, 66(12), 1482-1493.
- Neville, A. M. (1995). *Properties of concrete* (Vol. 4): Longman London.
- Nyyssölä, A., & Ahlgren, J. (2019). Microbial degradation of polyacrylamide and the deamination product polyacrylate. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 139, 24-33.
- Omidian, H., Hashemi, S., Sammes, P., & Meldrum, I. (1998). A model for the swelling of superabsorbent polymers. *Polymer*, 39(26), 6697-6704.
- Omidian, H., Hashemi, S., Sammes, P., & Meldrum, I. (1999). Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity). *Polymer*, 40(7), 1753-1761.
- Osada, Y. (1987). Conversion of chemical into mechanical energy by synthetic polymers (chemomechanical systems). *Polymer Physics*, 1-46.
- Ouattara, D., Yahia, A., Mbonimpa, M., & Belem, T. (2017). Effects of superplasticizer on rheological properties of cemented paste backfills. *International journal of mineral processing*, 161, 28-40.
- Ouattara D., Belem T., Mbonimpa M., Yahia A. (2018). Effect of superplasticizers on the consistency and unconfined compressive strength of cemented paste backfills. *Construction and Building Materials*. 181: 59-72.
- Owen, J., Kemp, D., Lèbre, É., Svobodova, K., Murillo, G. P. (2020). Catastrophic tailings dam failures and disaster risk disclosure. *International journal of disaster risk reduction*, 42, 101361.
- Padmanabhan, M. and M. Bhattacharya (1991). Flow behavior and exit pressures of corn meal under high-shear–high-temperature extrusion conditions using a slit die. *Journal of Rheology* 35(3): 315-343.
- Paiva, H., Esteves, L., Cachim, P., & Ferreira, V. (2009). Rheology and hardened properties of single-coat render mortars with different types of water retaining agents. *Construction and Building Materials*, 23(2), 1141-1146.
- Panchal, S., Deb, D., & Sreenivas, T. (2018). Variability in rheology of cemented paste backfill with hydration age, binder and superplasticizer dosages. *Advanced Powder Technology*, 29(9), 2211-2220
- Parvathy, P. C., & Jyothi, A. N. (2012). Synthesis, characterization and swelling behaviour of superabsorbent polymers from cassava starch-graft-poly (acrylamide). *Starch-Stärke*, 64(3), 207-218.

- Paterson, A. (2004). High density slurry and paste tailings, transport systems. Paper presented at the International Platinum Conference 'Platinum Adding Value.
- Peer, T. (2003). Dewatering of coal fines using a super absorbent polymer. *Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 103(6), 403-409.
- Peppas, N., & Mikos, A. (1986). Preparation methods and structure of hydrogels. *Hydrogels in medicine and pharmacy*, 1, 1-27.
- Peyronnard, O., & Benzaazoua, M. (2012). Alternative by-product based binders for cemented mine backfill: Recipes optimisation using Taguchi method. *Minerals engineering*, 29, 28-38.
- Piérard, J., Pollet, V., & Cauberg, N. (2006). Mitigating autogenous shrinkage in HPC by internal curing using superabsorbent polymers. Paper presented at the International RILEM conference on volume changes of hardening concrete: Testing and mitigation.
- Pokharel, M., & Fall, M. (2013). Combined influence of sulphate and temperature on the saturated hydraulic conductivity of hardened cemented paste backfill. *Cement and Concrete Composites*, 38, 21-28.
- Poudama, L.E. (2020). Influence de la chimie de l'eau sur la performance des polymères superabsorbants utilisés pour l'épaississement des pulpes de résidus miniers. *Mémoire de Maîtrise en génie minéral, UQAT-Polytechnique Montréal*, 159 p.
- Pourjavadi, A., Fakoorpoor, S. M., Hosseini, P., & Khaloo, A. (2013). Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, 37, 196-204.
- Pourjavadi, A., Sadeghi, M., & Hosseinzadeh, H. (2004). Modified carrageenan. 5. Preparation, swelling behavior, salt-and pH-sensitivity of partially hydrolyzed crosslinked carrageenan-graft-polymethacrylamide superabsorbent hydrogel. *Polymers for advanced technologies*, 15(11), 645-653.
- Radwan, M. A., Al-Sweasy, O. H., & Elazab, H. A. (2017). Preparation of Hydrogel Based on Acryl Amide and Investigation of Different Factors Affecting Rate and Amount of Absorbed Water. *Agricultural Sciences*, 8(02), 161.
- Ramaraj, B., & Radhakrishnan, G. (1994). Interpenetrating hydrogel networks based on gelatin and polyacrylamide: synthesis, swelling, and drug release analysis. *Journal of applied polymer science*, 52(7), 837-846.
- Ramgopal, S., Ramprasad, V. H., Manole, M. D., & Maguire, R. C. (2019). Expansile superabsorbent polymer ball foreign body in the ear. *The Journal of emergency medicine*, 56(6), e115-e117.
- Revell, M. (2000). Cannington backfill taking the pig out of paste. Paper presented at the Paste Technology Seminar.
- Rico, M., Benito, G., Salgueiro, A., Díez-Herrero, A., & Pereira, H. (2008). Reported tailings dam failures: a review of the European incidents in the worldwide context. *Journal of Hazardous Materials*, 152(2), 846-852.
- Robinsky, E., & EI, R. (1975). Thickened discharge. A new approach to tailings disposal.

- Rodriguez, D., Romero-Garcia, J., Ramirez-Vargas, E., Ledezma-Pérez, A., & Arias-Marin, E. (2006). Synthesis and swelling characteristics of semi-interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly (acrylamide) and poly (γ -glutamic acid). *Materials Letters*, 60(11), 1390-1393.
- Roshani, A., Fall, M., Kennedy, K. (2017). Impact of drying on geo-environmental properties of mature fine tailings pre-dewatered with super absorbent polymer. *International journal of environmental science and technology*, 14(3), 453-462.
- Roussel, N., & Coussot, P. (2006). Ecoulements d'affaissement et d'étalement: modélisation, analyse et limites pratiques. *Revue européenne de génie civil*, 10(1), 25-44.
- Qi, C., Chen, Q., Fourie, A., Zhao, J., & Zhang, Q. (2018). Pressure drop in pipe flow of cemented paste backfill: Experimental and modeling study. *Powder Technology*, 333, 9-18.
- Qi, C. and A. Fourie (2019). Cemented paste backfill for mineral tailings management: Review and future perspectives. *Minerals engineering* 144: 106025.
- Sadeghi, M., & Hosseinzadeh, H. (2008). Synthesis and swelling behavior of starch-poly (sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogel. *Turkish Journal of Chemistry*, 32(3), 375-388.
- Sadeghi, H. Shasavari, S. Mirdarikvande, M. Alahyari, M. (2013). Investigation Swelling Behavior of a Novel alginate-based Composite Hydrogel in various salinity solutions, *Bull. Env. Pharmacol. Life Sci.* 3 (1) 135–139.
- Sahi A., El Mahboub K., Belem T., Maqsoud A., Mbonimpa, M. (2019). Dewatering of Mine Tailings Slurries Using Superabsorbent Polymers (SAPs) Reclaimed from Industrial Reject of Baby Diapers: A Preliminary Study. *Minerals*. 9(12): 785-803.
- Sahi, A., Belem, T., Maqsoud, A., Mbonimpa, M. (2017). Preliminary assessment of tailings pulp thickening using super absorbent polymers. *Proceeding of the Canadian Geotechnical Conference, GeoOttawa2017, Ottawa, Canada (paper 832)*, 8 p.
- Sánchez-Andrea, I., Sanz, J. L., Bijmans, M. F., & Stams, A. J. (2014). Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, 269, 98-109.
- Sánchez-Orozco, R., Timoteo-Cruz, B., Torres-Blancas, T., & Ureña-Núñez, F. (2017). Valorization of superabsorbent polymers from used disposable diapers as soil moisture retainer. *International Journal of Research–Granthaalayah*, 5(4), 105-117.
- Sand, A., & Vyas, A. (2020). Superabsorbent polymer based on guar gum-graft-acrylamide: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 27(2), 43.
- Sanders, R., Sun, R., Gillies, R., McKibben, M., Litzenberger, C., & Shook, C. (2004). Deposition velocities for particles of intermediate size in turbulent flow. Paper presented at the Hydrotransport.
- Santiago, F., Mucientes, A. E., Osorio, M., & Poblete, F. J. (2006). Synthesis and swelling behaviour of poly (sodium acrylate)/sepiolite superabsorbent composites and nanocomposites. *Polymer international*, 55(8), 843-848.
- Saurabh, K., Kanchikeri Math, M., Datta, S. C., Thekkumpurath, A. S., & Kumar, R. (2019). Nanoclay polymer composites loaded with urea and nitrification inhibitors for controlling nitrification in soil. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 65(4), 478-491.

- Schexnaider, P., & Schmidt, G. (2009). Nanocomposite polymer hydrogels. *Colloid and Polymer Science*, 287(1), 1-11.
- Schowalter, W., & Christensen, G. (1998). Toward a rationalization of the slump test for fresh concrete: comparisons of calculations and experiments. *Journal of Rheology*, 42(4), 865-870.
- Schröfl, C., Mechtcherine, V., & Gorges, M. (2012). Relation between the molecular structure and the efficiency of superabsorbent polymers (SAP) as concrete admixture to mitigate autogenous shrinkage. *Cement and concrete research*, 42(6), 865-873.
- Seggiani, M., Cinelli, P., Elnaby, H., & Azaam, M. M. (2020). Swelling capacity of sugarcane bagasse-g-poly (acrylamide)/attapulgit superabsorbent composites and their application as slow release fertilizer. *European Polymer Journal*, 109769.
- Sellgren, A., Addie, G., & Whitlock, L. (2005). Technical-economical feasibility of using centrifugal pumps in high-density thickened tailings slurry systems, paper to be presented at the Paste 2005, Int'l seminar on paste and thickened tailings, Santiago, Chile, April 20.
- Shah, L. A., Khan, M., Javed, R., Sayed, M., Khan, M. S., Khan, A., & Ullah, M. (2018). Superabsorbent polymer hydrogels with good thermal and mechanical properties for removal of selected heavy metal ions. *Journal of Cleaner Production*, 201, 78-87.
- Shi, X.-N., Wang, W.-B., & Wang, A.-Q. (2011). Effect of surfactant on porosity and swelling behaviors of guar gum-g-poly (sodium acrylate-co-styrene)/attapulgit superabsorbent hydrogels. *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, 88(1), 279-286.
- Shim, Y., Hong, G., & Choi, S. (2018). Autogenous healing of early-age cementitious materials incorporating superabsorbent polymers exposed to wet/dry cycles. *Materials*, 11(12), 2476.
- Shook, C., & Sumner, R. (2001). Deposition velocities for slurry flows. *Handbook of Powder Technology*, 10, 445-457.
- Shou, G. and M. Martínez (2003). Feasibility of using centrifugal pumps to transport thickened tailings. International seminar on paste and thickened tailings: Melbourne, Australia.
- Sieger, C., Kroon, A., Batelaan, J., & Van Ginkel, C. (1995). Biodegradation of carboxymethyl celluloses by *Agrobacterium* CM-1. *Carbohydrate Polymers*, 27(2), 137-143.
- Sims, J., Ellwood, P., & Taylor, H. (1993). Pollutants from laser cutting and hot gas welding of plastics. *The Annals of Occupational Hygiene*, 37(6), 665-672.
- Singh, V., Tiwari, A., Pandey, S., & Singh, S. K. (2006). Microwave-accelerated Synthesis and Characterization of Potato Starch-g-poly (acrylamide). *Starch-Stärke*, 58(10), 536-543.
- Siriwatwechakul, W., Siramanont, J., & Vichit-Vadakan, W. (2012). Behavior of superabsorbent polymers in calcium-and sodium-rich solutions. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24(8), 976-980.
- Sirousazar, M., Kokabi, M., & Yari, M. (2008). Mass transfer during the pre-usage dehydration of polyvinyl alcohol hydrogel wound dressings.
- Skeeles, B. (1998). Design of paste backfill plant and distribution system for the Cannington project. Australian Institute of Mining and Metallurgy, Publication Series (1), 59-63.

