POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

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

CYRILLE NGANDU KABAMBA

Département de génies civil, géologie et des mines

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

Génie Minéral

Décembre 2019

© Cyrille Ngandu KABAMBA, 2019.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Ce mémoire intitulé :

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

Présenté par **Cyrille Ngandu Kabamba**

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

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

Benoît COURCELLES, président
Tikou BELEM, membre et directeur de recherche
Mamert MBONIMPA, membre et codirecteur de recherche
Abdelkabir MAQSOUD, membre et codirecteur de recherche
Patrice RIVARD, membre externe

DÉDICACE

Je dédie ce mémoire

À ma charmante épouse Fariny MUSAWU KABAMBA pour sa présence et son soutien indéfectible lors de la rédaction de ce mémoire, qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

À mon frère Alex KALONJI Kabambi qui a suscité en moi le désir d'approfondissement de mes compétences et l'élargissement des connaissances.

A mes parents, mes frères et sœurs, mes proches et à ceux qui me donnent de l'amour et de la vivacité.

A tous ceux que j'aime et tous ceux qui m'aiment.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier tout d'abord mon directeur de recherche, le Professeur Tikou BELEM, qui a cru en moi et m'a accordé son crédit dès notre premier contact. Je me réjouis de l 'opportunité que j'ai eue d'avoir pu travailler à ses côtés. Il a été, non seulement un encadreur scientifique pour moi, mais aussi un mentor auprès de qui je pouvais puiser des conseils de la vraie vie pendant nos échanges aussi bien formels qu'informels.

Je remercie très chaleureusement mes deux co-directeurs, les Professeurs Mamert MBONIMPA et Abdelkabir MAQSOUD pour leur complémentarité scientifique et qualités humaines. J'ai énormément appris grâce à leurs observations et précieux conseils.

J'adresse également mes très sincères remerciements à l'Institut de Recherches en Mines et Environnement (IRME) UQAT-Polytechnique Montréal, à ses partenaires miniers (Mine Canadian Malartic, Agnico Eagle Ltée, Newmont Goldcorp et IAMGOLD Corp., Mine Raglan-Glencore et Rio Tinto), au Conseil de Recherches en Sciences naturelles et en Génie du Canada (CRSNG), et aux que Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies-Ministère des Ressources Naturelles (FRQNT-MRN).

Mes remerciements vont également à l'équipe de l'URSTM particulièrement à Marc PAQUIN qui a fait preuve d'un soutien infaillible, ainsi qu'à Pierre-Alain JACQUES, Joël BEAUREGARD pour leur précieuse disponibilité et aide pendant mes essais de laboratoire.

Je souhaite exprimer mes sentiments de gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail. Merci d'abord à Yves Dady BUTULA pour son temps accordé aux premières corrections de l'article de conférence qui a permis d'étoffer ce mémoire. Un grand merci à Khadija EL MAHBOUB, Lotiyé Élisée POUDAMA et Nor El hoda ADDI pour nos discussions formelles et informelles en rapport avec le projet sur les PSAs qui ont enrichi ce travail. Merci à mes collègues étudiants, dont le travail, associé à la bonne humeur de famille, a également permis de réaliser ce projet.

J'aimerai remercier tous mes amis, ceux qui l'ont été réellement de loin ou de prêt, pour leurs conseils et contacts qui ont contribué à mon épanouissement. Ils se reconnaitront eux-mêmes.

RÉSUMÉ

Les millions des tonnes des résidus miniers fins en pulpe générés par l'industrie minière suite à l'exploitation des ressources minérales doivent être gérés de manière sécuritaire, durable et économique tout en respectant les normes environnementales en vigueur afin de limiter les contaminations sur l'environnement. Pour ce faire, les résidus miniers fins sont, selon la méthode conventionnelle, entreposés en surface sous forme de pulpe, dans des parcs à résidus ceinturés des digues de retenue. Cependant, les défaillances récurrentes des digues de retenue, le resserrement de la législation minière, etc. font que l'industrie minière est de plus en plus intéressée à recourir aux méthodes de stockage en surface des résidus miniers fins sous forme densifiée à cause des multiples avantages que procurent cette technique malgré son coût d'exploitation, généralement jugé exorbitant par l'industrie minière.

L'objectif général de ce projet de recherche consistait à évaluer expérimentalement l'utilisation des polymères superabsorbants (PSAs) comme alternative attrayante à la déshydratation, et par conséquent à la densification des résidus miniers fins en pulpe destinés au stockage en surface dans des parcs à résidus. Les PSAs sont des matériaux ayant la capacité d'absorber et d'immobiliser de grandes quantités d'eau sans se dissoudre dans celle-ci. De façon plus spécifique, les objectifs du projet consistaient à : i) évaluer, par des essais au laboratoire, le comportement d'absorption des eaux des pulpes des résidus miniers fins par les PSAs; ii) établir, par les essais de déshydratation des résidus miniers fins, le rapport entre le dosage des PSAs et le pourcentage solide massique cible ($C_{w\text{-}f}$) fixé à 68% qui correspond à l'objectif visé par Mine Canadian Malartic; iii) établir le rapport entre le dosage massique des PSAs et le pourcentage solide massique final ($C_{w\text{-}f\ stable}$) atteignable par le PSAs fixé entre 70 et 90%.

Les essais de déshydratation ont été réalisés principalement avec les résidus miniers fins en pulpe de la mine Canadian Malartic (MCM). Les eaux des pulpes des résidus miniers fins de la mine Westwood (MWW) ainsi que celles de la mine LaRonde (MLRD) ont également été prélevées pour raison de comparaison des résultats d'absorption. Six types de PSA, tous de nature synthétique mais de composition chimique et de granulométrie différentes ont été utilisés dans ce projet. Après la caractérisation physico-chimique et minéralogique des échantillons des résidus miniers fins en pulpe, le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$) de ces derniers a été ajustée avec de l'eau de procédé minier afin d'obtenir trois différents pourcentages solides massiques initiaux ajustés : 25%

(limite inférieure), 35% et 50% (limite supérieure). Les essais de déshydratation, selon le mode d'ajout indirect, ont été réalisés à partir de ces trois différents $C_{w\text{-}i}$. Le $C_{w\text{-}f}$ cible, et le $C_{w\text{-}f\ stable}$ ont été atteint en variant les dosages des PSAs dans les résidus miniers fins en pulpe.

Les résultats obtenus montrent que le $C_{w\text{-}i}$ des résidus miniers fins en pulpe croit proportionnellement avec l'augmentation du dosage de PSAs. Ainsi, quel que soit le $C_{w\text{-}i}$, il a été possible d'atteindre le $C_{w\text{-}f}$ de 68% avec des dosages de PSAs variant entre 6,5 et 30 kg PSAs/t résidus miniers en pulpe. Les résultats montrent qu'en augmentant les dosages des PSAs, il a été possible de dépasser la valeur cible de $C_{w\text{-}f}$ = 68%. En effet, quel que soit le $C_{w\text{-}i}$, un $C_{w\text{-}f\ stable}$ situé autour de 75% en moyenne a été obtenu avec le dosage des PSAs compris entre 10,4 et 40,3 kg/t.

Les essais supplémentaires d'absorption ont été réalisés avec les eaux des pulpes des résidus miniers fins des trois mines précitées. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence l'influence de la chimie de l'eau sur le pouvoir absorbant des PSAs. Celui-ci dépend entre autre de la concentration en cations dissous dans l'eau des pulpes des résidus miniers.

Il est recommandé dans ce mémoire que les travaux de recherche se poursuivent pour étudier davantage cette approche de densification des résidus miniers fins en pulpe via des essais à l'échelle intermédiaire du site minier afin d'anticiper notamment les aspects liés à la régénération, la biodégradabilité, la mise en place de cette approche à l'échelle industrielle ainsi que les coûts qui se rapportent, etc.

ABSTRACT

Million of tonnes of mine tailings slurry generated by the mining industry as a result of mineral resource development must be managed in a safely, sustainable and economical manner while respecting current environmental standards to limit contamination on the mine environment. For this purpose, mine tailings slurries are, according to the conventional method, pumped into storage facilities circumscribed by dams.

However, due to recurring of tailings dam failures and tightening of mining legislation, the mining industry is increasingly interested in using surface storage methods for tailings in densified state because of the many benefits that this technology offers, despite its operating cost s, which is considered generally exorbitant by the mining industry.

The general objective of this research project was to investigate experimentally the use of Superabsorbent Polymers (SAPs) as an attractive alternative to the dewatering and densification of mine tailings slurry that must be stored on the surface in tailings storage facility (TSF). SAPs have the ability to absorb and immobilize large amounts of water without dissolving in it. The specific objectives were: i) evaluate the mine tailings slurry water absorption capacity of SAPs; (ii) establish, by the dewatering and densification tests of mine tailings slurry, the ratio between the SAP mass dosages and the target solids mass content ($C_{w\text{-}f}$) set at 68%, which corresponds to the design target of the Canadian Malartic Mine; iii) establish the ratio between the SAPs mass dosages and the final stable solids mass content ($C_{w\text{-}f\ steady}$) achievable by the SAPs set between 70 and 90%.

The indirect addition mode dewatering tests using SAPs were performed primarily using tailings from Canadian Malartic Mine (MCM). The mine tailings slurry supernatant water from Westwood Mine (MWW) and LaRonde Mine (MLRD) were also collected for comparison of the absorption capacity. Six types of SAP, all of a synthetic nature but of different chemical composition and grain size, were used in this project. After the physical, chemical and mineralogical characterizations of the mine tailings sample, their initial solids mass content ($C_{w\text{-}i}$) was adjusted by using the tailings supernatant water (process water) to obtain three different initial solids mass contents adjusted at 25% (lower limit), 35% and 50% (upper limit). The dewatering tests were performed from these three different $C_{w\text{-}i}$. Target $C_{w\text{-}f}$, and steady $C_{w\text{-}f\text{-}steady}$ were achieved by varying the SAP dosages in the tailings slurry.

The results obtained show that the C_{w-i} of mine tailings slurry increases proportionally with the SAP dosages. Thus, whatever the C_{w-i}, it was possible to reach the first target C_{w-f} of 68% with SAP dosages varying between 6.5 and 30 kg SAPs/t of tailings slurry. The results also show that by increasing the SAP dosages, it was possible to exceed the target value of C_{w-f} of 68%. Indeed, whatever the C_{w-i}, a steady $C_{w-f-steady\ of}$ around 75% on average was obtained with SAP dosages between 10.4 and 40.3 kg/t.

Additional absorption tests were performed using the tailings slurry supernatant waters from the above-mentioned three mines. The results obtained allowed to highlight the influence of water chemistry on the absorbency of SAPs. This depends, among other things, on the concentration of dissolved cations in the mine tailings slurry supernatant water.

From this work, it is recommended to further pursue work on this approach of densification of mine tailings slurry using field cells (intermediate-scale) tests on a mine site in order to anticipate aspects related to regeneration of SAPs (absorption/desorption cycles), biodegradability of SAPs, the implementation of this approach on an industrial scale as well as the related costs.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VII

TABLE DES MATIÈRES IX

LISTE DES TABLEAUX XIII

LISTE DES FIGURES XIV

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XVIII

LISTE DES ANNEXES XIX

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Mise en contexte de l'étude 1

1.2 Problématique de l'étude 2

1.3 Objectifs et hypothèses de l'étude 3

1.3.1 Objectifs spécifiques 3

1.3.2 Hypothèses 4

1.4 Cadre scientifique 4

1.5 Étapes suivies 4

1.6 Structure du mémoire 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 6

2.1 Les résidus miniers fins conventionnels (ou en pulpe) 6

2.1.1 Caractéristiques de base 6

2.1.2 Méthode conventionnelle de gestion des résidus miniers fins 7

2.1.3 Stabilité physique des digues de retenue des résidus miniers fins 10

2.2 Les résidus miniers fins densifiés 15
2.2.1 Généralités et caractéristiques de base 15
2.2.2 Différents types de résidus miniers fins densifiés 16
2.3 Les polymères superabsorbants 28
2.3.1 Définition et caractéristiques de base 28
2.3.2 Classification des polymères 29
2.3.3 Mécanisme d'absorption et équilibre de gonflement des hydrogels 37
2.3.4 Structure de l'eau dans les hydrogels de polymères 44
2.3.5 Influence des facteurs synthétiques (internes) des polymères 45
2.3.6 Influence des facteurs physico-environnementaux 49
2.3.7 Désorption et régénération de polymères 57
2.3.8 Exemples d'applications expérimentales des polymères 61
2.3.9 Conclusion partielle 68
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE 69
3.1 Matériaux 69
3.2 Caractérisation des résidus miniers fins 69
3.2.1 Teneur en eau massique (w) 69
3.2.2 Pourcentage solide massique (C_w) 70
3.2.3 Caractérisation minéralogique et chimique des résidus miniers fins 70
3.3 Caractérisation des polymères superabsorbants 72
3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) 72
3.3.2 Distribution granulométrique des PSAs 74
3.4 Méthodologie et programme expérimental 75
3.4.1 Description du programme expérimental 76

3.4.2 Détermination des paramètres de mesure 78

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: DEWATERING OF MINE TAILINGS SLURRY USING SIX TYPES OF SUPERABSORBENT POLYMERS (SAPS): OPTIMIZATION OF THE SAP DOSAGES FOR DIFFERENT STATES IN TAILINGS CONTINUUM 84

4.1 Abstract 84

4.2 Introduction 85

4.3 Materials and methods 87

4.3.1 Materials 87

4.3.2 Tailings slurry samples 88

4.4 Methods 89

4.4.1 SAP dosages and absorbency parameter calculations 89

4.4.2 Kinetics testing program on SAP water absorbent capacity 91

4.4.3 Mine tailings slurry dewatering testing program 92

4.5 Results 93

4.5.1 Kinetics of SAPs swelling in different types of water 93

4.5.2 Absorbency and final solid content achieved for different SAP dosages 96

4.5.3 SAP dosages for achieving the target final solid content of 68% (case of mine A) 98

4.5.4 SAP dosages for achieving the steady final solid content 100

4.6 Discussion 102

4.6.1 Prediction of the final solid content with regard to Q_{eq} and SAP dosages 102

4.6.2 Prediction of the equilibrium swelling (Q_{eq}) for different SAPs and dosages 104

4.6.3 Prediction of the optimum SAP dosage to achieve the steady final solid content 105

4.7 Concluding remarks 106

4.8 Acknowledgments 107

4.9 References 107

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE 111

5.1 Cinétique d'absorption et influence de la concentration en PSA 111

5.2 Dosage des polymères pour atteindre le $C_{w\text{-}f\text{-}stable}$ 113

5.3 Influence la chimie de l'eau des pulpes sur le pouvoir absorbant des PSAs 115

5.4 Corrélation entre le dosage des polymères et le pourcentage solide massique 117

5.5 Corrélation entre le dosage optimal des PSA et le C_w final (stable) 119

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS 122

6.1 Conclusion 122

6.2 Recommandations 124

RÉFÉRENCES 126

ANNEXES 142

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1. Principaux avantages, inconvénients et incertitudes liés aux résidus miniers densifiés (Adapté de Bussière, 2007) 22

Tableau 2.2. Polymères naturels et monomères synthétiques les plus couramment utilisés dans la fabrication des PSAs (Adapté de Lin et Metters, 2006; Hoffmann, 2002) 31

Tableau 2.3. Méthodes courante pour synthétiser les polymères physiques et chimiques (Adapté de Rolland, 2013; Hoffmann, 2002) 32

Tableau 2.4. Différentes valeurs de l'exposant de diffusion pour différents mécanismes de diffusion et système de géométrie variable (McNeill et Graham, 1993) 43

Tableau 3.1. Résultats de caractérisation physique des résidus miniers fins 70

Tableau 3.2. Composition minéralogique des résidus MCM 71

Tableau 3.3. Composition chimique de l'eau de la pulpe des résidus de la mine MCM 72

Tableau 3.4. Nomenclature et composition chique des PSAs obtenu par FTIR 73

Tableau 3.5. Valeurs des paramètres caractéristiques de la granulométrie des PSAs 75

Tableau 3.6. Masse d'eau ajoutée pour obtenir les trois $C_{w\text{-}i}$ visés 77

Tableau 4.1. Chemical composition of the SAPs derived from FTIR analyses 87

Tableau 4.2. The SAPs volume grain size distribution parameters 88

Tableau 4.3. Elemental composition of tailings supernatant water 89

Tableau 4.4. Values of constants α and d_m (r = 1.00) 104

Tableau 5.1. Différentes valeurs du pourcentage solide final stable ($C_{w\text{-}f\ stable}$) atteint et le dosage massique de PSAs ($D_{mPSA\text{-}S}$) correspondant 115

Tableau 5.2. Équations, coefficients de déterminations (R^2) et de corrélations (r), ainsi que les constantes pour la prédiction de $C_{w\text{-}final}$ 119

Tableau 5.3. Équation et coefficient de corrélation de prédiction du D_{mPSA} pour tous les PSAs 121

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1. Pulpe des résidus miniers fins en cours de dépôt dans un parc à résidus (tirée de Bussière, 2017).....6

Figure 2.2. Distribution granulométrique des résidus miniers fins provenant de neuf mines canadiennes (adaptée de Bussière, 2017).....7

Figure 2.3. Méthode conventionnelle de stockage des résidus miniers fins (Martin et al., 2015)...8

Figure 2.4. Méthode ascendante de construction d'une digue de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de www.tailings.info) 9

Figure 2.5. Méthode descendante de construction d'une digue de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de www.tailings.info).....9

Figure 2.6. Méthode longitudinale de construction d'une digue de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de www.tailings.info).....10

Figure 2.7. Répartition mondiale des cas de rupture des digues de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de Azam et Li, 2010).....11

Figure 2.8. Répartition des cas de défaillances des digues en fonctions de différentes causes (adaptée de Azam et Li, 2010) 13

Figure 2.9. Écoulement des résidus miniers en pâte au début de la déposition en surface (gauche) et progression de la déposition formant un cône autour d'une tour de dépôt (droite) (adaptée de Theriault, 2003) 19

Figure 2.10. Empilement en surface, à l'aide des bennes, des résidus miniers fins filtrés : cas de la mine Copia dans la région sèche de l'Atacama au Chili (adaptée de www.tailings.info).....21

Figure 2.11. Vue en plan du co-dépôt en cellules, dans un même parc, des résidus miniers fins en pulpe et rocheux (adaptée de Aubertin et al., 2002).....26

Figure 2.12. Classification des polymères selon les différents critères (Rolland, 2013; Patel et Mequanint, 2011) 29

Figure 2.13. Synthèse des polymères par copolymérisation et réticulation simultanées à partir des monomères (a); et par réticulation des chaînes polymères fonctionnalisées (b) (d'après Macron, 2014) 34

Figure 2.14. Présentation schématique d'un hydrogel réticulé présentant quelques défauts structuraux (adaptée de Macron, 2014).....35

Figure 2.15. Classification des hydrogels intelligents selon la nature des stimulus (adaptée de Patel et Mequanint, 2011) 36

Figure 2.16. Réseau polymère illustrant les interactions moléculaires lors du mécanisme d'absorption (adaptée de Elliott, 2004).....38

Figure 2.17. Illustration de l'hydratation des molécules d'eau (d'après Elliott, 2004).....39

Figure 2.18. Illustration des liaisons hydrogènes (d'après Elliott, 2004) 39

Figure 2.19. Effet de la concentration de l'agent de réticulation du polymère composite sur le taux d'absorption (adaptée de Lin et al., 2004) 46

Figure 2.20. Influence de la taille des particules des PSAs sur les taux d'absorption et le taux de rétention (adaptée de Bao et al. 2011).....48

Figure 2.21. Illustration du phénomène de gel-blocking (adaptée de Wack et Ulbricht, 2007) 49

Figure 2.22. Influence du pH sur le gonflement des hydrogels (adaptée de Bao et al. 2011) 51

Figure 2.23. Effet de la température sur le taux de gonflement (adapté de Vivek et al., 2008).....53

Figure 2.24. Effet de la température du milieu immergé sur le taux d'absorption des hydrogels composites dans l'eau distillée (adaptée de Lin et al., 2004).....54

Figure 2.25. Taux d'absorption des hydrogels dans diverses solutions des sels de chlorure (adaptée de Zhao et al., 2005 55

Figure 2.26. Taux d'absorption des hydrogels dans diverses solutions des sels de sulfates (adaptée de Zhao et al., 2005).....56

Figure 2.27. Absorption de l'humidité de charbon par le PSA *ALCOSORB AB3C* avec un nombre croissant des cycles d'absorption /résorption par contrôle de pH (adaptée de Dzinomwa et al., 1997).....58

Figure 2.28. Absorption de l'humidité de charbon par le PSA *DP1-7306A* avec un nombre croissant des cycles d'absorption/résorption par contrôle de la température (adaptée de Dzinomwa et al., 1997).....59

Figure 2.29. Perte de masse de PSA en fonction de la température de séchage (adaptée de Bahaj et al., 2009).....60

Figure 2.30. Teneur en eau du charbon fin obtenue en variant la quantité du PSA (*ALCOSORB AB3C*) et le temps de résidence du PSA dans le milieu d'immersion (adaptée de Dzinomwa et al., 1997).....62

Figure 2.31. Filtration des résidus à faible teneur en particules fine en utilisant le PSA *MAGNAFLOC 1011* et *AI-PAM* (adaptée de Wang et al., 2010).....64

Figure 2.32. Gâteaux des résidus filtrés à l'aide du PSA *AI-PAM* pour les résidus à faible teneur en fine (a); et résidus à forte teneur en fine (b) (d'après Wang et al., 2010) 64

Figure 2.33. Évolution de la résistance à la compression q_u avec le temps de cure (Bian et al., 2018) 66

Figure 3.1. Composition minéralogique des résidus miniers fins provenant de Mine Canadian Malartic 71

Figure 3.2. Courbes granulométriques au laser des six différents PSAs.....74

Figure 3.3. Vue synoptique du programme expérimental utilisé pour la déshydratation des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de Sahi et al., 2019).....75

Figure 4.1. Grain-size distributions of the six types of SAP.....88

Figure 4.2. Diagram illustrating the three steps leading to the absorption test using dry SAPs in a geotextile bag by the indirect addition mode (modified from Sahi et al., 2019). 92

Figure 4.3. Kinetic of SAP 1=SAGM06K (i, ii, and iii) and SAP 3=SAGM85F (a, b, and c) water absorbent capacity for three different dosages: a and i) distilled water, b and ii) tap water, c and iii) mine A water.....93

Figure 4.4. Kinetic of SAP 1=SAGM06K (i, ii, and iii) and SAP 3=SAGM85F (a, b, and c) water absorbent capacity for three different types of water (distilled, tap and mine A waters): a and i) dosage of 0.47 kg/m^3, b and ii) dosage of 0.94 kg/m^3, c and iii) dosage of 1.41 kg/m^3.....95

Figure 4.5. Effect of the SAP mass dosage on the variation in: a-c-e) equilibrium Absorbency (Q_{eq}), b-d-f) final solid content achieved. 97

Figure 4.6. SAP dosages to reach the target $C_{w\text{-}f}$ of 68% starting from initial $C_{w\text{-}i}$ of 25, 35 and 50% 99

Figure 4.7. SAP dosages to reach the steady final solid content $C_{w\text{-}f_steady}$ from initial $C_{w\text{-}i}$ of 25, 35 and 50%. 100

Figure 4.8. Variation in final solid mass content (after polymers dewatering) as a function of SAP dosages 102

Figure 4.9. Correlation between Q_{eq}, the final solid content ($C_{w\text{-}f\%}$) and the SAP dosage for the three initial solid content ($C_{w\text{-}i\%}$) investigated (for $1.8 \leq D_{mSAP\text{-}s} \leq 42.8$). 103

Figure 4.10. Correlation between the initial solid content $C_{w\text{-}i\%}$ and: a) exponent *k*, b) exponent *c*. 103

Figure 4.11. Correlation between Q_{eq} and $D_{mSAP\text{-}s}$ using SAP 1 through 4. 105

Figure 4.12. Correlation between the optimum SAP dosage ($D_{mSAP\text{-}s_opti}$) and the steady final solid content ($C_{w\text{-}f\%_steady}$) for the six types of SAP and three initial solid content ($C_{w\text{-}i\%}$).....106

Figure 5.1. Cinétique d'absorption et influence de la concentration des polymères sur la capacité d'absorption.....112

Figure 5.2. Pourcentage solide massique final stable ($C_{w\text{-}f\ stable}$) et le dosage massique des PSAs ($D_{mPSA\text{-}S}$) correspondant 114

Figure 5.3. Influence de la chimie de l'eau des pulpes sur le pouvoir absorbant des PSAs.....116

Figure 5.4. Corrélation entre le dosage des PSAs ($D_{mPSA\text{-}S}$) et le pourcentage solide massique final ($C_{w\text{-}f}$).....118

Figure 5.5. Corrélation entre le dosage optimal des polymères et le pourcentage solide massique final optimal 120

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

C_w Pourcentage solide massique (en décimal ou en pourcentage)

$C_{w\text{-}a}$ Pourcentage solide massique ajusté

$C_{w\text{-}f}$ Pourcentage solide massique finale (ou ciblé)

$C_{w\text{-}f\text{-}stable}$ Pourcentage solide massique final stable

$C_{w\text{-}f\text{-}steady}$ Steady final solids mass content (= $C_{w\text{-}f\text{-}stable}$)

$C_{w\text{-}i}$ Pourcentage solide massique initiale (après ajustement)

C_U Coefficient d'uniformité

D_{10} Diamètre de particules correspondant à 10 % passant massique

D_{60} Diamètre de particules correspondant à 60 % passant massique

D_{V10} Diamètre de particules correspondant à 10 % passant volumique

D_{V60} Diamètre de particules correspondant à 60 % passant volumique

DNC Drainage neutre contaminé

DMA Drainage minier acide

DPS Dépôt en pâte de surface

FTIR Fourier Transform InfraRed spectroscopy (Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier)

PEG Poly(Ethylène glycol)

PT Paste tailings (résidus en pâte)

PSAs Polymère superabsorbants

RMPC Remblai minier en pâte cimenté

SAP Superabsorbent polymer (Polymer superabsorbent)

w_i Teneur en eau initiale (après ajustement)

w_f Teneur en eau finale

LISTE DES ANNEXES

Annexe A DOSAGE VOLUMIQUE DES PRINCIPAUX RÉSULTATS DE DÉSHYDRATATION 142

Annexe B ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX DES PULPES DES RÉSIDUS MINIERS 144

Annexe C SPETRES FTIR DE SIX PSAS 145

Annexe D ARTICLE 2: OPTIMIZATION OF SUPERABSORBENT POLYMERS (SAPS) DOSAGE FOR DEWATERING MINE TAILINGS SLURRY 146

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Mise en contexte de l'étude

Les roches minérales sont exploitées par l'industrie minière à cause de leur richesse en minerais valorisables. Pour passer de la roche dure au concentré métallique, les minerais sont finement broyés afin d'en extraire les métaux de valeur. Ce passage génère des millions des tonnes de résidus miniers fins, appelé rejets de concentrateur. Ces derniers sont produits sous forme de pulpe (mélange de roche broyée et d'eau) ayant un pourcentage solide massique (C_w) compris entre 25 et 45 % (Aubertin et al., 2013a; Martin et al., 2005) et une teneur en eau (w) très élevée. La production de rejets miniers fins devrait s'intensifier en raison de la croissance de la demande en ressources minérales et les avancées technologiques permettant respectivement l'exploitation des gisements pauvre par hydrométallurgie et le broyage des minerais de plus en plus fin en vue de libérer le maximum possible des métaux que renferment les roches (Simms, 2016).

Les résidus miniers fins sont généralement entreposés en surface dans des vastes parcs à résidu ceinturés des digues de retenue (Martin, et al., 2005). Cette approche de stockage, relativement simple et peu coûteuse, entraîne parfois des coûts énormes d'exploitation et des responsabilités environnementales substantielles liés respectivement à la stabilité géotechnique à long terme des digues de retenue et à la restauration de ces sites d'entreposage lors de la fermeture de la mine (Aubertin et al., 2016; Wang et al., 2014; Aubertin, et al., 2013a, b). Plusieurs facteurs physiques peuvent compromettre la stabilité géotechnique de ces digues de retenue. Le déversement des résidus en pulpe, qui en découle, peut avoir des graves conséquences environnementales et socio-économiques à court et à long terme surtout lorsque les résidus miniers contiennent des minéraux réactifs pouvant générer du drainage minier acide (DMA) ou du drainage neutre contaminé (DNC).

Face au resserrement des contraintes, autant au niveau de la législation, des pressions sociales et de la responsabilité environnementale de l'industrie minière, des nouvelles approches alternatives au stockage conventionnel des résidus miniers fins en surface ont vus le jour. C'est notamment le cas du stockage en surface des résidus miniers sous forme densifiée. Ces approches sont de plus en plus recommandées à cause des retombées environnementales qu'elles procurent suite à la réduction de l'eau libre dans les pulpes des résidus miniers (Bussiere, 2007). Cela permet d'améliorer les propriétés mécaniques et hydrogéotechniques de ces résidus (Martin et al., 2005),

et par conséquent, d'assurer la stabilité géotechnique des digues de retenue. Cependant, en dépit de ces nombreux avantages, la technique de dépôt conventionnelle des résidus miniers fins en pulpe demeure la technique la plus utilisées dans l'industrie minière à travers le monde (Simms, 2016).

1.2 Problématique de l'étude

La gestion sécuritaire et durable des résidus miniers fins en pulpe est certainement l'un des défis environnementaux les plus importants pour l'industrie minière moderne. La méthode conventionnelle de gestion des résidus miniers fins a peu contribué à réduire les impacts environnementaux associés à cette technique (Bussiere, 2007). Pour y remédier, les avancées technologiques ont permis l'émergence de techniques alternatives permettant de densifier les résidus miniers fins en pulpe avant leur stockage en surface dans des parcs à résidus miniers, et par conséquent, de réduire les risques environnementaux liés à la méthode conventionnelle de stockage des résidus miniers fins en pulpe. Il s'agit notamment des épaississeurs conventionnels, des filtres à disques ou des filtres presses, les épaississeurs à haute capacité, les épaississeurs à cône profond, et les épaississeurs à haute densité.

Cependant, ces techniques s'avèrent parfois inefficaces puisqu'elles n'atteignent pas toujours le pourcentage solide massique ciblé lors de leur conception, à cause du broyage beaucoup plus fin des roches minérales afin de libérer le maximum possible des métaux que renferment ces roches. Par conséquent, les parcs à résidus se remplissent plus rapidement que prévu à cause de l'abondance de l'eau contenue dans les résidus miniers fins. Cela entraine l'augmentation de l'empreinte environnementale suite à la construction de nouveaux parcs à résidus (hausse des coûts de construction), l'accroissement des risques de rupture des digues de retenue et de la contamination des sites environnants (hausse des coûts liés à l'entretien des digues et de gestion des eaux résiduelles); etc.

Malgré les nombreux autres avantages que procurent ces techniques, la méthode conventionnelle de gestion de résidus miniers fins reste la méthode la plus couramment utilisée dans l'industrie minière à travers le monde (Simms, 2016) en raison de ses faibles coûts d'opération. En effet, les performances des techniques de densification des résidus dépendent notamment des propriétés des résidus miniers (ex. le C_w à l'alimentation de l'épaississeur, la composition minéralogique du minerai), des conditions opérationnelles liées au concentrateur (ex. taille du minerai à l'alimentation du concentrateur, granulométrie des résidus à l'alimentation des épaississeurs, etc.)

(Martin et al., 2005; Robinsky, 1975). La variation de ces paramètres rend parfois ces techniques d'épaississement plus complexes et très couteuses pour l'industrie minière. Pourtant, pour être valide, ces approches devraient être économiques tout en permettant d'obtenir les propriétés mécaniques et hydrogéotechniques désirés, ce qui n'est pas toujours le cas.

La gestion sécuritaire, durable, et économique des résidus miniers en pulpe demeurent donc un domaine ouvert à la recherche et au développement technologique. C'est dans cette optique que l'utilisation des polymères superabsorbants (PSAs) pour la déshydratation, et par conséquent la densification des résidus miniers fins en pulpe constitue une approche alternative pour l'industrie minière en raison notamment de leur capacité d'absorption et de rétention d'eau (Wang et al., 2014).

En raison de leur caractéristique, les polymères ont fait l'objet de quelques études expérimentales dans le domaine industriel dont les résultats ont été concluants pour le domaine d'application respectif. En effet, les polymères ont été expérimentés en Australie, notamment pour la déshydratation des particules fines de charbon (Dzinomwa et al., 1997) ou des résidus bitumeux dérivés de minerais de sables bitumeux (Wang et al., 2010). L'utilisation des polymères pour la densification des résidus miniers fins destinés au stockage en surface constitue donc une approche alternative et prometteuse notamment pour les résidus produits à partir des minerais métalliques dont, à la connaissance de l'auteur, aucune étude expérimentale n'a déjà été réalisée.

1.3 Objectifs et hypothèses de l'étude

L'objectif général de ce projet de recherche est d'évaluer expérimentalement le potentiel des polymères superabsorbants (PSAs) à densifier les résidus miniers fins en pulpe destinés au stockage en surface dans des parcs à résidus.

1.3.1 Objectifs spécifiques

Les objectifs spécifiques poursuivis sont:

- déterminer en particulier les dosages en PSAs permettant d'atteindre le pourcentage solide massique cible ($C_{w\text{-}f}$) de 68% qui correspond à l'objectif visé par Mine Canadian Malartic;

- atteindre un pourcentage solide massique final (ou optimal) correspondant aux consistances des résidus miniers épaissis, en pâte, ou filtrés (C_{w-f} compris entre 70% et 90%), et déterminer le dosage en PSAs correspondant;
- élaborer les équations empiriques permettant de prédire notamment le pourcentage solide massique final visé, la capacité d'absorption des PSAs selon le dosage et le dosage optimal en PSAs permettant d'atteindre un pourcentage solide massique final visé.

1.3.2 Hypothèses

- en variant le dosage des PSAs et leur temps de résidence dans les résidus miniers en pulpe, il est possible d'atteindre un pourcentage solide massique final (C_{w-f}) variant entre 68% et 90% (résidus épaissis, en pâte, ou filtrés).
- l'utilisation de sacs en géotextile contenant les PSAs et mis en contact avec les résidus en pulpe (mode indirect) favorisera l'absorption d'eau et serait plus approprié pour les résidus miniers fins destinés au stockage en surface.