- Slaughter, B. V., Khurshid, S. S., Fisher, O. Z., Khademhosseini, A., & Peppas, N. A. (2009). Hydrogels in regenerative medicine. *Advanced materials*, 21(32-33), 3307-3329.
- Smith, J., Dejongh, C., & Mitchell, R. (1983). Large scale model tests to determine backfill strength requirements for pillar recovery at the Black Mountain Mine. Paper presented at the Proceedings of international symposium on mining with backfill, Lulea, June.
- Smith, S. J., & Lind, E. J. (1995). Superabsorbent polymer having improved absorption rate and absorption under pressure. In: Google Patents.
- Snoeck, D., Van Tittelboom, K., De Belie, N., Steuperaert, S., & Dubruel, P. (2012). The use of superabsorbent polymers as a crack sealing and crack healing mechanism in cementitious materials. Communication présentée à la 3rd International conference on concrete repair, rehabilitation and retrofitting, Cape Town.
- Snoeck, D., Dubruel, P., & De Belie, N. (2014). How to seal and heal cracks in cementitious materials by using superabsorbent polymers. Paper presented at the Proceedings of the Conference on Application of Superabsorbent Polymers and Other New Admixtures in Concrete Construction, Dresden, Germany.
- Snoeck, D., & De Belie, N. (2016). Repeated autogenous healing in strain-hardening cementitious composites by using superabsorbent polymers. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(1), 04015086.
- Snoeck, D., Moerkerke, B., Mignon, A., & De Belie, N. (2020). In-situ crosslinking of superabsorbent polymers as external curing layer compared to internal curing to mitigate plastic shrinkage. *Construction and Building Materials*, 262, 120819.
- Snoeck, D., Pel, L., & De Belie, N. (2017). The water kinetics of superabsorbent polymers during cement hydration and internal curing visualized and studied by NMR. *Scientific reports*, 7(1), 1-14.
- Snoeck, D., Pel, L., & De Belie, N. (2019). Comparison of different techniques to study the nanostructure and the microstructure of cementitious materials with and without superabsorbent polymers. *Construction and Building Materials*, 223, 244-253.
- Snoeck, D., Pel, L., & De Belie, N. (2020). Autogenous healing in cementitious materials with superabsorbent polymers quantified by means of NMR. *Scientific reports*, 10(1), 1-6.
- Sofrá, F., & Boger, D. V. (2002). Environmental rheology for waste minimisation in the minerals industry. *Chemical Engineering Journal*, 86(3), 319-330.
- Sohn, O., & Kim, D. (2003). Theoretical and experimental investigation of the swelling behavior of sodium polyacrylate superabsorbent particles. *Journal of applied polymer science*, 87(2), 252-257.
- Spelay, R. B. (2007). Solids transport in laminar, open channel flow of non-Newtonian slurries. The University of Saskatchewan,
- Staples, T. L., & Chatterjee, P. K. (2002). Synthetic superabsorbents. In *Textile Science and Technology* (Vol. 13, pp. 283-322): Elsevier.
- Stirner, M. (2014). Clay Linked Gels: Mechanical Enhancement of Hydrogels by Incorporation of Clay Minerals. Universität Bayreuth.

- Stone, D. (1993). The optimization of mix designs for cemented rockfill. Communication présentée à la Minefill.
- Stubičar, N., Marković, B., Tonejc, A., & Stubičar, M. (1993). Crystal growth of lead fluoride phases using the constant composition method III. Effect of pH and ionic strength. *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2), 300-304.
- Sveinson, S. (1999). Characterisation of tailings for paste backfill system design. University of British Columbia,
- Swift, G., Freeman, M., Paik, Y., Simon, E., Wolk, S., & Yocom, K. (1997). Design and development of biodegradable polymeric poly (carboxylic acids) as co-builders for detergents. Paper presented at the Macromolecular Symposia.
- TA Instrument, Rheology Advantage Data Analysis: Rheometrics series getting started guide, 109 Lukens Drive, New Castle, DE 19720, 2004, pp. 60.
- Tahir, M. H., ur Rahman, A., & Liu, H.-w. (2019). Superabsorbent capability and high retention ability of China clay (Kaolinite)/polyacrylic acid composites for aqueous solution. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 32(4), 508.
- Tai, C. Y., Chang, M.-C., Wu, C.-K., & Lin, Y.-C. (2006). Interpretation of calcite growth data using the two-step crystal growth model. *Chemical Engineering Science*, 61(16), 5346-5354.
- Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S.-T., & Ueno-Nishio, S. (1982). Collapse of gels in an electric field. *SCIENCE*, 218(4571), 467-469.
- 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.
- Taylor, L. D., & Cerankowski, L. D. (1975). Preparation of films exhibiting a balanced temperature dependence to permeation by aqueous solutions—a study of lower consolute behavior. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 13(11), 2551-2570.
- Taylor, H. F. (1997). *Cement chemistry* (Vol. 2): Thomas Telford London.
- Thakur, S., & Arotiba, O. A. (2018). Synthesis, swelling and adsorption studies of a pH-responsive sodium alginate–poly (acrylic acid) superabsorbent hydrogel. *Polymer Bulletin*, 75(10), 4587-4606.
- Theriault, J. A., Frostiak, J., & Welch, D. (2003). Surface disposal of past tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania. Paper presented at the Proceedings (CD-Rom) of Sudbury Mining and Environment conference. Eds G. Spiers, P. Beckett, H. Conroy, Prof.
- Thiery, M., Villain, G., Dangla, P., & Platret, G. (2007). Investigation of the carbonation front shape on cementitious materials: effects of the chemical kinetics. *Cement and concrete research*, 37(7), 1047-1058.
- Thomas, E., Nantel, J., & Notely, K. (1979). *Fill Technology in Underground Metalliferous Mines* (International Academic Services, Ed.). Canada: International Academic Services.
- Thompson, N., & Moreno, P. (2017). Thickened tailings deposition for closure. Paper presented at the Proceedings of the 20th International Seminar on Paste and Thickened Tailings.

- 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.
- Thakur, N. (2008). Characterization of physico-mechanical properties of consolidated paste backfill columns of LaRonde Mine. Summer Work Report. Retrieved from
- Tian, H., Wang, K., Liu, D., Yan, J., Xiang, A., & Rajulu, A. V. (2017). Enhanced mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)/corn starch blends by nanoclay intercalation. *International journal of biological macromolecules*, 101, 314-320.
- Toledo Filho, R. D., Silva, E. F., Lopes, A. N., Mechtcherine, V., & Dudziak, L. (2012). Effect of superabsorbent polymers on the workability of concrete and mortar. In *Application of Super Absorbent Polymers (SAP) in Concrete Construction* (pp. 39-50): Springer.
- Tomić, S. L., Dimitrijević, S. I., Marinković, A. D., Najman, S., & Filipović, J. M. (2009). Synthesis and characterization of poly (2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid) copolymeric hydrogels. *Polymer Bulletin*, 63(6), 837.
- Tsobanoglous, G., Schroeder, E.D. (1985). *Water Quality: characteristics, modeling and modification..* Reading MA .Addison-Wesley Publishing Co.
- Twardowska I., Allen H.E. (2004). Chapter I.2 - Solid waste origins: sources, trends, quality, quantity, Editor(s): Irena Twardowska, *Waste Management Series*, Elsevier, Volume 4, 2004, Pages 33-88.
- Urgessa, G., Choi, K.-B., & Yeon, J. H. (2018). Internal relative humidity, autogenous shrinkage, and strength of cement mortar modified with superabsorbent polymers. *Polymers*, 10(10), 1074.
- U.S. Federal Highway Administration Research and Technology. (2016). *User Guidelines for Waste and Byproduct Materials in Pavement Construction*. Report FHWA-RD-97-148, 78 p. (online).
- Vafaei, B., Farzanian, K., & Ghahremaninezhad, A. (2020). The influence of superabsorbent polymer on the properties of alkali-activated slag pastes. *Construction and Building Materials*, 236, 117525.
- Vick, S. G. (1990). *Planning, design, and analysis of tailings dams: BiTech*.
- Viebke, J., Elble, E., & Gedde, U. (1996). Degradation of polyolefin pipes in hot water applications: Simulation of the degradation process. *Polymer Engineering & Science*, 36(4), 458-466.
- Vikan, H. and H. Justnes (2003). Influence of silica fume on rheology of cement paste. *Proc. Int. Symp. Self-Compacting Concrete*, Reykjavik, Iceland.
- Vivek, A., & Dhamodharan, R. (2008). Amphiphilic polystyrene-graft-poly (N, N-dimethylamino-2-ethyl methacrylate) hydrogels synthesized via room temperature ATRP: Studies on swelling behaviour and dye sorption. *Reactive and Functional Polymers*, 68(5), 967-973.
- Wallevik, O. (2009). *Introduction to rheology of fresh concrete*. Innovation center Iceland, Reykjavik.
- Wang, C., Harbottle, D., Liu, Q., & Xu, Z. (2014). Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice. *Minerals engineering*, 58, 113-131.

- Wang, J., Wang, W., & Wang, A. (2010). Synthesis, characterization and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgit superabsorbent composite. *Polymer Engineering & Science*, 50(5), 1019-1027.
- Wang, Q., Zhang, J., & Wang, A. (2009). Preparation and characterization of a novel pH-sensitive chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgit/sodium alginate composite hydrogel bead for controlled release of diclofenac sodium. *Carbohydrate Polymers*, 78(4), 731-737.
- Wang, X., Zheng, Y., & Wang, A. (2009). Fast removal of copper ions from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgit composites. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2), 970-977.
- Wei, C., Huang, Y., Liao, Q., Fu, Q., Xia, A., & Sun, Y. (2018). The kinetics of the polyacrylic superabsorbent polymers swelling in microalgae suspension to concentrate cells density. *Bioresource Technology*, 249, 713-719.
- Wen, Y., Zhu, X., Gauthier, D. E., An, X., Cheng, D., Ni, Y., & Yin, L. (2015). Development of poly (acrylic acid)/nanofibrillated cellulose superabsorbent composites by ultraviolet light induced polymerization. *Cellulose*, 22(4), 2499-2506.
- Wennberg, T., Sellgren, A., & Goldkuhl, I. (2008). Rheological and depositional characterisation of paste-like tailings slurries. Paper presented at the Konferens i mineralteknik 2008: 05/02/2008-06/02/2008.
- Wirick, M. (1968). A study of the enzymic degradation of CMC and other cellulose ethers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 6(7), 1965-1974.
- Wu, F., Zhang, Y., Liu, L., & Yao, J. (2012). Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2519-2525.
- Wu, J., Lin, J., Zhou, M., & Wei, C. (2000). Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite. *Macromolecular Rapid Communications*, 21(15), 1032-1034.
- Wu, J., Wei, Y., Lin, J., & Lin, S. (2003). Study on starch-graft-acrylamide/mineral powder superabsorbent composite. *Polymer*, 44(21), 6513-6520.
- Xenidis, A., Mylona, E., & Paspaliaris, I. (2002). Potential use of lignite fly ash for the control of acid generation from sulphidic wastes. *Waste management*, 22(6), 631-641.
- Xiao, X., Yu, L., Xie, F., Bao, X., Liu, H., Ji, Z., Chen, L. (2017). One-step method to prepare starch-based superabsorbent polymer for slow release of fertilizer. *Chemical Engineering Journal*, 309, 607-616.
- Xue, G., Yilmaz, E., Song, W., & Yilmaz, E. (2019). Influence of fiber reinforcement on mechanical behavior and microstructural properties of cemented tailings backfill. *Construction and Building Materials*, 213, 275-285.
- Yan, Y., Glover, S., Jameson, G., & Biggs, S. (2004). The flocculation efficiency of polydisperse polymer flocculants. *International journal of mineral processing*, 73(2-4), 161-175.
- Yan, B., Zhu, W., Hou, C., Yu, Y., & Guan, K. (2020). Effects of coupled sulphate and temperature on internal strain and strength evolution of cemented paste backfill at early age. *Construction and Building Materials*, 230, 116937.

- Yang, Y., Lepech, M. D., Yang, E.-H., & Li, V. C. (2009). Autogenous healing of engineered cementitious composites under wet–dry cycles. *Cement and concrete research*, 39(5), 382-390.
- Yang, J., Wang, F., Liu, Z., Liu, Y., & Hu, S. (2019). Early-state water migration characteristics of superabsorbent polymers in cement pastes. *Cement and concrete research*, 118, 25-37.
- Yeong, C. J. L., & Goy, Y. (2014). Evaluation of superabsorbent polymers in diapers.
- Yılmaz, T., Ercikdi, B., Cihangir, F., 2020. Evaluation of the neutralization performances of the industrial waste products (IWPs) in sulphide-rich environment of cemented paste backfill. *J. Environ. Manag.* 258 (15), 110037.
- Yin, S., Wu, A., Hu, K., Wang, Y., & Zhang, Y. (2012). The effect of solid components on the rheological and mechanical properties of cemented paste backfill. *Minerals engineering*, 35, 61-66.
- Yin, S., Shao, Y., Wu, A., Wang, Z., & Yang, L. (2020). Assessment of expansion and strength properties of sulfidic cemented paste backfill cored from deep underground stopes. *Construction and Building Materials*, 230, 116983.
- Yin, S., Shao, Y., Wu, A., Wang, H., Liu, X., Wang, Y. (2020). A systematic review of paste technology in metal mines for cleaner production in China. *Journal of Cleaner Production*, 247, 119590.
- Yu, J., Shainberg, I., Yan, Y., Shi, J., Levy, G., & Mamedov, A. (2011). Superabsorbents and semiarid soil properties affecting water absorption. *Soil Science Society of America Journal*, 75(6), 2305-2313.
- Yu, Y., Liu, L., Kong, Y., Zhang, E., & Liu, Y. (2011). Synthesis and properties of N-maleyl chitosan-cross-linked poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbents. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(4), 926-934.
- Zhang, J., & Wang, A. (2007). Study on superabsorbent composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. *Reactive and Functional Polymers*, 67(8), 737-745.
- Zhang, J., Yuan, K., Wang, Y.-P., Gu, S.-J., & Zhang, S.-t. (2007). Preparation and properties of polyacrylate/bentonite superabsorbent hybrid via intercalated polymerization. *Materials Letters*, 61(2), 316-320.
- Zhao, Y., Su, H., Fang, L., & Tan, T. (2005). Superabsorbent hydrogels from poly (aspartic acid) with salt-, temperature-and pH-responsiveness properties. *Polymer*, 46(14), 5368-5376.
- Zhong, P., Wyrzykowski, M., Toropovs, N., Li, L., Liu, J., & Lura, P. (2019). Internal curing with superabsorbent polymers of different chemical structures. *Cement and concrete research*, 123, 105789.
- Zhu, Q., Barney, C. W., & Erk, K. A. (2015). Effect of ionic crosslinking on the swelling and mechanical response of model superabsorbent polymer hydrogels for internally cured concrete. *Materials and Structures*, 48(7), 2261-2276.
- Zohuriaan-Mehr, M. J., & Kabiri, K. (2008). Superabsorbent polymer materials: a review. *Iranian Polymer Journal*, 17(6), 451.