1.4 Cadre scientifique

Ce projet s'inscrit dans le cadre des travaux de recherche en partenariat entre les Fonds de Recherche du Québec-Nature et Technologies-Ministère des Ressources Naturelles (FRQNT-MRN) et l'IRME UQAT-Polytechnique Montréal. Il consiste en une recherche expérimentale portant sur la déshydratation anticipée des résidus miniers fins en pulpes de Mine Canadian Malartic à l'aide des PSAs en vue de leur stockage en surface dans les parcs à résidus.

1.5 Étapes suivies

Les étapes suivies pour atteindre les objectifs susmentionnés se subdivisent en quatre grands volets:

- l'échantillonnage et la caractérisation au laboratoire des propriétés physiques, minéralogiques et chimiques des résidus miniers fins, ainsi que de l'eau des pulpes;
- la caractérisation physico-chimique des six types de PSAs ;
- les essais de déshydratation des résidus miniers fins en pulpe selon le mode d'ajout indirect, à partir de trois différents pourcentages solides initiaux C_{w-i}, en utilisant les six PSAs;

- l'analyse, l'interprétation des résultats expérimentaux et le développement d'équations empiriques de prédiction des différentes mesures.

1.6 Structure du mémoire

Le présent mémoire est subdivisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre est une introduction qui constitue une mise en contexte du projet.

Le deuxième chapitre est une revue de la littérature. Il décrit les différents types des résidus miniers fins et leurs techniques de gestion. Il aborde également les notions théoriques relatives aux polymères superabsorbants.

Le troisième chapitre présente les résultats des caractérisations physique, chimique et minéralogique des résidus miniers fins ainsi que les résultats de caractérisation physico-chimique de six PSAs ayant fait l'objet de cette étude. Ce chapitre présente également le programme expérimental utilisé pour la réalisation des essais au laboratoire.

Le quatrième chapitre présente et discute les principaux résultats obtenus sous la forme d'un article soumis à la revue *Minerals Engineering* de Elsevier.

Le cinquième chapitre complète, analyse et discute l'ensemble des résultats présentés dans le chapitre précédent (chapitre 4).

Enfin, le sixième chapitre tire les conclusions de la recherche sur le potentiel des PSAs à déshydrater les résidus miniers fins en pulpe en vue de leur stockage en surface dans des parcs à résidus. Il formule également quelques remarques et recommandations.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Les résidus miniers fins conventionnels (ou en pulpe)

2.1.1 Caractéristiques de base

Les pulpes des résidus miniers fins, illustrés à la figure 2.1 sont constitués d'un mélange d'eau de procédé minière et de minerai finement broyé provenant fraichement du concentrateur après que les concentrés métalliques, à intérêt économique, ait été extrait des roches minérales.

Figure 2.1. Pulpe des résidus miniers fins en cours de dépôt dans un parc à résidus (tirée de Bussière, 2017)

Les résidus miniers fins ainsi déposés possèdent une teneur en eau massique (w) très élevée, comprise entre 122 et 300%, tandis que leur pourcentage solide massique (C_w) correspondant est compris entre 25 et 45%. Les particules solides des résidus miniers fins en pulpe sont généralement constituées de fines particules de sables ou de limons (Vick, 1990), classées selon la classification unifiée des sols comme étant des silts sableux de faible plasticité ML (Bussiere, 2007; McCarthy, 1977). À titre illustratif, l'étude menée par Bussiere (2007) sur la distribution granulométrique des résidus miniers fins provenant de neuf mines canadiennes exploitant des gisements en roche dure a permis de confirmer cette classification. Les échantillons des résidus ont été prélevés à la sortie

des concentrateurs pour les mines respectives, avant le dépôt dans le parc à résidu. La répartition granulométrique de ces échantillons est présentée à la figure 2.2.

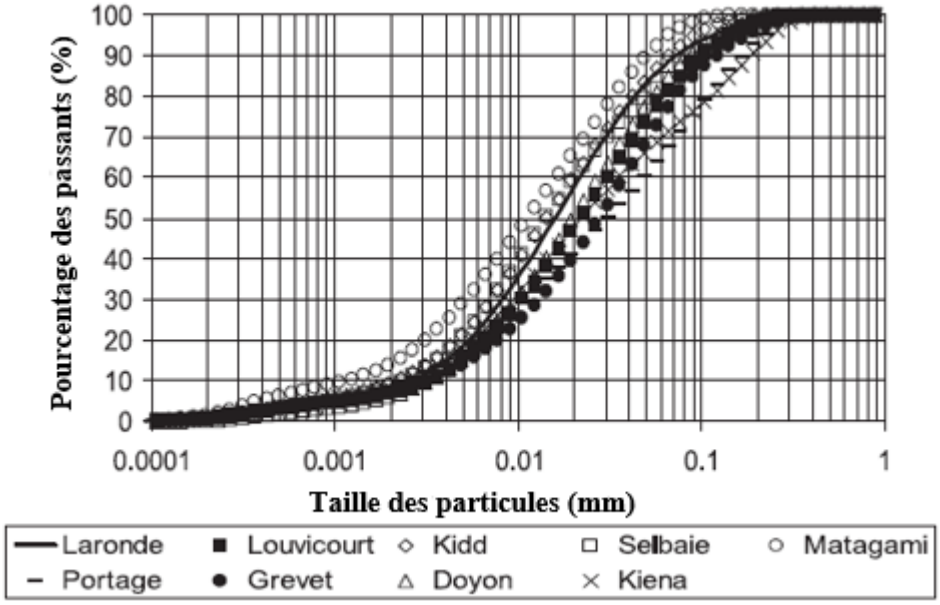


Figure 2.2. Distribution granulométrique des résidus miniers fins provenant de neuf mines canadiennes (adaptée de Bussière, 2017)

La répartition granulométrique revèle que le D_{10} varie entre 0,001 et 0,004 mm; alors que le D_{60} varie entre 0,01 et 0,05 mm. Le coéficient d'uniformité C_U correspondant ($C_U = D_{60}/D_{10}$) varie entre 8 et 18. Quant aux pourcentages des passants par les mailles de 0,002 mm (2 mm) et 0,08 mm (80 mm), ils ont été respectivement compris entre 5 et 14 % ainsi que 70 et 97 %.

Les résidus miniers fins ont une faible résistance au cisaillement et sont sujets à la liquéfaction malgré la consolidation progressive, mais lente en raison d'une teneur en eau initiale élevée et d'une faible conductivité hydraulique. Ils ont une vitesse d'écoulement critique, en deçà de laquelle les particules solides commencent à sédimenter engendrant ainsi une ségrégation (Fourie, 2012; Bussiere, 2007; Barbour et al., 1993).

2.1.2 Méthode conventionnelle de gestion des résidus miniers fins

Les résidus miniers fins sont généralement transportés par pipeline et déposés en surface dans des parcs à résidus partiellement ou totalement entourés de digues de retenue, dont le fond peut être imperméabilisé ou pas, selon la topographie du lieu de stockage et le modèle hydrogéologique de l'écoulement des eaux. Ces ouvrages atteignent parfois plus de 100 mètres de hauteur, et près d'une

dizaine de kilomètre de longueur (Aubertin et al., 2013b). Ils sont généralement déposés dans un état lâche et saturé à partir d'un point de décharge situé sur la crête d'une des digues. L'angle de pente de dépôt des résidus miniers fins est faible. Il est usuellement compris entre 1 et 2% (Aubertin et al., 2013b), parfois moins lorsque la proportion des particules fines est élevée. Le point de décharge peut être périodiquement déplacé afin d'assurer l'homogénéité de matériau dans le parc, ce qui n'est toujours pas le cas. Ainsi, la pulpe s'écoule naturellement vers le point bas du parc créant naturellement deux zones de déposition. Une première zone, située proche du point de décharge, est constituée de particules grossières. Une deuxième zone, située plus loin du point de décharge (étang), est constituée de particules fines et une grande quantité d'eau (Martin et al., 2006; Martin et al., 2005). La figure 2.3 illustre la méthode conventionnelle de stockage des résidus miniers fins.

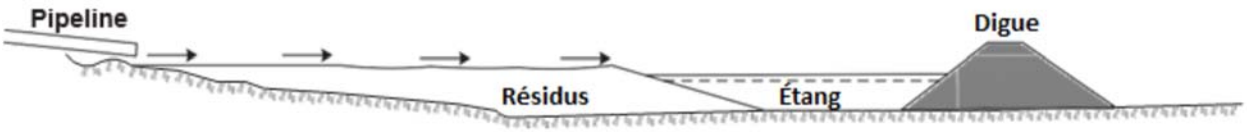


Figure 2.3. Méthode conventionnelle de stockage des résidus miniers fins en pulpe (Martin et al., 2015)

L'hétérogénéité de la distribution granulométrique des résidus miniers fins, a un effet sur leurs propriétés hydrogéotechniques in situ. Les propriétés des résidus dans le parc peuvent donc varier verticalement en raison du déplacement du point de décharge. Elles peuvent également varier horizontalement en raison de la ségrégation des particules solides (Bussiere, 2007).

Il existe trois méthodes principales de construction des digues de retenue des résidus miniers fins: la méthode ascendante ou amont (*upstream*), la méthode descendante ou avale (*downstream*) et la méthode longitudinale ou de l'axe central (*centerline*) (Aubertin et Chapuis, 1991; Vick, 1990). La méthode longitudinale est une combinaison entre les deux premières. Chaque méthode de construction de digue désigne la direction dans laquelle la crête de résidus se déplace par rapport à la digue de départ à la base du mur des résidus fins (Martin et al., 2002; USCOLD, 1994; Vick, 1990; Vick et Bromwell, 1989). Les trois méthodes de construction et la progression de la déposition sont illustrés par les figures 2.4 à 2.6.

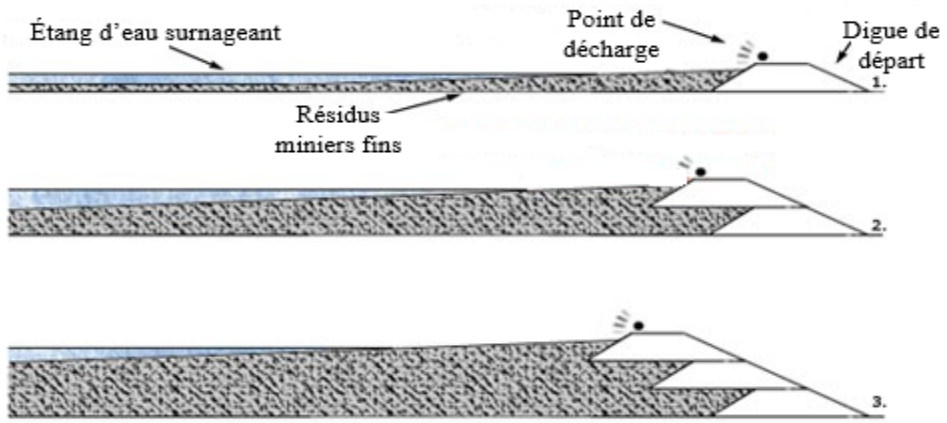


Figure 2.4. Méthode ascendante de construction d'une digue de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de www.tailings.info)

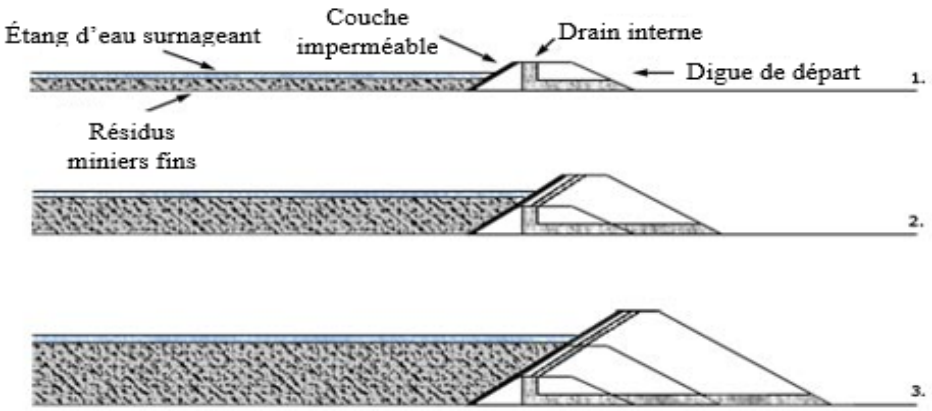


Figure 2.5. Méthode descendante de construction d'une digue de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de www.tailings.info)

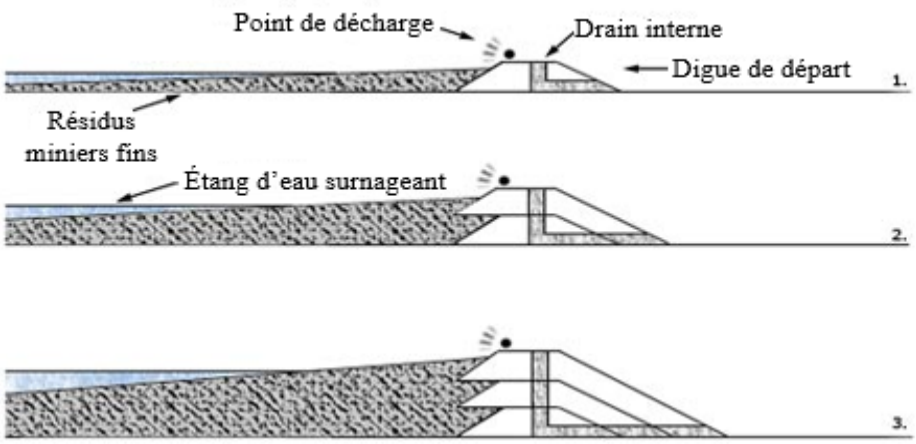


Figure 2.6. Méthode longitudinale de construction d'une digue de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de www.tailings.info)

Les matériaux et les méthodes de construction des digues de retenue peuvent varier d'un site à l'autre en fonction de la disponibilité des matériaux, des besoins du projet et des critères propres au site minier, tels que les facteurs climatiques ainsi que la structure géologique du site de construction (Sjödahl, 2006). La conception des ouvrages de retenue des résidus miniers fins doit être réalisée en tenant compte des conditions critiques anticipées autant durant l'opération de la mine qu'après sa fermeture. Elle doit assurer l'intégrité pérenne des digues de retenue de sorte que le dépôt des résidus soit protégé de tout dommage physique ou chimique (Aubertin et al., 2002b). Cependant, en dépit de toutes ces mesures, plusieurs cas de rupture des digues ont été répertoriés et documentés à travers le monde.

2.1.3 Stabilité physique des digues de retenue des résidus miniers fins

L'analyse de la stabilité et les critères de conception des digues des parcs à résidu minier ont été largement étudiés et documentés suite à de nombreux cas de rupture survenus à travers le monde (Simms, 2016; Aubertin et al., 2013a, b; Azam et Li, 2010; Rico et al., 2008; Bjelkevik et Knutsson, 2006;Wickland et Wilson, 2005; Aubertin et al., 2002a; Davies, 2002; Martin et al., 2002; Strachan, 2002; Fourie et al., 2001; Davies et Lighthall, 2001; CIGB, 2001; Vick, 2001, 1996). Les principales causes spécifiques de ruptures mises en évidence par ces études comprennent le débordement avec submersion de la crête suite à une crue des eaux excessives dans le bassin; l'érosion régressive du matériau dans la digue ou dans la fondation causée par des pressions interstitielles trop élevées, le mauvais fonctionnement de l'évacuateur de crue; l'érosion des

surfaces due à l'entrainement des particules par l'eau de ruissellement et au vent; l'érosion interne (phénomène renard) due à la circulation importante d'eau au travers de la digue ou sa fondation; le glissement des zones instables le long des pentes attribuable aux sollicitations statiques ou dynamiques (induits par les efforts sismiques et occasionnellement par le dynamitage ou la machinerie); la liquéfaction des résidus due aux sollicitations mécaniques; et l'instabilité des sols de fondations due au tassement marqué ou à une rupture par cisaillement, etc.

Plusieurs autres causes de défaillances reportées ont été attribuées à la mauvaise gestion humaine incluant notamment les procédures de construction inappropriées, un entretien inadéquat des structures de drainage et d'évacuation des crues d'eau, des programmes d'auscultation à long terme inadéquats, etc. (Aubertin et al., 2013; Azam et Li, 2010; Rico et al., 2008). Outre la documentation rapportée par le comité international des grands barrages (CIGB, 2001) et le comité des États-Unis sur les grands barrages (USCOLD, 1994), l'étude de Azam et Li (2010) a répertorié et a permis de mettre en évidence 198 événements de défaillance de digues de retenue beaucoup plus récentes à travers le monde. Elle porte sur des cas de défaillances sur un siècle, soit de 1910 à 2009. La figure 2.7 illustre la répartition des cas de rupture des digues de retenue à travers le monde.

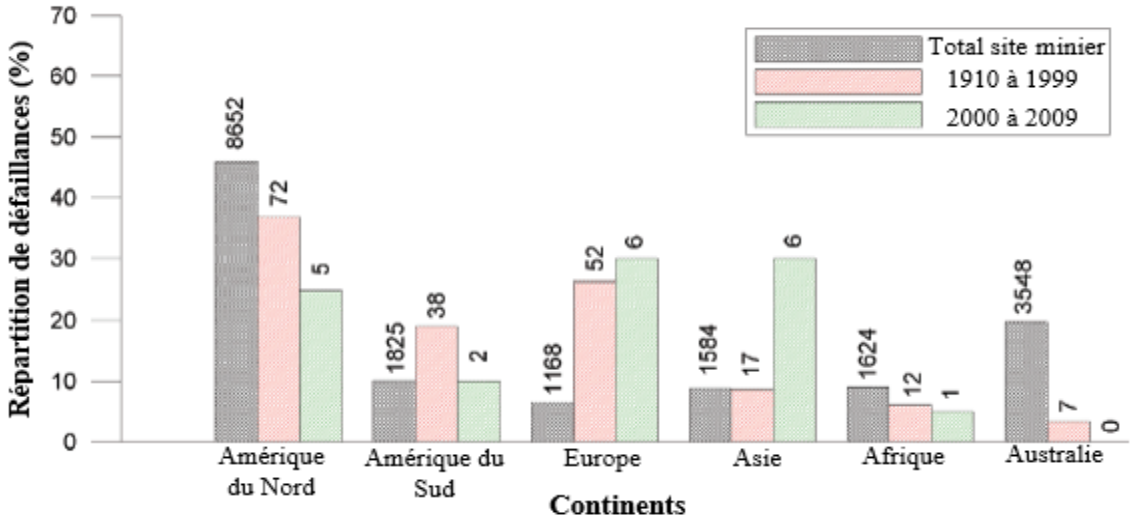


Figure 2.7. Répartition mondiale des cas de rupture des digues de retenue des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de Azam et Li, 2010)

Ce graphique révèle que la plupart des cas de rupture ont eu lieu en Amérique du Nord (36 %), en Europe (26 %) et en Amérique du Sud (19 %) durant la période entre 1910 et 1999; alors que les cas de rupture post année 2000 ont eu lieu principalement en Europe et en Asie avec 60 % des cas

de rupture pour les deux continents. Cette étude révèle également qu'il y a une diminution presque de moitié des cas de ruptures des digues de grande dimension (hauteur autour de 100 m et une longueur d'une dizaine de kilomètres) entre les années 1960 et 1980 et les années 1990 et 2000. Cependant, plusieurs cas proportionnels de rupture des digues de petites (moins de 15 m de hauteur) et moyenne (moins de 30 m de hauteur) dimensions ont été enregistrés au cours de deux dernières décennies. Les digues construites en utilisant la méthode amont, pratique encore courante dans l'industrie minière, sont les plus vulnérables à l'érosion, et par conséquent aux défaillances (Azam et Li, 2010; Rico et al., 2008; Vick, 1990). L'analyse de plus de 200 cas de rupture répertoriés par la CIGB (2001) révèle que la majorité des cas de ruptures, soit 82% de tous les incidents, surviennent en période d'activité des sites miniers dont 56% pour les cas de rupture et 26% pour les autres accidents. L'analyse croisée des différents cas des défaillances documentées, révèle que la plupart des défaillances se sont produites dans des régions humides et tempérées, quelle que soit la méthode de construction des digues. Peu des cas de défaillances ont été reportés dans les régions semi-arides et arides.

Les causes de défaillances des digues de retenue survenues à travers le monde ont également été documentées par plusieurs auteurs (Rico et al., 2008; Aubertin et al., 2002b; CIGB, 2001; USCOLD, 1994). La revue de Azam et Li (2010) en révèle quelques-unes pour les 198 événements de défaillances répertoriés. Parmi les causes les plus récurrentes, il y a notamment la météo inhabituelle, les erreurs managériales, l'instabilité de fondation, l'instabilité de pente, le débordement, l'érosion (de surface ou interne), le défaut structural ainsi que les causes non élucidées. La figure 2.8 illustre la répartition des défaillances de digues de retenue en fonction de leurs causes (Azam et Li, 2010).

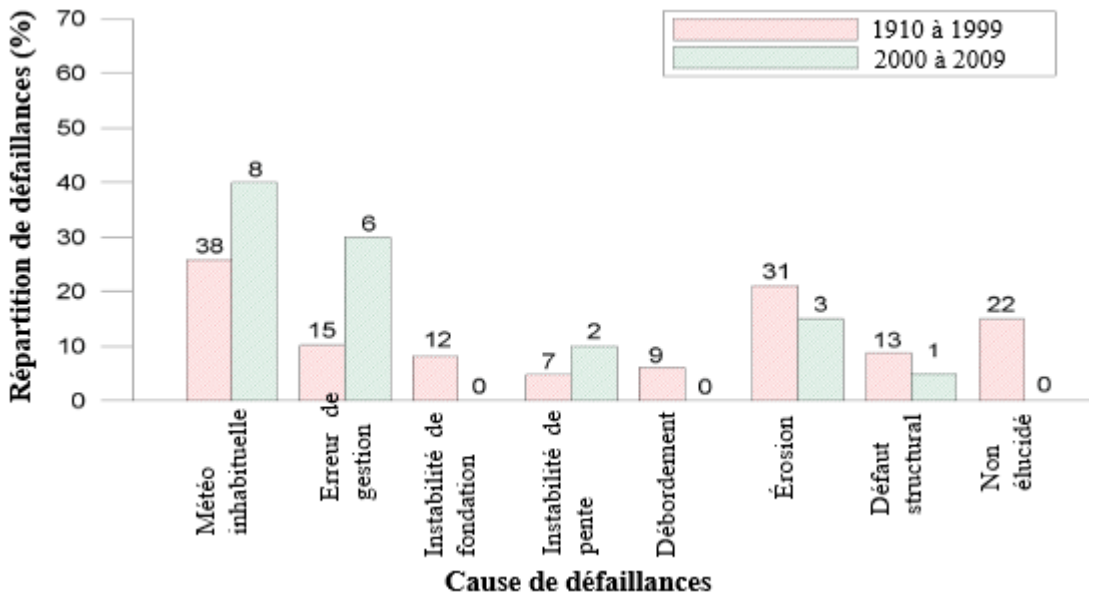


Figure 2.8. Répartition des cas de défaillances des digues en fonctions de différentes causes (adaptée de Azam et Li, 2010)

Il est important de remarquer, sur ce graphique, que la majeure partie des incidents est liée aux causes météorologiques inhabituelles telles que les fortes précipitations, les ouragans, la fonte rapide des neiges, l'accumulation de glace dans les parcs à résidus, etc. La proportion des incidents dus aux causes météorologiques est passée de 25 % entre 1910 et 1999 à 40 % entre 2000 et 2009. Ces conditions météorologiques inhabituelles pourraient être attribuées aux changements récents des conditions climatiques à travers le monde (Azam et Li, 2010; Rico et al., 2008). En effet, les afflux d'eau importants entrainent l'augmentation rapide de la surface d'eau libre des digues de résidus miniers en pulpe, ce qui entraine l'augmentation des risques de débordement, de liquéfaction, d'instabilité de pente, d'érosion (Li et al., 2016).

Cette figure révèle également que la deuxième cause la plus importante de rupture des digues est liée à la mauvaise gestion et activités humaines inadéquates sur les digues de retenue. Les ruptures des digues liées à cette cause sont passées de 10 % entre 1910 et 1999 à 30 % entre 2000 et 2009. Cette augmentation indique la ruée vers l'exploitation des ressources minérales sans toutefois respecter les normes d'ingénierie, notamment pour les pays en voie de développement pour lesquelles les normes d'ingénierie en matière de gestion de résidus miniers fins ne sont pas forcément contraignantes (Azam et Li, 2010). L'analyse citée précédemment, de plus de 200 cas répertoriés par la CIGB (2001), met en évidence les causes de défaillances pour les sites miniers

actifs et ceux en phase post fermeture. L'instabilité des pentes et des fondations; l'effet d'évènements extrêmes tels que les débordements en crête, les séismes, etc. sont les principales causes de défaillance pour les sites miniers actifs; tandis que les débordement en crête et les séismes sont les principales causes identifiées pour les sites miniers en phase post fermeture (Aubertin et al., 2002b).

Les conséquences environnementales et socio-économiques qui surviennent suite à la rupture des digues de retenue de résidus miniers fins sont non seulement immédiates pour la sécurité du personnel et des infrastructures minières (perte en vie humaine, dommage à l'infrastructure, etc.) mais aussi et surtout à long terme pour les écosystèmes environnants le site minier (pollution des cours d'eau, de la nappe phréatique, de la faune et de la flore, etc.). Dans certains cas, elles peuvent affecter l'image de l'industrie minière auprès des institutions financières en générale et de l'entreprise minière responsable du dégât en particulier (Kossoff et al., 2014, Azam et Li, 2010).

Le cas le plus récent de rupture d'une digue de retenue des résidus miniers est celui survenu le 25 janvier 2019 dans l'État du *Minas Gérais*, dans le sud-ouest du Brésil. La coulée de boue a recouvert d'immenses surfaces de végétation, et détruit plusieurs habitations. Elle a également causé plusieurs morts, et de nombreux disparus. La digue contenait les pulpes de résidus de minerai de fer. Les causes de la rupture ne sont pas encore élucidées. Toutefois, elles seraient liées au vieillissement de la digue, de plus de 80 mètres de hauteur, qui datait de 1976. Le Brésil a connu une autre rupture de digue de retenue quatre ans avant celle-ci, soit en novembre 2015 dans le district de Bento Rodriguez à la mine SAMARCO exploitant également le minerai de fer. La cause principale de la rupture avait été attribuée au débordement d'une première digue dont les écoulements ont ensuite entrainé la rupture des autres digues suite à l'érosion des fondations. Les coulées de boue s'étaient rependues sur plusieurs kilomètres causant une dizaine de perte en vies humaines, plusieurs hectares de forêt, ainsi que des sources d'eau polluée par les boues, etc. (Coulibaly et al., 2017).

Le Canada n'a pas été épargné par les ruptures des digues de retenue au cours de dernières décennies. Le cas le plus récent est celui survenu en août 2014 à Mont Polley en Colombie Britannique. Il s'agissait de la rupture d'une digue d'une superficie d'environ 4 km^2 appartenant à la mine à ciel ouvert *Imperial Metals* qui exploite l'or et le cuivre. La cause principale de la rupture a été attribuée à un défaut de conception qui a entrainé la rupture de la fondation de la digue (Cami

et al., 2017), et par conséquent, le déversement de plus de 24 millions de m^3 de pulpes notamment dans les lacs Polley et Quesnel (Coulibaly et al., 2017).

L'état d'avancement remarquable des connaissances, notamment sur le comportement mécanique et hydrogéotechnique des matériaux meubles, tel que les résidus miniers fins, sur les critères de conception et les techniques de construction des digues et sur les différentes méthodes d'auscultation des ouvrages ont permis à l'industrie minière de prévenir la plupart des incidents sur les digues de retenue de résidus miniers fins (Aubertin et al., 2013b; Azam et Li, 2010; Davies, 2002; Martin et al., 2002). Toutefois, la stabilité géotechnique pérenne des digues de retenue de résidus miniers fins demeure un défi majeur pour l'industrie minière à cause notamment de l'exigence de la pérennité des ouvrages de retenue sur plusieurs centaines d'années, du défi d'intégration des effets inhabituels dus au changement des conditions climatiques dans la conception et le design des digues, du choix et du comportement des matériaux à long terme, des difficultés quant à la fermeture et la restauration des sites d'entreposage des résidus miniers, surtout lorsque ces derniers sont potentiellement générateurs de DMA, etc. (Azam et Li, 2010; Rico et al., 2008).

2.2 Les résidus miniers fins densifiés

2.2.1 Généralités et caractéristiques de base

La densification des résidus miniers fins en vue du stockage en surface, constitue une nouvelle technique de gestion des résidus miniers fins. Elle a été proposée pour la première fois par Robinsky (1975) comme alternative à la technique conventionnelle de stockage des résidus miniers fins. La densification est une technique qui implique le processus mécanique de déshydratation des résidus miniers fins à faible teneur en particules solides (Williams et al., 2008). Elle consiste à réduire la quantité d'eau dans la pulpe des résidus miniers afin d'augmenter la densité de pulpe et, par conséquent, améliorer les propriétés mécaniques et hydrogéotechniques de ces résidus avant le stockage en surface (Bussiere, 2007; Martin et al., 2006; Martin et al., 2005; Robinsky, 1975). Cela permet d'augmenter l'angle de pente de dépôt jusqu'à 6 degrés ou plus selon la valeur de la densité de pulpe (Blight, 2009; Jewell et Fourie, 2006), de réduire la ségrégation des particules, de contrôler le tassement de la pulpe, et par conséquent, d'améliorer la stabilité physique des aires d'entreposage des résidus miniers et ainsi limiter considérablement les risques environnementaux

liés à l'entreposage conventionnelle des résidus miniers (Li et al., 2016; Simms, 2016; Fourie, 2012; Barbour et al., 1993; Robinsky, 1975). Le stockage des résidus miniers fins sous forme densifiée facilite également la restauration et la remise en état des sites d'entreposage des résidus miniers à la fermeture des sites miniers (Aubertin et al., 2016; Martin et al., 2005).

Un autre avantage lié à la densification des résidus miniers consiste en l'optimisation de la consommation en eau de la mine par le stockage et la réutilisation dans les différents procédés, selon le besoin de la mine, de l'eau de pulpes récupérée lors de la densification. Cela permet de réduire le volume d'eau minières à traiter et, par conséquent, les coûts y associés (Fourie, 2003; Welch, 2003). Cette pratique est particulièrement bénéfique pour les mines localisées dans les zones à climat aride où le coût de l'eau peut constituer une charge importante sur le coût des opérations minières.

2.2.2 Différents types de résidus miniers fins densifiés

Il existe une terminologie permettant de décrire les différents types des résidus miniers fins densifiés selon la technologie de densification utilisée, la teneur en eau et/ou le pourcentage solide massique (C_w) obtenu (Jewell et Fourie, 2006; Martin et al., 2006, 2005, Crowder, 2004).

2.2.2.1 Résidus épaissis (*Thickened tailings*)

L'usine métallurgique Kidd Creek, dans la ville de Timmins en Ontario, au Canada a été la première à utiliser la déposition en surface de résidus épaissis (Dixon-Hardy et Engels, 2007). La densification se fait habituellement à l'aide d'épaississeurs à compression ou à haut débit ou une combinaison d'épaississeurs et de filtres presses. Le C_w des résidus épaissis est généralement situé entre 45 et 70% (w entre 43 et 122%). Les résidus se comportent, par conséquent, comme un fluide visqueux, homogène et suffisamment autoportant ayant une vitesse d'écoulement critique en deçà de laquelle la sédimentation se fait sans ségrégation des particules (Jewell et Fourie, 2006; Martin et al., 2005; Barbour et al., 1993). L'étude de Barbour et al., (1993) a démontré que la taille des particules de résidus miniers fins épaissis (D_{10} et D_{60}) demeure relativement constante et indépendante de la distance entre le point de décharge et n'importe quel point situé à 1 kilomètre dans le parc à résidus contrairement à la déposition conventionnelle des résidus miniers fins.

Les résidus épaissis sont usuellement transportés à travers des pipelines et déposés en surface (terrain plat ou vallée) à partir d'un point central de déposition ayant une topographique

suffisamment élevée permettant ainsi l'écoulement naturel des résidus miniers fins vers le parc à résidus. Les résidus peuvent également être déposé dans le parc à partir des tours d'élévation ou des rampes, ce qui permet d'obtenir par la suite un empilement de forme conique autoportant ayant un angle de pente plus élevé par rapport à celui de la déposition conventionnelle des résidus miniers fins en pulpe.

Plusieurs avantages découlent de la déposition des résidus miniers fins sous forme épaissie (Fourie, 2003; Welch, 2003). Les plus importants sont : l'utilisation durable de l'eau minière, la réduction du potentiel de migration de contaminants notamment par infiltration ou par déversement des eaux minières, la déposition en surface sans la construction des vastes digues à cause du caractère homogène et autoportant des résidus miniers fins (par conséquent la diminution de l'empreinte environnementale des digues de retenue et la réduction de coût associés à la construction et à l'auscultation des digues), la possibilité de restauration progressive des parcs à résidus miniers, ce qui réduit les coûts de restauration à la fermeture de la mine, la réduction du potentiel de génération du DMA grâce au degré de saturation élevé dans les résidus, ce qui permet de limiter la diffusion du flux d'oxygène dans les résidus miniers fins, etc.

Cependant, l'un des désavantages les plus importants de résidus miniers fins épaissis est le coût associé à l'investissement des équipements mécaniques et à l'exploitation, outre l'incertitude liée à la prédiction de l'angle de déposition ainsi qu'au potentiel de liquéfaction; étant donné qu'une grande partie des résidus reste saturée notamment pour les conditions climatiques humides (Jewell et Fourie, 2006; McMahon et al., 1996). Une autre incertitude importante est liée à l'impact de la dessiccation sur la résistance et sur le comportement hydrogéologique ainsi que chimique des résidus miniers fins épaissis (Bussiere, 2007).

2.2.2.2 Résidus en pâte (*Paste tailings*)

La production de résidus en pâte est réalisée à l'aide d'épaississeurs à cône profond qui permettent d'augmenter le C_w entre 70 et 85% (Bussiere, 2007). Cette technologie a été mise au point dans les années 1970 pour permettre le remblayage des vides souterrains créés par l'extraction minière (Hassani et Archibald, 1998). En effet, la pratique du remblai minier souterrain a considérablement augmenté au cours des dernières décennies à travers le monde avec le développement scientifique et l'amélioration des technologies principalement pour des considérations techniques et environnementales qu'elle procure (Bussiere, 2007; Potvin et al., 2005). Il est donc possible

d'ajouter un liant aux résidus en pâte et le matériau ainsi obtenu est connu sous la terminologie de remblai minier en pâte cimenté (RMPC). Le RMPC est un matériau issu d'un mélange de résidus de concentrateur (épaissis puis filtrés), d'agent liant (mélange de ciments et d'ajouts minéraux) et d'eau d'appoint. L'ajout d'un liant permet d'augmenter la résistance au cisaillement de la pâte, d'améliorer les propriétés de rétention d'eau, et de réduire la conductivité hydraulique de la pâte (Benzaazoua et al., 2005, 2004). Cet ajout du liant permet également de stabiliser les contaminants dans la matrice cimentée. L'étude menée par Benzaazoua et al. (2004) démontre, par exemple, que l'utilisation de liant dans le remblai en pâte réduit la mobilité de l'arsenic (As). Les liants réagissent également avec les métaux et les métalloïdes pour former des composés plus stables (Coussy et al., 2012).

Les résidus en pâtes peuvent également être entreposés en surface. Cette pratique est connue sous la terminologie de dépôt en pâte de surface (DPS). La mine Bulyanhulu en Tanzanie est l'un des rares cas, suffisamment documenté pour le moment, utilisant cette approche de gestion (Theriault et al., 2003). Les travaux sur la déposition en surface de résidus miniers en pâte ont démontré que ces derniers n'indiquent théoriquement plus la vitesse critique d'écoulement suite à la densité élevée et une teneur en eau faible. Par conséquent, aucune sédimentation ni ségrégation des particules ne sont observées durant la déposition (Dixon-Hardy et Engels, 2007; Barbour et al., 1993). La densité des résidus en pâte nécessite l'utilisation de pompes volumétriques ou centrifuges, en fonction des propriétés rhéologiques des résidus, pour assurer le transport et le stockage dans le parc, ce qui limite la distance à laquelle la pâte peut être transportée de manière économique (Theriault et al., 2003). La déposition de résidus en pâte forme une pile conique ayant typiquement une pente d'écoulement comprise entre 2 et 10% selon la stabilité de la couche de matériau précédents (Theriault et al., 2003). La figure 2.9 illustre la déposition des résidus miniers fins en pâte à la mine Bulyanhulu, en Tanzanie.

Figure 2.9. Écoulement des résidus miniers en pâte au début de la déposition en surface (gauche) et progression de la déposition formant un cône autour d'une tour de dépôt (droite) (adaptée de Theriault, 2003)

Le DPS offre plusieurs avantages géotechniques et environnementaux (Fourie, 2003; Theriault et al., 2003; Welch, 2003). Il s'agit notamment de la possibilité d'éliminer la nécessité de construction des vastes digues de retenue, la réduction de l'empreinte environnementale à cause de l'angle de pente plus élevé que pour les résidus épaissis permettant ainsi la déposition d'un grand volume de résidus miniers fins pour un même espace, la réduction très significative du risque de migration de contaminants par les infiltrations et/ou les écoulements, la réduction supplémentaire du risque de rupture des digues et de dommages environnementaux associés suite à la faible teneur en eau, etc.

Comme dans le cas des résidus miniers fins épaissis, l'un des principaux désavantages de cette approche est le coût élevé d'investissement et d'exploitation associé à la déshydratation et à l'implantation de cette technologie (épaississement, filtrage, malaxage, pompage, multiples tours de dépôt, etc.), ainsi qu'au transport des résidus vers le lieu d'entreposage (utilisation de pompes très couteuses). Cela représente un défi opérationnel majeur lié à cette approche (Theriault et al., 2003). À cela peuvent s'ajouter les conséquences des effets climatiques sur les propriétés de la pâte, particulièrement le cycle de gel-dégel et le cycle mouillage-séchage, etc. Dans certains cas, les épaississeurs n'atteignent pas la concentration solide massique ciblée lors de leur conception. Cela réduit notamment l'angle de pente de déposition et, par conséquent, l'augmentation des risques environnementaux (empreinte environnementale, contamination par infiltration, etc.).

Il convient de souligner également que la technique de la DPS est relativement nouvelle. De ce fait, la poursuite des recherches scientifiques à ce propos demeure donc nécessaire pour mieux comprendre tous les aspects liés au comportement des résidus miniers fins en pâte pour une conception optimale de l'entreposage (Bussiere, 2007; Theriault et al., 2003; Barbour et al., 1993). Il s'agit des aspects tels que le comportement rhéologique, les séquences optimales de déposition entre différentes couches, l'influence de la perméabilité de fondation sur l'infiltration et les contaminants, la réactivité des minéraux sulfureux dans les résidus en pâte, l'effet de dessiccations sur le flux d'oxygène et l'eau dans la pâte, l'impact de la fissuration sur la stabilité physique du dépôt, le comportement dans le temps des propriétés physiques et chimiques, etc.

2.2.2.3 Résidus filtrés (*Dry stack tailings*)

La technique consiste à densifier les résidus miniers jusqu'à obtenir un C_w de résidus supérieur à 85% et une teneur en eau située entre 10 et 20% selon les propriétés des matériaux. Ces propriétés sont obtenues en combinant les plaques de pression (à courroie, à tambour, à pression horizontale et verticale) et des systèmes de filtration à haute pression sous vide (Martin et al., 2002). Cette approche permet de produire un matériau assimilé à un gâteau « *filter cake* » (Martin et al., 2005; Davies et Rice, 2001) bien que cette terminologie ne fait pas toujours l'unanimité à cause notamment de la teneur en humidité que contient les résidus filtrés (Davies et Rice, 2001). Toutefois, le matériau ainsi obtenu présente des caractéristiques moins susceptibles au problème de liquéfaction et offre la possibilité d'être déposé, étalé et compacté pour former un dépôt de résidus non saturés (Davies et Rice, 2001). Cette caractéristique rend impossible le transport de matériau vers le site d'entreposage avec le système de pompage; d'où l'usage des camions ou de convoyeur (cas des mines Éléonore située au Canada et Coipa située dans la région sèche de l'Atacama au Chili). Le choix entre les deux méthodes de transport dépend de différents paramètres tels que la distance de transport entre le point de chargement et de stockage, les conditions climatiques, etc. (Bussiere, 2007). La méthode de transport par camion, opérée à la mine Coipa dans la région sèche de l'Atacama au Chili est illustrée sur la figure 2.10.

Figure 2.10. Empilement en surface, à l'aide des bennes, des résidus miniers fins filtrés : cas de la mine Copia dans la région sèche de l'Atacama au Chili (adaptée de www.tailings.info)

Cette technique de déposition des résidus miniers fins offre également plusieurs avantages techniques et environnementaux tels que : l'élimination du besoin de construction de digues de retenue (adaptée pour les zones aux risques sismiques élevés et lorsque la disponibilité des matériaux de construction de digues de retenue conventionnels est limitée), nécessite moins d'espace de stockage que les autres approches de gestions de résidus miniers fins grâce à l'état presque sec de matériau (réduction de l'empreinte environnementale), l'élimination de risques environnementaux liés notamment aux ruptures de digues de retenue ainsi qu'à la migration des contaminants par infiltration ou par écoulement, l'accès au parc des équipements mécaniques afin d'assurer l'étalement et le compactage de résidus sans qu'il ait liquéfaction.

Cette technique est également adaptée pour les climats froids où les gels de tuyauterie et les problèmes de givrage souvent rencontrés avec la déposition conventionnelle de résidus miniers fins. Elle offre, pour les zones arides, la possibilité de recycler l'eau de procédés, une meilleure possibilité de récupération des métaux dissous et des produits chimiques de traitement de minerai, elle rend possible la réhabilitation progressive de site de stockage de résidus miniers fins en permettant la répartition des coûts de réhabilitation et de fermeture sur une plus longue période contrairement aux parcs à résidus conventionnelles, etc.

Comme pour les résidus miniers fins épaissis et en pâte, les résidus miniers fins filtrés présentent également quelques désavantages dont le plus important reste le coût élevé associé à l'investissement des équipements mécaniques et à l'exploitation (électricité, maintenance, etc.)

comparativement à l'approche conventionnelle de stockage des résidus miniers fins et des résidus miniers épaissis ainsi que des résidus miniers en pâte. Les coûts sont encore plus élevés, particulièrement lorsque les quantités des résidus à filtrer sont plus importantes et que les particules solides sont encore plus fines. Cette approche est donc plus adaptée pour des opérations minières à faible débit d'alimentation du concentrateur estimé autour de 20000 tonnes/jour (Davies et Rice, 2001). Les autres inconvénients sont entre autres: le système de dérivation en amont et au contour du site de stockage qui sont requis afin d'empêcher l'accumulation, les inondations et l'érosion de résidus par les écoulements de surface; la génération relativement rapide de poussières notamment dans les climats arides après l'évaporation de l'eau que renferme les résidus miniers fins; peut ne pas être pratique pour certains types de minerai, d'où des tests géochimiques détaillés sont requis; le potentiel de génération d'acide est très élevé; les fortes précipitations, notamment pour les zones humides, créent des conditions de travail difficiles pour la circulation des équipements de transport, d'étalage et de compactage et, par conséquent, le potentiel de liquéfaction; les fluctuations saisonnières constituent un facteur important et complexe dans la conception du site de stockage, etc.

Le tableau 2.1 reprend les principaux avantages et désavantages, ainsi que les incertitudes de chaque type de résidus densifiés.

Tableau 2.1. Principaux avantages, inconvénients et incertitudes liés aux résidus miniers densifiés (Adapté de Bussière, 2007)

	Résidus épaissis (RÉ)	**Résidus en pâte (RP)**	**Résidus filtrés (RF)**
Consistance	Pourcentage solide de résidus (50 % < C_w < 70 %)	Pourcentage solide de résidus (70 % < C_w < 85 %)	Pourcentage solide de résidus (C_w > 85 %)
Avantages et bénéfices	Élimination de l'étang dans le parc; minimise les problèmes de gestion d'eau et réduit les pressions interstitielles dans les digues.	Élimination de l'étang dans le parc; minimise les problèmes de gestion d'eau et réduit les pressions interstitielles dans les digues.	Élimination de l'étang dans le parc; minimise les problèmes de gestion d'eau et réduit les pressions interstitielles dans les digues.
	Élimination du besoin de construire les vastes digues de retenus et, par conséquent la réduction de l'empreinte environnementale.	Élimination du besoin de construire les vastes digues de retenus et, par conséquent la réduction de l'empreinte environnementale.	Élimination du besoin de construire les vastes digues de retenus et, par conséquent la réduction de l'empreinte environnementale.
	Pas de ségrégation significative au cours de la déposition, ce qui	Pas de ségrégation significative au cours de la déposition, ce qui	Pas de ségrégation significative au cours de la déposition, ce qui

	crée une homogénéité de résidus dans le parc	crée une homogénéité de résidus dans le parc	crée une homogénéité de résidus dans le parc
	Plus grande résistance au cisaillement des résidus	Plus grande résistance au cisaillement des résidus	Plus grande résistance au cisaillement des résidus
	Faible migration des contaminant par infiltration (à cause d'une faible conductivité hydraulique)	Le degré de saturation élevé réduit les réactions d'oxydation dans le résidus en pâte (en particulier dans les climats humides)	Simplification de la gestion de l'eau (gestion de l'eau de pluie uniquement)
	S_r élevé réduit les réactions d'oxydation dans le résidus (en particulier dans le climat humide)	Les propriétés hydrogéologiques et environnementales peuvent être améliorées en ajoutant un liant	Plus petite empreinte environnemental pour un tonnage similaire de résidus
	La dessiccation peut augmenter la résistance de résidus		Moins exposé à la liquéfaction et au tassement
Désavantages et incertitudes	N'élimine pas complètement le problème de DMA	N'élimine pas complètement le problème de DMA	N'élimine pas complètement le problème de DMA
	L'évolution des propriétés avec le temps (par exemple, en raison de phénomènes d'oxydation et de fissuration) peut être complexe	L'évolution des propriétés avec le temps (par exemple, en raison de phénomènes d'oxydation et de fissuration) peut être complexe	L'évolution des propriétés avec le temps (par exemple, en raison de phénomènes d'oxydation et de fissuration) peut être complexe
	Sont toujours sujettes à la liquéfaction dans la plupart des conditions climatiques	Plus visqueux que le résidus épaissis	Des coûts d'exploitation plus élevés
	Difficile de prédire l'angle de déposition (généralement entre 2% et 6%)	Le comportement rhéologique de la pâte est complexe	Les résidus ont un S_r relativement bas, ce qui augmente le flux de diffusion d'oxygène, et par conséquent les réactions d'oxydation (comparé à RÉ et RP)
	La fissuration peut affecter la stabilité physique et chimique de résidus	L'optimisation de la déposition en pâte doit être développée	
		La fissuration peut affecter la stabilité physique et chimique	

2.2.2.4 Co-dépôt (ou co-stockage)

La co-déposition des résidus miniers fins et rocheux est une approche, dont l'idée a été présentée pour la première fois en 1978 par Brawner (Bussiere, 2007; Wickland et al., 2006). Elle consiste en la déposition simultanée, dans une même aire de stockage, des résidus miniers fins et des stériles rocheux. Cette co-déposition permet aux résidus miniers fins de combler les vides entre les particules des résidus miniers rocheux et d'obtenir un matériau dense ayant une meilleure résistance au cisaillement et une faible compressibilité que celles de chacun des deux matériaux pris séparément (Bussiere, 2007; Martin et al., 2002; Brawner, 1978). Ces propriétés améliorées permettent de réduire le potentiel de génération de DMA et de limiter les problèmes de stabilité

physique de digues de retenue éliminant ainsi les risques environnementaux liés aux ruptures de digues de retenue et le transport des contaminants par infiltration ou par écoulement (Leduc et Smith, 2003; Verburg, 2001; Fortin et al., 2000; Lamontagne et al., 1999). Cette amélioration permet également de réduire le besoin de construction des digues de retenue et, par conséquent la réduction de l'empreinte environnementale, l'élimination des coûts liés à la construction et l'entretien des digues, la réduction de la superficie nécessaire à la réhabilitation et la restauration ainsi que les coûts associées (Bussiere, 2007; Wickland et al., 2006; Wickland et Wilson, 2005). Cependant, la co-déposition reste encore une approche conceptuelle. Plusieurs aspects de celle-ci constituent encore des grands défis pour l'industrie minière (Bussiere, 2007; Wickland et al., 2006; Leduc et al., 2004; Leduc et Smith, 2003).

Bien que le terme «co-déposition» désigne de manière générale le mélange entre les résidus miniers fins en pulpe et les résidus miniers rocheux, il existe plusieurs sous approches de co-déposition selon la méthode adoptée pour le mélange ainsi que les propriétés physiques du mélange obtenues après l'opération (Wickland et al., 2006; Wickland et Wilson, 2005). Les trois principales approches de co-déposition sont résumées dans les sections suivantes.

2.2.2.4.1 Co-mélange (Co-mixing)

Ce concept consiste à mélanger ensemble les résidus miniers fins en pulpe et les résidus rocheux broyés préalablement en vue d'une déposition en surface. Le mélange est généralement réalisé par des moyens mécaniques, ce qui permet aux résidus miniers fins en pulpe de remplir les vides entre les résidus rocheux pour former une masse beaucoup plus homogène (Bussiere, 2007; Wickland et al., 2006). En effet, les travaux de Wilson et al. (2005) et de Martin (2002) ont prouvés que les résidus miniers fins remplissaient les vides entre les particules de résidus rocheux en réduisant, par conséquent la porosité totale ou la teneur en eau volumique à saturation (θ_{sat}). Le mélange ainsi obtenu permet d'améliorer les propriétés physiques des résidus notamment la résistance au cisaillement ainsi que le risque de liquéfaction (Gowan et al., 2010; Wickland et al., 2006; Wickland et Wilson, 2005); par conséquent, l'amélioration de la stabilité de digue de retenue s'il y a lieu. Le mélange permet également de réduire la perméabilité de matériau, et d'augmenter ainsi les propriétés de rétention d'eau du mélange. Cela réduit le flux d'oxygène dans les résidus miniers et, en conséquence augmente la stabilité chimique des résidus miniers et réduit le risque de

génération de DMA (Bussiere, 2007; Wickland et al., 2006; Wickland et Wilson, 2005; Fala et al., 2003).

Le co-mélange peut également être réalisé suite au pompage, séparément dans un bassin versant, des résidus miniers fins et rocheux. Cette approche permet d'obtenir un drainage rapide et une meilleure stabilité du bassin d'entreposage (Williams, 1997). En revanche, elle favorise une ségrégation des particules solides lors du pompage et sa performance est liée entre autre à la taille de particules solides dont l'optimum est typiquement d'environ 10 cm de diamètre (Wickland et al., 2006; Morris et Williams, 1997; Williams, 1997).

Plusieurs aspects de cette approche doivent encore être approfondis pour une utilisation optimale à l'échelle d'un site minier (Bussiere, 2007; Wickland et al., 2006; Lamontagne et al., 1999; Williams, 1997), c'est notamment la méthode optimale de mélange qui demeure inconnue; le rapport optimal de mélange ainsi que son impact sur les propriétés hydrogéologiques de matériau; la conception optimale de l'infrastructure nécessaire pour un mélange et un entreposage efficaces du mélange; la rhéologie de matériau issus du co-mélange dans le cas d'un co-mélange par pompage; l'impact de l'ajout au mélange d'autres matériaux tels que la bentonite, le ciment, etc., et le taux de production d'acide pour le matériau sulfureux.

2.2.2.4.2 Co-dépôt en couches (Layering co-disposal)

Cette approche constitue une alternative pour les inconvénients liés au co-dépôt de pompage notamment pour le diamètre des particules solides supérieur à 10 cm (Wickland et al., 2006; Morris et Williams, 1997; Williams, 1997). Elle consiste à placer en alternance et en continue des couches de résidus miniers fins dans les roches stériles entreposées dans la halde à stérile. Le co-dépôt en couches a fait l'objet de plusieurs études en laboratoire (Fortin et al., 2000) et a été testé probablement pour la première fois sur le site minier de l'*American Girl Mine* en Californie aux États-Unis d'Amérique (Poulin et al., 1994). Elle vise essentiellement à réduire le flux d'oxygène et d'infiltration d'eau dans la halde à stérile, et par conséquent, elle permet de réduire le potentiel de génération de DMA (Fala et al., 2003; Fortin et al., 2000; Lamontagne et al., 1999).

Les travaux de tests en colonnes réalisés par Fala et al. (2003) ou Fortin et al. (2000) ont permis de démontrer que la stratification entre les résidus miniers fins et les résidus miniers rocheux réduit partiellement le potentiel de génération de DMA en raison des effets de barrière capillaire aux interfaces entre les deux matériaux. Par ailleurs, plusieurs aspects de cette approche exigent des

travaux poussés afin d'optimiser son application sur un site minier. Il s'agit notamment de la distance entre les couches, l'épaisseur et les propriétés des couches de résidus (fins et rocheux), l'angle des couches, la compatibilité granulométrique de deux matériaux et l'impact des conditions climatiques sur la performance de cette approche ainsi que le développement des modèles numériques hydrogéochimiques efficaces pour la prédiction du comportement des couches de co-déposition (Bussiere, 2007; Fala et al., 2003).

2.2.2.4.3 Co-dépôt en cellule

Le principe de la co-dépôt en cellule (ou inclusion de résidus rocheux dans le parc à résidus) consiste à placer les résidus miniers rocheux dans le parc à résidus miniers fins en pulpe afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques des digues de retenue. Elle a été proposée par Aubertin et al. (2002). Les résidus miniers rocheux sont placés progressivement sur les faces amont de digues de retenue ainsi qu'à l'intérieur du bassin de résidus sous forme des cellules (ouverte ou fermée) au fur et à mesure que les rejets y sont entreposés. Ils peuvent également être placés à l'intérieur du bassin de résidus comme des structures à grain grossiers sous forme de plusieurs îlots agissant comme de colonnes de drainage et de stabilisation (Bussiere, 2007; Aubertin et al., 2002b). Une vue en plan de cette approche est schématisée à la figure 2.11.

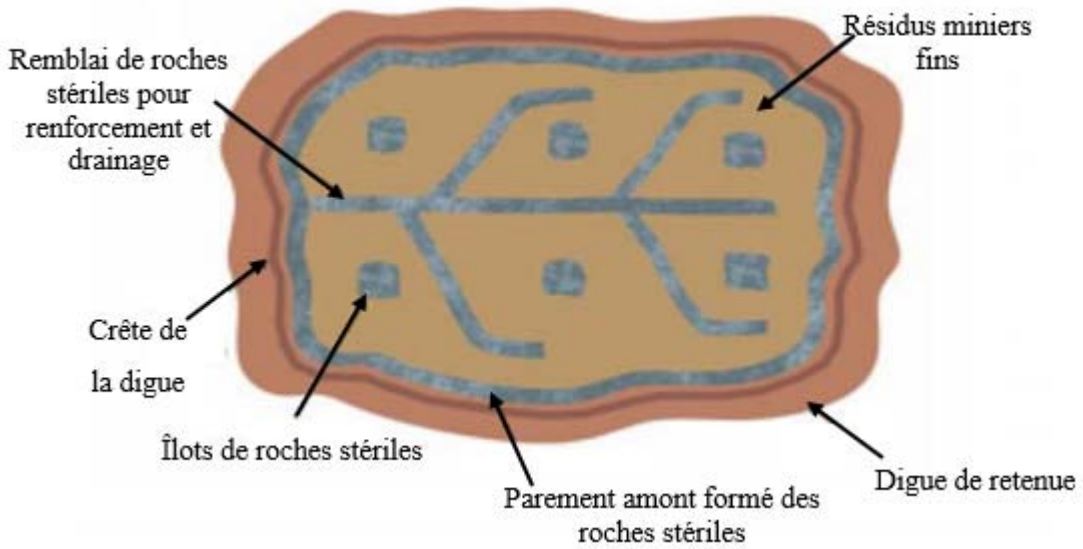


Figure 2.11. Vue en plan du co-dépôt en cellules, dans un même parc, des résidus miniers fins en pulpe et rocheux (adaptée de Aubertin et al., 2002)

Les meilleures propriétés mécaniques des résidus miniers rocheux ainsi mis en place servent notamment de matériau de renforcement et favorisent le drainage ainsi que la dissipation de pressions interstitielles dans les résidus miniers (Aubertin et al., 2013; Aubertin et al., 2002b). Cela permet d'améliorer les propriétés géotechniques des résidus miniers fins en pulpe par l'augmentation du taux de consolidation et la densité des résidus miniers in situ. Un autre avantage de cette approche consiste à réduire des conditions favorables au potentiel de génération de DMA. Les résidus rocheux, relativement uniformes, inclus dans le parc à résidus ont une porosité réduite suite à l'inclusion de résidus miniers fins en pulpe diminuant ainsi la perméabilité à l'air et à l'eau des résidus miniers rocheux, ce qui permet de réduire les conditions favorables à la génération de DMA. Cette approche offre également des avantages pour la restauration des sites de stockage des résidus miniers rocheux à la fermeture de la mine en réduisant notamment les effets de hauteur et de pente que présentent les haldes à stérile et qui rendent délicat la conception et la construction des recouvrements utilisé pour restauration des sites miniers. Il sera donc plus facile d'appliquer les méthodes de restauration, notamment le recouvrement multicouche, en même temps sur les résidus miniers fins et rocheux (Aubertin et al., 2002b). La géométrie structurale optimale de cette approche dépend des propriétés hydrogéotechniques des résidus miniers fins et rocheux, l'épaisseur des résidus; les conditions critiques induites par la liquéfaction (statique ou dynamique) des résidus miniers, la comptabilité granulométrique des deux matériaux, etc. (Wickland et al., 2006; Aubertin et al., 2002b).

Comme évoqué précédemment, la performance de ces techniques alternatives à la gestion conventionnelle des résidus miniers fins en pulpe sont étroitement liées aux conditions opérationnelles de la technique de densification utilisée et des propriétés physico-chimiques des résidus miniers fins. En effet, les conditions opérationnelles du concentrateur (la concentration en particules solides dans la pulpe à l'alimentation de l'épaississeur, la composition minéralogique du minerai, etc.) peuvent influencer la performance des équipements de densification des résidus miniers fins en pulpe (Bussiere, 2007; Martin et al., 2005; Robinsky, 1975). Cela rend ces techniques plus complexes et très couteuses pour l'industrie minière.

Une nouvelle alternative prometteuse serait l'utilisation des polymères superabsorbants (PSAs) pour la densification des résidus miniers fins en pulpe destinés à la déposition en surface dans les parcs à résidus.

2.3 Les polymères superabsorbants

2.3.1 Définition et caractéristiques de base

Un polymère est un réseau macromoléculaire composé de chaînes polymériques hydrophiles constituées de la répétition identique d'un motif d'atome (monomères) linéaires et régulièrement interconnectés les uns aux autres par des nœuds de réticulation. Les nœuds peuvent être de nature physique ou chimique formant un réseau d'agents de réticulation (Snoeck et al., 2014; Hoffmann, 2002). En l'absence des nœuds de réticulation, la compatibilité thermodynamique entre les chaînes polymères et le solvant peut entrainer la dégradation et la dissolution des chaînes polymères linéaires dans le solvant. En revanche, la présence de nœuds de réticulation du réseau induit les forces d'élasticité de rétraction qui permettent de contrebalancer la solubilité des hydrogels (Patel et Mequanint, 2011; Hoffmann, 2002). Cela confère aux polymères la capacité d'absorber et d'emmagasiner de grandes quantités de liquide entre leurs chaînes macromoléculaires en comparaison avec leur propre masse sans se dégrader et sans se dissoudre dans le milieu d'immersion (Farkish et Fall, 2013; Patel et Mequanint, 2011; Wang et al., 2010; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Lee et Yang, 2004; Hoffmann, 2002; Staples et Chatterjee, 2002). L'hydrogel (ou gel) est l'état d'un polymère gonflé de liquide qu'il a absorbé.

Les hydrogels de polymères sont également caractérisés par leur capacité à conserver la forme cristalline de leurs particules après le gonflement. Cela leur permet de résister aux pertes de l'eau liée, sous forme liquide, de leurs structures cristallines même lorsqu'ils sont soumis à une pression; contrairement aux autres matériaux absorbants traditionnels tels que les mousses de polyuréthane, etc. (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008).

En raison de ces caractéristiques, les polymères sont considérés comme étant des matériaux superabsorbants, couramment appelés polymères superabsorbants (PSAs) (Zohuriaan et Kabiri, 2008; Kabiri et al., 2005). Depuis la fabrication du premier polymère synthétique en 1960 pour usage biologique (Wichterle et Lim, 1960), sa technologie et son utilisation n'a cessé de progresser jusqu'à intéresser plusieurs autres secteurs industriels tels que l'industrie agroalimentaire (Chen et al., 1995) ou le biomédical (Kashyap et al., 2005), dans les bio-senseurs et l'immobilisation cellulaire (Jen et al., 1996) et l'ingénierie tissulaire (Lee et Mooney, 2001), etc. Comme évoqué précédemment, les polymères ont fait également l'objet de quelques études expérimentales pour la

déshydratation des particules fines de charbon (Dzinomwa et al., 1997) ou des résidus bitumeux dérivés de minerais de sables bitumeux à hautes et faibles concentrations en matériaux fins (Wang et al., 2010). Les polymères trouvent également des applications en génie civil (Hasholt et al., 2012) ou dans le domaine de la protection de l'environnement (Gao, 2002).

2.3.2 Classification des polymères

La classification des polymères peut être réalisée selon différents critères, qui sont notamment, les différentes sources des matériaux utilisés dans la synthèse, la nature des nœuds de réticulation, les méthodes de préparation, les charges ioniques, la biodégradabilité, etc. (Rolland, 2013; Patel et Mequanint, 2011; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Ratner et al., 2006; Gao, 2002). Une classification plus détaillée est reprise dans le diagramme de la figure 2.12.

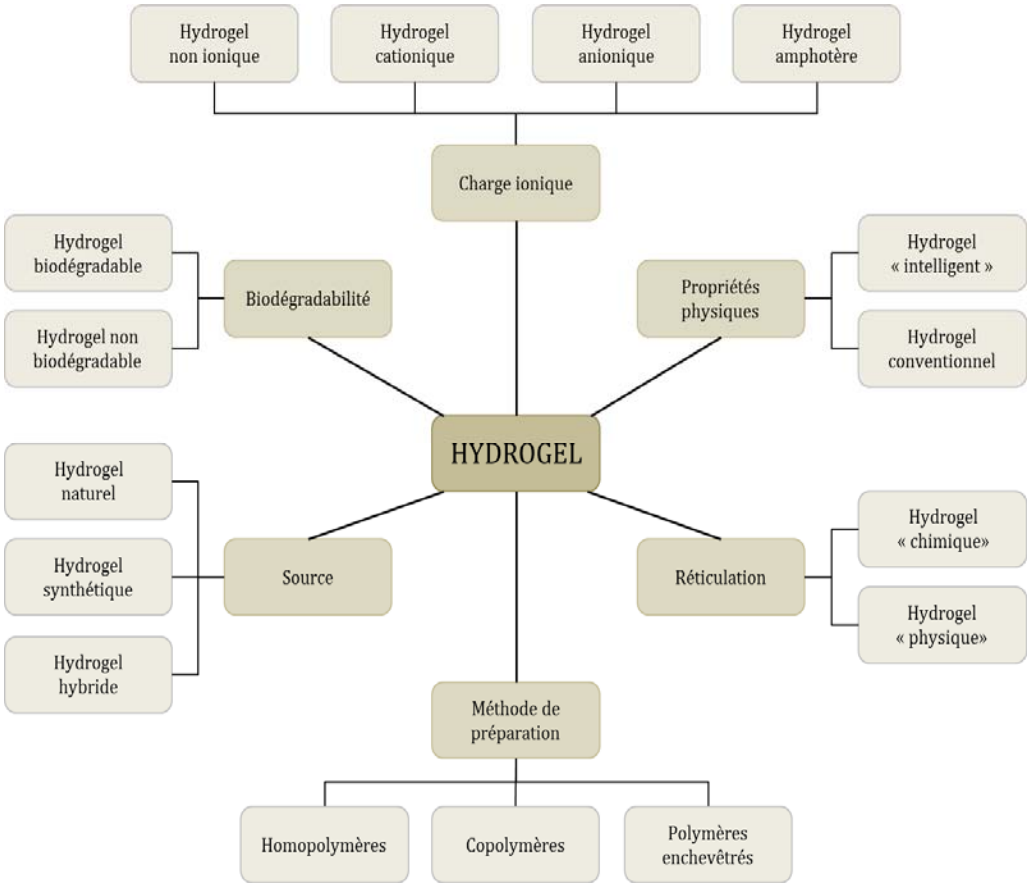


Figure 2.12. Classification des polymères selon les différents critères (Rolland, 2013; Patel et Mequanint, 2011)

Dans le cadre de cette maîtrise, l'attention est portée particulièrement sur les hydrogels dont la classification est basée sur la source des matériaux utilisés dans la synthèse, la nature des nœuds de réticulation, la méthode de préparation ou la synthèse de polymérisation et les propriétés physiques ainsi que la biodégradabilité.

2.3.2.1 Source des matériaux

Plusieurs matériaux peuvent être utiles dans les voies de synthèse des polymères. Les matériaux peuvent être synthétiques, produits à partir des macromolécules pétrochimiques (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polycarbonates, etc.), ou naturels, produits par l'addition de certaines parties synthétiques sur les substrats naturels tel que la copolymérisation par greffage de monomères vinyliques sur des polysaccharides, des polypeptides, des glycogènes. (Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008). Ainsi, ces différentes sources des matériaux permettent de distinguer les polymères d'origine naturelle (animale ou végétale) et les polymères d'origine synthétique. Les hydrogels issus de polymères d'origine naturelle offrent des avantages tels que la biocompatibilité et la biodégradabilité. Les hydrogels synthétiques renferment, quant à eux, des structures bien définies pouvant être ajustées de sorte à satisfaire à la biodégradabilité ainsi qu'à la bio-fonctionnalité des hydrogels (Lin et Metters, 2006).

Le mélange de ces deux sources (synthétique et naturelle) permet d'obtenir une troisième classe des polymères dite hybride (Hoffmann, 2002). Les polymères dit composites sont de cette classe. Ils sont produits en intercalant un monomère dans l'espace inter-couche des matériaux inorganiques tels que les minéraux argileux (Zhang et al., 2006; Gao, 2002). La bentonite, qui est une argile colloïdale constituée essentiellement de la montmorillonite et contenant des cations échangeables est le minéral le plus utilisé dans ce cas en raison de sa disponibilité et de sa capacité de rétention d'eau ainsi que de sa capacité de gonflement.

Le tableau 2.2 résume les polymères naturels et les monomères synthétiques les plus utilisés pour la fabrication des polymères superabsorbants.

Tableau 2.2. Polymères naturels et monomères synthétiques les plus couramment utilisés dans la fabrication des polymères superabsorbants (Adapté de Lin et Metters, 2006; Hoffmann, 2002)

Polymères naturels		**Monomères synthétiques**
Polymères anioniques	Acide hyaluronique Alginate Pectine	Hydroxyéthyl méthacrylate (HEMA) N-(2-hydroxypropyl)méthacrylate (HPMA)
Polymères cationiques	Chitosan Polylysine	N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP) *N*-isopropyle acrylamide (NIPAAm)
Polymères amphiphiles	Collagène (et gélatine) Fibrine	Acétate de vinyl (VAc) Acide acrylique (AA)
Polymères neutres	Dextran Agarose	Acide méthacrylique (MAA) Ethylène glycol acrylate/méthacrylate (EGA/EGMA) Ethylène glycol diacrylate/diméthacrylate (EGDA/EGDMA)

2.3.2.2 Nature de réticulation

La stabilité du réseau des hydrogels de polymères, dans leur état gonflé, est assurée et maintenue par la présence des nœuds de réticulation qui peuvent être de nature physique ou chimique (Patel et Mequanint, 2011). Les nœuds de réticulation sont dits physiques ou réversibles lorsque le réseau polymère est tenu par les forces secondaires réversibles dont les plus faibles sont les liaisons hydrogène (Guo et al., 2014; Ilmain et al., 1991), les interactions hydrophobes (Li et al., 2012; Miquelard-Garnier et al., 2006) ou les interactions ioniques (Manandhar et al., 2011) pour lesquelles le temps de vie est faible en comparaison à des temps caractéristiques. La force de ces nœuds de réticulation dépend des états thermodynamiques et mécaniques du gel, ce qui rend les interactions de réticulation réversibles et susceptibles d'être modifiées juste en changeant les conditions expérimentales extérieures telles que le pH, la température, la force ionique ou en appliquant une contrainte mécanique, en ajoutant un soluté spécifique qui entre en compétition avec l'agent de réticulation. (Hoffmann, 2002; Rubinstein et Dobrynin, 1999).