ANNEXES

ANNEXE A. GÉNÉRALITÉS SUR LE COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES REMBLAIS EN PÂTE ET CERTAINES CARACTÉRISTIQUES DES POLYMÈRES SUPERABSORBANTS

A.1 Comportement rhéologique des résidus densifiés et des remblais en pâte

A.1.1 Rhéologie et transport des résidus densifiés

La compréhension du comportement rhéologique des résidus densifiés est essentielle pour la prédiction de leur comportement d'écoulement et l'optimisation des conditions de leur transport. D'après les études antérieures, le comportement rhéologique peut être affecté par de nombreuses variables telle que la distribution granulométrique des particules, la composition chimique des résidus, la concentration en matières solides, la quantité et la composition de réactif et de l'énergie de malaxage (Huynh et al., 2006; Meggyes et Debreczeni, 2006). Plusieurs chercheurs ont noté la complexité des résidus épaissis (Sofrá and Boger, 2002) et qu'ils se comportent comme un fluide non newtonien (pseudo-plastique pour certains auteurs). En effet, un changement dans les opérations d'épaississement peut provoquer des comportements inattendus après leur déposition. En plus, Boger et al. (2006) ont affirmé que le comportement rhéologique des résidus épaissis contrôle tous les autres processus de leur gestion, leur préparation, et leur transport jusqu'au dépôt final. Dans ce cadre, plusieurs chercheurs se sont particulièrement intéressés au développement de certains modèles permettant de décrire le comportement rhéologique de ces résidus denses afin de déterminer le seuil de contrainte (ou seuil d'écoulement). Ce dernier est un paramètre rhéologique important qui doit être déterminé avec précision pour prévoir la performance des dépôts de résidus épaissis. Gawu et Fourie (2004) ont étudié, en utilisant trois différentes techniques (Slump test, vane test, rhéomètre à cylindres coaxiaux), l'évolution du seuil d'écoulement de quatre types de résidus miniers épaissis par floculation en fonction de leurs pourcentages solides. Les résultats obtenus montrent que l'essai de slump semble prédire de manière plus précise le seuil d'écoulement jusqu'à atteindre environ 200 kPa. Ils ont développé une équation de régression décrivant la variation du seuil d'écoulement (τ) en fonction de la concentration en matières solides ($C_{w\%}$). Cette équation est présentée sous forme exponentielle comme suit :

$$\tau = a.e^{bC_w\%}$$

ANNEXE A.1)

Ou a et b sont des constantes qui peuvent être déterminées expérimentalement.

Le pourcentage solide maximal des résidus testés n'excède pas 75%. Cependant, les nouvelles technologies envisagent de développer des méthodes permettant d'accroître le pourcentage solide des résidus à plus de 80%.

Cooke et al. (1992) ont étudié l'effet de l'addition des liants hydrauliques sur la performance de transport des résidus. Le rôle du liant est d'augmenter la résistance mécanique du mélange (Benzaazoua et al., 2002) et de réduire les risques d'instabilité qui peuvent se produire après leur déposition. Cependant, ils ont constaté que l'ajout des liants affecte le comportement d'écoulement du mélange. Ceci s'est traduit par une augmentation du gradient de pression avec le temps, la vitesse critique correspondante et la vitesse de transition du régime laminaire au régime turbulent. Ils ont également montré l'ajout du liant aux résidus de densités relativement élevées peut induire des propriétés d'écoulement qui évoluent avec le temps à la suite de l'évolution de l'hydratation du liant dans le temps, ce qui peut entraîner la possibilité de blocage dans les pipelines.

Skeeles (1998) a évalué la variation du slump du remblai en pâte en fonction de la teneur en eau. Les échantillons du remblai en pâte ont été faits à partir des résidus provenant de la mine Cannington en Australie, qui produit du plomb, de l'argent et du zinc. Les résultats obtenus ont montré que la teneur en eau affecte fortement la rhéologie des remblais en pâte, en effet, une variation d'environ 0,5% de la teneur en eau se traduit par une variation de 1 pouce de l'affaissement.

Paterson (2004) a étudié le comportement d'écoulement pendant le transport des résidus de platine en fonction de leurs concentrations en matières solides (résidus conventionnels, épaissis et résidus en pâte). Cet auteur a conclu que l'augmentation du pourcentage solide des résidus a un effet significatif sur le système de pompage et de transport par pipelines. En effet, les résultats obtenus ont indiqué que les résidus de haute de densité entraînent une augmentation significative de la consommation d'énergie lors du transport. Les résultats ont montré également qu'à partir d'une certaine valeur de la concentration solide, le matériau devient trop visqueux, ainsi le pompage devient plus complexe a un point ou les résidus dont la concentration en solide se rapproche d'un gâteau du filtre ne peuvent plus être pompés. Les résidus de concentration en solide élevée

nécessitent des gradients de pressions excessivement élevés le long des pipelines, ce qui exige l'utilisation de pompes à déplacement positif au lieu des pompes centrifuges. En effet, les pompes centrifuges sont généralement limitées à décharger des pressions d'environ 4 MPa. Ainsi, si la pression de pompage requise dépasse cette valeur, les pompes à déplacement positif seront nécessaires le long du pipeline (Jewell et Fourie, 2002). Ce qui induit des coûts d'investissement et de fonctionnement importants en raison du coût élevé d'exploitation des épaisseurs des filtres et de pompes. Le processus d'épaississement doit être conçu de manière à atteindre le pourcentage solide optimale des résidus permettant de réduire le coût d'investissement à un coût d'énergie raisonnable. Sur la Figure A.1 est représenté le comportement d'écoulement des résidus en fonction de leurs concentrations en solides.

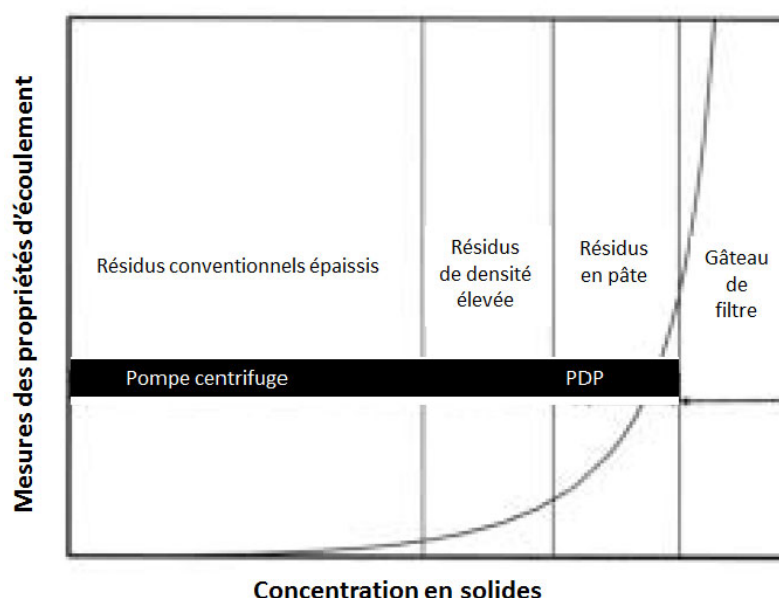


Figure A. 1: Comportement d'écoulement par rapport à la concentration en solides (Jewell and

A.1.2 Rhéologie des remblais miniers en pâte cimentés

Le remblai en pâte cimenté est préparé à partir des résidus de haute densité. Le processus de préparation consiste à épaissir puis filtrer les rejets de concentrateur dont la concentration en matières solides varie généralement entre 15 et 35% jusqu'à une densité de pulpe d'environ 80 à 85% (Deschamps et al., 2009). Les filtres sont utilisés pour maximiser la récupération d'eau. Un agent liant à des proportions variant de 2 à 7% (Deschamps et al., 2009), et de l'eau de gâchage sont ajoutés au mélange à fin d'améliorer à la fois les propriétés mécaniques du RPC destiné à

jouer le rôle d'un support de terrain et d'ajuster le pourcentage solide du remblai et ce en fonction de l'affaissement désiré qui permettra des conditions optimales de transport par pipelines (Belem et al., 2003). Les particules fines confèrent à la pâte de remblai des propriétés rhéologiques uniques. Ainsi, Le mélange de remblai en pâte doit avoir une assez haute teneur en fines pour retenir l'eau nécessaire pour créer les propriétés d'écoulement de la pâte. L'exigence minimale concernant la distribution de la taille des particules est d'avoir au moins 15%-20% en masse de concentration solide contenant des particules inférieures à $20\mu m$ (Landriault, 1995; Brackebusch et Shillabeer, 1998). La proportion des différents composants du remblai en pâte cimenté dépend essentiellement de son rôle sous terre (support secondaire, primaire ou bouchon). La mise en œuvre et l'optimisation du système de transport du remblai minier en pâte exige une compréhension approfondie des caractéristiques rhéologiques du matériau. Le remblai en pâte peut être considéré généralement comme un fluide plastique de Bingham (Li et Moerman, 2002; Huynh et al., 2006), c'est-à-dire que son écoulement ne peut avoir lieu qu'au-delà d'une certaine valeur critique de la contrainte nommée seuil de contrainte (Figure A.2). Au-delà de cette valeur le remblai présente une viscosité constante avec l'augmentation du taux de cisaillement. Cependant Certains remblais en pâte cimentés peuvent présenter des propriétés d'écoulement d'un fluide rhéofluidifiant à seuil (Sofrá et Boger, 2002).

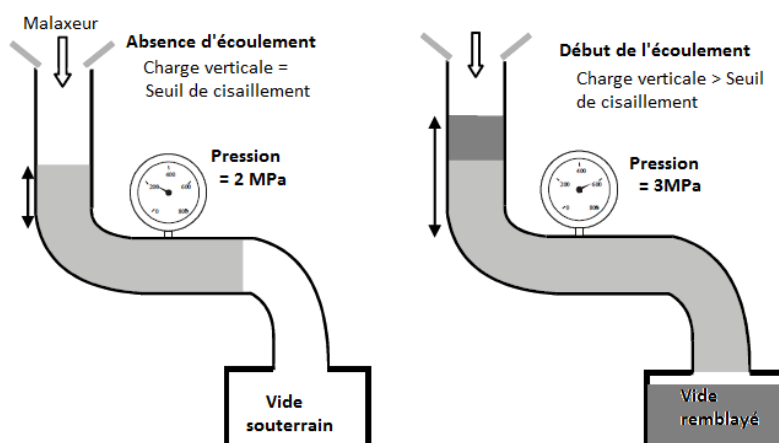


Figure A. 2: Schéma illustrant le seuil d'écoulement du remblai en pâte (Belem & Benzaazoua 2008, adapté de Revell, 2000)

L'écoulement des remblais en pâte est affecté par l'hydratation du ciment, qui conduit à une augmentation considérable de la contrainte seuil et de la viscosité. Pour le transport par pipelines des remblais en pâte cimentés, Belem et Benzaazoua (2008) ont proposé une équation reliant la

contrainte de cisaillement $\tau_w \left(\approx \frac{D\Delta P}{4L} \right)$ au taux de cisaillement $\dot{\gamma} \left(= \frac{8V}{D} \right)$. L'équation est exprimée comme suit:

$$\tau_w \approx \frac{D \times \Delta P}{4L} = \eta \times \frac{8V}{D} \left[1 - \frac{4}{3} \left(\tau_0 \times \frac{4L}{D \times \Delta P} \right) + \frac{1}{3} \left(\tau_0 \times \frac{4L}{D \times \Delta P} \right)^4 \right]^{-1}$$

ANNEXE A.2)

Où τ_0 est le seuil d'écoulement (Pa); η est la viscosité plastique (Pa.s); ΔP est la pression différentielle dans le pipeline (Pa); D est le diamètre de pipeline (m); L est la longueur du pipeline (m); V est la vitesse d'écoulement de la pâte de remblai dans un régime laminaire (m/s).

Plusieurs équations ont été développées par plusieurs chercheurs reliant le taux d'affaissement (slump) au seuil de contrainte, qui constitue souvent le paramètre critique qui contrôle la pompabilité et la facilité de la mise en place des remblais en pâte (Ferraris and de Larrard, 1998). Ces équations ont été développées en se basant sur des méthodes analytiques (Schowalter et Christensen, 1998; Gawu et Fourrie, 2004; Clayton et al., 2003) et des modèles empiriques et semi-empiriques (Ferraris et de Larrard, 1998; Roussel et Cousset, 2006).

Huynh et al. (2006) ont étudié l'effet de l'ajout de deux types de polymères le polyphosphate et le formaldéhyde sulfonate de naphthalène sur le seuil d'écoulement du résidu épaissi et du remblai en pâte cimenté. Ils ont indiqué que pour les résidus épaissis, les polymères s'adsorbent à la surface des particules tout en interdisant tout contact entre les particules du matériau. Ceci fait augmenter le potentiel zêta et par conséquent réduire le seuil d'écoulement de ces matériaux, et ce, pour les deux différents types de polymères. Cette réduction est attribuée à la force de répulsion entre les particules des résidus épaissis, qui, à son tour, améliore la maniabilité des résidus épaissis. Cependant, l'ajout du ciment a eu un rôle significatif dans le processus d'adsorption de ces polymères. Également, la capacité de ces polymères à réduire le seuil de cisaillement a été affectée par les réactions d'hydratation du ciment. En effet, il a été observé que le formaldéhyde sulfonate de naphthalène s'adsorbe fortement sur les particules du remblai en pâte cimenté, tandis que le polyphosphate forme un précipité avec les ions calcium libérés par l'hydratation du ciment tout en empêchant l'adsorption du polymère à la surface des grains du remblai en pâte cimenté. De ce fait, cette approche peut complexer le comportement rhéologique du remblai en pâte cimenté et engendrer des coûts supplémentaires à l'opération de remblayage.

Boger et al. (2006) affirment que la mise en œuvre et l'optimisation des méthodes de déposition des résidus épaissis et en pâte implique d'établir trois études rhéologiques simultanées et indépendantes :

1. La concentration en matières solides nécessaire pour obtenir les caractéristiques optimales permettant la gestion et la déposition des rejets de concentrateur;
2. Les conditions de transport optimales par pipeline vers le site de stockage des résidus épaissis;
3. La faisabilité de la déshydratation des rejets de concentrateur à la concentration requise avant leur transport.

Ainsi, le processus d'épaississement des résidus doit être conçu de manière à pouvoir minimiser l'énergie requise de pompage, tout en délivrant un matériau dont la vitesse, le seuil de contrainte et la viscosité sont nécessaires pour son entreposage en surface ou pour sa mise en place sous terre sous forme de remblai en pâte cimenté (Boger et al., 2006)

A.1.3 Méthodes pour la mise en place des remblais en pâte

Afin d'assurer la rentabilité économique, le processus d'épaississement doit être conçu de manière à réduire l'énergie de pompage tout en s'assurant que les résidus épaissis ou en pâte atteignent le lieu d'entreposage. D'où l'importance des propriétés rhéologiques des résidus des résidus densifiés dont le remblai en pâte cimenté fait partie, pour assurer des conditions optimales de transport. Selon la rhéologie de la pâte de remblai, trois configurations de transport peuvent se présenter (Thomas et al., 1979) à savoir: le transport par gravité uniquement, le transport par gravité suivie par pompage et le transport par pompage suivie de gravité.

a) Méthode par gravité

Le transport par gravité de la pâte de remblai consiste à envoyer le remblai sur une certaine hauteur verticale suivie d'une certaine distance horizontale jusqu'à atteindre le chantier. Cette méthode présente l'avantage de convertir progressivement la pression verticale en pression horizontale permettant de surmonter les frottements qui résultent de l'écoulement de la pâte sur la partie horizontale. Cette méthode de transport ne nécessite ni utilisation de pompes ni consommation d'énergie. Cependant, la pâte de remblai doit avoir un pourcentage solide très faible qui se traduit

par un slump élevé pour assurer son transport uniquement par gravité. La Figure A.3 représente les différents modes de transport des remblais en pâte.

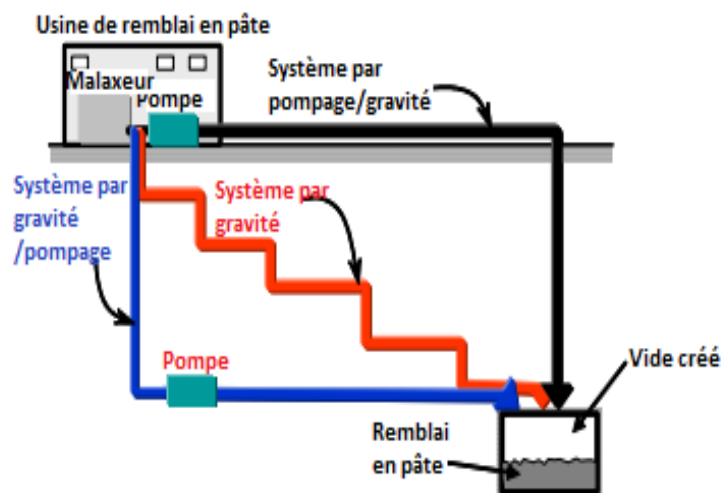


Figure A. 3: Différents systèmes de distribution sous terre (Belem & Benzaazoua 2008, adapté de thomas et al., 1979)

b) Méthode par gravité suivie de pompage

Cette méthode de transport du remblai en pâte sous terre consiste en premier lieu à faire tomber en chute libre la pâte de remblai depuis une certaine hauteur verticale avant de procéder au pompage sur une distance horizontale pour l'acheminer jusqu'au chantier. L'avantage de cette méthode est qu'elle présente généralement un rapport favorable entre la distance verticale et horizontale que l'énergie de chute libre permet l'écoulement et le déplacement de la pâte jusqu'à une certaine distance horizontale avant d'être pompée pour l'envoyer vers le point de dépôt final dans le chantier, ce qui implique une énergie de pompage requise relativement faible.

c) Méthode par pompage suivie de gravité

Cette méthode consiste dans un premier temps à pomper la pâte de remblai sur une grande distance horizontale avant de l'envoyer sous terre en chute libre sur une hauteur verticale. Cette méthode nécessite une énergie de pompage suffisamment élevée. Cependant, ce mode de transport peut être rentable lorsqu'il s'agit d'une pâte de remblai ayant un comportement rhéofluidifiant ou thixotrope,

en raison des pressions de pompages appliquées sur la distance horizontale qui favoriseront la diminution de la viscosité de la pâte avant qu'elle soit acheminée sous terre.

A.1.4 Détermination des paramètres de transport de la pâte de remblai à l'aide de Loop test

Le transport des résidus de haute densité tels que: les résidus épaissis ou en pâte et les remblais est un procédé très important de la gestion des rejets miniers. Ces résidus contiennent typiquement des fractions significatives à la fois de particules fines (argileuses) et grossières (sableuses), ce qui leur confère un comportement d'écoulement non-newtonien et des gradients de pression élevés. Le transport par pipelines de ce type de résidus fonctionne souvent à des gradients de pressions supérieures à celles requises pour le transport des résidus conventionnels et les pressions de refoulement à la station de pompage peuvent nécessiter l'utilisation de pompes à déplacement positif. Le système de pipelines pour le transport de la pâte de remblai doit être conçu de manière à surmonter les gradients de pressions par frottement qui peuvent se développer lors de l'écoulement de la pâte qui se comporte comme un fluide très visqueux. Afin d'assurer une conception bien soignée de ce système, une estimation des paramètres de transport tel que le débit d'écoulement, les gradients de pression (ΔP) et les pertes de charge ($\Delta P/L$) dues au frottement à la paroi des conduites est nécessaire pour en servir dans le dimensionnement du système de pipelines pour le transport de la pâte dans un régime d'écoulement laminaire.

Pour déterminer les caractéristiques de transport des remblais en pâte par pipelines les expertises scientifiques au centre de recherche USBM à Spokane ont développé l'essai de Loop test (Figure A.7). Ce dernier est constitué d'un système instrumenté de pipeline en circuit fermé alimenté par une pompe à déplacement positif de moteur diesel. L'essai Test Loop permet de déterminer le débit d'écoulement (Q), les pertes de charge par unité de longueur de pipeline, l'énergie de pompage nécessaire, la vitesse d'écoulement (V), les pertes de charges par frottement par unité de longueur de pipeline ($j = \frac{\Delta P}{L}$) et la consommation d'énergie dans tout le système.

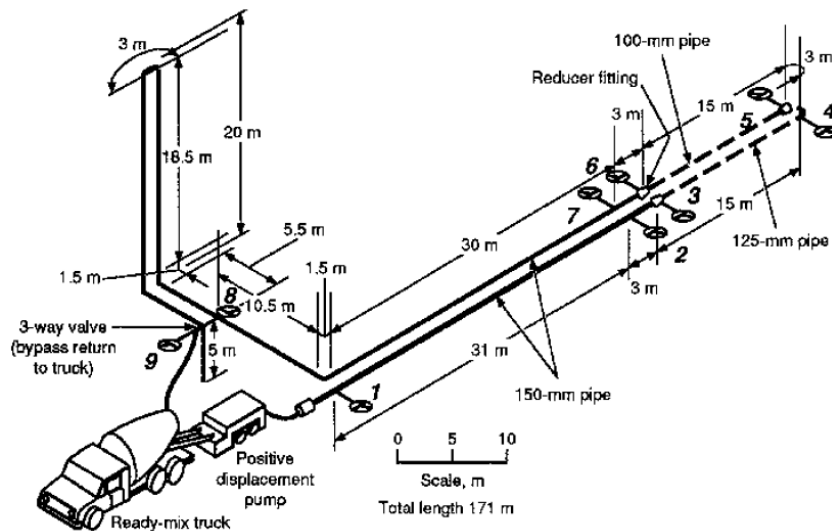


Figure A. 4: Exemple de configuration de test d'écoulement du remblai en boucle fermé « Loop test » (Belem & Benzaazoua 2008, adapté de Clark et al. 1995)

Clark et al. (1995) ont développé une équation permettant d'estimer le gradient de pression. Ce dernier est un paramètre intéressant, car il peut fournir des informations sur les conditions d'écoulement dans les pipelines et de prédire les pressions de fonctionnement du système de transport par pipeline. Il peut également fournir des informations sur la possibilité de blocage dans la conduite. Le gradient de pression permet de prédire les dimensions de pipeline et fournir des informations sur le choix de la pompe appropriée, et sa conception désignée pour surmonter les pertes de charges par frottement (j) tout en déterminant la consommation d'énergie. La perte de charge par unité de longueur de pipeline (j) due à la friction ou au gradient de pression d'un fluide plastique de Bingham (cas du remblai en pâte) dans un écoulement laminaire est donnée par la relation suivante (Boger et al., 2006):

$$j = \frac{\Delta P}{L} (\text{Pa/m}) = \frac{32\eta_B V}{D^2 \left(1 - \frac{4\tau_w}{3\tau_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{\tau_w}{\tau_0} \right)^4 \right)}$$

ANNEXE A.3)

j perte de charge par unité de longueur due à la friction ou au gradient de pression en (Pa/m); η_B est la viscosité plastique de Bingham (Pa.s); τ_0 est le seuil d'écoulement; $\tau_w (\approx \frac{P \times D}{4L})$ où ΔP est la perte de pression en (m)) est la contrainte de cisaillement à la paroi du pipeline en (Pa); D est le

diamètre de la conduite; ΔP est la pression différentielle dans la conduite et V est la vitesse moyenne d'écoulement de la pâte dans la conduite.

La détermination de ces paramètres de transport à partir de l'équation nécessite absolument la connaissance de la viscosité plastique de la pâte de remblai (Belem et Benzaazoua, 2008). Cependant, la viscosité du remblai en pâte est difficile à prévoir. Elle dépend en effet de plusieurs paramètres et elle est influencée par différents facteurs notamment la densité de la pâte, la distribution de la taille des particules et les propriétés chimiques de la pâte de remblai. Ainsi, une corrélation entre l'affaissement et la viscosité plastique de la pâte est importante afin d'appréhender le comportement rhéologique de la pâte. L'affaissement permet de caractériser la consistance d'un matériau et de mesurer sa transportabilité. En effet, pour deux mélanges de remblais faits à partir du même matériau, le mélange de remblai à faible affaissement coulera moins facilement que le mélange à affaissement élevé. Des effets de changement du débit d'écoulement, du diamètre et de l'orientation du pipeline (horizontale ou verticale) sont prévisibles sur la transportabilité de la pâte de remblai (Clark et al., 1995). En effet, pour un débit d'écoulement donné, une augmentation du diamètre de la conduite peut réduire considérablement le gradient de pression. Ce dernier augmente avec l'augmentation du débit d'écoulement. En outre, dans un écoulement vertical, le mélange de remblai peut couler sous son propre poids et le gradient de pression diminue d'une quantité égale à la force de gravité exercée sur la pâte (Clark et al., 1995). Une telle constatation permet d'estimer que l'utilisation de la gravité permet de réduire le gradient de pression dans le cas d'un écoulement vertical. Ainsi, il devient possible de transporter le matériau horizontalement uniquement avec la pression générée par la chute libre sur la colonne verticale du pipeline (Clark et al., 1995).

Les diamètres de tuyau généralement utilisés varient entre 100 mm (4 pouces) et 200 mm (8 pouces) (Belem et Benzaazoua, 2004). Par exemple, le transport par gravité d'un mélange de remblai en pâte qui présente un affaissement de 180 mm (7 pouces) et d'un débit de 100 tonnes / heure peut se faire dans un réseau de tuyaux ou de trous de forage dont le diamètre est de 150 mm (6 pouces) (Belem et Benzaazoua, 2008).