Par opposition à la réticulation physique, les nœuds de réticulation sont dits chimiques ou permanents lorsqu'ils sont constitués des chaînes de polymères liées entre elles par des liaisons covalentes, ne dépendant pas des conditions expérimentales extérieures. Cela rend les interactions de réticulations permanentes et irréversibles à l'abri de toute dégradation chimique. Les hydrogels chimiques sont insolubles quel que soit le solvant à moins que les point de réticulation covalents

soient clivés (Patel et Mequanint, 2011; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Peppas et al., 2000). Comme dans les cas des hydrogels physiques, les hydrogels chimiques ne sont pas toujours homogènes en fonction de la composition du solvant, de la température de réaction, de la concentration lors de la formation du gel. Ils contiennent généralement des régions peu gonflées, appelées « clusters », dispersées parmi des régions à faible densité de réticulation, et par conséquent, plus gonflées en eau que les autres. Il peut aussi se former une séparation de phase qui entraine la formation des cavités (ou macropores) remplis d'eau dans le gel (Rolland, 2013; Hoffmann, 2002).

Le tableau 2.3 reprends les méthodes couramment utilisées pour synthétiser les hydrogels physiques et chimiques.

Tableau 2.3. Méthodes courante pour synthétiser les polymères physiques et chimiques (Adapté de Rolland, 2013; Hoffmann, 2002)

Hydrogels physiques
Chauffage ou refroidissement d'une solution (ex. agarose ou gélatine dans l'eau)
Diminution du pH pour former un gel par liaisons hydrogènes entre deux polymères en solution aqueuse
Mélange de solutions d'un polyanion et d'un polycation pour former un gel sous forme de coacervat complexe (ex. alginate et sodium plus polylysine)
Gélification d'une solution de polyelectrolyte avec un ion multivalent de charge opposée (ex. alginate de sodium + calcium)
Hydrogels chimiques
Réticulation de polymères solides ou en solution par : • Radiation (ex. irradiation de PEG dans l'eau) • Réticulation chimique (ex. traitement du collagène avec du glutaraldéhyde)
Copolymérisation d'un monomère hydrophile par un agent de réticulation en solution (ex. HEMA + EGDMA)
Polymérisation d'un monomère dans un polymère solide différent pour former un réseau interpénétré (ex. acrylonitrile + amidon)
Conversion chimique d'un polymère hydrophile en hydrogel (ex. hydrolyse partielle de poly(acétate de vinyl) PVAc en alcool polyvinylique PVA)

2.3.2.3 Méthode de préparation ou synthèse de polymérisation

Le polymère peut être obtenu selon deux principales voies de synthèse. Le choix du réseau polymérique est dicté par les caractéristiques attendues en fonction des différentes applications envisagées (Macron, 2014; Gao, 2002; Samal et Bhuyan, 1994; Fanta et al., 1979).

La première voie de synthèse consiste en la polymérisation et la réticulation simultanées entre un monomère (homopolymère comportant des motifs monomères tous identiques) ou plusieurs monomères de fonctionnalité égale à 2 et d'un réticulant de fonctionnalité au moins égale à 3 (multifonctionnel). Cette voie de synthèse implique un initiateur chimique pour la réaction de polymérisation. Cette dernière peut se faire en masse, en solution, ou en suspension. La voie de synthèse par copolymérisation et la réticulation simultanées permet une liberté dans le choix notamment de la nature chimique, de la concentration en monomère, ainsi que de la densité de réticulation, etc. pour la composition du polymère. En revanche, son inconvénient principal est l'hétérogénéité structurale qu'elle confère au gel, autant en surface qu'en volume (Flory, 1953).

La deuxième voie de synthèse consiste en la réticulation de macromolécules linéaires performées, éventuellement fonctionnalisées lors d'une première étape de synthèse par des fonctions chimiques réactives, et une combinaison de monomères et de chaînes polymères linéaires. Cette voie de synthèse offre les deux possibilités de réticulation, décrites précédemment, qui peuvent être chimique ou physique. La première méthode chimique inclut la polymérisation radicalaire, la réaction chimique de groupes complémentaires, le recours aux enzymes ou à l'irradiation de haute énergie. La deuxième méthode physique est un procédé simple dans lequel n'intervient aucune molécule auxiliaire tels que les catalyseurs. Contrairement à la première voix de synthèse, la deuxième permet d'obtenir une structure du gel beaucoup plus homogène. Cependant, elle est versatile et sa mise en œuvre est plus délicate notamment dans le cas de la synthèse de copolymères (Macron, 2014). La figure 2.13 illustre les deux voies de synthèse.

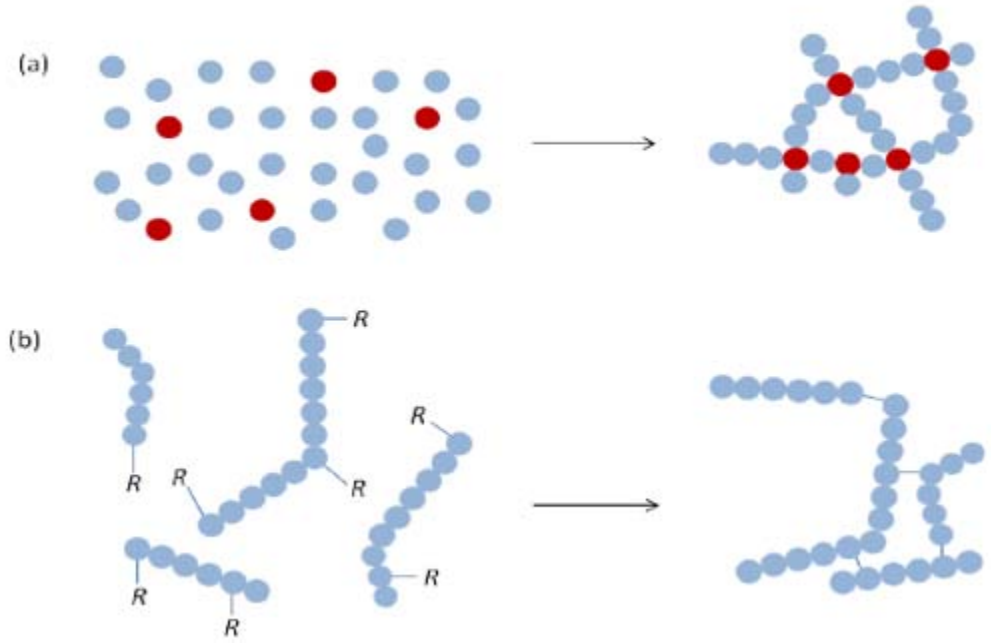


Figure 2.13. Synthèse des polymères par copolymérisation et réticulation simultanées à partir des monomères (a); et par réticulation des chaînes polymères fonctionnalisées (b) (d'après Macron, 2014)

La structure du polymère ainsi obtenue après synthèse est fonction, dans les deux cas, de la nature du polymère, de la densité de réticulation, de la taille de mailles, etc. Il peut se présenter sous plusieurs formes selon les différents besoins d'utilisation: poudre compactée ou non, microparticule sphérique, fibre, membrane, émulsion, solide ou liquide encapsulé, etc. (Macron, 2014; Gao, 2002; Samal et Bhuyan, 1994; Fanta et al., 1979). Cette structure peut présenter quelques défauts éventuels tels que les boucles (réactions intramoléculaires), les chaînes pendantes (chaînes attachées uniquement par un bout et ne participant donc pas à l'élasticité du réseau), l'enchevêtrement des chaînes polymères, etc. La figure 2.14 représente l'hydrogel de polymère et ses défauts structuraux.

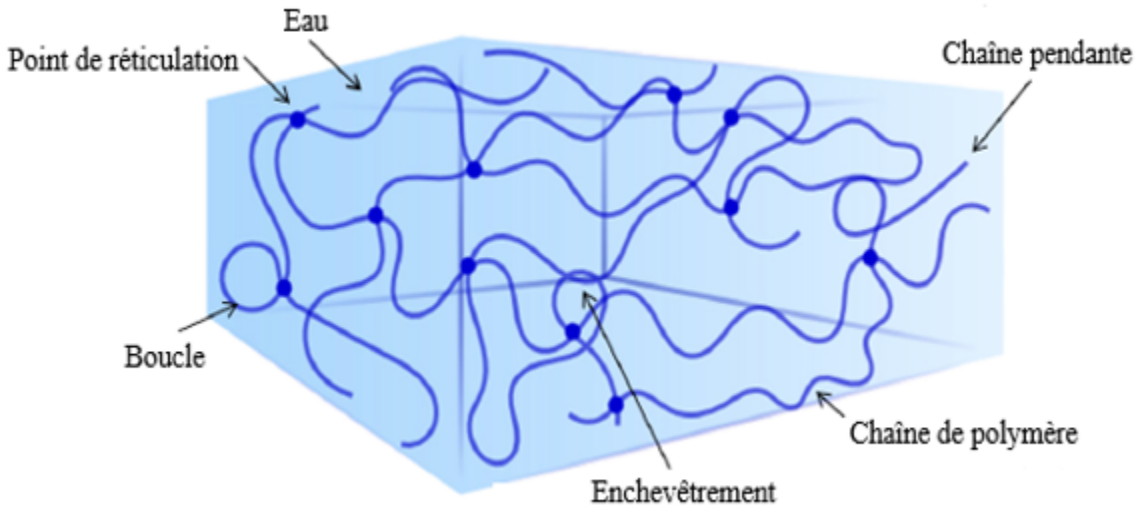


Figure 2.14. Présentation schématique d'un hydrogel réticulé présentant quelques défauts structuraux (adaptée de Macron, 2014)

Ces paramètres de synthèse, difficiles à déterminer expérimentalement, influencent directement les aspects thermodynamiques et cinétiques de gonflement des hydrogels ainsi que leurs propriétés élastiques (Brahm et al., 2012; McNeill et Graham, 1993; Flory, 1953; Flory et Rehner Jr, 1943). Les enchevêtrements semblent être le paramètre contrôlant le module de réseau polymères lorsque les segments élastiques sont particulièrement longs (Miquelard-Garnier, 2007).

2.3.2.4 Propriétés physiques

Certains hydrogels sont sensibles aux stimulus extérieurs. Ces derniers peuvent être de nature chimiques, physiques ou biochimiques. Ces hydrogels sont appelés polymères « intelligents » En milieu immergé, la réaction de ces hydrogels aux stimulus extérieurs peut entrainer des changements relativement brusques et importants des interactions entre les chaines de polymères ou entre le polymère et le solvant à l'échelle moléculaire. Ces changements peuvent affecter les propriétés des hydrogels telles que le gonflement, la perméabilité, la résistance mécanique en réponse aux changements environnementaux causés par les stimulus (Gil et Hudson, 2004; Peppas et al., 2000). Les hydrogels intelligents peuvent être classés selon les différents types de stimulus auxquels ils sont sensibles comme illustré à la figure 2.15.

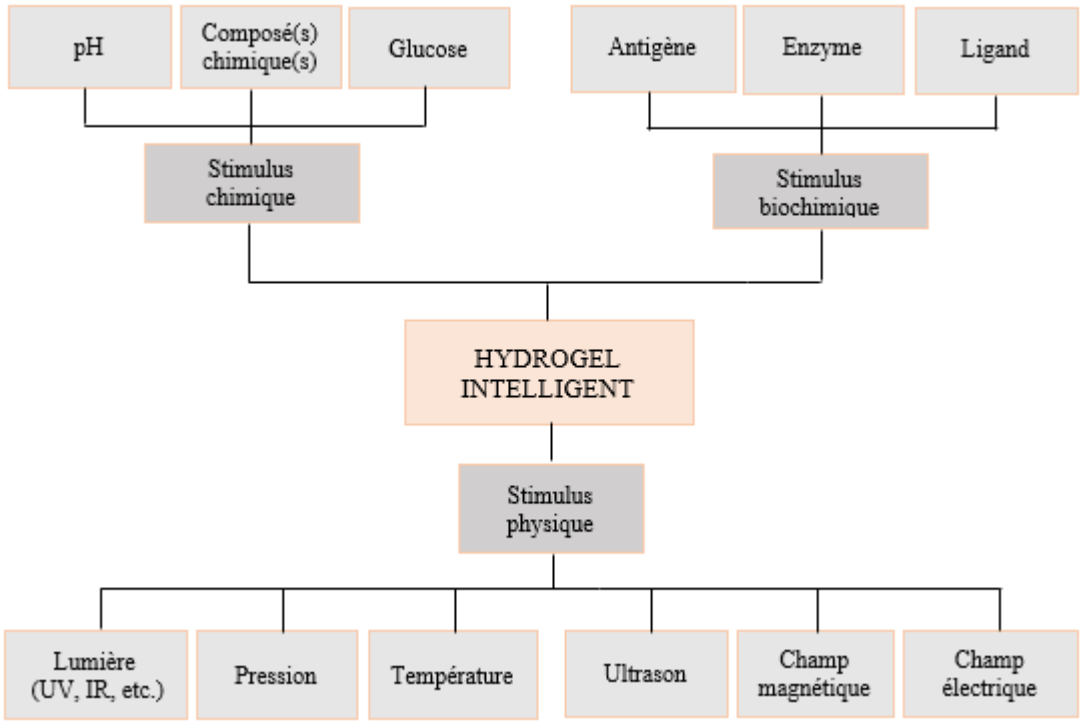


Figure 2.15. Classification des hydrogels intelligents selon la nature des stimulus (adaptée de Patel et Mequanint, 2011)

2.3.2.5 Biodégradabilité

Les contraintes environnementales sont de nos jours au centre de l'attention du public, des législations minières ainsi que de la responsabilité environnementale de l'industrie minière. Cette attention constitue une des caractéristiques fondamentales et remarquables pour la viabilité notamment des projets miniers. L'utilisation des polymères dans l'industrie minière n'échapperait pas à cette règle. Elle impose, par contre, de satisfaire aux exigences associées notamment à la fin de vie de polymères. Les qualités les plus requises pour son utilisation sont, entre autres, la résistance dans le temps et la biodégradabilité par rapport à l'environnement (César et Gastaldi, 2018).

Les polymères sont considérés comme étant des matériaux stables, même pendant la biodégradation à long terme. En effet, beaucoup de polymères resistent pendant longtemps à la biodégradation, mais finissent tous par se degrader. Tout dépend de l'échelle de temps considérée, qui peut aller jusqu'à plusieurs centaines d'années (César et Gastaldi, 2018; Farkish et Fall, 2013; Rutot et Dubois, 2004). Le polyéthylène est un excellent exemple pour illustrer la durée de

résistance de polymères à la biodégradation. Souvent considéré comme non biodégradable, le polyéthylène a une durée de resistance à la biodégradation d'environ six cents ans avant que la biodégradation s'installe (César et Gastaldi, 2018).

La biodégradation progressive des polymères est le résultat de divers procesus, de nature physiques, chimiques, et biologiques (enzymatiques) successifs ou concomitants conduisant à une réorganisation de la biomasse. Ces voies de dégradation conduisent à la transformation des polymères en métabolites, qui seront ensuite assimilés par les microorganismes, et en minéraux divers (César et Gastaldi, 2018; Rutot et Dubois, 2004). Les facteurs physico-chimiques, tels que l'humidité et le pH au sein du milieu de dégradation; la lumière, essentiellement l'irradiation par les ultra-violets; la température; l'oxygénation; etc. sont autant des facteurs primaires au processus de dégradation de polymères. La dégradation est autant rapide et meilleure que la température est élevée et que l'oxygénation est importante. Les facteurs biologiques, tel que la présence d'enzymes oxygène, apportent des effets supplémentaires et aggravants, en agissant à la surface et/ou à l'interieur du polymère (César et Gastaldi, 2018; Augst et al., 2006; Rutot et Dubois, 2004).

2.3.3 Mécanisme d'absorption et équilibre de gonflement des hydrogels

Lorsqu'un polymère est immergé dans un liquide en général, les interactions moléculaires entre le polymère et le liquide sont responsables de son gonflement. La quantité d'eau absorbée dans les hydrogels est liée à la présence de groupes spécifiques tels que les groupes hydroxyde (*–OH*), carboxyle (*–COOH*), amide (*–CONH–* ou $CONH_2$), ou sulfonique ($–SO_3H–$) attachés aux chaînes polymères carbonées; et qui confèrent aux polymères le caractère hydrophile (Dergunov et Mun, 2009; Elliott, 2004; Qiu et Park, 2001). La plupart des polymères, fabriqués principalement pour l'absorption et l'élimination des liquides, sont à base de sodium (Na). Les aspects cinétique (effet capillaire) et thermodynamique (pression osmotique) sont d'autres variables qui complètent le mécanisme d'absorption des polymères (Macron, 2014; Patel et Mequanint, 2011; Dergunov et Mun, 2009; Mönnig, 2009).

2.3.3.1 Interactions moléculaires

L'adhésion chimique d'un gel résulte de la formation des liaisons chimiques covalentes avec la surface sur laquelle il est déposé. Une liaison chimique covalente correspond à la mise en commun de deux électrons, issus de deux orbitales atomiques externes afin de former une orbitale

moléculaire beaucoup plus stable. En effet, lorsque le polymère est en contact avec l'eau, il se crée, dans le réseau polymérique, une interaction d'ionisation qui permet de dissocier les groupes acides carboxylates *(COO)* en ions carboxylates négatifs (COO^-) et des ions de sodium positif (Na^+). Les charges négatives paraissent ainsi le long des chaînes de polymères telles qu'illustrées à la figure 2.16 (Elliott, 2004).

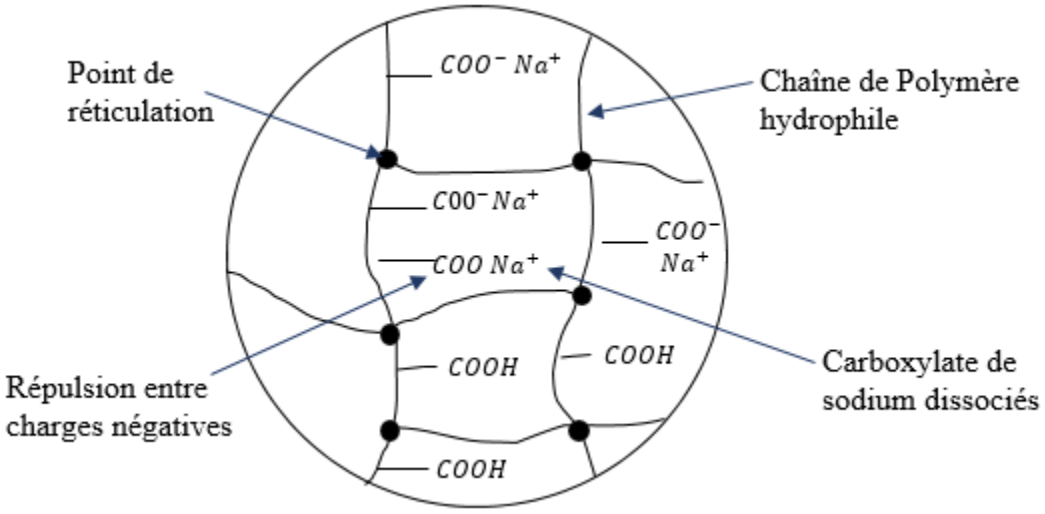


Figure 2.16. Réseau polymère illustrant les interactions moléculaires lors du mécanisme d'absorption (adaptée de Elliott, 2004)

La pression osmotique augmente à l'intérieur du gel ainsi formé suite aux répulsions électrostatiques créées dans le réseau polymérique entre les groupes des ions carboxylates négatifs (COO^-) et des ions de sodium positif (Na^+). L'eau aura tendance à migrer vers la chaîne polymère afin d'équilibrer la pression osmotique. Les chaînes se repoussent entre elles une fois chargées négativement. Il s'en suit, par conséquent, une expansion du réseau moléculaire du polymère et une hydratation des molécules d'eau polaire telle qu'illustrée à la figure 2.17.

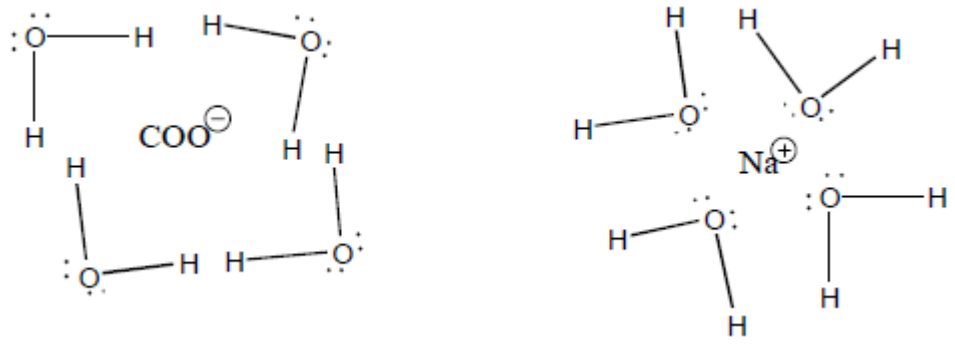


Figure 2.17. Illustration de l'hydratation des molécules d'eau (d'après Elliott, 2004)

La molécule d'eau est capable de former des liaisons hydrogène avec un polymère en solution suite à l'effet électrostatique à courte distance et directionnel entre un atome d'hydrogène portant une charge partiellement positive (groupement donneur) et un atome d'oxygène électronégatif (groupement attracteur) Cela mène à la formation d'un dipôle (Macron, 2014). Cela étant, les atomes d'oxygène attirent les électrons d'hydrogène vers eux et créent un dipôle dans la molécule d'eau, tandis que les molécules d'hydrogène sont attirées sur d'autres molécules d'eau par les paires d'oxygène singleton. Les liaisons « hydrogène » qui se forment entre les groupements hydrophiles du réseau polymère et les molécules d'eau permettent d'immobiliser l'eau absorbée à l'intérieur du polymère. Les liaisons hydrogène sont illustrées à la figure 2.18.

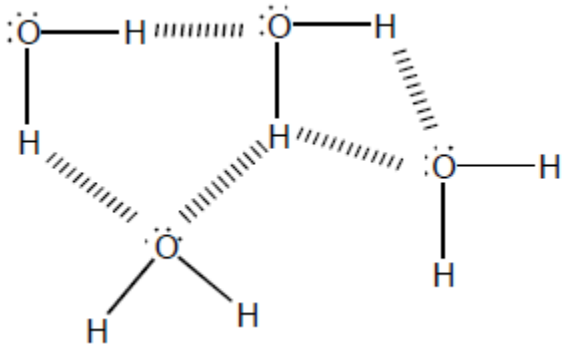


Figure 2.18. Illustration des liaisons hydrogènes (d'après Elliott, 2004)

2.3.3.2 Aspect thermodynamique

Dans les premières secondes où le polymère est immergé dans un liquide, l'espace entre les chaînes polymère et les liaisons (réseau moléculaire) de l'hydrogel se dilate dans l'eau. Ce dernier est attiré grâce à la pression osmotique et stocké dans les grains de polymère jusqu'à ce que l'équilibre de

gonflement soit atteint (Snoeck et al., 2014; Aida, 2013; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008). La pression osmotique est la force qui s'exerce sur les membranes hémiperméables des hydrogels. Ces membranes séparent deux milieux de concentrations ioniques différentes à savoir la structure interne du réseau polymère (concentration ionique élevée) et le milieu extérieur du solvant (faible concentration ionique). Elles ne laissent passer que le liquide, en général l'eau, et permettent l'absorption des molécules d'eau à partir du milieu extérieur du réseau polymère (hypotonique), et le stockage vers le milieu ionique à l'intérieur du réseau polymère (hypertonique) jusqu'à ce que l'équilibre de gonflement soit atteint (isotonie) (Snoeck et al., 2014; Staples et Chatterjee, 2002).

L'établissement de l'équilibre de gonflement d'un hydrogel est le résultat de la compétition entre la densité d'énergie de mélange lors du gonflement Δ_{gmel} et la variation de la densité d'énergie libre élastique Δ_{gel}, respectivement favorable et défavorable à l'expansion du réseau polymère (Flory, 1953; Flory et Rehner Jr, 1943). Ces conditions permettent de définir la variation de densité d'énergie libre du réseau polymère lors du gonflement, qui peut être exprimée par la relation suivante (Ratner et al., 2006; Peppas et al., 2000; Flory, 1953; Flory et Rehner Jr, 1943) :

$$\Delta_g = \Delta_{gmel} + \Delta_{gel} \tag{2-1}$$

Le terme de mélange Δ_{gmel}, dans l'hypothèse d'une déformation isotrope du réseau polymère, est donné par l'équation suivante (Flory, 1953):

$$\Delta_{gmel} = \frac{RT}{V_1}\left(\phi_1.\ln\phi_1 + \chi_{12}.\phi_1.\phi_2\right) \tag{2-2}$$

Avec V_1 étant le volume molaire du solvant (=18.10^{-6} $m^3.mol^{-1}$ pour l'eau pure); ϕ_1 et ϕ_2 étant les fractions volumiques respectivement du solvant et du polymère dans le gel (dont la somme $\phi_1 + \phi_2 = 1$); et x_{12} étant le paramètre d'interaction de Flory (1953) pour le système binaire polymère/solvant.

Le terme d'énergie libre élastique Δ_{gel} d'un réseau polymère parfait peut être exprimé selon l'équation suivante (James et Guth, 1947) :

$$\Delta_{gel} = \left(1 - \frac{2}{f}\right)\frac{3RTv}{2}\left(\left(\frac{\phi_0}{\phi_2}\right)^{2/3} - 1\right) \tag{2-3}$$

Avec f étant la fonctionnalité du réticulant; ϕ_0 étant la fraction volumique en polymère à l'état de préparation; et v étant la concentration molaire en chaînes élastiquement actives. Elle peut être exprimée pour un réseau idéal par l'expression suivante (Flory, 1953):

$$v = \frac{\phi_2}{NV_1} \tag{2-4}$$

N étant le nombre moyen de segments équivalents entre deux points de réticulations.

Ainsi, l'équilibre de gonflement d'un hydrogel correspond au point à partir duquel le potentiel chimique du liquide à l'intérieur d'un gel est égal au potentiel chimique à l'extérieur du même gel. Autrement-dit, l'équilibre de gonflement est atteint lorsque la pression osmotique au sein d'un gel, notée $\prod_{gel}$, est égale à la pression osmotique à l'extérieur du gel, notée $\prod_{ext}$. Cet équilibre de gonflement est nul dans le cas d'un solvant pur; cela se traduit par l'équation suivante :

$$\prod_{gel} = \prod_{mel} + \prod_{el} = \phi_2^2 \frac{\partial}{\partial \phi_2}\left(\frac{\Delta_{gmel} + \Delta_{gel}}{\phi_2}\right) = \prod_{ext} = 0 \tag{2-5}$$

En combinant les différentes équations précédentes, la pression osmotique d'un réseau polymère idéal à l'équilibre de gonflement, $\prod_{gel}$, ainsi que la prédiction théorique du gonflement à l'équilibre d'un gel idéal (Q_0) peuvent respectivement être exprimées par les équations suivantes:

$$\prod_{gel} = \frac{RT}{V_1}\left(\ln\left(1-\phi_2\right) + \phi_2 + \chi_{12}\phi_2^2 + \left(1 - \frac{2}{f}\right)\frac{\phi_0^{2/3}\phi_2^{1/3}}{N}\right) = 0 \tag{2-6}$$

$$Q_0 = \left(\frac{1}{\phi_2}\right) \tag{2-7}$$

La prédiction théorique de l'équilibre de gonflement d'un hydrogel idéal est fonction des conditions de synthèse de préparation $\left(Q_0 = 1/\phi_0\right)$, de la qualité du solvant (x_{12}), ainsi que de la proportion de chaînes élastiquement actives, proportionnellement au nombre moyen de segments équivalents entre deux points de réticulations, noté N. Il peut être exprimé par l'expression suivante :

$$N = \frac{M_x . \vartheta_{spé}^{pol}}{V_1} \tag{2-8}$$

M_x et $\vartheta_{spé}^{pol}$ étant respectivement la masse molaire moyenne entre différents nœuds de réticulation, et le volume spécifique du polymère.

2.3.3.3 Aspect cinétique

Lorsqu'un polymère est immergé dans l'eau, les groupements fonctionnels les plus polaires et les plus hydrophiles, sont les premiers à être hydratés par l'eau, et l'hydrogel commence par gonfler à la surface de l'échantillon, avant la diffusion vers le centre de l'hydrogel en créant un gradient de concentration par remontée capillaire (Macron, 2014; Snoeck et al., 2014; Staples et Chatterjee, 2002; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008). L'effet capillaire résulte de la pression d'aspiration des molécules d'eau dans la structure poreuse du polymère. La force d'aspiration capillaire dépend entre autres des dimensions des pores du polymère, de l'énergie de surface de l'hydrogel, ainsi que de la tension superficielle du fluide (Staples et Chatterjee, 2002).

Outre les facteurs physico-chimiques des polymères, la cinétique d'absorption dépend de la vitesse de relaxation des chaînes polymère par rapport à la vitesse de diffusion du solvant (Patel et Mequanint, 2011; Bajpai et al., 2008; Tanaka et Fillmore, 1979). Lorsque la température de transition vitreuse du polymère est nettement en dessous de la température du milieu absorbant, cela implique une grande mobilité des chaînes polymères, et par conséquent, la facilitation instantanée de la pénétration de l'eau dans le réseau polymère. Dans ces conditions, la vitesse de relaxation des chaînes polymères est plus rapide que la vitesse de diffusion du solvant (diffusion Fickienne). En revanche lorsque la température du milieu absorbant est inférieure à la température de transition vitreuse du polymère, la vitesse de diffusion du solvant est plus rapide que le taux de relaxation du réseau polymère (diffusion non-Fickienne), et par conséquent, les chaînes polymères ne sont pas assez mobiles pour permettre une pénétration immédiate de l'eau dans le gel. Si la vitesse de diffusion est plus ou moins égale à la vitesse de relaxation, la diffusion est dite anormale (Ritger et Peppas, 1987). Pour déterminer la nature de diffusion de l'eau dans les hydrogels, il existe différents modèles mathématiques qui modélisent le transport de l'eau. La loi de Fick décrit le premier mécanisme de diffusion (diffusion Fickienne) en fonction de la géométrie de l'échantillon et de la loi de puissance selon la relation suivante (Bajpai et al., 2008; Ritger et Peppas, 1987):

$$f = \frac{W_t}{W_\infty} = Kt^n \qquad (2\text{-}9)$$

Où : f est l'absorption d'eau fractionnée au temps t; W_t et W_∞ sont respectivement le gain en masse de l'hydrogel à l'instant t et à l'équilibre de gonflement (exprimés en gramme); K est une constante caractéristique de diffusion qui repose sur la structure de l'hydrogel; n est un exposant de diffusion qui indique si la diffusion et/ou la relaxation du réseau polymère contrôlent le gonflement. Ce dernier, dont les valeurs sont reprises dans le tableau 2.4, varie différemment selon le mécanisme de diffusion et la géométrie de l'échantillon (McNeill et Graham, 1993).

Tableau 2.4. Différentes valeurs de l'exposant de diffusion pour différents mécanismes de diffusion et système de géométrie variable (McNeill et Graham, 1993)

Exposant de diffusion			**Mécanisme de diffusion**
Plaque	***Cylindre***	***Sphère***	
0,5	0,45	0,43	Diffusion Fickienne
0,50 < n < 1	0,45 < n < 0,89	0,43 < n < 0,85	Diffusion anormale
1,00	0,89	0,85	Diffusion non-Fickienne

Au-delà de la cinétique de gonflement établie en fonction de la géométrie de l'échantillon et de la loi de puissance décrite précédemment; la cinétique de gonflement peut également être contrôlée par la diffusion. Le coefficient de diffusion (D) est utilisé dans ce cas pour décrire le taux de gonflement à l'instant t à partir de la première loi de Fick. Cette loi est exprimée selon la relation suivante (Ritger et Peppas, 1987):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -D\Delta C = 0 \qquad (2\text{-}10)$$

Où : C représente la concentration, D le coefficient de diffusion de l'eau dans l'hydrogel ($m^2.S^{-1}$), et Δ l'opérateur Laplacien.

Le coefficient de diffusion (D) est dépendant de la concentration de l'espace diffusante, et peut donc être modifié par la force des interactions entre les polymères et l'eau à l'origine de l'organisation structurelle du solvant dans les hydrogels (Tanaka et Fillmore, 1979). Pour le comportement de diffusion non-Fickienne, il existe plusieurs modèles mathématiques. Cependant, aucun modèle unique ne permet de prédire avec succès toutes les observations expérimentales (Patel et Mequanint, 2011; Ritger et Peppas, 1987).

2.3.4 Structure de l'eau dans les hydrogels de polymères

La structure de l'eau dans les hydrogels peut être classée selon trois natures distinctes. Il s'agit de l'eau libre ou eau en vrac, de l'eau intermédiaire, et de l'eau liée (Hoffmann, 2002; Jhon et Andrade, 1973). Cette classification a été confirmée par différentes études expérimentales telles que la calorimétrie différentielle à balayage (Lee et al., 1975), la spectroscopie infrarouge (Monti et Simoni, 1992), la diffraction de rayon X (Nakasako, 1999), etc. Ces études ont permis d'établir les propriétés distinctes des trois catégories d'eau dans les hydrogels. Les molécules d'eau libres présentent une structure et les caractéristiques similaires à celles de l'eau « apparente », et les interactions d'eau libres avec les chaînes polymères sont négligeables. L'eau intermédiaire n'interagit que faiblement avec les chaînes polymères. Elle forme une couche peu organisée entre l'eau libre et l'eau liée. L'eau liée, quant à elle, est caractérisée par les molécules d'eau dont la structure est parfaitement organisée en sphères d'hydratation des chaînes de polymères des molécules d'eau. Les interactions entre l'eau et les chaînes polymères permettent la formation des liaisons hydrogène fortes avec des groupements polaires ou des groupements ioniques portés par les chaînes du réseau. Cela augmente la stabilité de la structure liée. Les vitesses de réarrangement et de diffusion sont plus faibles dans les molécules d'eau liée que celles de l'eau libre (Chen et al., 2010).