A cause de leur haute concentration solide, le système de pompage des résidus miniers densifiés peut être conçu pour fonctionner dans des conditions d'écoulement laminaire. Cependant, la sédimentation des particules dans ce régime d'écoulement peut se produire lorsque la vitesse d'écoulement est inférieure à la vitesse critique (vitesse de dépôt des particules solides). Par

conséquent, le critère qui devrait être respecté lors du dimensionnement du système de transport des résidus densifiés (dont le remblai en pâte cimenté est un cas particulier), est que le système devrait fonctionner sans aucun dépôt stationnaire des matières solides qui risquent de générer un blocage dans les pipelines. Dans cette optique, (Shook et Sumner, 2001) ont montré qu'avec des gradients de pressions élevés (supérieurs à environ 1 à 2 kPa/m), toutes les particules qui ont tendance à se déposer dans des conditions d'écoulement laminaire dans le pipeline seraient transportées.

A.1.5 Distance de transport horizontal

Lors du transport de la pâte de remblai sous terre, il est important de déterminer la distance horizontale maximale appelée « cône d'influence », induite par l'écoulement du matériau dans une colonne verticale. Cette distance est obtenue en divisant la pression au coude de pipeline par la perte de charge (Clark et al., 1995). La pression au coude de pipeline est obtenue en soustrayant la perte de pression due à une perte de charge par frottement de la pression de gravité. La distance maximale d'écoulement de la pâte L_H (Figure A.5) peut, de ce fait, être estimée en utilisant l'équation suivante:

$$L_H(m) = \frac{P_{Coude}}{\frac{\Delta P}{L}} = \frac{\left(\gamma - \frac{\Delta P}{L}\right) \times H}{\frac{\Delta P}{L}}$$

ANNEXE A.4)

Où H est la hauteur maximale de la chute verticale libre et ΔP est la perte de charge.

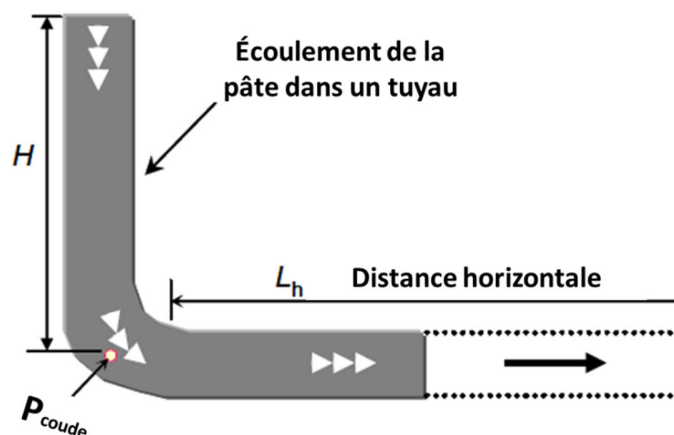


Figure A. 5: Schéma illustrant le calcul de la distance horizontale de l'écoulement de pâte (Belem et Benzaazoua, 2008)

Étant donné que la pression au coude des pipelines après la chute libre de la pâte est en fonction de la pression due à la force de gravité exercée sur la pâte et de la perte de charge due à la pression différentielle dans le pipeline. Il est ainsi possible de faire varier la distance de transport horizontal de la pâte en jouant sur la hauteur de la colonne verticale ou sur le diamètre de pipeline.

La pression due à la gravité exercée sur une hauteur de colonne verticale ne dépend pas du diamètre de tuyau. Cependant, les pertes de charge dues aux variations de diamètre de conduite induit des différences drastiques de la distance de transport maximale. Par exemple, l'utilisation d'une hauteur d'une colonne de 300 m, avec des conduites dont les diamètres sont respectivement 102 et 128 mm permet l'écoulement de la pâte sur des distances maximales de transport respectivement de 19 et 133 m. L'augmentation du diamètre du tuyau à 154 mm permet d'atteindre une distance de transport de 710 m (Clark et al., 1995).

Le pompage de la pâte de remblai peut être réalisé jusqu'à 1000 m de distance horizontale, si la profondeur est faible, cependant la distance de pompage est illimitée verticalement (Belem et Benzaazoua, 2008)

Après avoir passé en revue la littérature du comportement rhéologiques des résidus densifiés, et en se basant sur les résultats de mesure des paramètres rhéologiques des remblais en pâtes cimentés épaissis, c'est-à-dire contenant des PSA, il serait plus facile de prévoir le mode de transport à

adopter, la pompe à privilégier en cas de besoin pour éviter le risque de blocage dans les pipelines lors du transport des remblais contenant des PSA.

Malgré le grand intérêt manifesté par les chercheurs ces dernières années pour appréhender l'effet de l'épaississement des pulpes de résidus sur leur comportement rhéologique, le comportement mécanique des résidus épaissis ou densifiés restent peu explorés dans la littérature. Toutefois, les propriétés mécaniques des remblais en pâtes cimentées ont été largement étudiées. Dans ce qui suit, un petit aperçu de l'analyse bibliographique de l'ensemble des facteurs affectant le comportement mécanique des RPC est présenté.

A.2 QUELQUES CARACTÉRISTIQUES DE POLYMÈRES SUPERABSORBANTS

A.2.1 Régénération des PSA

L'un des avantages les plus importants des PSAs est le pouvoir de résorption de l'eau absorbée. L'objectif principal du processus de régénération des PSAs est de favoriser la réutilisation des PSAs plusieurs fois tout en assurant des capacités d'absorption quasiment similaires, pour pouvoir compenser leurs coûts élevés.

La résorption de l'eau peut avoir lieu selon différentes techniques: par traitement thermique, par contrôle du pH qui peut être effectué soit à pH très basique ou très acide, par l'ajout d'une solution saline qui se traduit par une augmentation de la concentration en électrolyte à l'extérieur du PSA et par électrolyse.

Des travaux antérieurs effectués par des laboratoires d'Ibaraki (Laboratoires de recherche au Japon sur les polymères) ont révélé qu'une variation même minime, des facteurs environnementaux du système polymère/ solvant comme la température, le pH, la composition du solvant et le champ électrique imposé au système (Osada, 1987; Schexnailder et Schmidt, 2009), peut produire un changement important du volume de gel gonflé, ce qui peut influencer par voie de conséquence la capacité d'absorption ou de résorption des hydrogels. Les travaux effectués par Tanaka et al. (1982) confirment l'effet significatif d'un changement de la composition du solvant sur le comportement d'absorption des gels d'acrylamide partiellement hydrolysés. En effet, les résultats de leurs études ont révélé que le volume de ces gels a été réduit d'un facteur de 300 suite à une variation infinitésimale de la composition du solvant.

La méthode de régénération par traitement thermique consiste à immerger un échantillon sec de PSA dans un solvant jusqu'à ce que l'équilibre d'absorption de l'échantillon soit atteint puis placer le gel gonflé obtenu dans un four à une température donnée, qui peut varier entre 70 et 100°C (Zhang et Wang, 2007; Peer et Venter, 2003; Wei et al., 2018) jusqu'à ce que le gel soit complètement séché. La méthode alternative de régénération exploitant la sensibilité du matériau superabsorbant au pH consiste, en premier lieu à ajouter un acide fort tel que le HCl aux PSA gonflés pour abaisser le pH jusqu'à ce qu'il ait effondrement des ponts établis entre les molécules d'eau et la structure de la matrice polymérique, qui se traduit par la libération de l'eau absorbée par les PSA. En deuxième lieu, un procédé de neutralisation est effectué par ajout d'une solution de NaOH aux PSAs dégonflés après traitement acide pour obtenir à nouveau des polymères en un état plus ionisé et restaurer leur capacité d'absorption (Jhon et Andrade, 1973).

Dans ce cadre, Peer et Venter (2003) ont examiné la régénération de PSAs (copolymères synthétiques hautement réticulés et ayant d'excellentes propriétés d'absorption d'eau) en utilisant deux méthodes: la régénération par traitement thermique et celle induite par le pH. Les résultats de cette étude ont révélé que la méthode de régénération thermique à une température de 70°C s'avère plus efficace. Le même comportement a été observé par Farkish et al. (2013) lors de l'évaluation de l'efficacité des méthodes de régénération des polyacrylates réticulés par contrôle du pH et de température. Les résultats expérimentaux de cette étude ont révélé que les gels de PSAs régénérés par contrôle de la température ($T = 65^{\circ}\text{C}$) étaient capables d'absorber de grandes quantités du liquide dans des cycles ultérieurs, tandis que la méthode de régénération par traitement de pH a été moins réussie à cause de la diminution de la capacité d'absorption du polymère régénéré, qui devenait incapable d'absorber autant d'eau que le polymère initial. Ceci a été attribué à la destruction de la structure des échantillons de polymères traités par l'acide fort (Farkish et al., 2013).

De plus, l'hydrolyse peut également affecter les propriétés d'absorption et de désorption de certains hydrogels. En effet, le passage d'un courant électrique continu dans un système gel de polymère anionique /liquide induit un champ électrique, ce qui permet le passage des groupements chargés négativement du réseau polymérique vers l'électrode positive (anode) et les protons hydratés vers l'électrode négative (cathode), ce qui entraîne une diminution du volume du gel près de l'anode et une augmentation du volume d'eau près de la cathode. La perte de volume sous l'effet d'un champ électrique est probablement due à une contraction du gel à la suite des interactions de natures

électrostatiques entre les macromolécules chargées et l'électrode positive, ce qui favorise la déshydratation du gel et la séparation du PSA des molécules d'eau absorbée par celui-ci (Osada et al., 1987). Cependant l'efficacité de la méthode de régénération des polymères superabsorbants par électrolyse dépend de l'ionisation du polymère, de la composition de la solution environnante et des caractéristiques du champ électrique appliqué sur le système gel/liquide (Tanaka et al., 1982; Errede et al., 1993). Dans ce sens, l'influence de l'application d'un champ électrique sur un gel ionique sur le volume de liquide absorbé a été largement étudié par de nombreux chercheurs (Tanaka et al., 1982; Osada et al., 1987; Errede et al., 1993; Filipcsei et al., 2000; Luo et al., 2020).

Dans ce sens, Tanaka et al. (1982) ont constaté une transition de phase caractérisée par un effondrement soudain du gel lorsqu'un champ électrique est appliqué à travers un gel de poly (acrylamide) partiellement hydrolysé placé dans un mélange composé de 50% d'acétone et d'eau. La perte d'eau a été attribuée au champ électrique appliqué sur le gel, qui génère des forces électriques sur les groupes d'acide acryliques chargés négativement, ce qui entraîne un gradient de contraintes le long de l'axe du gel. La partie du gel dont la contrainte était au-dessous d'une certaine contrainte critique reste gonflée et celle dont la contrainte était au-dessus de cette valeur s'est effondrée. Les résultats de cette étude ont également montré que le volume du gel gonflé diminue à mesure que le potentiel électrique augmente. En effet, les auteurs n'ont pas constaté une baisse significative de volume de gel lorsque des tensions inférieures à 1 V ont été appliquées. Cependant ils ont observé que l'accroissement de la tension à 1,25 a permis de transformer 20% du volume de gel en un volume 200 fois plus petit que sa forme d'origine, et qu'au-delà de 2,5V, tout le gel s'est effondré. Cependant, le comportement observé par Osada et al. (1987) semble différent de celui observé par Tanaka et al. (1987). En fait, aucune valeur critique du champ électrique induisant la résorption soudaine du liquide absorbé par un gel de poly (acrylamide) partiellement hydrolysé n'a été observée. Ils ont aussi souligné l'effet majeur de la composition du solvant sur l'ampleur et la vitesse de résorption du gel. En effet, le gel résorbe le liquide considérablement et plus rapidement dans l'eau pure. De plus, la présence d'un sel tel que NaCl dans le solvant entraîne une augmentation du taux de résorption. Cependant, la présence des éléments organiques tels que l'éthanol ou l'acétone engendre une diminution du taux de résorption des gels. En effet, les taux de résorption obtenus dans des solutions contenant 50% et 100% d'acétone étaient respectivement 38% et 17%.

Osada et al. (1987) ont également évalué l'effet d'ionisation des hydrogels superabsorbants sur leur capacité de résorption d'eau sous l'effet d'un champ électrique. Une amélioration de la capacité de résorption a été observée en utilisant des polymères et de copolymères synthétiques contenant des groupes ionisables tel que le poly (acide méthacrylique) et le polyacrylamide partiellement hydrolysé. L'importance de cette amélioration dépend du potentiel électrique. En effet, ils ont constaté que le taux de résorption d'eau est proportionnel au champ électrique appliqué. Toutefois, aucun changement du volume du gel gonflé n'a été observé en appliquant un courant électrique lorsqu'il s'agit des gels de polymères dépourvus de groupements ionisables tels que le poly(2-hydroxyéthyl) méthacrylate, le poly (acrylamide) et le poly (alcool vinylique). Ceci peut être expliqué par le fait que la résorption du liquide par un hydrogel ne se produit pas en absence des interactions électrostatiques entre les groupements chargés de l'hydrogel et la cathode. De plus, l'étude réalisée par Osada et al. (1987) sur des gels de polymères anioniques et cationiques a démontré que le phénomène de résorption des gels de polymères anionique se produit près de l'anode et au voisinage de la cathode pour les gels de polymères cationiques.