Le temps de réaction de polymère avec l'agent réticulant, la densité de réticulation, la taille des particules des polymères, la concentration d'initiateur, la concentration en monomères, la température de réaction, la quantité du solvant, le degré des forces ioniques du solvant, le pH du milieu absorbant, etc. sont autant des facteurs synthétiques (internes, structurels) et physiques (externes) ainsi qu'environnementaux (externes) à prendre en compte pour mieux contrôler les propriétés mécaniques des hydrogels, notamment le taux d'absorption à l'équilibre de gonflement (Rolland, 2013 ; Morisaku et al., 2008; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Omidian et al., 1999; 1998). Quelques-uns de ces facteurs sont décrits plus spécifiquement dans les lignes qui suivent. Il s'agit particulièrement de la densité de réticulation, de la taille des particules des polymères, du pH, de la température de réaction, et l'effet de divers cations dans les milieux immergés.

2.3.5 Influence des facteurs synthétiques (internes) des polymères

L'influence des facteurs physiques des polymères sur la capacité d'absorption à l'équilibre de gonflement a été rapportée par plusieurs travaux de recherches expérimentales. Il s'agit notamment des propriétés telles que la densité de réticulation, la taille de particules de polymère, le "gel-blocking" (Yun et al., 2017; Zhang et al., 2006; Lee et Yang, 2004; Staples et Chatterjee, 2002; Chen et Zhao, 2000, 1999; Dzinomwa et al., 1997).

2.3.5.1 Densité de réticulation

La densité de réticulation de l'hydrogel est définie comme étant le nombre de liaisons chimiques reliant une chaîne polymère à une autre. Le nombre de liaison dans une chaîne polymère affecte la dilatation du polymère de sorte que plus la réticulation est dense, plus faible sera la capacité de gonflement de ce polymère. En effet, une forte densité de réticulation par unité de volume de polymère signifie une diminution des distances entre différentes liaisons chimiques de la chaîne polymère (Staples et Chatterjee, 2002). Cela réduit les espaces libres entre les chaînes polymères permettant la rétention d'eau. La densité de réticulation réduit également le mouvement des chaînes macromoléculaires rendant ainsi le réseau polymérique très serré et rigide. Par conséquent, la diminution du taux d'absorption des hydrogels (Rolland, 2013; Bajpai et Johnson, 2005; Li et al., 2004; Omidian et al., 1998; Flory, 1953). Cependant, la densité de réticulation entraine l'augmentation du poids moléculaire entre les différents points de réticulation, et par conséquent, la résistance mécanique de l'hydrogel qui augmente proportionnellement avec la densité de réticulation (Bajpai et Johnson, 2005).

L'étude menée par Omidian et al. (1998) rapporte l'influence de la densité de réticulation des polymères sur le taux de gonflement à l'équilibre. Elle a été réalisée en utilisant les polymères à base d'acide acrylique obtenu par la synthèse de polymérisation en suspension inverse et en solution en utilisant différentes compositions de monomères acryliques et différentes quantités d'agent de réticulation. Les résultats obtenus révèlent que le taux de gonflement à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la densité de réticulation. Le taux le plus élevé de l'équilibre de gonflement a été observé pour la série des polymères ayant une réticulation moins dense que toutes les autres séries. Les conclusions similaires ont été rapportées notamment par l'étude de Lin et al. (2004), dont l'expérience a été réalisée avec de l'eau distillée en utilisant des hydrogels composites de composition poly (acide acrylique) /attapulgite synthétisé par copolymérisation greffée d'acide

acrylique (AA) sur une micro-poudre d'attapulgite en utilisant du N, N'-méthylènebisacrylamide (MBA) comme agent de réticulation et du persulfate d'ammonium (APS) comme initiateur en solution aqueuse.

Le résultat repris sur la figure 2.19 indique une diminution du taux d'absorption à l'équilibre de gonflement avec l'augmentation de la concentration de l'agent de réticulation.

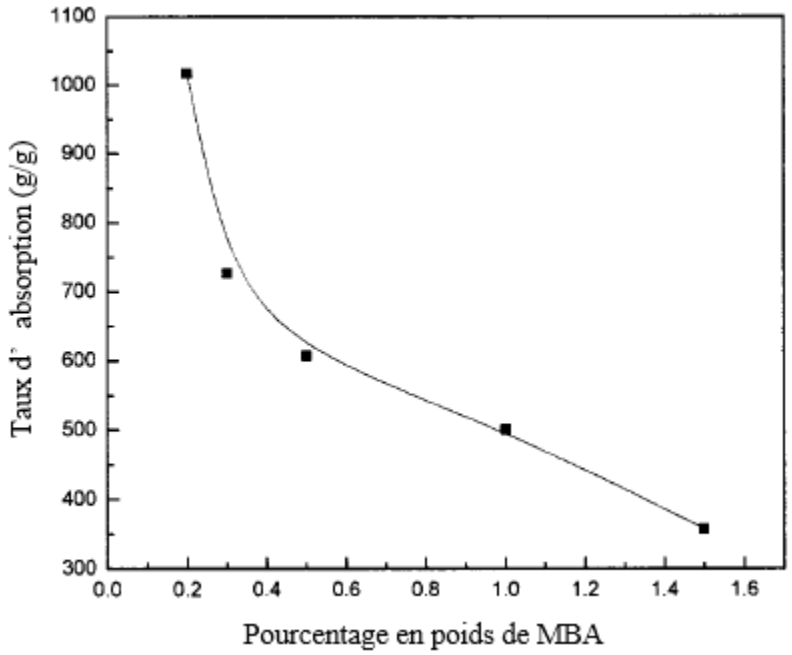


Figure 2.19. Effet de la concentration de l'agent de réticulation du polymère composite sur le taux d'absorption (adaptée de Lin et al., 2004)

Yun et al. (2017) ont aussi étudié l'impact de la densité de réticulation sur la cinétique d'absorption et de désorption des polymères en utilisant quatre polymères synthétiques différents composés de plus de 92% de polyacrylamide de sodium et de 8% d'eau, tous produits à partir d'une polymérisation en masse, en poudre, de forme irrégulière et de formule chimique $(C_3H_3NaO_2)_n$. Les résultats obtenus ont révélé que plus la densité de réticulation du polymère est grande, plus le taux d'absorption à l'équilibre diminue et plus le temps de désorption est court. Le taux de rejet d'eau était plus élevé pour le polymère plus fin en raison notamment des forces d'attraction intermoléculaires plus faibles (Yun et al., 2017).

2.3.5.2 Taille des particules des polymères

L'influence de la taille des particules des polymères sur le taux d'absorption des polymères a également fait l'objet de plusieurs études expérimentales. Les résultats obtenus par ces études mettent en évidence l'influence de la granulométrie des polymères sur la cinétique d'absorption et sur le taux d'absorption à l'équilibre de gonflement (Yun et al., 2017; Bao et al., 2011; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Omidian et al., 1999).

Omidian et al. (1999) ont étudié l'influence de la taille de particules des polymères sur la cinétique d'absorption en utilisant deux granulométries différentes du même type de polymère synthétique à base d'acide acrylique cité précédemment. Les deux granulométries étudiées étaient toutes de forme sphérique dont la taille des particules était 2,5 fois différentes les unes des autres. Les résultats obtenus font état d'une cinétique d'absorption rapide dans les deux cas. Toutefois, la cinétique d'absorption devenait de plus en plus rapide au fur et à mesure que la taille des polymères diminuait. A titre indicatif, les particules de diamètre compris entre 250 et 300 µm ont mis deux fois plus de temps nécessaire pour atteindre le taux d'absorption à l'équilibre de gonflement que les particules de diamètre inférieur à 250 µm. La théorie de mouillage a été évoquée afin d'expliquer la cinétique rapide observée pour le polymère de particules de petite taille (Omidian et al., 1999). En effet, la théorie de mouillage tient en compte la capacité d'un liquide à s'étaler spontanément sur une surface en fournissant un certain travail qui permet de compenser l'énergie de cohésion du liquide (Macron, 2014). Ce comportement résulte des interactions moléculaires du liquide à l'interface des particules des polymères. Ainsi, plus la zone de contact des polymères est petite, plus les interactions moléculaires sont rapides, et par conséquent, plus la cinétique d'absorption est rapide. Par ailleurs, le taux de gonflement à l'équilibre observé lors de cette étude augmentait au fur et à mesure que la taille de polymère augmentait.

Les résultats et conclusions similaires ont été rapportés par Yun et al. (2017) qui ont étudié l'impact de la taille des particules de polymères en utilisant quatre différents polymères déjà évoqués précédemment.

L'influence de la taille des particules de polymères a également été étudiée par Bao et al. (2011) en méttant l'accent sur la cinétique d'absorption, le taux d'absorption à l'équilibre de gonflément ainsi que sur le taux de rétention d'eau. L'étude a été réalisée avec du polymère composite dont la synthèse a été réalisée par copolymérisation par gréffage d'acide acrylique (AA)/acrylamide

(AM)/acide 2-acrylamido-2méthyl-1-propanesulfonique (AMPS) sur la carboxyméthylcellulose de sodium (CMC) et la montmorilonite (MMT) en utilisant du persulfate de potassium (KPS) comme initiateurs des radicaux libres, en présence de N, N-méthylenebisacrylamide (MBA) utilisé comme agent de réticulation. Les résultats obtenus sur la cinétique d'absorption sont similaires à ceux obtenus par Omidian et al. (1999).

L'étude de Bao et al. (2011) a également révélé l'influence de la taille des particules de polymères sur la cinétique d'absorption, le taux de gonflement à l'équilibre ainsi que le taux de rétention d'eau. En effet, comme dans le cas des études de Yun et al. (2017) et Omidian et al. (1999), la cinétique d'absorption des polymères ainsi que le taux de rétention d'eau augmentaient au fur et à mesure que la granulométrie des polymères diminuait. En revanche, le taux d'absorption à l'équilibre de gonflement augmentait au fur et à mesure que la granulométrie des polymères augmentait également. Toutefois, tel qu'illustré à la figure 2.20, il a été remarqué que les taux d'absorption avaient augmenté jusqu'à des valeurs de diamètre de polymère autour de 177 µm, au-delà desquelles il a été observé une diminution progressive du taux d'absorption au fur et à mesure que la granulométrie des polymères continuait d'augmenter.

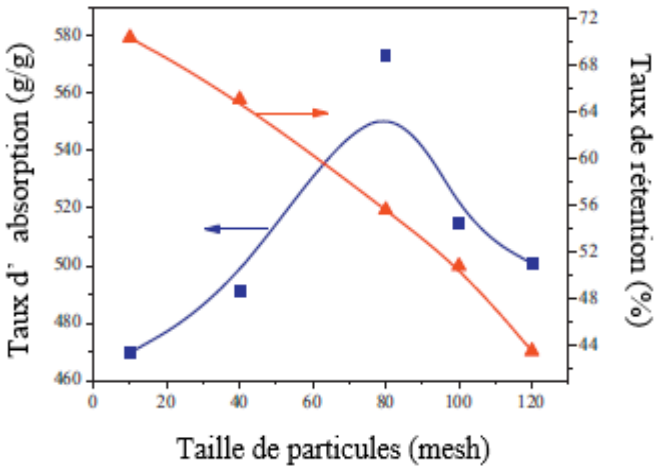


Figure 2.20. Influence de la taille des particules des PSAs sur les taux d'absorption et le taux de rétention (adaptée de Bao et al. 2011)

La diminution progressive du taux d'absorption, après avoir atteint le pic, a été attribuée au phénomène de blocage de gélation (gel-blocking). En effet, tel qu'évoqué précédemment, lorsqu'un polymère est immergé dans l'eau, le molécules d'eau commencent par gonfler la surface

de l'échantillon, ensuite diffusent progressivement vers l'intérieur de celui-ci jusqu'à gonfler tout l'échantillon tel qu'illustré successivement de (1) à (4) sur la figure 2.21.

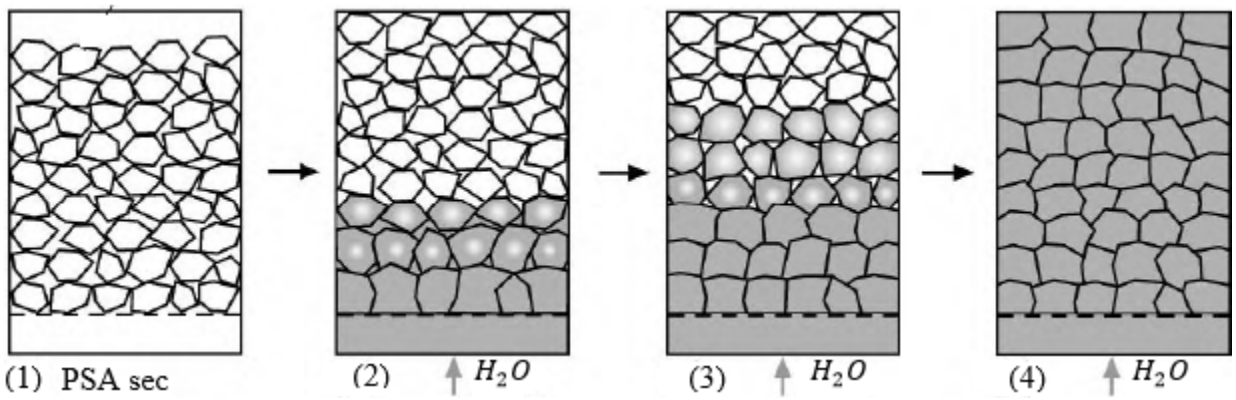


Figure 2.21. Illustration du phénomène de blocage de gel-blocking (adaptée de Wack et Ulbricht, 2007)

Par ailleurs, il se peut que lors des premiers instants d'absorption, une couche d'hydrogel étanche se forme empêchant la diffusion du liquide aux couches adjacentes de particules de polymère encore secs, réduisant ainsi le taux d'absorption de l'hydrogel. Ce phénomène dépend entre autre de la porosité de la couche de l'hydrogel gonflé. Les polymères de distribution granulométriques plus fines sont les plus exposés à ce phénomène (Wack et Ulbricht, 2007; Buchholz, 2006).

2.3.6 Influence des facteurs physico-environnementaux

Tel qu'évoqué précédemment, plusieurs études ont permis de mettre en évidence l'influence des facteurs physiques et environnementaux sur le taux d'absorption des polymères. Il s'agit notamment des facteurs tels que le pH, la température ainsi que la force ionique du milieu d'immersion, etc. (Ismi et al., 2015; Farkish et Fall, 2013; Bao et al., 2011; Patel et Mequanint, 2011; Wang et al., 2010; Bahaj et al., 2009; Vivek et Dhamodharan, 2008; Zhang et al., 2006; Zhao et al., 2005; Lee et Yang, 2004; Gao, 2002; Bakass et al., 2001).

2.3.6.1 Effet du pH du milieu d'immersion

Les hydrogels sensibles au pH sont généralement ceux contenant de groupes pendants ioniques, acides (ex. $-CO_2H$, $-SO_3H$, etc.) ou basiques (ex. $-NH_2$, $-NR_2$, etc.), qui peuvent accepter ou donner des protons en réponse à une variation du pH de l'environnement d'absorption (Patel et Mequanint, 2011; Errede et al., 1993). La variation du pH du milieu immergé engendre soit une réduction, soit

une augmentation du degré d'ionisation portée par les chaînes polymères, et par conséquent, le nombre de charges situées sur la chaîne macromoléculaire. Cela crée soit une contraction ou une expansion du réseau polymère en réponse au changement du pH de l'environnement d'absorption (Yu et al., 2010; Bakass et al., 2001; Errede, 1991, 1986). Le degré d'ionisation de l'environnement d'absorption peut être contrôlé par l'ajout, dans le milieu d'immersion, selon les caractéristiques du polymère expérimenté, des solutions telles que l'acide chlorhydrique (*HCl*); l'acide nitrique (HNO_3) ou de l'hydroxyde de sodium (*NaOH*) afin de ramener les interactions moléculaires à leurs conditions optimales. Les hydrogels anioniques, dont les groupes pendants peuvent être des groupes carboxyliques, et les hydrogels cationiques, dont les groupes pendants peuvent être des amines, sont les deux types des hydrogels les plus sensibles au pH. La charge ionique, l'indice de la constance d'acidité (pK_a) ou de basicité (pK_b), et la force ionique de la solution extérieure, etc. sont les principaux facteurs qui influent sur le taux de gonflement d'un hydrogel sensible au pH (Patel et Mequanint, 2011).

L'étude menée par Bao et al. (2011) permet de mettre en évidence l'influence du pH notamment pour les solutions de *NaOH* et du *HCl* sur le comportement de gonflement des hydrogels. L'étude a été réalisée avec 0,1 g de polymères composites dont la synthèse a été réalisée par copolymérisation par gréffage d'acide acrylique (AA)/acrylamide (AM)/acide 2-acrylamido-2méthyl-1-propanesulfonique (*AMPS*) sur la carboxyméthylcellulose de sodium (*CMC*) et la montmorilonite (*MMT*) en utilisant du persulfate de potassium (*KPS*) comme initiateurs des radicaux libres, en présence de N, N-méthylenebisacrylamide (*MBA*) utilisé comme agent de réticulation. L'ajustement du pH des solutions de *NaOH* (pH = 12,0) et du *HCl* (pH = 2,0) a été réalisé avec de l'eau distillée afin d'atteindre les valeurs des pH respectivement basiques et acides souhaitées. La figure 2.22 permet de mettre en évidence la variation du taux d'absorption par rapport à la variation du pH du milieu d'immersion.

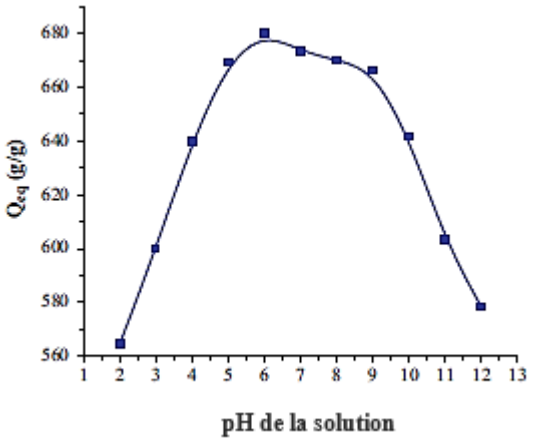


Figure 2.22. Influence du pH du milieu immergé sur le taux de gonflement des hydrogels (adaptée de Bao et al. 2011)

Il ressort de cette figure que le taux d'absorption de l'hydrogel croit avec l'augmentation du pH jusqu'à atteindre les valeurs d'absorption relativement constantes pour des valeurs de pH plus élevées ($5 < pH < 9$). La diminution du taux d'absorption constatée pour les valeurs de pH plus acide ($pH < 5$) est due à la protonation de la plupart des anions carboxylates et sulfonâtes. Ces conditions d'absorption donnent lieu, d'une part, au renforcement des interactions de liaisons hydrogène entre les groupements carboxylates (COO^-) et sulfonâtes (SO_3), et la génération des réticulations physiques supplémentaires. D'autre part, elles donnent lieu à la limitation des répulsions électrostatiques parmi les groupements carboxylates et sulfonâtes (Bao et al., 2011; Wang et al., 2010). Dès lors, le réseau polymère aura, par conséquent, tendance à se contracter, ce qui entraine la diminution du taux d'absorption de l'hydrogel.

Le taux d'absorption est elevé, et plus ou moins constant pour des valeurs de pH plus élevées ($9 > pH > 5$). En effet, ces conditions sont favorables à l'augmentation du nombre des groupements fonctionnels hydrophiles tels que les carboxylates (COO^-), les hydroxyles (^-O), les sulfonâtes (SO_3). Cela permet de maintenir les interactions hydrogène, et par conséquent, augmente les répulsions électrostatiques entre les groupements carboxylates, et rend le réseau polymère d'avantage favorable au gonflement (Ismi et al., 2015; Bao et al., 2011).

Quant à la diminution du taux d'absorption observée pour les valeurs de pH plus basiques ($pH > 9$), elle est attribuée à « l'effet d'écran ou effet de criblage » de charge dû à la concentration (mg/L) des cations (sels dissous) tels que le Na^+, Ca^+, K^+, etc. dans le solvant. En effet, ces cations peuvent

s'insérer entre les macromolécules et réduire, à cet effet, les répulsions électrostatiques entre les groupements fonctionnels hydrophiles, entrainant, par conséquent, une diminution de la pression osmotique entre le réseau polymère et le liquide absorbé, Ce qui se traduit par la réduction de la capacité d'absorption de l'hydrogel (Bao et al., 2011; Wang et al., 2010; Bahaj et al., 2009; Zhao et al., 2005).

Les résultats similaires mettant en exergue l'influence du pH sur le taux d'absorption ont été rapportés par plusieurs autres expériences scientifiques utilisant des hydrogels de compositions différentes. C'est notamment le cas de l'étude de Wang et al. (2010). Elle a été réalisée avec des hydrogels composites hydroxyéthylcellulose-poly (acide acrylique)/attapulgite (*HEC-g-PAA/APT*) obtenus suite à la polymérisation par greffage d'hydroxyéthylcellulose, d'acide acrylique partiellement neutralisé (*AA*), et d'attapulgite (*APT*) en solution aqueuse. C'est aussi le cas de l'étude de Zhang et al. (2006) dont l'éxpérience a été réalisée avec des hydrogels composites polyacrylamide/attapulgite (*PAMA*), préparé à partir d'acrylamide (*AM)* et de micro-poudre d'attapulgite en solution aqueuse, en utilisant le N, N'-méthylènebisacrylamide (*MBA*) comme agent de réticulation et le persulfate d'ammonium (*APS*) comme initiateur. Ils ont été ensuite saponifié avec une solution d'hydroxyde de sodium.

Les résultats similaires ont également été rapportés par Ismi et al. (2015) dont l'étude portait sur le comportement de gonflement des polymères synthétiques de composition polyacrylate de sodium sous forme de poudre en solution aqueuse, ou par l'étude réalisée par Bahaj et al. (2009) dont l'éxpérience portait sur l'éffet du pH de l'eau contenue dans un sol sableux. Elle a été également réalisée avec des polymères synthétiques de composition polyélectrolyte, de couleur blanche, commercialisés sous la référence «*NORSOLOR CAS 25608-12-2*».

2.3.6.2 Effet de la température du milieu d'immersion

Les hydrogels sensibles à la température sont des systèmes répondant à une diminution ou à une augmentation de la température. Les études ci-haut mentionnées ont également permis de mettre en évidence la sensibilité des hydrogels vis-à-vis de la température du milieu d'immersion. La température est susceptible d'affecter les propriétés élastiques des chaînes macromoléculaires et de réduire, par conséquent, le taux de gonflement à l'équilibre des hydrogels (Bahaj et al., 2009; Vivek et Dhamodharan, 2008; Bajpai et Johnson, 2005; Zhao et al., 2005; Li et al., 2004; Omidian et al., 1998; Liu et Rempel, 1997).

Le taux d'absorption peut augmenter avec l'augmentation de la température de réaction et diminuer avec l'augmentation ultérieure de la température de réaction. En effet, la diminution de la température de réaction entraine également la diminution de la vitesse de polymérisation, ce qui a comme conséquence l'amélioration de l'efficacité de réticulation (Chen et Zhao, 1999). Dès lors, selon la théorie de Flory (1953) qui stipule que le nombre des chaînes polymères est lié au degré de polymérisation et de la masse molaire du polymère (Flory, 1953), le taux d'absorption diminue également avec l'augmentation de l'efficacité du degré de réticulation. L'augmentation de la température de réaction entraine l'augmentation de la vitesse de réaction de polymérisation et le poids moléculaire diminue. Par conséquent, le pouvoir absorbant diminue également (Flory, 1953; Li et al., 2004).

L'étude de Vivek et al. (2008), réalisée avec des polymères à base de polystyrène-greffé-poly (méthacrylate de N, N-diméthyl-2-aminoéthyle) synthétisés à partir de polystyrène bromé, révèle que le taux de gonflement (Masse-PSA-gonflé/Masse-PSA-sec) augmente et demeure presque constant pour des valeurs de température comprises entre 10 et 40 °C, et ce quel que soit la valeur du pH du milieu absorbant. Cependant, il a été constaté qu'au-delà de cette plage de température ($T > 40^{o}$ C), le taux d'absorption diminuait au fur et à mesure que la température du milieu immergé augmentait et, ce, quel que soit la valeur du pH du liquide. Le taux de gonflement en fonction de la température est présenté dans la figure 2.23.

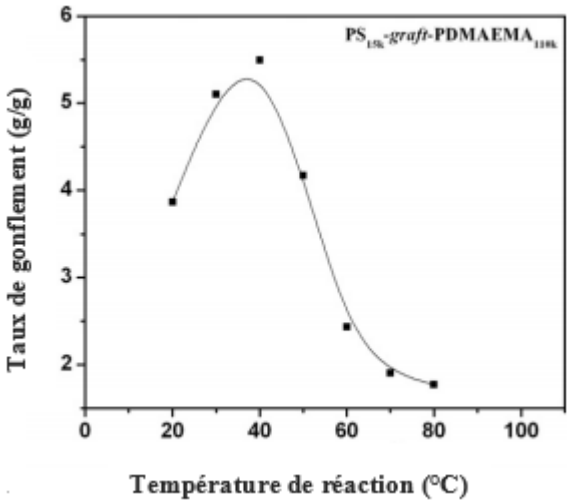


Figure 2.23. Effet de la température du milieu immergé sur le taux de gonflement (adapté de Vivek et al., 2008)

Toutefois, il est important de souligner que le comportement des hydrogels vis-à-vis notamment de la température peut varier pour des conditions expérimentales différentes incluant notamment la composition chimique de la synthèse des polymères, la composition chimique du milieu absorbant(Bahaj et al., 2009; Vivek et Dhamodharan, 2008; Bajpai et Johnson, 2005; Zhao et al., 2005; Li et al., 2004). En effet, l'étude réalisée par Lin et al. (2004), illustrée à la figure 2.24, révèle un taux d'absorption qui augmente avec l'augmentation de la température de réaction de 40 à 70 °C et diminue avec l'augmentation ultérieure de la température de réaction supérieure à 70 °C, contrairement à la première étude dont la limite supérieure de la température de réaction a été établie à 40 °C.

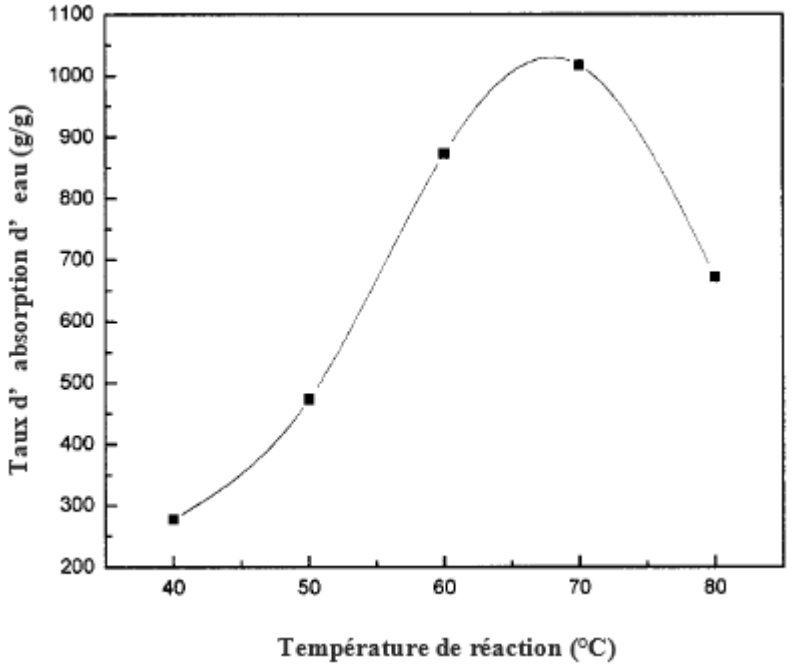


Figure 2.24. Effet de la température du milieu immergé sur le taux d'absorption des hydrogels composites dans l'eau distillée (adaptée de Lin et al., 2004)

Il est important de rappeler que cette expérience a été réalisée à l'aide d'hydrogels composites de composition poly (acide acrylique) /attapulgite synthétisés par copolymérisation greffée d'acide acrylique (*AA*) sur une micro-poudre d'attapulgite en utilisant du N, N'-méthylènebisacrylamide (*MBA*) comme agent de réticulation et du persulfate d'ammonium (*APS*) comme initiateur en solution aqueuse.

2.3.6.3 Influence des cations dans le milieu d'immersion

Outre le pH et la température, le pouvoir absorbant des polymères est aussi dicté par la composition ionique du liquide absorbé; particulièrement les sels ioniques. Plusieurs études ont été réalisées à ce sujet. Ces études révèlent que le taux d'absorption des polymères décroît au fur et à mesure que la concentration en cations augmente dans le milieu absorbant, et ce, quelle que soit la valeur du pH du liquide absorbé (Ismi et al., 2015; Bao et al., 2011; Wang et al., 2010; Bahaj et al., 2009; Zhang et al., 2006; Bajpai et Johnson, 2005; Zhao et al., 2005). Cette diminution résulte de l'effet de criblage, décrit précédemment, qui consiste en l'insertion des cations supplémentaires entre les macromolécules occasionnant la réduction des répulsions électrostatiques entre les groupes carboxylates. Cela entraine une diminution de la pression osmotique entre le réseau polymère et la solution externe, qui se traduit par la réduction du taux d'absorption des hydrogels (Wang et al., 2010; Bahaj et al., 2009; Zhao et al., 2005).

Zhao et al. (2005) ont étudié le comportement de la résine d'acide poly-aspartique; qui est un polymère synthétique obtenu à partir de poly (acide aspartique), synthétisé à partir du polysuccinimide (*PSI*) par réticulation chimique en utilisant les diamines comme monomères de réticulation. Les résultats de cette étude révèlent par exemple que les diverses concentrations des sels de chlorure et de sulfate dans la solution absorbée (pH autour de 10) ont une influence significative sur le taux d'absorption de polymères tel qu'illustré sur les deux figures 2.25 et 2.26, respectivement pour les concentrations des sels de chlorure et les concentrations des sels de sulfate.

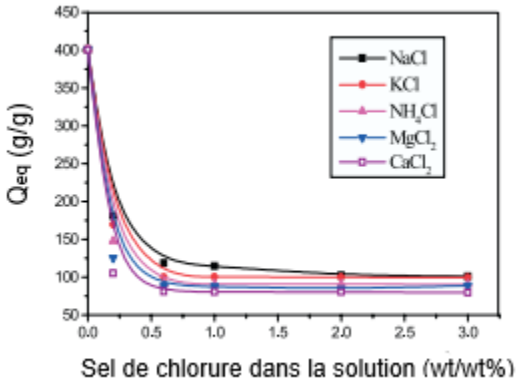


Figure 2.25. Taux d'absorption des hydrogels dans diverses solutions des sels de chlorure (adaptée de Zhao et al., 2005

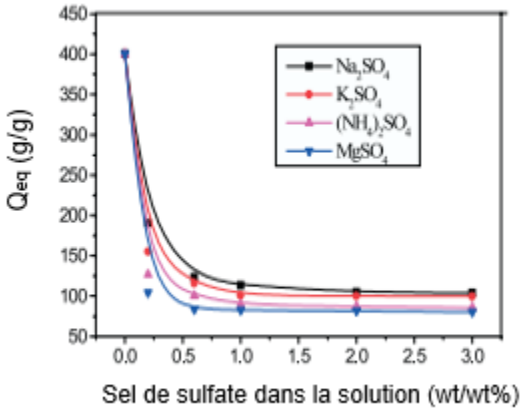


Figure 2.26. Taux d'absorption des hydrogels dans diverses solutions des sels de sulfates (adaptée de Zhao et al., 2005)

Les résultats ci-haut, particulièrement ceux concernant les concentrations des sels de chlorure, sont similaires à ceux obtenus par Wang et al. (2010). Cette étude a été réalisée avec un polymère composite hydroxyéthylcellulose-poly (acide acrylique)/attapulgite (*HEC-g-PAA/APT*) obtenus suite à la polymérisation par greffage d'hydroxyéthylcellulose, d'acide acrylique partiellement neutralisé (*AA*), et d'attapulgite (*APT*) en solution aqueuse.

Bahaj et al. (2009) ont également étudié l'influence de la présence des cations monovalents et divalents dans le milieu absorbant. Le type de polymère utilisé pour cette étude a déjà été évoqué précédemment.

L'étude portait sur les solutions des différents sels ayant tous en commun l'anion chlorure. Il s'agit du chlorure de sodium (*NaCl*), du chlorure de potassium (*KCl*), du chlorure d'ammonium (NH_4Cl), du chlorure de calcium ($CaCl_2$) et du chlorure de magnésium ($MgCl_2$). Les résultats obtenus font état de la capacité d'absorption du polymère qui décroit au fur et à mesure que la concentration de la solution en cations augmente, et ce, indépendamment du pH du liquide absorbé. La diminution de la capacité d'absorption est due à l'effet de criblage déjà décrit précédemment. Cependant, l'étude révèle que cet effet est plus significatif pour les cations divalents que pour les cations monovalents. En effet, outre l'effet de criblage, il peut s'ajouter aux cations divalents la formation complexe inter et intramoléculaires des groupes hydrophiles qui se comportent comme des réticulations supplémentaires du réseau polymérique, et empêche, par conséquent, l'expansion du réseau polymérique (Ismi et al., 2015; Bahaj et al., 2009; Zhao et al., 2005; Bakass et al., 2001).

Les résultats similaires, mettant en évidence l'effet de divers cations dans le solvant sur le taux de gonflement des hydrogels, ont été rapportés par plusieurs autres études scientifiques telles que celles de Bao et al. (2011), Wang et al. (2010), Zhang et al. (2006).

2.3.7 Désorption et régénération de polymères

La désorption des hydrogels est l'un des principaux avantages essentiels à la viabilité économique du procédé de déshydratation par les polymères. Elle permet notamment de régénérer les polymères, et par conséquent, de réduire le coût des PSAs par unité d'eau absorbée suite à la réutilisation pendant plusieurs cycle d'absorption/résorption. La désorption des polymères peut être réalisée selon deux principaux procédés qui sont: la désorption induite par le contrôle du pH (acide ou basique) et la désorption induite par le contrôle de la température à travers un traitement thermique (Farkish, 2013; Zhang et Wang, 2007; Peer, 2003; Dzinomwa et al., 1997; Jhon et Andrade, 1973).