Ainsi au cours de son étude Mostafa (2010) a également mis l'accent sur l'effet du potentiel électrique sur le comportement d'absorption d'un gel de poly (acide acrylique) légèrement réticulé. L'auteur a lié le mécanisme de résorption d'eau sous l'effet d'un champ électrique au phénomène d'électro-osmose. En effet, la mise en solution du poly (acide acrylique) favorise l'ionisation de la surface de celui-ci pour former une surface de groupements carboxylates porteurs de charges négatives, ce qui entraîne la formation d'une double couche d'ions à l'interface de l'hydrogel/solution. La première couche est constituée des ions fixés à la surface du matériau superabsorbant afin d'assurer l'électroneutralité de celui-ci, et l'autre couche, appelée couche diffuse englobe le reste des ions. L'application d'un champ électrique en présence d'une solution ionique induit le déplacement des ions de la couche diffuse et ceux du reste de la solution aqueuse de la borne positive (anode) vers la borne négative (cathode), c'est-à-dire le sens du courant électrique, générant ainsi le flux électroosmotique comme illustré sur la Figure A.6.

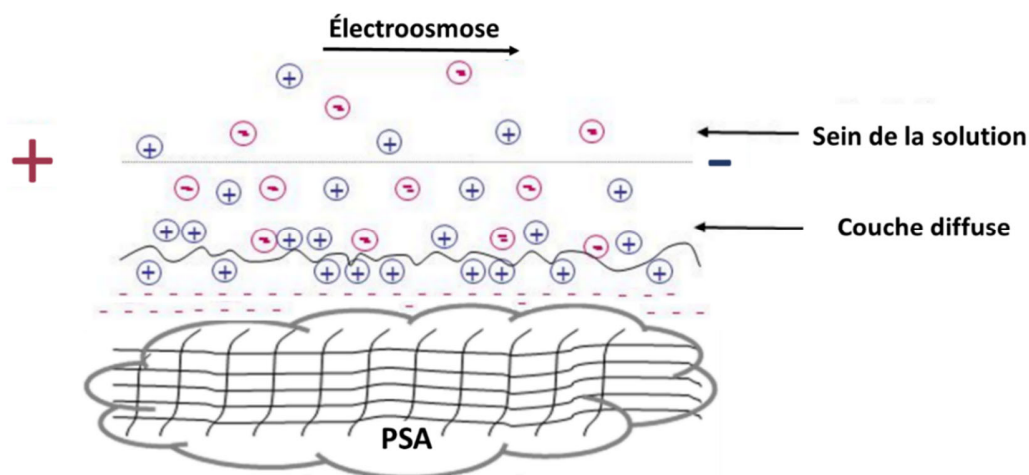


Figure A. 6: Illustration de la formation d'une double couche à l'interface PSA-solution ionique (adapté de Mostafa, 2010).

Les mesures effectuées lors du processus de déshydratation des biosolides à l'aide des PSA ont montré que le taux de régénération de PSA sous l'effet d'un champ électrique est influencé par certains facteurs notamment, la force ionique de la solution absorbée et la présence des fines particules dans la suspension, qui peuvent selon Masuda et Iwata (1990) s'agglomérer sur la surface du PSA gonflé et réduire par conséquent sa capacité d'absorption. L'examen de l'effet des ions de la solution d'absorption sous la même tension a montré que le taux de résorption d'un hydrogel contenant de l'eau pure est beaucoup plus rapide que celui contenant une solution de biosolide artificielle (préparée à partir de la Milorganite). En effet, la quantité d'eau libérée dans l'eau pure en 30 min était de 75% (par rapport au volume d'eau absorbée) contre 18% dans une solution de Milorganite au même instant. Ceci a été attribué à la présence d'ions dans la suspension de Milorganite tel que: le phosphore, le calcium, l'azote, le fer, le chlore et d'autres éléments chimiques. Cependant, le taux de récupération d'un échantillon d'hydrogel placé dans la Milorganite était largement supérieur (99%) de celui d'un échantillon d'hydrogel dans l'eau pure (75%). Ceci peut être attribué à la forte force ionique dans la Milorganite qui fait augmenter la conductivité électrique de l'ensemble hydrogel /solvant.

Dans le cadre de cette étude les effets du potentiel électrique appliqué sur le taux de régénération des hydrogels ainsi que le nombre de cycles d'absorption/résorption ont été examinés. Les résultats expérimentaux ont révélé que le taux de récupération a été augmenté avec l'accroissement du potentiel électrique comme le montre la Figure A.7, et que le taux d'absorption du polymère

régénéré diminue à mesure que le nombre de cycle augmente. Cependant, l'ampleur de cette réduction dépend de la composition du milieu d'absorption. En fait, les PSA étudiés ont démontré qu'ils peuvent être réutilisés 18 fois dans l'eau pure, 11 fois dans une solution ionique (1%Nacl) et 7 fois seulement en présence des particules fines dans le milieu d'absorption (suspension de Milorganite avec 5% de matières solides). La diminution du taux de régénération avec l'élévation du nombre de cycles a été expliquée par la diminution de la concentration en ions dans les hydrogels avec l'accroissement des cycles. En effet, une baisse de la concentration ionique dans la matrice d'hydrogel conduit à une diminution de la conductivité électrique du système hydrogel /solution externe, ce qui ralentit la vitesse de la réaction d'électroosmose et réduit par conséquent le taux de récupération de l'eau.

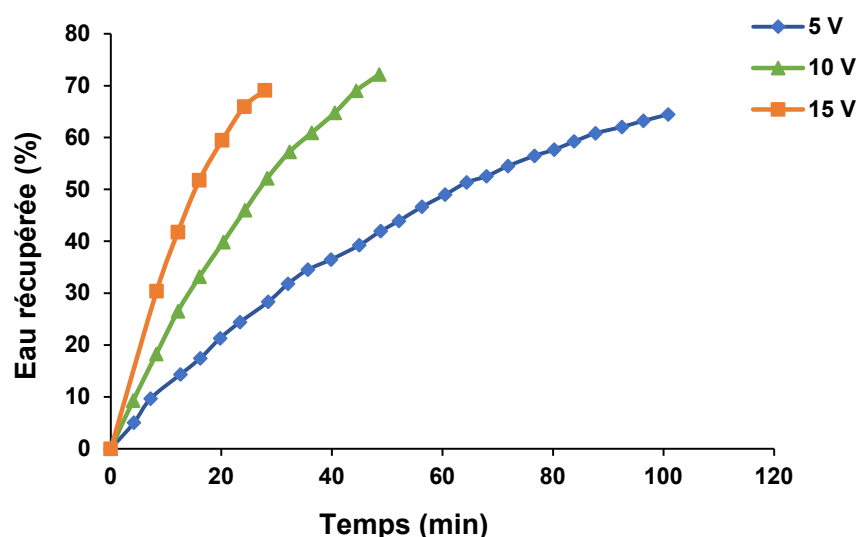


Figure A. 7: Variation du taux de récupération d'eau des hydrogels gorgés d'eau pure en fonction du potentiel électrique en utilisant un dosage de 1 g de PSA/ 350 mL (Mostafa, 2010).

Malgré ces propriétés importantes d'absorption et de désorption des PSAs incitant leur applicabilité dans le processus d'épaississement des résidus miniers, l'évaluation de leur aptitude à la biodégradation est d'une importance primordiale, et ce, pour s'assurer de leur capacité de retenir l'eau absorbée dans le temps.

A.2.2 Biodégradabilité des PSA

La biodégradabilité est définie comme une dégradation des chaînes polymériques sous l'influence des microorganismes vivants présents dans le milieu environnant soit sous forme de dioxyde de carbone et d'eau dans des conditions aérobies ou sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et du méthane dans des conditions anaérobies (Buchholz et Graham, 1998).

Pour évaluer la biodégradabilité des polymères superabsorbants, la masse molaire est un paramètre déterminant. En effet, les polymères de faible masse molaire peuvent facilement se biodégrader en comparaison avec ceux de masse molaire relativement élevée (Heacock, 1963). Les polymères naturels sont biodégradables (Buchholz et Graham, 1998; Mignon et al., 2019) aussi bien que les polymères naturels modifiés chimiquement et ce en fonction du degré de substitution (Buchholz et Graham, 1998). En fait, il a été démontré que la biodégradabilité de ces polymères diminue généralement à mesure que le degré de substitution augmente (Hamacher et Sahm, 1985; Sieger et al., 1995; Wirick, 1968). Contrairement aux polymères purement naturels, les polymères superabsorbants synthétiques contenant un squelette carboné comme les poly(acide acryliques) ne peuvent être considérés comme biodégradables que lorsque leurs masses molaires sont inférieures à 1000 g/mol (Hassouna, 2006). En effet, le poly (acide acrylique) se dégrade en oligomères de différentes masses molaires (M_n) et que seuls ceux de faible masse molaire ($M_n < 1000$ g/mol) qui sont biodégradables. Il a été démontré que les oligomères d'acide acrylique de grande masse molaire (non biodégradables) ont des effets toxiques sur la santé de l'homme souvent, irritants sur les voies respiratoires et sensibilisants pour la peau et les yeux (Dittmar, 1996; Sims, 1993). Les copolymères d'acide acrylique et maléique sont généralement considérés comme non biodégradables (Freeman et al., 1996; Swift et al., 1997). Toutefois, pour atteindre une biodégradation ultime des copolymères d'acide acrylique, une faible masse molaire est requise (Matsuo et al., 2002). Le poly (alcool vinylique) est le seul polymère biodégradable dont la chaîne principale est constituée uniquement des atomes de carbone. D'autres chercheurs (Marchant et al., 1989; Delfour et al., 2000) ont évalué le pouvoir de biodégradation des polymères superabsorbants contenant des atomes d'oxygène dans leur squelette notamment, le polyéthylène glycol (PEG), le polypropylène glycol, le polyoxyde d'éthylène (PEO). Les résultats de ces études ont démontré la biodégradabilité des polyéthylène glycol dans l'intervalle de masses molaires étudiés qui s'étend de 400 à 2000 g/mol (Marchant et al., 1989; Emsley et Heywood, 1995; Viebke et al., 1996). Les dérivés de polyéthylène glycol contenant des liaisons de types C-O-C dans leur chaîne principale

ont aussi montré une biodégradation facile. De plus, les poly (oxyde d'éthylène) et les poly (éthers acides carboxyliques) de faibles masses molaires sont aussi considérés comme des superabsorbants biodégradables (Hassouna, 2006).

En résumé, les polymères superabsorbants synthétiques de faibles masses molaires sont facilement biodégradables. Toutefois, les polymères superabsorbants les plus commercialement disponibles sont des polymères synthétiques à base d'acide acrylique ou d'acrylamide de haut poids moléculaire (Wang et al., 2010; Zohuriaan-Mehr et Kabiri 2008).

Plusieurs travaux de recherches ont été également menés pour améliorer les propriétés d'absorption des superabsorbants conventionnels aussi bien que leurs biodégradabilités afin d'alléger l'empreinte environnementale. Shi et al. (2011) et Zhang et al. (2007) ont confirmé que le procédé d'insertion des argiles dans des matrices acryliques permet également d'obtenir des composites superabsorbants biodégradables et moins coûteux que les superabsorbants traditionnels (Wen et al., 2015; Nyssölä et Ahlgren, 2019). D'autres chercheurs se sont particulièrement intéressés à la modification chimique des polymères naturels notamment, les polysaccharides. Ce procédé consiste à greffer des polysaccharides sur des monomères acryliques pour obtenir les propriétés désirées sans sacrifier le caractère biodégradable des polysaccharides et ce à faibles coûts par rapport aux superabsorbants purement synthétiques. Ainsi, des composites superabsorbants à base de l'amidon (Li et al., 2007; Luo et al., 2005), la chitosane (Huacai et al., 2006; Wang et al., 2009), et la cellulose (Buyanov et al., 2010; El-Din et al., 2010; Amin et al., 2012) aussi bien que leurs dérivés ont satisfait aux exigences de respect de l'environnement grâce à leur biodégradabilité.

Il est évident que certains PSAs ne présentent pas tous ces propriétés et n'atteignent pas le niveau maximal de certains de ces caractéristiques ce qui peut affecter leurs potentiels d'absorption et leurs performances. Ainsi, il s'avère nécessaire de bien choisir le type de PSAs qui répondent le mieux aux besoins pour des résultats optimaux.

ANNEXE B. IMPACT DE LA PRÉSENCE DES PSA SUR LES PROPRIÉTÉS DU MILIEU EXTERNE

B.1 Effet des PSA sur la conductivité électrique du milieu d'absorption

La Figure B.1 illustre la variation de la conductivité électrique des surnageants de trois différentes mines (A, B et C) après traitement avec les PSA a deux doses différentes (2,5 et 7 g/500 ml de surnageant). D'après cette figure, la conductivité ionique du milieu d'absorption est fortement affectée par la présence des PSA. En effet, les PSA entraînent une augmentation (allant de 16,3% à 54,7%) de la conductivité électrique du milieu environnant dont l'étendue semble dépendre de la qualité de ce milieu d'absorption et de la dose de PSA utilisée.

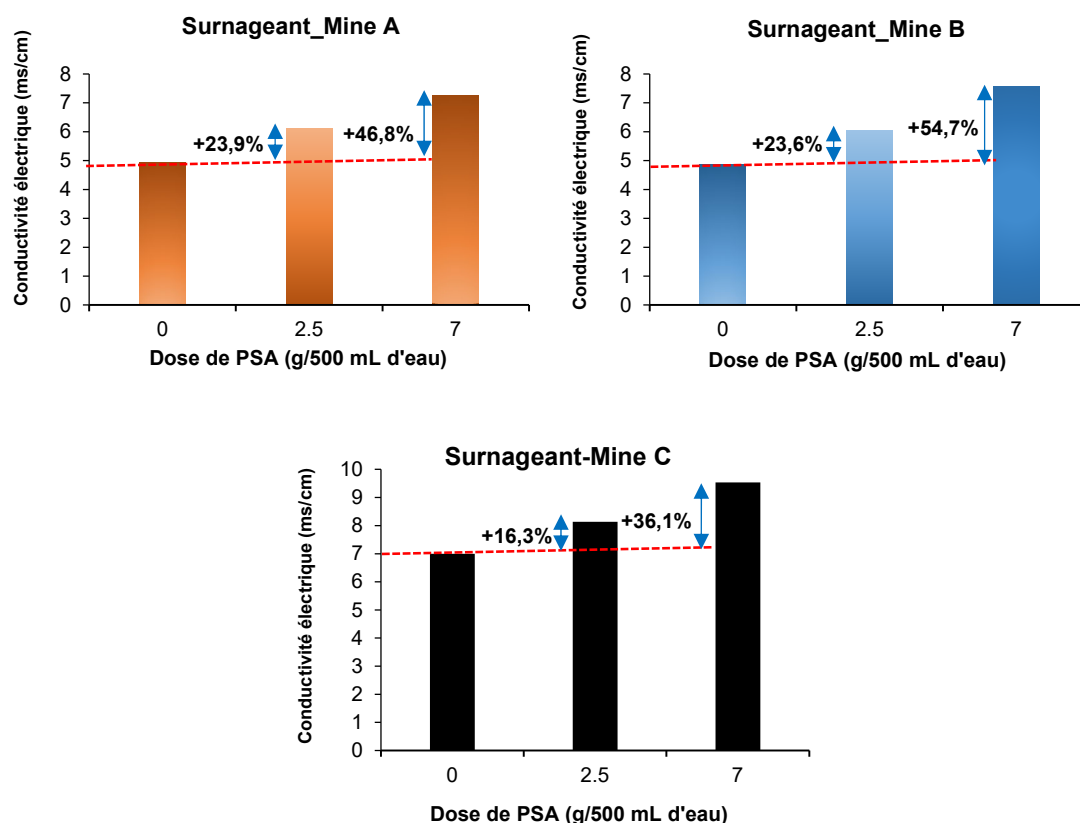


Figure B.1: Effet des PSA sur la conductivité électrique des surnageants (temps de résidence de 24 h)

La valeur de conductivité électrique augmente avec l'accroissement de la dose de PSA. En fait, l'introduction d'une dose de PSA de 2,5 g/500 ml de surnageant de la mine B induit une augmentation de 23,6% de la conductivité électrique initiale (sans PSA) du surnageant contre

54,7% pour une dose de 7 g/500 ml de surnageant. Étant donné que, selon la loi de Kohlrausch (Atkins et De Paula, 1990), la conductivité électrique d'une solution est proportionnelle à la concentration des ions qui y sont présents, il peut être conclu que la présence des PSA fait augmenter la concentration des éléments présents dans le milieu environnant. Ce résultat tend à étayer l'hypothèse selon laquelle le processus d'absorption d'eau par les PSA génère la sursaturation du milieu d'absorption, qui constitue la force motrice du mécanisme de formation du carbonate de calcium dans la matrice de remblais épaissis.

B.2 Pouvoir alcalinisant des PSA

Les polymère superabsorbants ont démontré un pouvoir alcalinisant qui se traduit par leur capacité d'accroître les valeurs de pH du liquide surnageant, comme l'illustre la Figure B.2. En effet, lorsqu'une masse de polymère (grossier) sec de 80,2 mg est introduite dans une solution de 200 mL, le pH de cette solution passe de 4,15 à 7,88 contre 7,67 en utilisant le PSA fin en même quantité. Ceci permet de conclure que les PSA ont la capacité d'augmenter les valeurs de pH de la solution environnante de fortement acides à alcalins, et ce, quel que soit la taille de leurs grains.

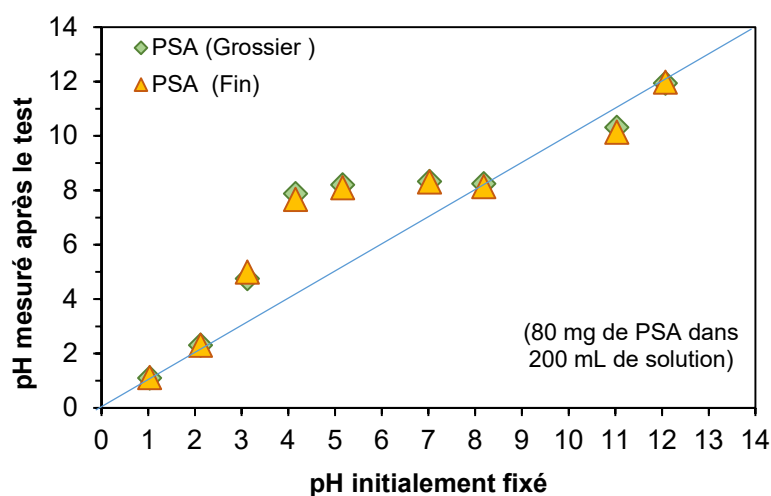


Figure B.2: Variation du pH de la solution surnageante après l'équilibre d'absorption de l'échantillon de PSA.

Ce comportement peut être probablement expliqué par la réaction d'échange de cations entre les grains de PSA et la solution environnante lors du processus d'absorption (Yu et al., 2011). Cette hypothèse est confirmée par les analyses de caractérisation chimiques par ICP-AES et MP-AES exposés en détails dans le quatrième chapitre. Les résultats d'analyse MP-AES représentés sur la

Figure B.3 ont montré que le PSA est initialement saturé en ions sodium (Na^+) et très pauvre en calcium. Au cours du processus d'absorption dans différents surnageants des résidus miniers, les ions sodium semblent se dissocier du PSA pour être libéré dans le surnageant. En contrepartie, les ions calcium contenus dans le surnageant s'adsorbent sur le réseau polymérique pour neutraliser les sites chargés. En fait, après l'entrée du PSA en contact avec le surnageant, sa concertation initiale en ions Na^+ adsorbé, qui a été de 172 ppm a diminué de 8 à 35% en fonction de la composition chimique du surnageant qui contrôle le degré d'échange cationique avec le réseau polymérique.

Ces résultats sont bien corrélés avec les résultats d'analyses IPC-AES effectuées sur des échantillons de surnageants (provenant des mines C et D) avant et après l'introduction d'une dose de PSA de 1,5g/500ml, qui ont révélé que les PSA entraînent une augmentation de la concentration des ions sodium (Figure B.4a) et une diminution de celle des ions calcium (figure B.4b) dans le surnageant. L'observation de la Figure B.4 montre que l'ampleur de ces variations de concentration varie en fonction de la nature du surnageant. Par exemple, l'échantillon de PSA a fait varier la concentration des ions Na^+ de 6,8 à 140 mg/L dans le surnageant C et de 170 à 508 mg/L dans le surnageant D (Figure B.4 a). De ce fait, la variation des concentrations des ions présents dans le surnageant à la suite de l'ajout des PSA pourrait probablement être responsable du changement de sa nature de caractère acide à caractère basique. Cette caractéristique fait de ce type de matériau un bon candidat dans une éventuelle perspective d'utilisation pour le traitement des eaux de drainage miniers acide qui se définissent par un faible pH et des concentrations élevées en métaux.

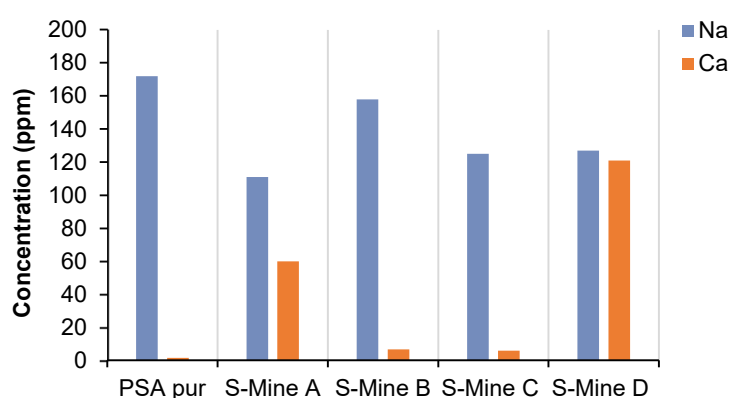


Figure B. 3: Concentration des cations Na^+ et Ca^{2+} échangés entre le PSA et les surnageants des résidus miniers.

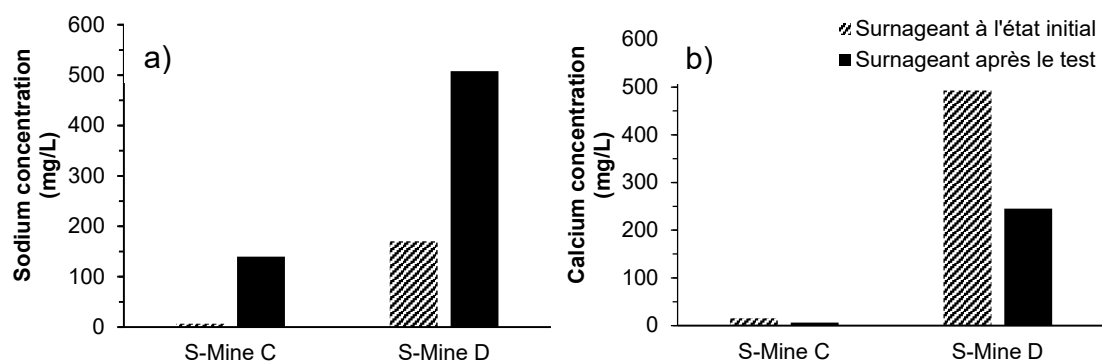


Figure B. 4: Effet des PSA sur les concentrations des ions a) sodium et b) calcium dans les surnageants des mines C et D (1,5 mg de PSA dans 500 mL de solution).

ANNEXE C. MÉTHODES ET RÉSULTATS SUPPLÉMENTAIRES À CEUX PRÉSENTÉS DANS L'ARTICLE 1.

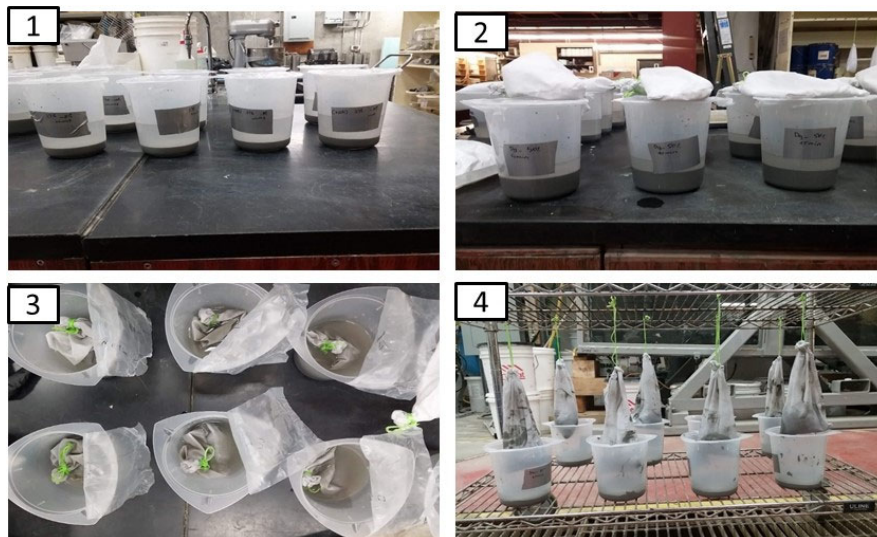


Figure C.1: Étapes expérimentales d'épaississement des pulpes de résidus en appliquant la méthode indirecte: 1. Préparation des pulpes de résidus; 2. L'échantillon de PSA sec est enfermé dans les sacs en géotextiles; 3. Contact des PSA contenus dans les sacs avec les pulpes de résidus; 3. Après écoulement du temps requis, les saces sont retirées des mélanges épaissis et suspendus pendant 15 min.



Figure C.2: Étapes expérimentales de densifications des pulpes de résidus en utilisant la méthode directe : 1. Préparation de la pulpe de résidus; 2. Ajout de l'échantillon de PSA à la pulpe et mélanger l'ensemble; 3. Obtention d'un mélange de résidus-PSA épaissi; 4. Mesure de l'affaissement du mélange résultant pour en déduire le pourcentage solide.