Le procédé de désorption par le contrôle du pH consiste à baisser le pH des hydrogels par l'ajout d'acide chlorhydrique (*HCl*) dans une proportion d'ordre de 50 % en poids de l'hydrogel. L'acide permet de rompre les liaisons polymériques établies lors de l'absorption, ce qui permet à l'hydrogel de libérer l'eau absorbée progressivement jusqu'à atteindre l'équilibre correspondant à une teneur en eau résiduelle de quatre à cinq fois la masse du polymère sec. La séparation entre l'hydrogel et l'eau ainsi que l'acide peut être réalisée à l'aide d'un filtre. Ensuite, l'hydrogel est lavé avec de l'eau distillée d'abord, suivis d'un lavage à l'hydroxyde de sodium (*NaOH*) afin de neutraliser l'acide résiduel. L'hydrogel ainsi neutralisé est soumis au four afin de sécher l'eau résiduelle; et permettre enfin la restauration de la capacité d'absorption des polymères.

Le procédé de régénération par le contrôle de la température à travers le traitement thermique consiste à soumettre l'hydrogel dans un four, chauffé à une certaine température. L'hydrogel commence à perdre progressivement de l'eau sous forme gazeuse, sans décomposition thermique (Zhang et Wang, 2007), jusqu'à ce que le polymère redevienne complètement sec. Dzinomwa et al. (1997) ont réalisé des essais expérimentaux de désorption et régénération de PSAs sur du charbon fin ayant une teneur en eau initiale de 25 % avec trois différents PSAs de nature synthétique, c'est notamment le PSA *ALCOSORB AB3C* (copolymère acrylate de sodium/acrylamide); le PSA *AQUASORB PR3005A* qui est un copolymère de deux propanamides ($CH_3CH_2CONH_2$) et de propionate de sodium ($C_3H_5NaO_2$), réticulé avec du N, N'méthylène bis 2

propanamide, et enfin le troisième PSA *DP1-7306A*. Les résultats de deux premiers PSAs ont révélé une diminution progressive du taux d'absorption lorsque le nombre de cycle d'absorption/désorption augmente. La figure 2.27 illustre le résultat de régénération du premier PSA (*ALCOSORB AB3C*) dont le procédé de régénération a été réalisé par le contrôle du pH par l'ajout de l'acide chlorhydrique (*HCl*) dans le milieu absorbant.

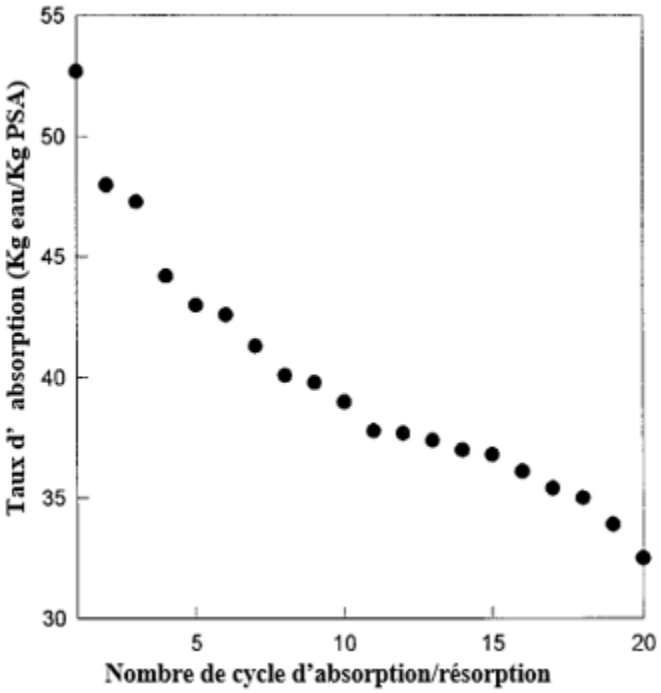


Figure 2.27. Absorption de l'humidité de charbon par le PSA *ALCOSORB AB3C* avec un nombre croissant des cycles d'absorption /résorption par contrôle de pH (adaptée de Dzinomwa et al., 1997)

Malgré cette diminution du taux d'absorption de l'humidité du charbon avec le nombre de cycles, le processus a été considéré économiquement rentable puisque le taux d'absorption spécifique d'humidité était toujours considéré significatif, même au cours du vingtième cycle alors que la teneur en eau du charbon était passait de 25% à une valeur entre 10% et 17%.

Le troisième PSA (*DP1-7306A*) a été régénéré par le contrôle de la température. Les PSAs ont été séchés jusqu'à une température de 608 °C pour dix cycles d'absorption/résorption. Les résultats obtenus révèlent qu'après dix cycles d'absorption/résorption, aucune diminution significative des caractéristiques d'absorption du PSA n'a été observé contrairement aux deux premiers PSAs qui

ont été régénérés par le contrôle du pH. La teneur en eau résiduelle du charbon passait de 25% à environ 13% à chaque cycle d'absorption/résorption. La figure 2.28 illustre ces résultats.

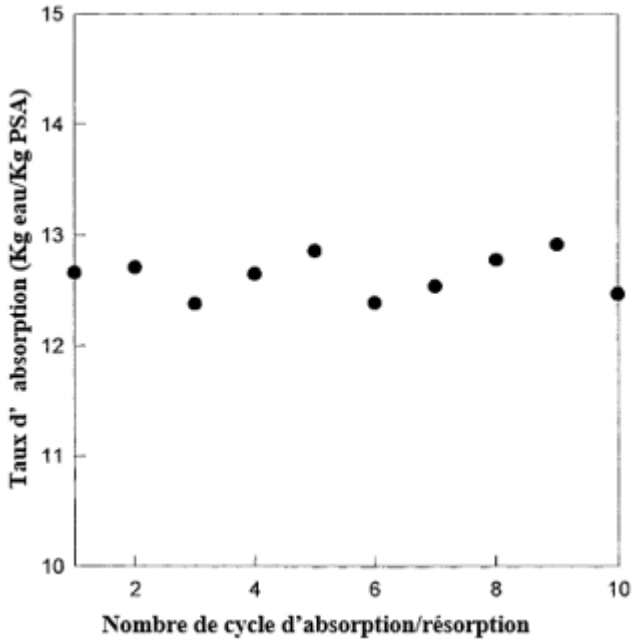


Figure 2.28. Absorption de l'humidité de charbon par le PSA *DP1-7306A* avec un nombre croissant des cycles d'absorption/résorption par contrôle de la température (adaptée de Dzinomwa et al., 1997)

En comparant les deux procédés de régénération, il est évident que la régénération des PSAs par le contrôle de la température offre une capacité d'absorption plus élévée au cycle suivant que le PSA régénéré par le contrôle du pH pour le même nombre de cycles. Cette perte de capacité d'aborption est due, dans le premier cas, à la destruction de la structure du polymère qui se produit à chaque cycle suite au contrôle du pH faite avec l'acide fort tel que l'acide chlorhydrique (*HCl*) (Farkish et Fall, 2013). Cette perte est attribuée, dans le second cas, à la température de séchage qui provoque la dégradation du polymère et la perte de masse du PSA à chaque cycle d'absorption/resorption selon la variation de la température de séchage (Bahaj et al., 2009; Dzinomwa et al., 1997).

L'évaluation de la stabilité thérmique des PSAs par l'analyse thérmogravimétrique a fait l'objet d'une étude réalisée par Bahaj et al. (2009). Elle a été réalisée avec des polymères synthétiques de composition polyélectrolytes, commercialisés sous la référence «*NORSOLOR CAS 25608-12-2*». Les résultats obtenus révèlent que ce type de PSA est stable jusqu'à une température de séchage autour de 180 °C. Les trois types de pertes d'eau, et par conséquent de perte de masse de PSA, due

à la variation de températures de sechage, ont été observés. Les pertes d'eau ont été observées respectivement entre les températures de 42 à 57 °C (eau libre ou surfacique); 67 °C à 97 °C (eau intermédiaire ou macromoléculaire); et 127 à 147 °C (eau liée aux chaînes polymériques). La figure 2.29 présente le résultat de perte de masse de PSA dûe à la variation de la température de séchage.

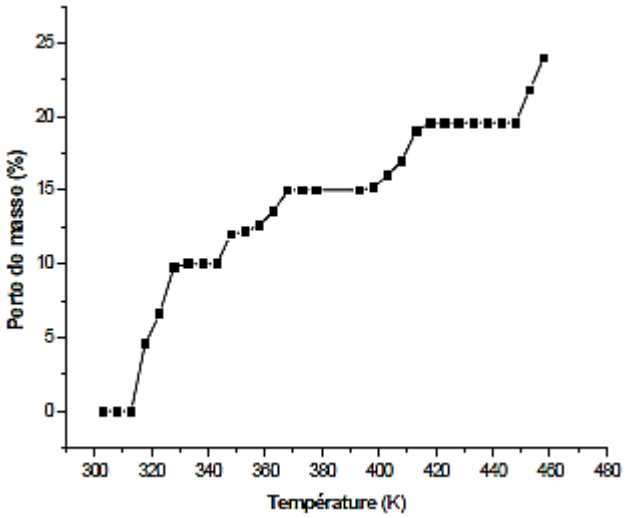


Figure 2.29. Perte de masse de PSA en fonction de la température de séchage (adaptée de Bahaj et al., 2009)

L'étude de Bahaj et al. (2009) révèle qu'au délà de 180 °C (soit environ 450° K) de température de séchage, les pertes de masse de PSA sont dues à la destruction, par la température, de la matière constituant le PSA, et par conséquent la dégradation du PSA et ses caractéristiques d'absorption.

Il existe également un procédé de desorption des hydrogels par électrolyse (Osada, 1987). Ce procédé consiste à faire passer un champ électrique dans l'hydrogel formé par le PSA après absorption. L'application d'un champ électrique sur un gel saturé de liquide entraîne des perturbations sur les composants moléculaires qui composent le gel. Il en résulte des changements dans les volumes du liquide absorbé dans des temps de réponse rélativement courts après l'application du champ électrique. L'amplitude des perturbations induites est linéairement proportionnelle à la force du champ électrique appliqué (Osada, 1987). L'étude réalisée par Osada (1987) avec des PSAs ioniques réticulés et saturés en eau révèle une perte continue du volume du gel avec le temps d'application du courant lorsque ce dernier est appliqué de manière continue. Ces travaux ont été réalisés avec des PSAs à base de sodium du poly (2-acrylamido-2-méthyl-1-propanesulfonique acide); de poly (acide méthacrylique); et de poly (acide styrènesulfonique).

2.3.8 Exemples d'applications expérimentales des polymères

En raison de leurs propriétés physico-chimiques importantes, et outre les domaines traditionnels de son utilisation, les polymères attirent de plus en plus l'intérêt de plusieurs autres domaines scientifiques tels que l'industrie minière, l'industrie des matériaux cimentaires, etc.

Cet intérêt peut être illustré par quelques études portant notamment sur l'utilisation expérimentale des polymères pour la déshydratation des particules fines de charbon de l'usine du Queensland en Australie (Dzinomwa et al., 1997),et par la conglomération en flocons des résidus fins matures dérivés de minerais de sables bitumineux à haute et faible concentration en matériaux fins (Wang et al., 2010), et enfin par l'utilisation des polymères dans le matériau cimentaire afin de réduire l'auto-fissuration due au rétrécissement autogène du matériau (Bian et al., 2018).

2.3.8.1 Déshydratation des particules fines de charbon

Les travaux visaient à réduire la teneur en humidité des galettes de charbon fin pour être comparable à celui obtenu par séchage thermique. Les PSAs *ALCOSORB, AQUQSORB* et *DP1 7306A* de nature synthétique, sensible au pH et à la température, ont été utilisés pour ces travaux. Le processus utilisé pour la déshydratation du charbon fin peut être résumé en trois étapes principales : i) la mise en contact direct des PSAs avec le charbon fin à haute teneur en humidité, ii) la séparation du charbon fin séché des PSAs par criblage classique basé sur la taille des particules (la teneur en eau résiduelle du charbon) est ensuite prélevée en pesant les granules des PSAs avant et après le séchage au four à 105 °C), et iii) la régénération des PSAs utilisés en libérant l'eau de ceux-ci avant le cycle suivant.

Ainsi, la teneur en humidité du charbon fin a été déterminée en fonction du type de PSAs, du dosage des PSAs et du temps d'immersion (temps de contact) des PSAs dans du charbon fin. Les résultats obtenus avec le PSA *ALCOSORB* pour différents dosages en poids (0,25 %; 0,5 %; 1,0 %; et 2,0 %) et un temps de contact de 70 heures sont présentés sur la figure 2.30.

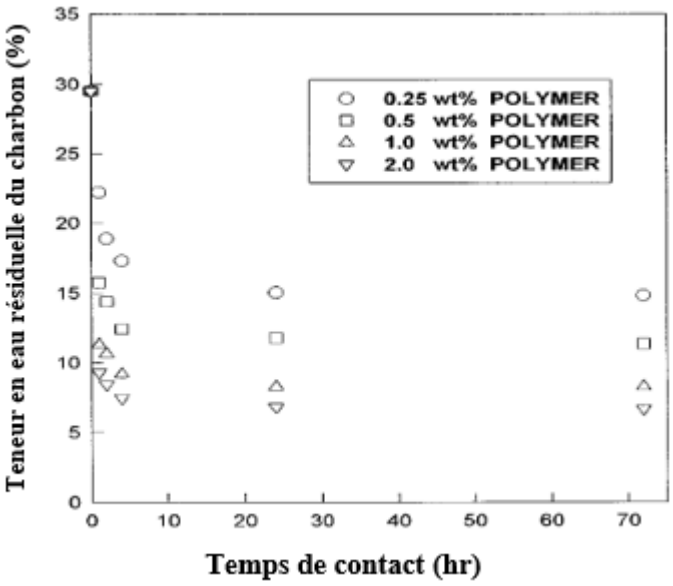


Figure 2.30. Teneur en eau du charbon fin obtenue en variant la quantité du PSA (*ALCOSORB AB3C*) et le temps de résidence du PSA dans le milieu d'immersion (adaptée de Dzinomwa et al., 1997)

Cette figure révèle que la teneur en eau résiduelle du charbon diminue lorsque le dosage en PSA augmente. Le dosage de 2,0 % de PSA en poids par rapport au poids total de l'échantillon du charbon fin (jusqu'à 30 kg) a permis d'obtenir une teneur en eau résiduelle entre 7 et 9 %. Ce graphique révèle également que l'augmentation du temps de contact des PSAs n'a presque pas d'influence sur le taux d'absorption. La teneur en eau résiduelle du charbon est restée presque constante entre 4 heures et 70 heures.

Une autre série d'essais avait été réalisée en utilisant le PSA *AQUASORB PR3005A* ayant une granulométrie plus grossière que le PSA *ALCOSORB AB3C*. Les teneurs en eau résiduelles obtenues se situaient entre 10 et 20% pour le même dosage de 2,0% de PSA en poids par rapport au poids total de l'échantillon du charbon fin. L'étude de Dzinomwa et al. (1997) a permis de tirer la conclusion selon laquelle il était possible d'utiliser les PSAs à grande échelle pour la déshumidification du charbon fin, et ce, de manière économiquement plus rentable que le séchage thermique direct utilisé actuellement à l'usine du Queensland en Australie (Dzinomwa et al., 1997).

2.3.8.2 Agglomération des résidus fins matures

Une autre étude expérimentale sur l'utilisation des PSAs est celle de Wang et al. (2010). Cette étude consistait à agglomérer en flocons de plus grosse taille les résidus fins matures dérivés de minerais de sables bitumineux à haute et faible concentration en matériaux fins, en utilisant les PSAs. L'étude visait à augmenter la stabilité des bassins de retenue des résidus de sable bitumineux et/ou à éliminer la nécessité de construction des vastes digues pour la rétention des résidus de sable bitumineux. Les résidus fins matures se forment suite au dépôt en surface, dans les bassins de retenue, des résidus fins de sables bitumineux. En effet, le dépôt des particules grossières se fait rapidement alors qu'une grande partie des solides fins et du bitume résiduel reste en suspension, entrainant la formation de résidus fins matures. Ces derniers contiennent généralement 30% en poids de solides après deux à trois ans de déposition (Wang et al., 2010). Les résidus fins matures sont actuellement traités en utilisant la technologie des résidus consolidés grâce à l'ajout de gypse.

Les essais ont été réalisés avec le PSA synthétisé à l'interne « *AI-PAM* » et le PSA synthétique connu sous le nom commercial de « *MAGNAFLOC 101 PERCOL 727* ». Le premier type de PSA est un hybride $Al(OH)_3$ − polyacrylamide avec une liaison ionique entre les colloïdes $Al(OH)_3$ et les chaînes de polyacrylamide. Le deuxième type est un polyacrylamide partiellement hydrolysé (Yang et al., 2004). Les performances de deux types des PSAs ont été évaluées, entre autre, sur le taux de filtration, la teneur finale en humidité, et leurs capacités à former un gâteau des résidus fins matures après filtration. Les résultats obtenus ont été concluants, particulièrement pour le PSA synthétisé à l'interne « *AI-PAM* » dont les essais ont révélé des meilleures performances de filtration pour le même dosage optimal qu'avec le deuxième PSA tel qu'illustré à la figure 2.31.

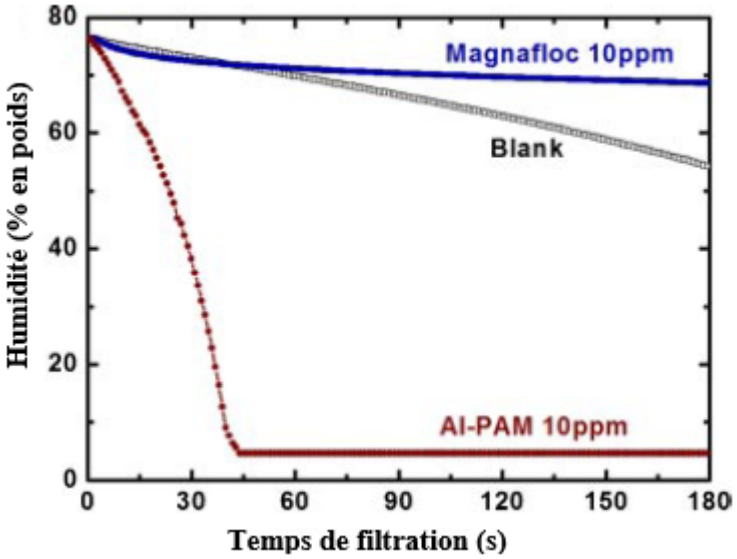


Figure 2.31. Filtration des résidus à faible teneur en particules fine en utilisant le PSA *MAGNAFLOC 1011* et *AI-PAM* (adaptée de Wang et al., 2010)

Les taux d'humidité obtenus après une filtration de 180 secondes pour 10 et 50 ppm d'addition d'*AI-PAM* ont été respectivement de 6,6 ± 1,2% en poids pour les résidus à faible teneur en particules fines, et de 16,9 ± 0,8% en poids pour les résidus à haute teneur en particules fines. Ces résultats ont été obtenus avec le dosage de PSA optimal correspondant. Les gâteaux de résidus obtenus après filtrations sont illustrés sur la figure 2.32 pour les deux PSAs.

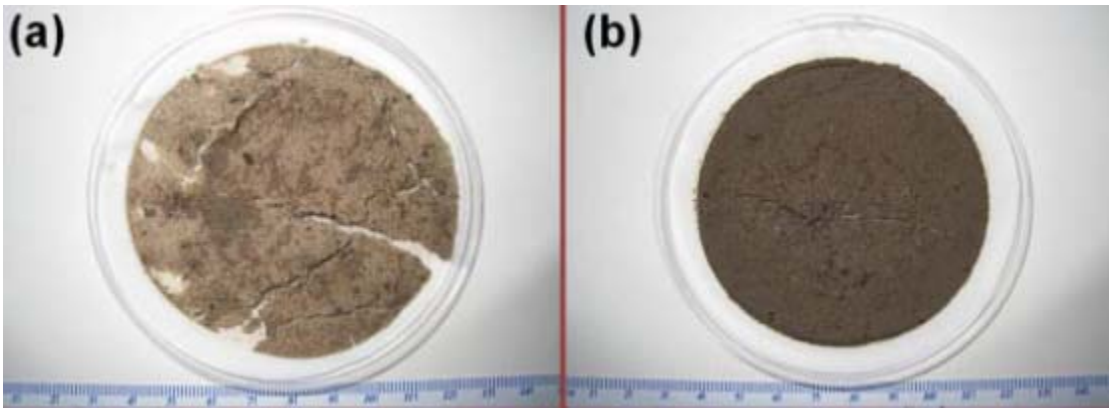


Figure 2.32. Gâteaux des résidus filtrés à l'aide du PSA *AI-PAM* pour les résidus à faible teneur en fine (a); et résidus à forte teneur en fine (b) (d'après Wang et al., 2010)

Les résultats obtenus par Wang et al. (2010) ont permis de conclure qu'il est possible d'utiliser les PSAs pour floculer efficacement les résidus fins matures des sables bitumineux, en vue d'améliorer la décantation des résidus dans les bassins de retenue. Cette approche de traitement a été donc considérée comme une alternative prometteuse pour la déposition en surface des résidus fins de sables bitumeux car elle permettrait notamment de réduire la nécessité de construire des vastes digues de retenue, et par conséquent, la réduction de l'impact environnemental associé à la construction des digues de retenue.

2.3.8.3 Utilisation des polymères dans les matériaux cimentaires

Les PSAs trouvent également des applications en génie civil (Hasholt et al., 2012), où ils sont utilisés dans les matériaux cimentaires pour leur durcissement afin de réduire l'auto-dessiccation due au rétrécissement autogène du matériau (Bian et al., 2018; Al-Nasra, 2013; Mechtcherine et al., 2009; Jensen et Hansen, 2002, 2001). En effet, l'auto-dessiccation survient parfois dans le matériau cimentaire à la fin de l'hydratation du ciment pour un temps de cure donné. Dans ces conditions, le PSA joue alors le rôle d'une source d'eau secondaire en relâchant l'eau absorbée, permettant ainsi à maintenir le processus d'hydratation du ciment pendant plus longtemps. Cela permet une consolidation interne du matériau cimentaire. Quelques études réalisées à propos rapportent que la présence de polymères dans le matériau cimentaire entraine une augmentation de la résistance à la compression (Bian et al., 2018; Piérard et al., 2006).

L'étude de Bian et al. (2018) portant sur le rôle des polymères superabsorbants sur la résistance et le développement de la microstructure dans de l'argile draguée cimentée à teneur en eau élevée rapporte que la résistance à la compression non confinée ou uniaxiale (q_u) augmentait significativement à une teneur en PSA, à une teneur en chaux et à un temps de durcissement donnés. En effet, lorsque par exemple 1% de PSA était ajouté aux argiles cimentées, la résistance à la compression non confinée (q_u) était multipliée par 0,8 en moyenne par rapport aux argiles cimentées ne contenant pas de PSA. Pour 5 et 10% de PSA, l'augmentation de la résistance à la compression non confinée augmentait respectivement jusqu'à environ 1,3 et 1,9 fois plus élevée que pour les argiles cimentées sans ajout de PSA.

Pour une teneur en chaux et une teneur en eau initiale données, les résultats obtenus révèlent que la résistance à la compression augmentait avec la proportion en PSA et le temps de cure. L'absorption des PSA dans le matériau a joué un rôle déterminant dans l'augmentation de la

résistance à la compression particulièrement pour les argiles cimentées ayant une teneur en eau plus élevée.

L'argile utilisée dans cette étude était composée de 54% d'illite, 16% de Kaolinite, 15% de chlorite et 15% de smectites. Le ciment Portland ordinaire (A_C) et la chaux vive ont été utilisés comme stabilisant. Le PSA utilisé était constitué d'un copolymère d'acrylamide/acide acrylique réticulé par covalence, en suspension, ayant une densité apparente à sec de 800 kg/m^3. La proportion en ciment était de 3% en poids sec de l'argile alors que celle en chaux était de 7 et 12% en poids sec de l'argile. La figure 2.33 illustre l'évolution de la résistance à la compression (q_u) avec le temps de durcissement des argiles cimentées contenant différentes proportions en PSA (A_p), et en chaux vive (A_L), pour différentes teneurs en eau initiales (w_i).

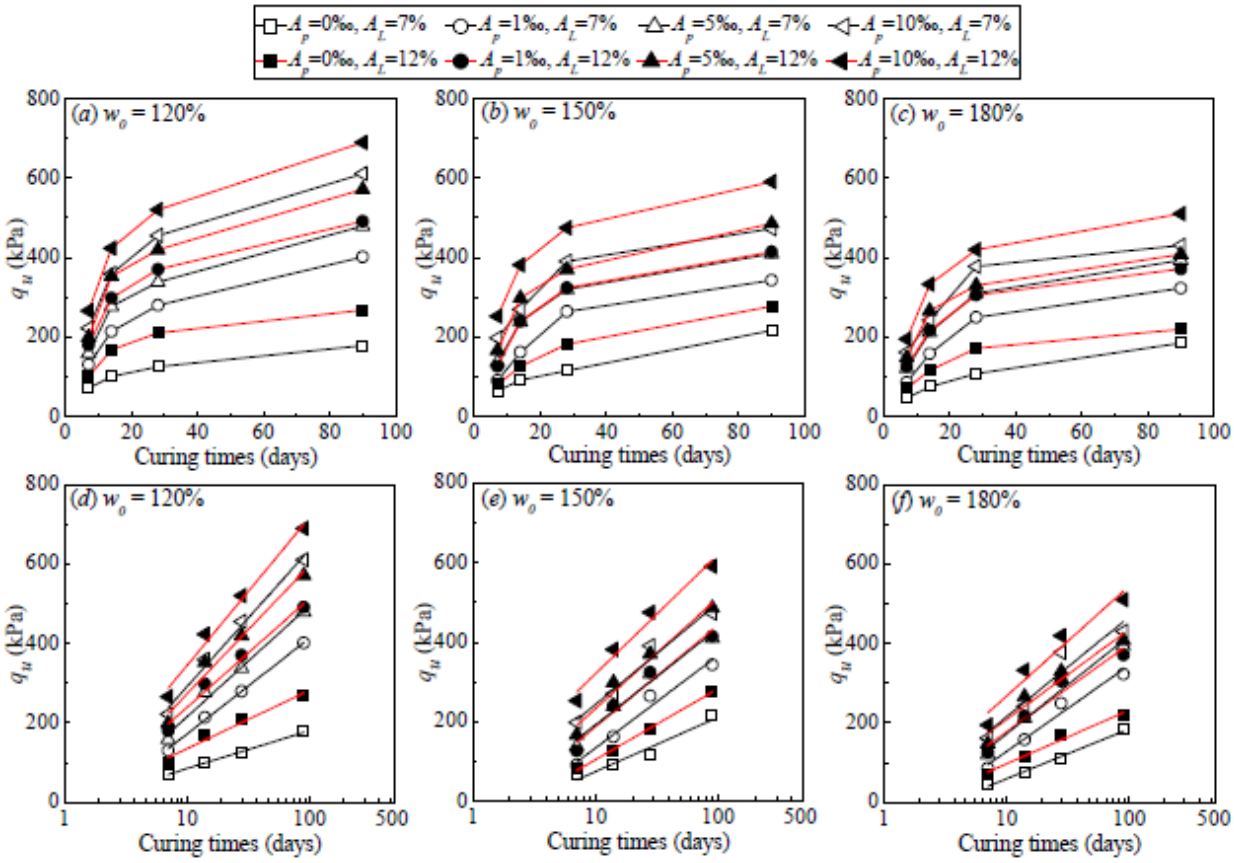


Figure 2.33. Évolution de la résistance à la compression q_u avec le temps de cure (Bian et al., 2018)

La présence des PSAs dans le matériau cimentaire a également de l'influence sur la microstructure de ce matériau (Bian et al., 2018; Al-Nasra, 2013; Pourjavadi et al., 2013). En effet, les PSAs permettent d'absorber et de fixer l'eau dans la matrice du matériau cimenté et se comportent comme des particules solides. Cela permet de réduire le volume des pores à l'intérieur de la matrice cimentée, conduisant ainsi à la formation d'une microstructure beaucoup plus dense, et par conséquent l'augmentation de la résistance à la compression. L'étude de Bian et al. (2018) précitée révèle que la densité des microstructures augmente avec l'augmentation du temps de cure.

Les résultats similaires ont été rapportés par Al-Nasra (2018), dont l'étude a été réalisée avec le polyacrylate de sodium. L'étude a permis de mettre en évidence le comportement de la résistance à la compression de deux bétons dont l'un contenait le PSA alors et l'autre n'en contenait pas. Il a également été observé que la résistance à la compression du matériau cimenté contenant du PSA augmentait avec le temps de cure par rapport au matériau cimenté ne contenant pas de PSA.

L'influence des PSAs sur la résistance de matériau cimentaire et les fissurations qui peuvent être créées par le phénomène du cycle de gel-dégel a aussi été rapportée par plusieurs études expérimentales (Snoeck et al., 2012; Mönnig et Lura, 2007; Als et Beton, 2005; Jensen et Hansen, 2002). En effet, au cours du processus d'hydratation, les particules des PSAs se rétrécissent en libérant de l'eau absorbée afin de permettre que le processus d'hydratation se poursuive. Cette désorption des PSAs crée des vides dans la matrice du matériau cimentaire similaires aux vides créés par l'ajout d'un agent d'entrainement d'air dans le matériau cimentaire. Ces vides permettent d'absorber la pression hydraulique provoquée par le gel de l'eau dans la matrice cimentaire en offrant un espace supplémentaire pour la dilation de l'eau.

Les PSAs sont également utilisés pour changer la rhéologie des matériaux cimentaires (Jensen, 2008; Ramazani-Harandi et al., 2006; Jensen et Hansen, 2002, 2001). En effet, la présence des PSAs dans le matériau cimentaire permet d'augmenter le seuil d'écoulement, ainsi que la viscosité plastique du matériau cimentaire. Ils sont aussi utilisés dans le domaine de la protection de l'environnement comme agent de traitement et de déshydratation des boues industrielles pour la solidification et la séquestration des ions de métaux tels que le Cr^{3+} et le Co^{2+} (Gao, 2002).

2.3.9 Conclusion partielle

Les nouvelles techniques de gestion des résidus miniers fins permettent d'améliorer les propriétés mécaniques et hydrogéotechniques des résidus miniers, ce qui réduit, par conséquent, les risques environnementaux liés à la technique conventionnelle de gestion des résidus miniers fins. Les performances de ces techniques dépendent, entre autres, des conditions opérationnelles, et des propriétés physico-chimiques des résidus miniers fins. La variation de ces paramètres rend ces techniques plus complexe et très coûteuses pour l'industrie minière. Cela pourrait expliquer, en partie, le manque d'engouement des investisseurs miniers à basculer vers le dépôt en surface des résidus miniers fins densifiés en dépit de tous les avantages environnementaux qu'il procure. Toutefois, en raison de la fréquence des défaillances des digues de retenue des résidus miniers fins conventionnelles observées ces dernières années, l'industrie minière envisage de plus en plus le recours aux nouvelles méthodes de stockage en surface des résidus miniers sous forme densifiée (KCB, 2017; Li et al., 2016).

Les polymères superabsorbants (PSAs) se prêterait mieux à la densification des résidus miniers fins en pulpe en raison de leur capacité à absorber et à retenir l'eau sans se dissoudre dans celle-ci. Quelques résultats expérimentaux concluants ont été rapportés pour certains domaines d'application. C'est notamment la déshydratation des particules fines de charbon, ou des résidus dérivés des minerais des sables bitumeux en utilisant les PSAs.

Il existe plusieurs types de polymères ayant des propriétés physico-chimiques différentes. En effet, un polymère ne renferme pas toujours toutes les propriétés importantes, pour tous les domaines d'applications auxquels il pourrait être soumis. Il est donc important de choisir techniquement le meilleur type de polymère selon les besoins afin d'espérer obtenir des performances optimales de son utilisation.

CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

3.1 Matériaux

Pour exécuter ce projet, des résidus miniers fins ont été prélevés dans des barils de 200 litres sur le site de Mine Canadian Malartic (MCM), partenaire industriel de ce projet. Des résidus miniers fins de la mine LaRonde (MLRD), et de la mine Westwood (MWW) ont également été prélevés à des fins de comparaison des résultats d'absorption. Des échantillons ont été prélevés dans ces barils en vue des caractérisations physico-chimiques, tels que le pourcentage solide massique des résidus échantillonnés (C_{w-0}) ainsi que leur teneur en eau massique initiale correspondante (w_0), la composition minéralogique par DRX, et enfin la composition chimique des eaux des pulpes par ICP-AES.

Le pourcentage solide massique des résidus échantillonnés (C_{w-0}) ainsi que la teneur en eau massique initiale correspondante (w_0) sont deux paramètres indispensables pour la détermination de la masse d'eau qu'il a fallu ajouter aux échantillons des résidus miniers fins afin d'obtenir trois pourcentages solides initiaux C_{w-i} de 25, 35, et 50% en vue des essais de déshydratation.

Six différents PSAs ont été utilisés dans cette étude. La caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), et l'analyse granulométrique au laser ont permis de mettre en évidence la nature ainsi que la composition chimique de chaque PSA d'une part, et leurs distributions granulométriques notamment la taille des particules de la proportion prépondérante de chaque type de PSA, d'autre part.

Les résultats des caractérisations des résidus miniers fins, des eaux des pulpes des résidus miniers, ainsi que des PSAs sont nécessaires dans la compréhension du comportement de déshydratation des résidus miniers fins en pulpe utilisant les PSAs.