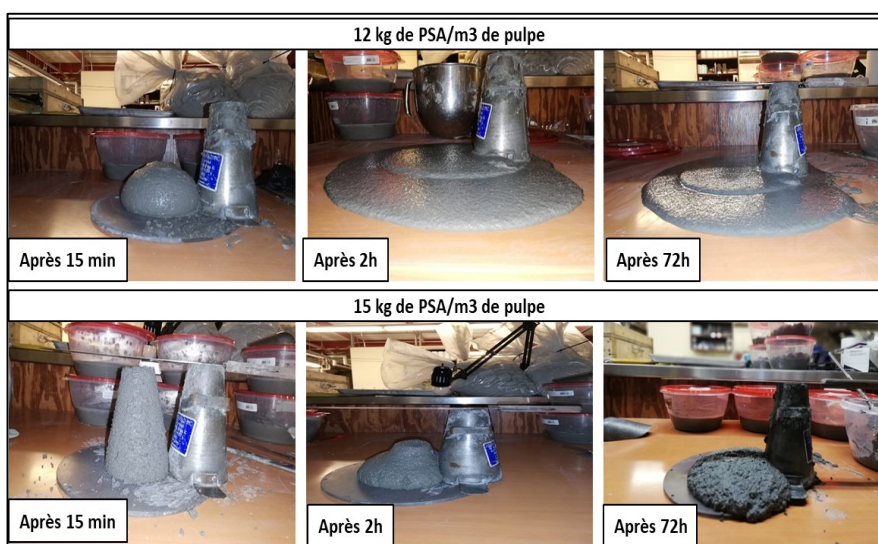


Figure C. 3: Variations de l'affaissement des mélanges de résidus-PSA épaissis à deux différents dosages de PSA (12 et 15 kg de PSA/m³ de résidus en pulpe) en fonction du temps.

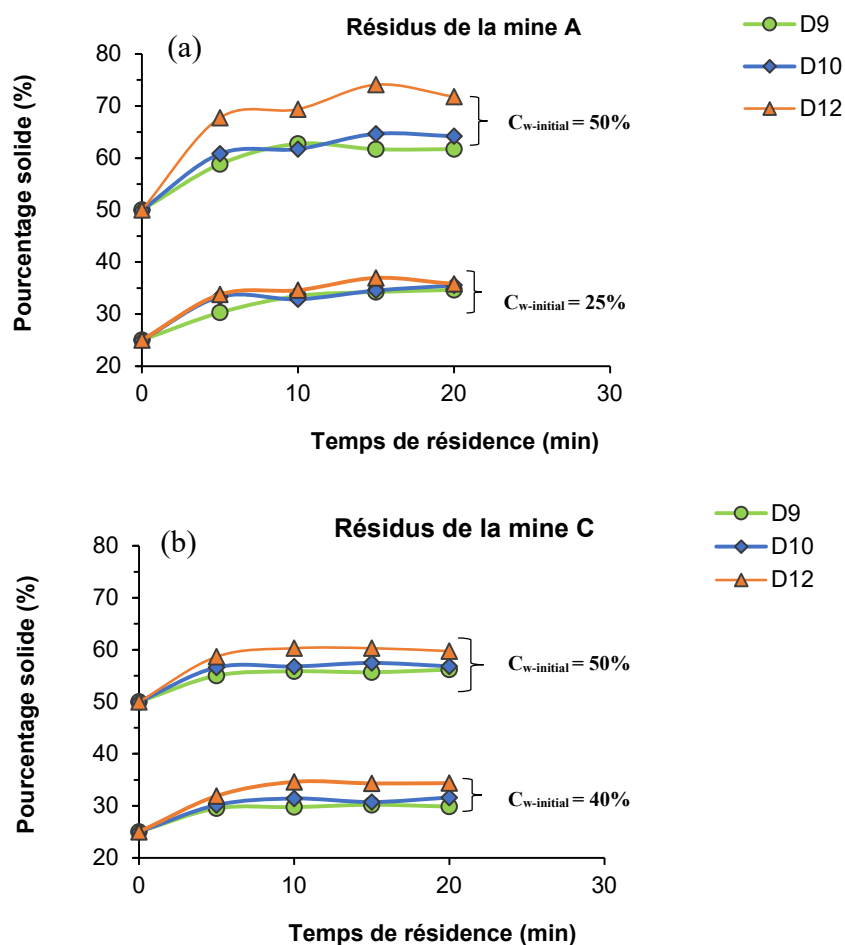


Figure C. 4: Variation du pourcentage solide des pulpes de résidus (a) de la mine A et (b) de la mine C en fonction du temps dans le cas d'ajout indirect des PSA à trois différents dosages (9, 10 et 12 kg de PSA/m³ de pulpe de résidus). Les concentrations initiales en matières solides des pulpes de résidus testées sont de 25 et 50%.

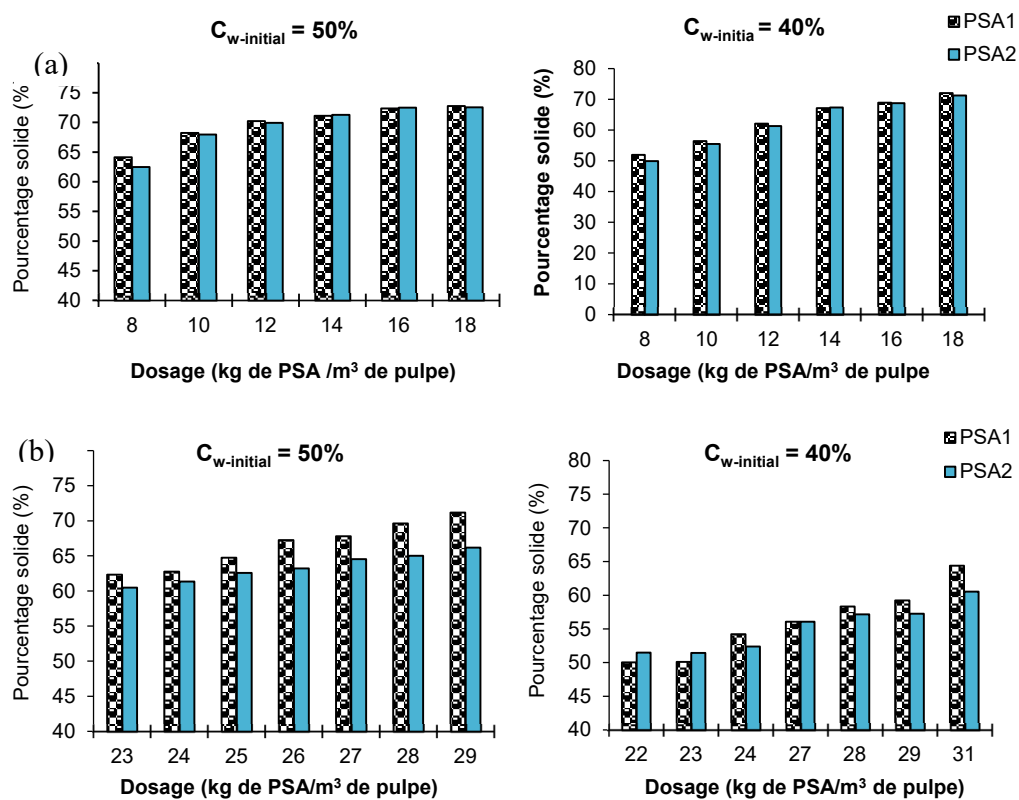


Figure C. 5: Variation de la concentration en matières solides des pulpes de résidus de la mine B en fonction du dosage de PSA en utilisant (a) la méthode d'ajout indirect et (b) la méthode directe (pour un temps de résidence de 72 h). Les concentrations initiales en matières solides investiguées sont de 40 et 50%.

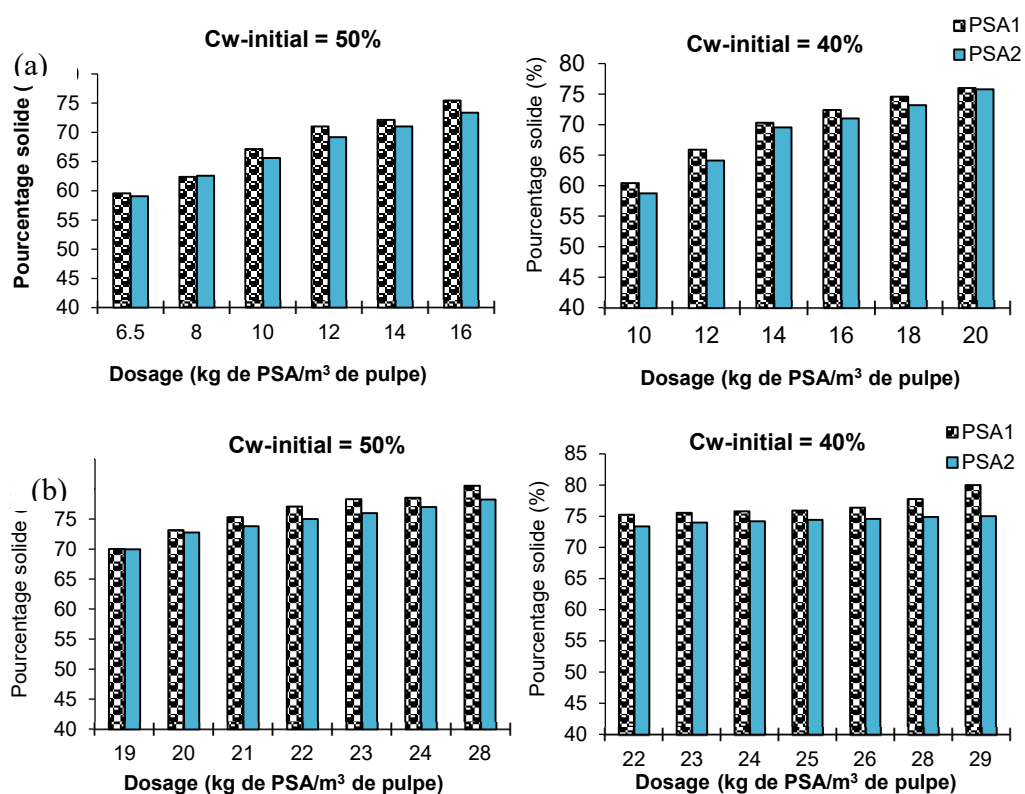


Figure C. 6: Variation du pourcentage solide des pulpes de résidus de la mine C en fonction du dosage de PSA en optant pour (a) la méthode indirecte et (b) la méthode directe (pour un temps de résidence de 72 h). Les pourcentages solides initiaux testés sont de 40 et 50%.

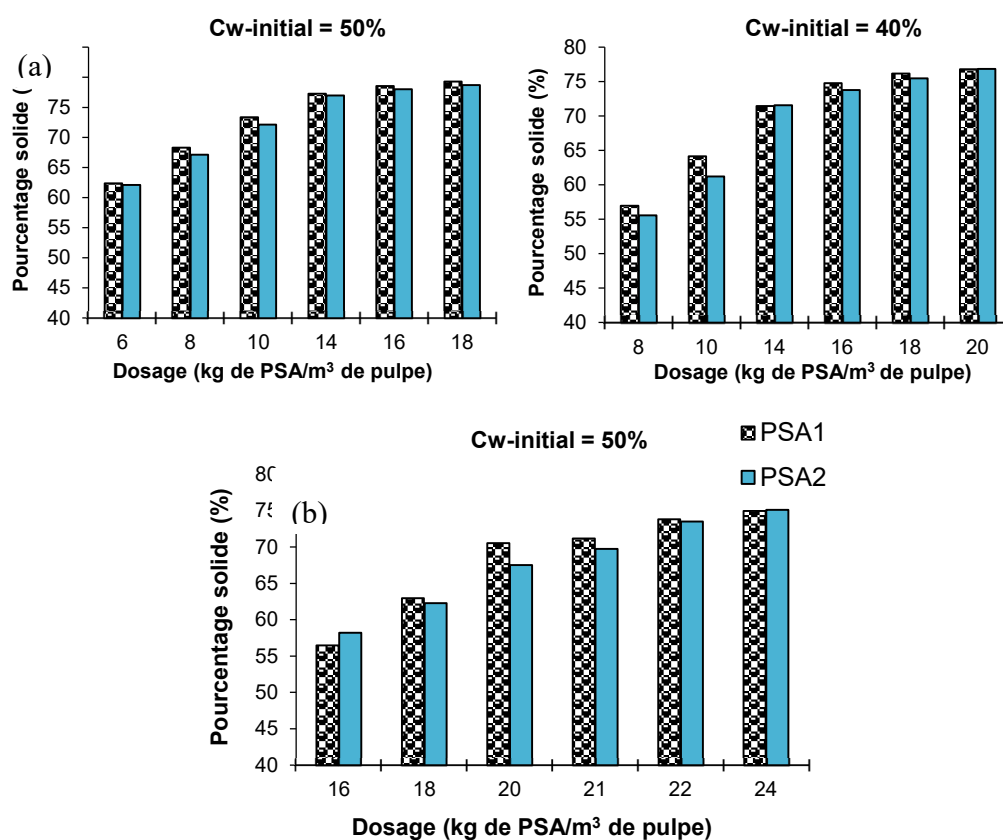


Figure C. 7: Variation de la concentration en matières solides des pulpes de résidus de la mine D en fonction du dosage de PSA en utilisant les deux méthodes de densifications (a) indirect et (b) directe (pour un temps de résidence de 72 h). Les concentrations initiales en matières solides testées sont de 40 et 50%.