3.2 Caractérisation des résidus miniers fins

3.2.1 Teneur en eau massique (w)

Les barils des résidus miniers fins prélevés à la mine MCM avait au départ un pourcentage solide à l'échantillonnage de l'ordre de 65%. Après le tassement de ces résidus miniers suite au transport et à l'entreposage, leur eau surnageant était récupérée dans un premier temps. Afin de déterminer

la teneur en eau massique des résidus miniers fins ainsi décantés (w_0), un échantillon a été prélevé sur toute la profondeur de chaque baril à l'aide d'une tarière. Ensuite il a été homogénéisé avant de prélever un échantillon représentatif de 1000 g de masse, qui a été ensuite placé à l'étuve à 60 °C. Des pesées de masse successives à 24 heures d'intervalle ont été réalisées jusqu'à l'obtention d'une masse sèche constante de l'échantillon des résidus miniers fins (M_s), puis la masse d'eau (M_{w0}) que contenait l'échantillon a été calculée. Ces deux masses ainsi obtenues ont permis de déterminer la teneur en eau massique des résidus décantés (w_0) qui est calculée comme suit :

$$w_0(\%) = \left(\frac{M_{w0}}{M_s}\right) \times 100 \tag{3-1}$$

3.2.2 Pourcentage solide massique (C_w)

Après avoir obtenu la teneur en eau massique des résidus décantés, il a été possible de déterminer par la suite leur pourcentage solide massique correspondant (C_{w-0}) qui est calculé comme suit :

$$C_{w-0}(\%) = \left(\frac{1}{1+\frac{w_0\%}{100}}\right) \times 100 = \left(1+\frac{w_0\%}{100}\right)^{-1} \times 100 \tag{3-2}$$

Les valeurs respectives de w_0 et C_{w-0} obtenues pour chaque baril de résidus miniers fins décantés sont reprises dans le tableau 3.1 :

Tableau 3.1. Résultats de caractérisation physique des résidus miniers fins

Paramètre	Baril #1	Baril #2	Baril #3
w_0 **(%)**	30,1	31,6	26,0
C_{w-0} (%)	76,9	76,0	78,4

3.2.3 Caractérisation minéralogique et chimique des résidus miniers fins

3.2.3.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation minéralogique par la DRX a permis d'obtenir la composition minéralogique des échantillons des résidus miniers fins. La DRX est une méthode d'analyse semi-quantitative qui permet d'identifier les minéraux dans un échantillon en produisant un diffractogramme. Le diffractogramme ainsi obtenu est ensuite soumis au logiciel de modélisation semi-quantitative

TOPAS pour l'identification des minéraux. La quantification des minéraux identifiés est réalisée par la méthode de Rietveld. La Figure 3.1 présente le résultat de l'interprétation du diffractogramme DRX pour Mine Canadian Malartic.

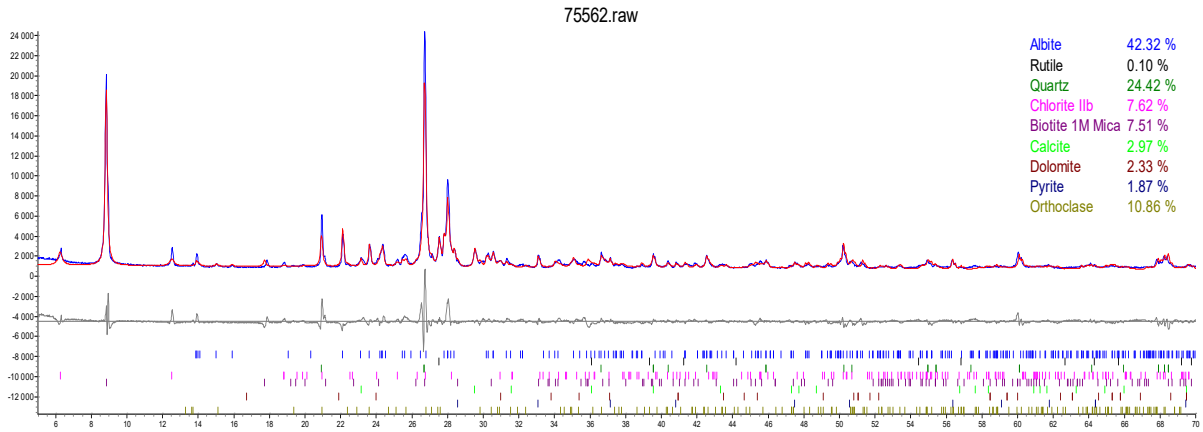


Figure 3.1. Composition minéralogique des résidus miniers fins provenant de Mine Canadian Malartic

Les minéraux dominant dans les résidus miniers fins de la mine MCM sont l'albite et le quartz, dont les proportions sont respectivement de 42,3% et 24,4%. Ils contiennent également un pourcentage de sulfures, soit 1,8% de pyrite et un peu de minéraux neutralisant, notamment la dolomie et la calcite dont les proportions avoisinent respectivement 2,5% et 3%. Le tableau 3.2 reprend les proportions des minéraux que contiennent les résidus miniers fins de la mine MCM.

Tableau 3.2. Composition minéralogique des résidus MCM

Minéraux	**Teneur (%)**
Albite	42,32
Biotite	7,51
Calcite	2,97
Chlorite	7,62
Dolomie	2,33
Orthoclase	10,86
Pyrite	1,87
Quartz	24,42
Rutile	0,10

3.2.3.2 Spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma

La caractérisation chimique par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ou ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) a permis d'obtenir la

composition chimique de l'eau surnageant des résidus miniers fins. Pour l'obtention des concentrations en métaux, l'ICP-AES mesure d'abord une série de solutions standards qui sont préparées à des concentrations connues de métaux. Puis, un étalonnage est effectué et les standards sont analysés. Le détecteur contrôlé par l'ordinateur analyse automatiquement l'intensité émise créant ainsi un spectre qui indique l'intensité mesurée par rapport à la concentration de chaque métal. Grace à la connaissance de ce rapport, on obtient les résultats de concentration de différents métaux contenus dans les échantillons analysés. Le Tableau 3.3 présente les résultats de la concentration des métaux dans l'eau de la pulpe des résidus miniers fins avec les concentrations exprimées en mg/L. Ce tableau révèle des concentrations élevées en sels dissous, notamment le sodium (Na^+), le calcium (Ca^+) et le potassium (K^+).

Tableau 3.3. Composition chimique de l'eau de la pulpe des résidus de la mine MCM

Élément	LDM*	Concentration (mg/L)
Al	0,010	0,063
As	0,060	0,115
Ba	0,001	0,082
Ca	0,030	482
Co	0,004	0,166
Cu	0,003	2,87
Fe	0,006	0,78
K	n/a	260
Mg	0,001	6,71
Mo	0,009	0,445
Na	n/a	550
Ni	0,004	0,14
S	0,090	921
Si	0,040	4,1
Zn	0,005	0,036

*Limite de détection de la méthode

Les résultats détaillés de la caractérisation chimique par ICP-AES des échantillons d'eau des mines MWW et MLRD sont présentés à l'annexe B.

3.3 Caractérisation des polymères superabsorbants

3.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une technique d'analyse utilisée à partir d'échantillon solides, liquides ou gazeux, afin d'identifier ou de confirmer les groupes fonctionnels présents dans les

composés organiques et inorganiques en mesurant leur absorption de rayonnement infrarouge sur une gamme de longueurs d'ondes (Berna, 2017; Margaris, 2014; Nikolic, 2007; Smith, 2011). La technique FTIR consiste à collecter un interférogramme d'un signal d'échantillon à l'aide d'un interféromètre. Le signal collecté subit ensuite une transformation de Fourier sur l'interférogramme afin d'obtenir le spectre infrarouge. Ainsi, l'interférogramme est collecté et numérisé par un spectromètre FTIR qui effectue par la suite la transformation de Fourier et affiche le spectre FTIR (Margaris, 2014; Smith, 2011).

Les résultats FTIR ont permis de mettre en évidence la nature synthétique de tous les PSAs. Par ailleurs, les résultats ont révélé que la synthèse de production du PSA 5 « APROTEK P2 » a été réalisée en intercalant dans l'espace inter-couche, un monomère constitué de la bentonite. Les spectres de tous les PSAs sont présentés à l'annexe C. Les compositions chimiques des six PSAs sont reprises dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4. Nomenclature et composition chique des PSAs obtenu par FTIR

Numéro	Nomenclature commerciale	Composition chimique (FTIR)	Formule chimique approximative
PSA 1	PHP SAG MD6K	Cobalt thiocyanate Tosylmethyl isocyanides Nitrous oxide gas	$C_2CoN_2S_2$ or $Co(SCN)_2$ $CH_3C_6H_4SO_2CH_2NC$ N_2O
PSA 2	APROTEK G300	Poly(acrylonitrile) 1,6-Dicyanohexane Cyclohexane	$(C_3H_3N)_x$ $NC(CH_2)_8CN$ C_6H_{12}
PSA 3	PHP SAG M85F	Poly (acrylamide), carboxyl modified Methyl alcohol 5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic Acid	$C_9H_{12}NNaO_5$ CH_3OH $C_{20}H_{30}O_2$
PSA 4	APROTEK P6	Monoelaidin Poly(ethylene:Propylene:Diene 5a-androstane	$C_{21}H_{40}O_4$ - $C_{19}H_{32}$
PSA 5	APROTEK P2	Bentonite (Brown) Methyl alcohol Cellophane (hydrate de cellulose)	$(M.nH_2O)(Al_2-Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$ CH_3OH $(C_6H_{10}O_5)_n$
PSA 6	APROTEK P150	5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic Acid Poly(acrylamide), carboxyl modified Clorazepate dipotassium	$C_{20}H_{30}O_2$ $C_9H_{12}NNaO_5$ $C_{16}H_{11}ClK_2N_2O_4$

3.3.2 Distribution granulométrique des PSAs

L'analyse de la distribution granulométrique des PSAs a été réalisée au moyen du granulomètre au laser Mastersizer 3000 de la firme Malvern Panalytical. Cet appareil utilise la technique de la diffraction laser, à dispersion sèche dans ce cas particulier des PSAs, pour mesurer la distribution granulométrique des matériaux dont la taille des particules peut être comprise entre 10 µm et 3,5 mm. Elle convient donc particulièrement aux suspensions des polymères et aux matériaux à l'état de poudre. Le principe de mesure repose sur l'interaction entre un rayonnement laser incident et les particules du matériau. En effet, un faisceau laser interagit avec l'échantillon de particules de PSAs dispersées au moyen d'ultrason pour éviter l'agglomération des particules de PSAs. L'intensité de la lumière diffusée est mesurée en fonction de l'importance de l'angle de déviation. Cela permet de mesurer la taille des particules. Les grosses particules diffractent des quantités importantes de lumière sur des petits angles tandis que les petites particules diffractent des quantités infimes de lumière mais sur des angles plus larges. Les intensités diffractées aux différents angles par le détecteur sont ensuite numérisées puis analysées en utilisant la théorie de Mie. Cette théorie mathématique est modélisée pour des sphères équivalentes auxquelles sont assimilées les particules du matériau. Le résultat de l'analyse est représenté sous forme de courbe de distribution volumique des particules, contrairement à la technique de tamis qui donne une distribution granulométrique massique. La figure 3.2 présente les courbes granulométriques cumulées de différents PSAs.

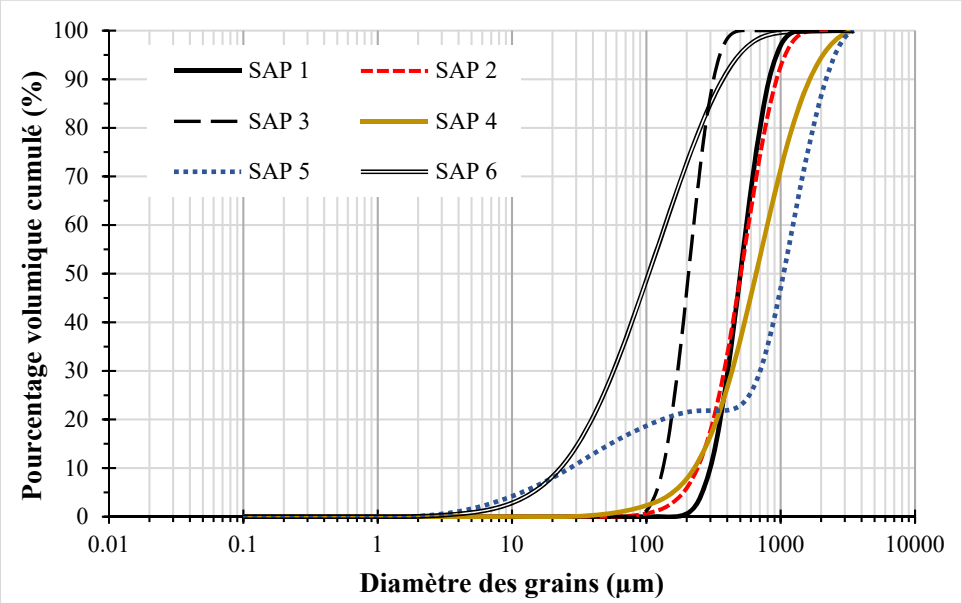


Figure 3.2. Courbes granulométriques au laser des six différents PSAs

Les principaux paramètres de la distribution granulométrique des PSAs sont présentés dans le Tableau 3.5. Dans ce tableau, D_{vx} est la taille de la particule pour laquelle x% de l'échantillon est inférieur à cette taille. À l'exception de la distribution granulométrique du PSA 5, qui est une distribution à gradation (discontinue), la distribution granulométrique des PSAs 1 à 4 et du PSA 6 est uniforme, ceci est confirmé par la valeur du coefficient d'uniformité $C_U = (D_{v60}/D_{v10}) < 6$. De plus, les distributions granulométriques des PSAs 1 et 2 sont presque identiques.

Tableau 3.5. Valeurs des paramètres caractéristiques de la granulométrie des PSAs

Paramètres	PSA1	PSA2	PSA3	PSA4	PSA5	PSA6
$D_{v(10)}$ (µm)	297	240	132	227	26,9	22,8
$D_{v(50)}$ (µm)	501	505	206	656	1050	104
$D_{v(60)}$ (µm)	550	550	226	800	1300	149
C_U	1,9	2,3	1,7	3,5	48,3	6,5

Le diamètre effectif (D_{v10}) varie comme suit: PSA 1 > PSA 2 > PSA 4 > PSA 3 > PSA 5 > PSA 6.

3.4 Méthodologie et programme expérimental

La figure 3.3 présente une vue synoptique de la démarche méthodologique adoptée et suivie dans le cadre de cette étude.

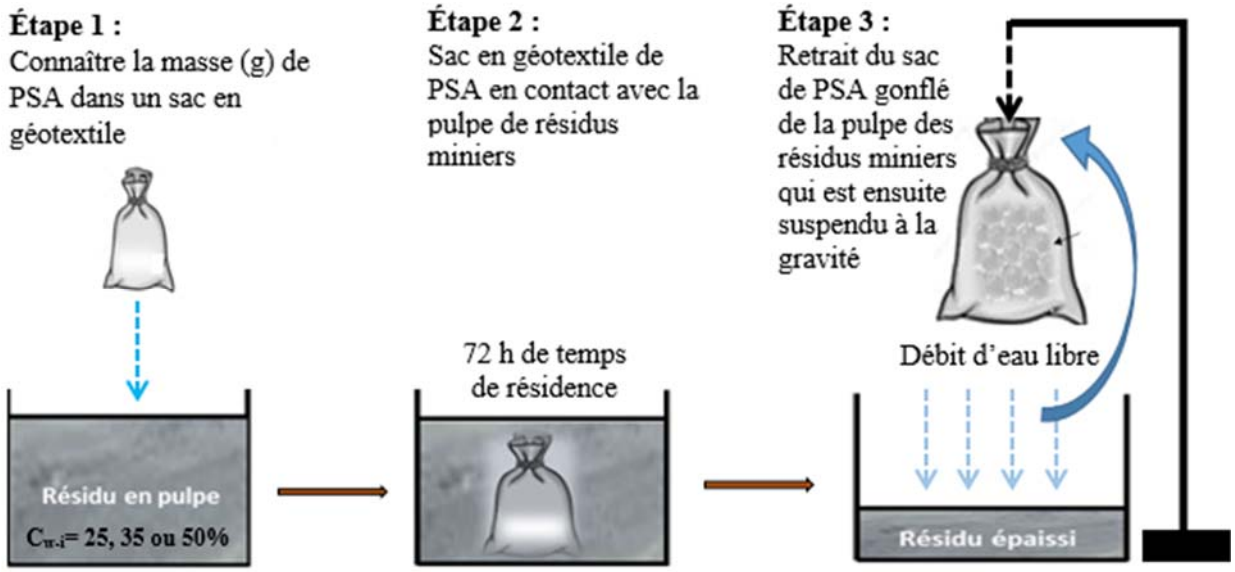


Figure 3.3. Vue synoptique du programme expérimental utilisé pour la déshydratation des résidus miniers fins en pulpe (adaptée de Sahi et al., 2019)

3.4.1 Description du programme expérimental

3.4.1.1 Ajustement des pourcentages solides initiaux des résidus miniers fins

Les échantillons ont été préparés à partir des résidus miniers fins dont les caractéristiques physiques ont été présentées précédemment. Ils ont été dilués avec de l'eau de procédé minier (eau surnageant) afin d'obtenir des échantillons ayant trois pourcentages solides massiques initiaux (C_{w-i}) différents : 25% (limite inférieure), 35% et 50% (limite supérieure). Pour ce faire, une quantité d'eau calculée est ajoutée aux échantillons des résidus miniers fins pour qu'ils aient une teneur en eau initiale correspondante (w_i). Les relations suivantes permettent d'effectuer le calcul de la quantité d'eau nécessaire pour obtenir chaque pourcentage initial visé :

$$C_{w-i} = \frac{1}{1+w_i} \tag{3-3}$$

L'équation (3-3), qui est identique à l'équation (3-2), peut encore s'écrire :

$$C_{w-i} = \frac{M_s}{M_{T-i}} = \frac{M_s}{M_s + M_{w-i}} \tag{3-4}$$

Avec :

w_i = teneur en eau massique initiale (ou visée); M_s = masse des grains solides; M_{w-i} = masse d'eau initiale; M_{T-i} = masse totale initiale de la pulpe de résidus.

A partir de l'équation (3-4), on peut écrire :

$$M_s + M_{w-i} = \frac{M_s}{C_{w-i}} \tag{3-5}$$

À partir de l'équation (3-5), on peut déduire l'équation de la masse d'eau initiale qui peut être exprimée comme suit :

$$M_{w-i} = \frac{M_s}{C_{w-i}} - M_s = M_s\left(\frac{1}{C_{w-i}} - 1\right) = M_s w_i \tag{3-6}$$

L'équation (3-6) peut aussi s'écrire :

$$M_{w-i} = \left(M_{T-i} - M_s\right) = \left(M_{T-i} - M_{T-i}C_{w-i}\right) = M_{T-i}\left(1 - C_{w-i}\right) \tag{3-7}$$

L'équation (3-7) représente la masse d'eau totale initiale d'un échantillon des résidus miniers fins connaissant sa masse totale initial (masse solide sec plus masse d'eau) et le $C_{w\text{-}i}$. Cependant, vu que les barils des échantillons de résidus miniers fins avaient une teneur en eau résiduelle moyenne w_0 d'environ 30% (correspondant à C_{w0} moyen de 76% et à une masse d'eau résiduelle M_{w0}), celle-ci a été déduite de l'équation (3-7) afin d'obtenir la valeur nette de la masse d'eau à ajouter aux échantillons de résidus miniers permettant d'obtenir les différents $C_{w\text{-}i}$ initiaux ajustés respectivement à 25, 35 et 50 %. Ainsi, la masse d'eau à ajouter ($M_{w\text{-}aj}$) peut-être exprimée par l'équation (3-8) suivante:

$$M_{w-aj} = M_{w-i} - M_{w0} = M_{T-i}\left(1 - C_{w-i}\right) - M_{T0}\left(1 - C_{w0}\right) = M_{T0}C_{w0}\left(w_i - w_0\right) \qquad (3\text{-}8)$$

Avec : $M_{T\text{-}i} = M_{T0} \times (C_{w0}/C_{w\text{-}i})$, $C_{w\text{-}i}$ = pourcentage solide massique initial visé et ajusté : 25, 35, et 50%;

Le Tableau 3.6 présente la teneur en eau massique initiale correspondant à chaque pourcentage solide massique initial ajusté ($C_{w\text{-}i}$ = 25, 35 et 50 %) ainsi que les masses d'eau ajoutée pour une masse de pulpe de départ M_{T0} de 1 kg et un pourcentage solide moyen de départ C_{w0} de 76% (teneur en eau massique moyenne de départ w_0 de 30%).

Tableau 3.6. Masse d'eau ajoutée pour obtenir les trois $C_{w\text{-}i}$ visés

$C_{w\text{-}i}$ (%)	w_i (%)	$C_{w0}(w_i\text{-}w_0)$	$M_{w\text{-}aj}$ (g)
25	300	2,04	2040
35	185,7	1,17	1170
50	100	0,52	520

3.4.1.2 Préparation des polymères superabsorbants

Différentes masses de PSAs ont été préalablement préparées et ensuite placées dans des sacs en géotextile de porosité comparable à celle du papier filtre. Les masses des sacs, à l'état humide, ont également été obtenues préalablement. Lors du processus de déshydratation, les masses des PSAs, quant à elles, augmentaient graduellement selon les caractéristiques d'absorption (capacité d'absorption) des PSAs.

3.4.1.3 Mise en contact des PSAs avec les résidus miniers fins

La mise en contact des PSAs avec les résidus miniers fins a été réalisée selon le mode d'ajout dit « indirect ». Ce mode consiste à immerger le sac en géotextile contenant le PSA dans la pulpe de

résidus miniers fins contenue dans un bac qui est a ensuite été couverts pour minimiser l'évaporation d'eau. Après 72 heures de temps de contact (temps de résidence fixé pour tous les essais) des PSAs dans les résidus miniers fins, le sac contenant les PSAs gonflés (hydrogel) était retiré de résidus miniers fins. Les sacs d'hydrogels étaient ensuite suspendus à l'air libre afin de favoriser l'égouttage d'eau par gravité jusqu'à l'écoulement complet de l'eau libre des hydrogels. Les hydrogels sont ensuite pesés. Les masses obtenues ont permis de déterminer la capacité d'absorption à l'équilibre de gonflement ($Q_{eq.}$), la nouvelle teneur en eau des échantillons des résidus miniers déshydratés, et par conséquent le nouveau pourcentage solide massique ($C_{w\text{-}f}$) atteint. Le dosage des PSAs correspondant à chaque $C_{w\text{-}f}$ pouvait ainsi être fait en fonction de la masse totale initiale de l'échantillon de pulpe de résidus miniers. Le temps de contact de 72 heures a préalablement été déterminé à partir des essais préliminaires d'absorption.

Tel que souligné précédemment, l'un des avantages de ce mode d'ajout « indirect » est la possibilité de pouvoir récupérer l'eau absorbée par les PSAs pour qu'elle soit retournée dans la boucle d'utilisation du procédé minier selon les besoins de la mine; tandis que les PSAs pourraient être régénérés et réutilisés à leur tour dans plusieurs cycles d'absorption/résorption.

3.4.2 Détermination des paramètres de mesure

3.4.2.1 Dosage des PSAs et paramètres d'absorption

Les dosages des PSAs peuvent être déterminés en masse (D_{mPSA}). Ces dosages peuvent être calculés soit par rapport à la masse totale des résidus miniers en pulpe (D_{mPSA-s}), soit par rapport uniquement à la masse de l'eau libre contenue dans les résidus miniers fins (D_{mPSA-w}). Les dosages massiques sont donc définis comme étant le rapport entre la masse des PSAs secs et la masse totale des résidus miniers fins en pulpe ou la masse de l'eau libre contenue dans les résidus miniers fins. Ils peuvent respectivement être exprimés selon les formules suivantes (Sahi et al., 2019, 2017) :

$$D_{mPSA-s} = \frac{M_{PSA-\sec}}{M_{résidus}} \tag{3-9}$$

et

$$D_{mPSA-w} = \frac{M_{PSA-\sec}}{M_{eau}} \tag{3-10}$$

Les dosages massiques des PSAs ($D_{mPSA-s;}D_{mPSA-w}$) peuvent être exprimés en kg/t, g/kg; ou g/g (ou en kg/kg, t/t).

Les dosages des PSAs peuvent également être déterminés en volume (D_{vPSA}). Les dosages volumiques sont définis comme le rapport entre la masse des PSAs secs $(M_{PSA-\sec})$ et le volume de la pulpe des résidus miniers fins (V_{pulpe}), ou uniquement le volume de l'eau libre contenue dans les résidus miniers (V_{eau}). Ils peuvent respectivement être exprimés selon les formules suivantes (Sahi et al., 2019, 2017):

$$D_{vPSA-s} = \frac{M_{PSA-\sec}}{V_{pulpe}} = \rho_{pulpe} \bullet \left(\frac{M_{PSA-\sec}}{M_{pulpe}} \right) = \rho_{pulpe} \bullet D_{mPSA-s} \tag{3-11}$$

et

$$D_{vPSA-w} = \frac{M_{PSA-\sec}}{V_{eau}} = \rho_{eau} \bullet \left(\frac{M_{PSA-\sec}}{M_{eau}} \right) = \rho_{eau} \bullet D_{mPSA-w} \tag{3-12}$$

où ρ_{pulpe} = densité de la pulpe des résidus miniers fins en g/cm^3, kg/m^3 ou t/m^3. La densité de l'eau ρ_{eau} (ou ρ_w) est de 1 g/cm^3 (ou 1000 kg/m^3 ou 1 t/m^3).

Les dosages volumiques des PSAs ($D_{vPSA-s;}D_{vPSA-w}$) peuvent être exprimés en kg/m^3, en g/L et en t/m^3 (ou en g/mL).

Il est important de souligner que dans ce travail, seuls les dosages massiques relatifs à la pulpe des résidus miniers fins (D_{mPSA-s}) et à l'eau (D_{mPSA-w}) sont utilisés pour exprimer les dosages des PSAs utilisés dans le processus de déshydratation des résidus miniers fins. Les résultats de déshydratation des résidus miniers fins en pulpe exprimés avec le dosage volumique relatif à la pulpe des résidus miniers (D_{vPSA-s}) sont présentés à l'annexe A.

3.4.2.2 Capacité d'absorption

Afin de quantifier le pourcentage solide massique final (C_{w-f}) le taux d'absorption à l'équilibre de gonflement (Q_{eq}) a été déterminé. L'équilibre de gonflement des polymères est un paramètre important qui régit et conditionne leurs applications dans plusieurs domaines, en particulier dans le processus de déshydratation des résidus miniers fins en pulpe par l'industrie minière. La capacité

d'absorption (Q_{eq}) correspond à la quantité d'eau des pulpes des résidus miniers que le polymère est capable d'absorber pendant le temps de son immersion (72 h) dans les résidus miniers fins. La capacité d'absorption des polymères peut être déterminée selon la méthode massique (ou gravimétrique), ou la méthode volumique (Gao, 2002). La méthode volumique consiste à mesurer les changements de volume des polymères $(V_{PSA-\sec})$, ou de l'eau (V_{eau-i}) avant et après absorption, $(V_{PSA-gonflé})$ ou (V_{eau-f}). La méthode massique consiste à mesurer les changements massiques des polymères $(M_{PSA-\sec})$, ou de l'eau (M_{eau-i}) avant et après absorption, $(M_{PSA-gonflé})$, ou (M_{eau-f}). Les deux méthodes, volumique et massique peuvent respectivement être exprimées par les équations suivantes:

$$Q_{eq} = \frac{V_{PSA-gonflé} - V_{PSA-\sec}}{V_{PSA-\sec}} = \frac{V_{eau-PSA}}{V_{PSA-\sec}} \tag{3-13}$$

$$Q_{eq} = \frac{M_{PSA-gonflé} - M_{PSA-\sec}}{M_{PSA-\sec}} = \frac{M_{eau-PSA}}{M_{PSA-\sec}} \tag{3-14}$$

Dans ce travail, seule le dosage massique relatif à la masse des polymères (équation 3-14) est utilisé pour exprimer la capacité d'absorption des PSAs.

3.4.2.3 Pourcentage solide massique final

Le pourcentage solide massique final a été calculé en fonction de la masse totale initiale des échantillons des résidus miniers à l'instant t = 0 (M_{T-0}), du pourcentage solide massique initial C_{w-i} (25, 35 ou 50 %), à l'instant t = 0, et de la nouvelle masse des polymères après absorption ($M_{PSA-gonflé}$) à l'instant t ≠ 0. Ainsi, le pourcentage solide massique final (C_{w-f}) peut être déterminé à partir des équations de base comme suit (Kabamba et al., 2019):

$$C_{w-i} = \frac{M_s}{M_{T-i}} \tag{3-15}$$

et

$$C_{w-f} = \frac{M_s}{M_{T-f}} \tag{3-16}$$

Avec :

M_s = Masse solide sec; M_{T-i} = Masse totale humide à l'instant t = 0; M_{T-f} = Masse totale finale à l'instant t = 72 h.

Les masses totales à l'instant t = 0; et t = 72 h peuvent respectivement être exprimées selon les relations suivantes :

$$M_{T-i} = M_s + M_{w-i} \tag{3-17}$$

et

$$M_{T-f} = M_s + M_{w-f} \tag{3-18}$$

Avec :

$$M_{w-f} = M_{w-i} - M_{w-PSA} \tag{3-19}$$

$$M_{w-PSA} = M_{PSA-gonflé} - M_{PSA-\sec} \tag{3-20}$$

Où :

M_{w-f} = Masse d'eau finale à l'instant t = 72 h;

M_{w-i} = Masse d'eau initiale à l'instant t = 0.

En remplaçant l'équation (3-19) dans (3-18), on obtient :

$$M_{T-f} = M_s + \left(M_{w-i} - M_{w-PSA}\right) \tag{3-21}$$

Sachant que :

$$M_{T-i} = \frac{M_s}{C_{w-i}} \Rightarrow M_s = M_{T-i}.C_{w-i} \tag{3-22}$$

$$M_{T-f} = \frac{M_s}{C_{w-f}} \Rightarrow M_s = M_{T-f}.C_{w-f} \tag{3-23}$$

En égalant les équations (3-22) et (3-23), on obtient :

$$M_{T-i}.C_{w-i} = M_{T-f}.C_{w-f} \tag{3-24}$$

Le pourcentage solide massique final (C_{w-f}) peut être tiré à partir de l'équation (3-24) ci-dessus, et exprimé selon la relation suivante :

$$C_{w-f} = \frac{M_{T-i}.C_{w-i}}{M_{T-f}} = C_{w-i}.\frac{M_{T-i}}{M_{T-f}} \tag{3-25}$$

En remplaçant $M_{T\text{-}f}$ par son équivalent exprimé à l'équation (3-21), on obtient :

$$C_{w-f} = \frac{C_{w-i} \cdot M_{T-i}}{M_s + \left(M_{w-i} - M_{w-PSA}\right)} = \frac{C_{w-i} \cdot M_{T-i}}{\left(M_s + M_{w-i}\right) - M_{w-PSA}} \tag{3-26}$$

En remplaçant l'équation (3-17) dans l'équation (3-25), on obtient l'équation suivante:

$$C_{w-f} = \frac{C_{w-i} \cdot M_{T-i}}{M_{T-i} - M_{w-PSA}} \tag{3-27}$$

En divisant le numérateur et le dénominateur de l'équation (3-27) par $M_{T\text{-}i}$ on obtient l'équation finale pour calculer le pourcentage solide massique final :

$$C_{w-f} = \frac{C_{w-i}}{1 - \left(\frac{M_{PSA-gonflé} - M_{PSA-\sec}}{M_{T-i}}\right)} \tag{3-28a}$$

Le pourcentage solide massique final ($C_{w\text{-}f}$) peut également être exprimé en termes de Q_{eq}. L'équation (3-28a) devient:

$$C_{w-f} = C_{w-i}\left(\frac{M_{T-i}}{M_{T-i} - Q_{eq} \times M_{PSA-\sec}}\right) = \frac{C_{w-i}}{1 - Q_{eq}\left(\frac{M_{PSA-\sec}}{M_{T-i}}\right)} \tag{3-28b}$$

Ainsi, le pourcentage d'eau absorbée (% d'eau absorbée) par les PSAs peut être calculé comme suit:

$$\%Eau_{absorbée} = \left[\frac{C_{w-f} - C_{w-i}}{C_{w-f}(1 - C_{w-i})}\right] \times 100 \tag{3-29a}$$

Le pourcentage d'eau absorbée (% d'eau absorbée) par les PSAs peut également être exprimé en en termes de rapport d'eau absorbée par les PSAs ($M_{w\text{-}PSA}$) sur la masse totale de l'eau initiale contenue dans la pulpe des résidus miniers fins ($M_{w\text{-}i}$) comme suit:

$$\%Eau_{absorbée} = \left(\frac{M_{w-PSA}}{M_{w-i}}\right) \times 100 \tag{3-29b}$$

L'augmentation du pourcentage solide massique (%C_w augmentation) engendrée par les polymères à partir d'un C_{w-i} donné jusqu'au pourcentage solide massique final (C_{w-f}) peut être calculée selon la formule suivante :

$$\%\left(\mathrm{C_w}\right)_{augmentation} = \left[\frac{C_{w-f} - C_{w-i}}{C_{w-i}}\right] \times 100 \qquad (3\text{-}30)$$

Les différents paramètres de mesure ont été obtenus en utilisant une feuille Excel dont le calcul était basé sur les différentes relations développées ci-dessus. Les différentes courbes ont été réalisées avec Excel.

CHAPITRE 4 ARTICLE 1: DEWATERING OF MINE TAILINGS SLURRY USING SIX TYPES OF SUPERABSORBENT POLYMERS (SAPS): OPTIMIZATION OF THE SAP DOSAGES FOR DIFFERENT STATES IN TAILINGS CONTINUUM

Ce chapitre présente un article préparé par Cyrille Ngandu Kabamba, Tikou Belem, Mamert Mbonimpa et Abdelkabir Maqsoud et qui a été soumis pour publication dans la revue « *Minerals Engineering* » le 30 Novembre 2019.

Ce projet étudie, de manière expérimentale, l'utilisation des PSAs pour la déshydratation, et par conséquent la densification des résidus miniers fins en pulpe destiné au stockage en surface dans des parcs à résidus. Cela implique l'optimisation du dosage des PSAs afin d'obtenir le pourcentage solide massique final (C_{w-f}) correspondant aux différentes consistances des résidus épaissis, en pâte ou filtrés.

Six PSAs de composition chimique et de granulométrie différentes, ont été utilisés comme matériaux pour la déshydratation des résidus miniers fins en pulpe. Les essais de déshydratation ont été réalisés à partir des résidus miniers fins ayant trois différents pourcentages solides massiques initiaux (C_{w-i}). Les PSAs ont été mis en contact avec les résidus miniers fins selon le mode d'ajout indirect. Le temps de résidence des PSAs dans les résidus miniers fins en pulpe était de 72 heures. Le dosage des PSAs était graduellement augmenté en fonction de la capacité d'absorption du dosage précèdent. Abstract

4.1 Abstract

This paper deals with the experimental use of superabsorbent polymers (SAPs) as a promising alternative for mine tailings slurry dewatering due to their ability to absorb and immobilize large amounts of water. Six types of SAP, all synthetic in nature, but of different chemical compositions, have been used for this purpose. The initial solid mass concentration of mine tailings slurry (C_{w-i}) tested were 25%, 35% and 50%, while a final solid mass concentration (C_{w-f}) of 68% was targeted as the consistency to achieve for the deposition in the tailings storage facility (TSF) of Mine A which is the subject of this study. For each C_{w-i}, the tests were performed by varying the SAP dosages (in kg SAP/t mine tailings slurry) until achieving the equilibrium water absorbent capacity

(Q_{eq}). The results show that it is possible to achieve the target $C_{w\text{-}f}$ value of 68%. Indeed, to achieve a $C_{w\text{-}f}$ of 68%, the SAP dosages have been varied in the range 6.5 – 13.0 kg/t for $C_{w\text{-}i}$ of 50%, in the range 14.6 – 30 kg/t for $C_{w\text{-}i}$ of 35%, and in the range 18.3 – 37.7 kg/t for $C_{w\text{-}i}$ of 25%. By increasing the SAP dosages, the results obtained show that it is even possible to exceed the target value of 68% by reaching a steady final solid mass concentration ($C_{w\text{-steady}}$) of about 75% on average for all six types of SAP. The corresponding consistencies of the densified mine tailings slurry are the thickened and paste tailings.

Keywords: Superabsorbent polymers; SAP; Tailings dewatering; Tailings storage facility; Tailings slurry; Thickened tailings; Paste tailings; Filtered tailings; densified tailings; Mine tailings management.

4.2 Introduction

Extraction of base metals by the mining industry generates million of tonnes of mine tailings slurry that are conventionally stored in tailings impoundment. The solid mass concentration of content (C_w) of tailings slurry varies usually between 25 and 45% (Aubertin et al., 2002), with corresponding gravimetric water content (w) varying between 300 and 122%. The mine tailings slurry are generally pumped into the tailings storage facility (TSF) which is circumscribed by dams (McMullen and Aubertin, 2005). The literature reports several cases of tailings dam failures around the world related to this conventional method of tailings slurry management. The main causes of reported dam failures are related to the water management and include: i) overtopping (heavy rain couple with poor maintenance), ii) surface erosion and slope instability, iii) seepage (internal erosion), and iv) liquefaction of tailings slurry (due to mechanical stresses) (Simms, 2016; Aubertin et al., 2013a, b; Rico et al., 2008; Davies, 2002; CIGB, 2001).

The remarkable state of progress on the hydro-mechanical behavior of soft materials, such as mine tailings slurry, has led to the emergence of new approaches to managing mine tailings slurry in densified form. Densification of tailings slurry is a technique that involving the mechanical process of dewatering tailings slurry with low solid mass content. It involves reducing the amount of water in the tailings slurry in order to increase the slurry density and, consequently, to improve the mechanical and hydrogeotechnical properties of these tailings before the surface storage, and to ensure the geotechnical stability of dams (Williams et al., 2008; Bussiere, 2007, Martin et al. 2006,

Martin et al., 2005, Robinsky, 1975). However, despite these numerous benefits, the conventional tailings slurry storage approach remains the most widely used method in the mining industry around the world (Simms, 2016) because of their low costs. In fact, the efficiency of tailings densification techniques depends on the tailings slurry properties and the operating conditions such as the degree of grinding. The tailings slurry properties are the initial solid content ($C_{w\text{-initial}}$) of the thickener feed and the mineralogical composition of the ore (Martin et al., 2005; Robinsky, 1975). The variation in these parameters sometimes makes the densification techniques more complex and very expensive for the mining industry. However, because of the frequency of conventional tailings dam failures observed in recent years, the mining industry is increasingly inclined to consider these new methods of surface storage of densified tailings (e.g. KCB, 2017; Li et al., 2016).

It is in this context that the experimental use of polymers for the dehydration of tailings slurry is a promising approach for the mining industry because of its capacity for water absorption and retention (Wang et al., 2014). Indeed, the polymer is a macromolecular network of hydrophilic polymer chains constituted by the identical repetition of an atomic pattern (monomers), linear from each other and regularly interconnected from one another by crosslinking nodes. The crosslinking may be of a physical or chemical nature thus forming a network of crosslinking agents (Snoeck et al., 2014; Hoffmann, 2002). This gives polymers the ability to absorb and store large quantities of liquid between their macromolecular chains without degrading and dissolving in the solvent (Sahi et al., 2017; Patel et Mequanint, 2011). Because of these characteristics, polymers are materials commonly referred to as superabsorbent polymers (SAPs). Hydrogel is the state of a swollen polymer of liquid that it has absorbed. The first synthetic polymer was used in 1960 for biological use (Wichterle et Lim, 1960). Since then, the technology and use of SAPs has grown steadily to the point of interest in several other sectors such as food industry (Chen et al., 1995), agriculture (Lentz et al., 1992), tissue engineering (Lee et Mooney, 2001), biosolids dewatering (Murthy et al., 2000), etc. SAPs have been tested in several other industrial sectors including the dewatering of coal fine particles or mature fine tailings from bituminous sand ores (Wang et al., 2010; Dzinomwa et al., 1997), the civil engineering (Hasholt et al., 2012), the hygienic products, etc. Polymers can be classified according to the source of the materials used in the synthesis (synthetic, natural and hybrid polymers), the nature of the crosslinking nodes, the methods of preparation or polymerization synthesis, the ionic charges, etc. (Patel et Mequanint, 2011; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Ratner et al., 2006).

The main objective of this research project is to investigate experimentally the use of six types of SAP for the densification of mine tailings slurries from Mine A that must be stored on the surface in tailings impoundment. This will include optimizing the SAP dosages in order to achieve a target final solid mass concentration of 68% for Mine A condition, and to explore the possibility of achieving final solid content that will correspond to the thickened, paste or filtered tailings consistency.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Materials

Six types of SAP samples were considered in this study. Table 4.1 provides information on their commercial names and chemical compositions. The chemical composition was obtained using the Fourier Transform Infrared Spectroscopy analysis (FTIR). The results reveal that the six types of SAP are synthetic in nature, and that SAP 5 (APROTEK P2) was coated with bentonite.

Tableau 4.1. Chemical composition of the SAPs derived from FTIR analyses

Name	Commercial name	Chemical composition	Formula
SAP 1 (coarse)	SAG-M06K	Cobalt thiocyanate	$C_2CoN_2S_2$ or $Co(SCN)_2$
		Tosylmethyl isocyanides	$CH_3C_6H_4SO_2CH_2NC$
		Nitrous oxide gas	N_2O
SAP 2 (coarse)	APROTEK G300	Poly(acrylonitrile)	$(C_3H_3N)_x$
		1,6-Dicyanohexane	$NC(CH_2)_8CN$
		Cyclohexane	C_6H_{12}
SAP 3 (fine)	SAG-M85F	Poly (acrylamide), carboxyl modified	$C_9H_{12}NNaO_5$
		Methyl alcohol	CH_3OH
		5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic Acid	$C_{20}H_{30}O_2$
SAP 4 (coarse)	APROTEK P6	Monoelaidin	$C_{21}H_{40}O_4$
		Poly(ethylene:Propylene:Diene	-
		5a-androstane	$C_{19}H_{32}$
SAP 5 (coarse)	APROTEK P2	Bentonite (Brown)	$(M.nH_2O)(Al_2 - Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$
		Methyl alcohol	CH_3OH
		Cellophane (hydrate de cellulose)	$(C_6H_{10}O_5)_n$
SAP 6 (fine)	APROTEK P150	5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic Acid	$C_{20}H_{30}O_2$
		Poly(acrylamide), carboxyl modified	$C_9H_{12}NNaO_5$
		Clorazepate dipotassium	$C_{16}H_{11}ClK_2N_2O_4$

The grain size distributions of the SAP samples in the dry state were characterised in a laser granulometer Mastersizer 3000 from Malvern using a dry dispersion. Figure 4.1 shows the volume-based grain size distribution (GSD) curves for the six types of SAP.

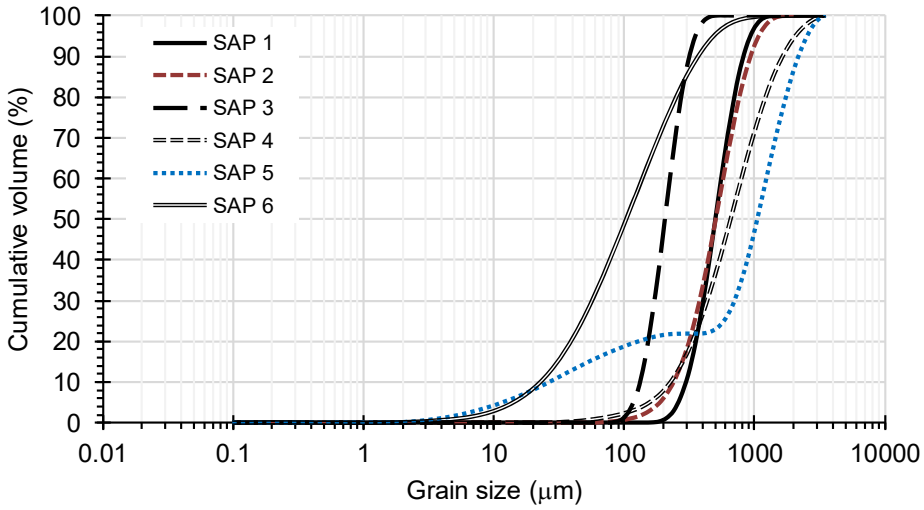


Figure 4.1. Grain-size distributions of the six types of SAP

The main parameters from the GSD of the SAPs are presented in the Table 4.2. In this table, D_x is the size of particle for which x% of the sample is below this size. With the exception of the GSD of SAP 5 which is a gap-grading (discontinuous) distribution, the GSD of SAP 1-4 and SAP 6 is uniform. This is confirmed by the value of the coefficient of uniformity $C_U = (D_{60}/D_{10}) < 6$. In addition, the GSDs of SAP 1 and 2 are almost identical.

The effective diameter (D_{10}) varies as follows: SAP 1 > SAP 2 > SAP 4 > SAP 3 > SAP 5 > SAP 6 (see Table 4.2).

Tableau 4.2. The SAPs volume grain size distribution parameters

	SAP 1	SAP 2	SAP 3	SAP 4	SAP 5	SAP 6
D_{10} (µm)	297	240	132	227	26.9	22.8
D_{50} (µm)	501	505	206	656	1050	104
D_{60} (µm)	550	550	226	800	1300	149
C_U	1.9	2.3	1.7	3.5	48.3	6.5

4.3.2 Tailings slurry samples

To carry out this study, the tailings slurries were collected in three 200-liter plastic barrels at the Mine A site. Each barrel of tailings slurry was homogenized, and then samples of supernatant water and slurry were taken with care from the barrels in order to have representative samples on which different physico-chemical characterizations were carried out. In particular, the initial water content ($w_{initial}$) and the corresponding solid content ($C_{w\text{-}initial}$), as well as the chemical composition

of the tailings supernatant water (by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) were determined.

The average solid mass concentration (C_w) of the sampled tailings was around 76% (corresponding water content $w > 30\%$). Then, the tailings slurry were diluted to obtain samples with three different initial solid mass content ($C_{w\text{-}i}$): 25% (lower limit), 35% (intermediate limit), and 50% (upper limit).

Table 4.3 presents the chemical composition of the mine tailings water determined from the ICP-AES analyses. These results reveal the presence of elements such as sodium (550 mg/L), calcium (482 mg/L), and potassium (260 mg/L) in the tailings supernatant water.

Tableau 4.3. Elemental composition of tailings supernatant water

Element	DLM*	Concentration (mg/L)
Al	0.010	0.063
As	0.060	0.115
Ba	0.001	0.082
Ca	0.030	482
Co	0.004	0.166
Cu	0.003	2.87
Fe	0.006	0.78
K	n/a	260
Mg	0.001	6.71
Mo	0.009	0.445
Na	n/a	550
Ni	0.004	0.14
S	0.090	921
Si	0.040	4.1
Zn	0.005	0.036

*Detection limit of the method

4.4 Methods

4.4.1 SAP dosages and absorbency parameter calculations

The SAP dosages can be controlled either by mass (D_{mSAP}) or by volume (D_{vSAP}). These dosages can be calculated either with regard to the slurry ($D_{mSAP\text{-}s}$), or to the water free/contained in the slurry ($D_{mSAP\text{-}w}$). The mass dosage of the SAPs can then be defined as the ratio of the dry mass of SAPs ($M_{dry\text{-}SAP}$) to the mass of the slurry (M_{slurry}) or of the initial water free/contained in the slurry (M_{water}), respectively and according to the following formulas (Sahi et al., 2019):

$$D_{mSAP-s} = \frac{M_{dry-SAP}}{M_{slurry}} \text{ for the slurry} \tag{4-1a}$$

$$D_{mSAP-w} = \frac{M_{dry-SAP}}{M_{water}} \text{ for the water} \tag{4-1b}$$

The mass dosages of SAPs (D_{mSAP-s}, D_{mSAP-w}) can be expressed in kg/t, g/kg or g/g (or in kg/kg, t/t).

The volume dosage of the SAPs can be calculated as the ratio of the dry mass of SAPs ($M_{dry-SAPs}$) to the volume of the slurry (V_{slurry}) or of the initial water (free or contained in the slurry, V_{water}), respectively, and according to the following formulas (Sahi et al., 2019):

$$D_{vSAP-s} = \frac{M_{dry-SAP}}{V_{slurry}} = \rho_{slurry} \cdot \left(\frac{M_{dry-SAP}}{M_{slurry}} \right) = \rho_{slurry} \cdot D_{mSAP-s} \text{ for the slurry} \tag{4-2a}$$

$$D_{vSAP-w} = \frac{M_{dry-SAP}}{V_{water}} = \rho_{water} \cdot \left(\frac{M_{dry-SAP}}{M_{water}} \right) = \rho_{water} \cdot D_{mSAP-w} \text{ for the water} \tag{4-2b}$$

where ρ_{slurry} = tailings slurry density in g/cm^3, kg/m^3 or t/m^3. The water density ρ_{water} (or ρ_w) is 1 g/cm^3 (or 1000 kg/m^3, or 1 t/m^3). The volume dosage (D_{vSAP-w}, D_{vSAP-w}) can be expressed in kg/m^3, in g/L and in t/m^3 (or in g/mL).

However, in this work the mass dosages relative to slurry (D_{mSAP-s}) and to water (D_{mSAP-w}) are used to express the SAP dosages.

In order to quantify the final solid content C_{w-f}, the equilibrium degree of swelling, or swelling capacity (or absorbency) (Q_{eq}) was determined. The equilibrium absorbency corresponds to the equilibrium amount of water absorbed by the SAPs for a residence time of 72 h in the water or the tailings slurry and can be expressed as follows:

$$Q_{eq} = \frac{M_{swollen-SAP} - M_{dry-SAP}}{M_{dry-SAP}} = \frac{M_{water-SAP}}{M_{dry-SAP}} \tag{4-3}$$

Consequently, the final solid content C_{w-f} can be calculated as follows (Kabamba et al., 2019):

$$C_{w-f}(\%) = C_{w-i\%}\left(\frac{M_{slurry}}{M_{slurry} - M_{water-SAP}}\right) = \frac{C_{w-i\%}}{1-\left(\frac{M_{swollen-SAP} - M_{dry-SAP}}{M_{slurry}}\right)} \tag{4-4a}$$

And in terms of Q_{eq}, Equation (4-4a) becomes:

$$C_{w-f}(\%) = C_{w-i\%}\left(\frac{M_{slurry}}{M_{slurry} - Q_{eq} \times M_{dry-SAP}}\right) = \frac{C_{w-i\%}}{1-Q_{eq}\left(\frac{M_{dry-SAP}}{M_{slurry}}\right)} \tag{4-4b}$$

Thus, the percent absorbed water (% absorbed-water) by the SAPs can be calculated as follows:

$$\%absorbed-water = \left[\frac{C_{w-f} - C_{w-i}}{C_{w-f}(1-C_{w-i})}\right] \times 100 \tag{4-5a}$$

or in terms of the ratio of absorbed water by SAPs ($M_{water\text{-}SAP}$) and initial water in the tailings slurry ($M_{water\text{-}slurry}$) as follows:

$$\%absorbed-water = \left(\frac{M_{water-SAP}}{M_{water-slurry}}\right) \times 100 \tag{4-5b}$$

The percent in solid content increase (%solid-increase) from a given $C_{w\text{-}i}$ to the final solid content ($C_{w\text{-}f}$) can be calculated as follows:

$$\%solid-increase = \left[\frac{C_{w-f} - C_{w-i}}{C_{w-i}}\right] \times 100 \tag{4-6}$$

4.4.2 Kinetics testing program on SAP water absorbent capacity

These kinetics tests consisted of introducing a known mass of SAP into a beaker containing a certain amount of different sources of 850 mL water (distilled water, tap water, and mine water) for a residence time of 72 hours (direct addition mode). The tests were carried out using two types of SAP (SAP 1 = SAGM06K and SAP 3 = SAGM85F) whose difference lies in their grain size distributions (see Figure 4.1). Three SAP volume dosages ($D_{vSAP\text{-}w}$) were tested: 0.47, 0.97 and 1.41 kg/m^3 (which correspond to mass dosages $D_{mSAP\text{-}w} = D_{vSAP\text{-}w} / \rho_{water}$ of the same values because ρ_{water} = 1 t/m^3).

4.4.3 Mine tailings slurry dewatering testing program

For the dewatering testing on mine tailings slurry, plastic containers of 0.25 m^3 capacity each were used. Three different tailings initial solid mass content ($C_{w\text{-}i}$) previously mentioned were investigated (i.e. 25, 35 and 50%). The SAPs were added to the tailings slurry according to the indirect addition mode (Figure 2). This addition mode consists in placing the SAPs in a geotextile bag having the same porosity than filter paper. Then the bags containing the SAPs are immersed in the tailings slurry samples covered to avoid any evaporation. After 72 hours of residence time, the bags are removed from the tailings slurry samples (the equilibrium swelling capacity is reached). The bags are then suspended by gravity until the free water is completely removed from the hydrogels (Figure 4.2). The bags are then weighed to determine the equilibrium degree of swelling (Q_{eq}) as a function of the SAP dosages. The final solid content of the densified tailings can be calculated either by using Eq. (4-7) or by determining their final water content (w_{final}) as follows:

$$C_{w-f}(\%) = 100\left(1 + \frac{w_{final}(\%)}{100}\right)^{-1} \tag{4-7}$$

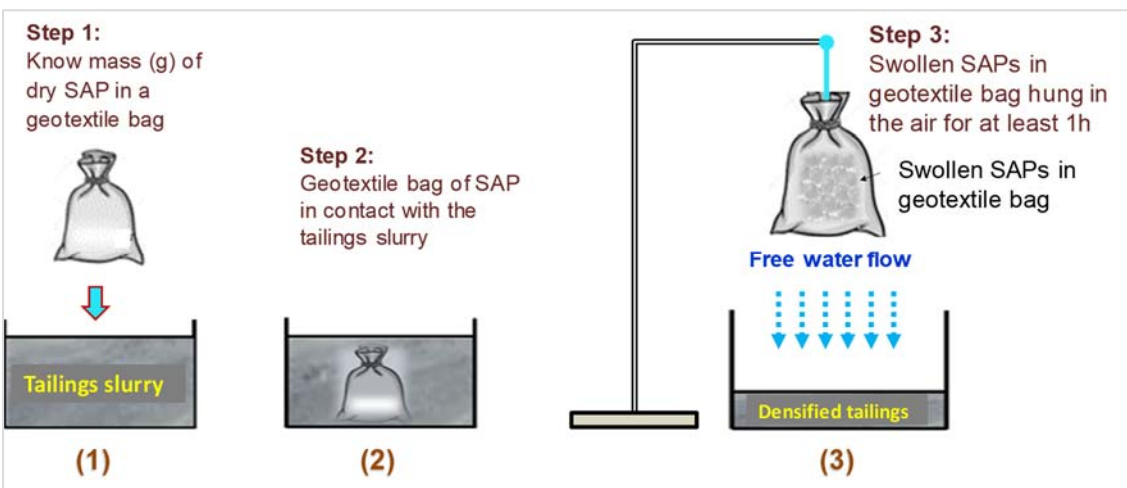


Figure 4.2. Diagram illustrating the three steps leading to the absorption test using dry SAPs in a geotextile bag by the indirect addition mode (modified from Sahi et al., 2019).

4.5 Results

4.5.1 Kinetics of SAPs swelling in different types of water

4.5.1.1 Effect of the SAP dosages for different types of water

Figure 4.3 compares the kinetics of water absorbent capacity for the three different SAP dosages (0.41, 0.97 and 1.41 kg/m^3) and for the three types of water, the same volume of water, and the same residence time, but by varying the SAP volume or mass dosages ($D_{vSAP\text{-}w}$ or $D_{mSAP\text{-}w}$).

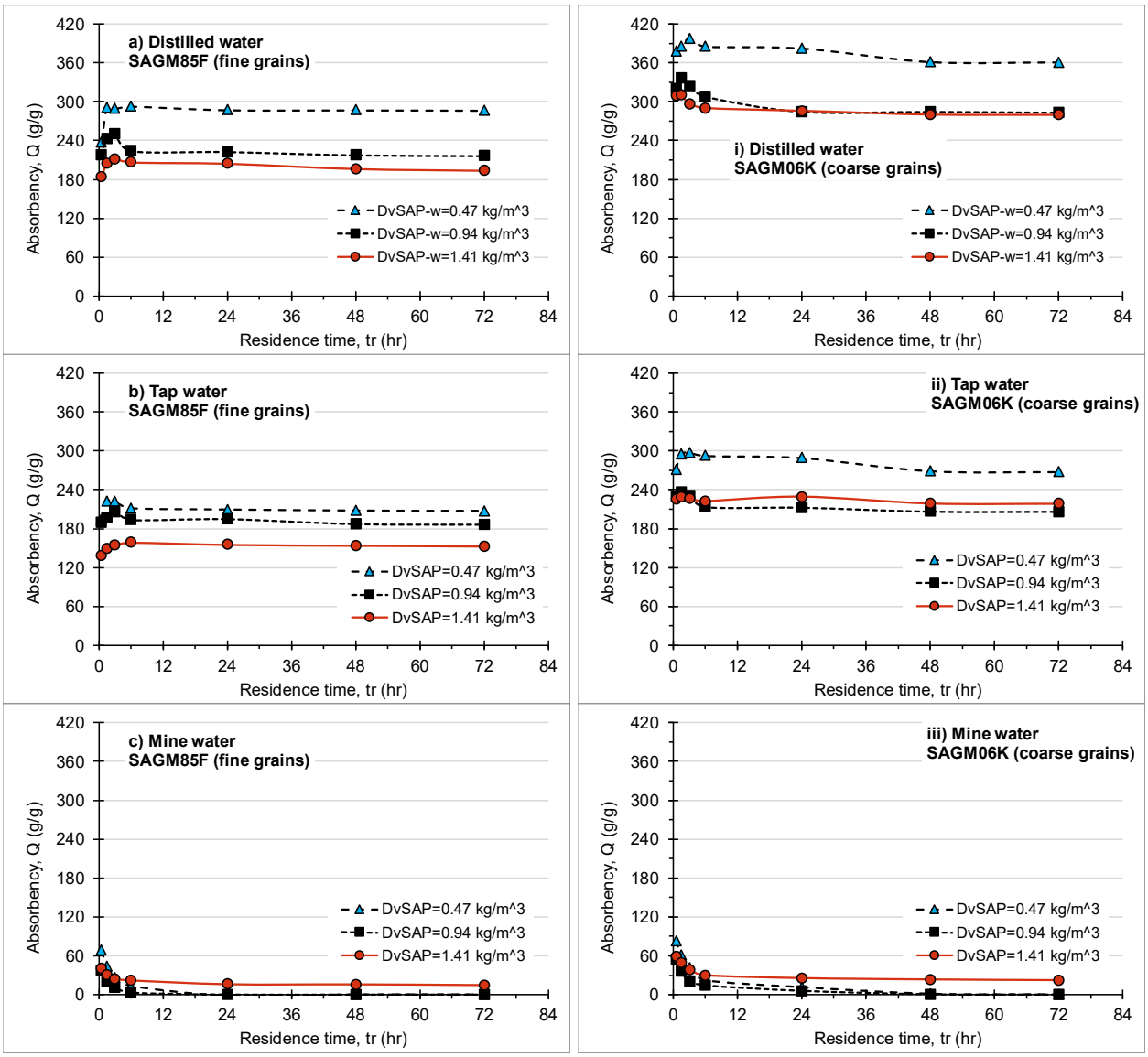


Figure 4.3. Kinetic of SAP 1=SAGM06K (i, ii, and iii) and SAP 3=SAGM85F (a, b, and c) water absorbent capacity for three different dosages: a and i) distilled water, b and ii) tap water, c and iii) mine A water.

Several observations can be drawn from these results. The results obtained reveal that for the same volume of water (850 mL), the equilibrium absorbency (Q_{eq}) tends to decrease when the SAP dosages is increased (from 0.47 to 1.41 kg/m^3), especially for distilled water and tap water. The opposite behavior was observed with mine A water. Indeed, Q_{eq} tends to increase proportionally to the increase in SAP dosages. Polymer desorption in mine A water was observed when using lower SAP dosages (0.47 and 0.94 kg/m^3). The polymer absorbed water during the first hour before a gradual decrease in swelling until the polymer lost almost all the water absorbed (see Figures 4.3c and iii). Indeed, the volume proportion between the solvent and the polymer is an important parameter from the point of view of the molecular interactions between water and polymer.

For the same SAP dosages, the Q_{eq} is higher for SAP 1 (SAGM06K) than for SAP 3 (SAGM85F). It is important to note that the GSD of SAP 1 is coarser than that of SAP 3. It is mentioned in the literature that coarse-grained SAPs distribution generally have a higher absorbency (Q_{eq}) than fine-grained SAPs (e.g. Zohuriaan-Mehr and Kabiri, 2008).

The results also show that the residence time of SAPs in the distilled and tap waters appears to have no major influence on the equilibrium absorbency (Q_{eq}). Indeed, the results show that equilibrium absorbency is generally reached between 1 h and 6 h of residence time, depending on the type of SAP used, its grain size distribution, its dosage, the nature of the solvent (concentration of dissolved cations). Kinetics of SAPs swelling may also depend on the crosslinking density of SAPs, etc. (e.g. Zohuriaan-Mehr and Kabiri, 2008). However, beyond 6 hours of residence time, negligible mass variations of hydrogels were observed for some samples.

4.5.1.2 Effect of the type of water for different SAP dosages

As mentioned previously, the equilibrium absorbency (Q_{eq}) depends among others on the nature of the solvent. Figure 4.4 shows the influence of the chemical composition of the solvent on Q_{eq}. For the same SAP dosages and the same volume of solvent (850 mL), distilled water is the best absorbing medium for SAPs (absorbency reference) with an absorbency higher than that of tap water, and much higher than that mine A water.

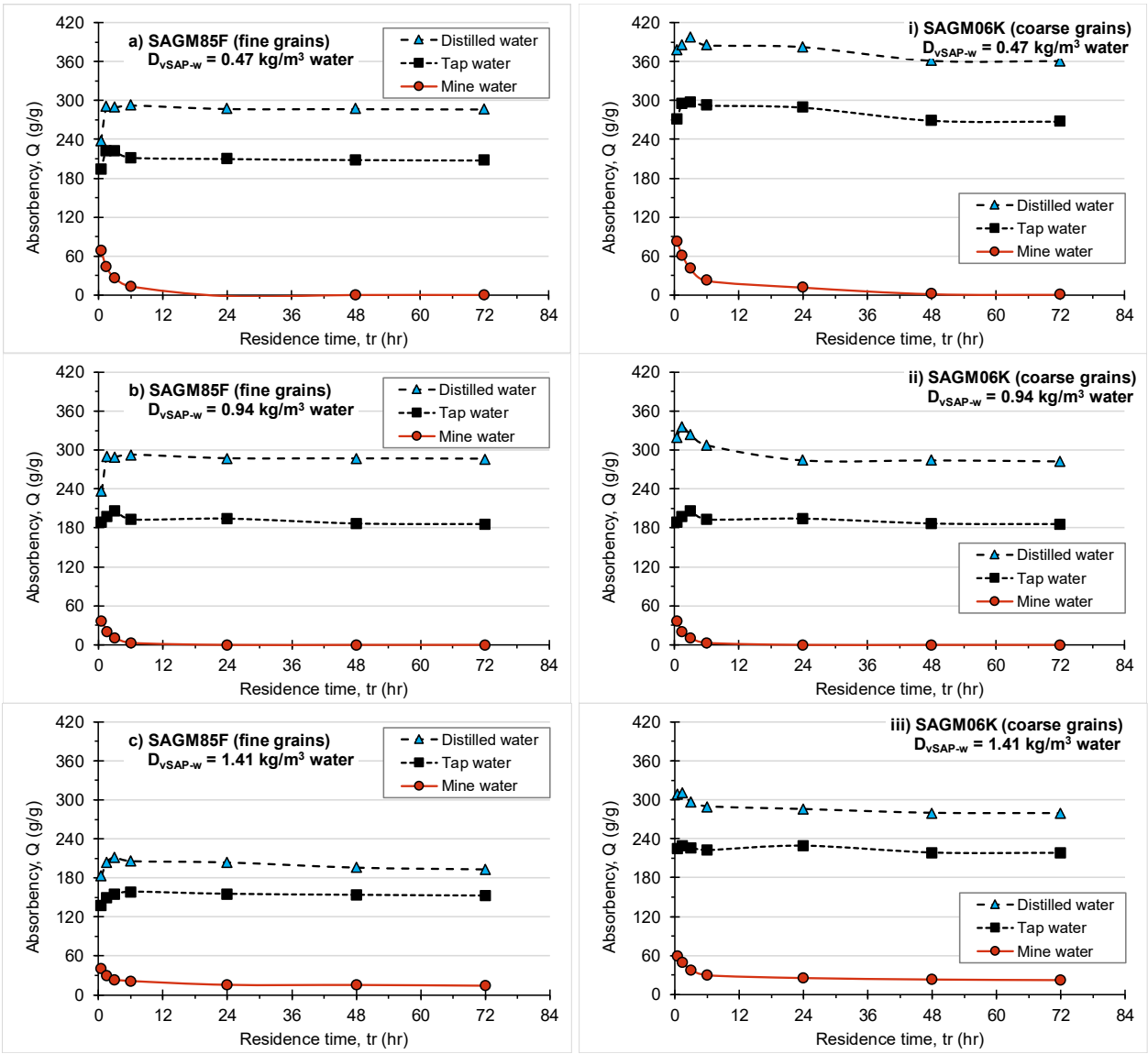


Figure 4.4. Kinetic of SAP 1=SAGM06K (i, ii, and iii) and SAP 3=SAGM85F (a, b, and c) water absorbent capacity for three different types of water (distilled, tap and mine A waters): a and i) dosage of 0.47 kg/m^3, b and ii) dosage of 0.94 kg/m^3, c and iii) dosage of 1.41 kg/m^3.

Ionic interactions due to the concentration of monovalent cations dissolved present in the mine A water is at the base of this low equilibrium swelling (Q_{eq}) compared to distilled water and tap water. These include cations such as sodium (Na^+), potassium (K^+), and calcium (Ca^+), etc. Indeed, when the cations are inserted between the macromolecules, they reduce for this purpose the electrostatic repulsions between the hydrophilic functional groups, resulting, therefore, to a decrease in the osmotic pressure between the polymer network and the absorbed liquid. This results in the reduction of the equilibrium swelling (Q_{eq}) of the hydrogel (e.g. Bao et al., 2011; Wang et al., 2010;

Bahaj et al., 2009). This influence is more significant for the bivalent and trivalent cations than for the monovalent cations. Indeed, besides the decrease in the osmotic pressure between the polymer network and the absorbed liquid, the presence of dissolved bivalent or trivalent cations in the solvent causes the formation of the inter and intramolecular complexations of the hydrophilic groups acting as additional nodes of crosslinking of the polymeric network (e.g. Zohuriaan-Mehr and Kabiri, 2008). This reduces the movement of macromolecular chains thus making the polymeric network very tight and rigid. The swelling of the polymer network is therefore affected and the decrease in the swelling capacity of the hydrogels ensues (e.g. Zohuriaan-Mehr and Kabiri, 2008).

4.5.2 Absorbency and final solid content achieved for different SAP dosages

The graphs in Figure 4.5 describe the efficiency of the SAPs water absorbent capacity for dewatering of mine tailings slurry using the SAPs and achieving different final solid mass contents ($C_{w\text{-}f}$) using different SAP dosages ($D_{mSAP\text{-}s}$). It emerges from this figure that the increase in SAPs dosage, slightly before reaching the $C_{w\text{-}final}$, results in a decrease in the Q_{eq} of polymer (Figures 4.5a, c and e). On the other hand, the initial mass solid content ($C_{w\text{-}i}$) of the tailings slurry increases with SAP dosage increase until reaching a final solid content ($C_{w\text{-}f}$) of about 75% on average for all six SAPs (Figures 4.5b, d and f). This tailings densifying corresponds to the consistency of thickened ($50 < C_{w\text{-}f\%} < 70\%$), and paste tailings ($70 < C_{w\text{-}f\%} < 85\%$).

Indeed, about the reduction in the absorbency (Q_{eq}), when the polymer is immersed in the tailings slurry, the molecular interactions are favored by the flow of water in the polymer and the creation of the specific macromolecular interactions of the hydrogen bond type is strong and depends directly on the concentration in monomer units. The osmotic pressure difference induces the rapid swelling of polymer for this absorbency regime. When the polymer reaches its swelling equilibrium absorbency (Q_{eq}), from the point of view of the thermodynamic and organization of water molecules in the hydrogel, the macroscopic structure of the polymer network becomes much more rigid following the stretching of polymer chains whose mobility is reduced (Bao et al., 2011). Therefore, hydration spheres consisting of bound water and intermediate water are established around the most hydrophilic polymer functions, and quickly reach a hydration stability. This leads to a decrease in the probability of formation of new hydrogen bonds between the polymer chains despite the flow of water (Bao et al., 2011; Wang et al., 2010; Bahaj et al., 2009).

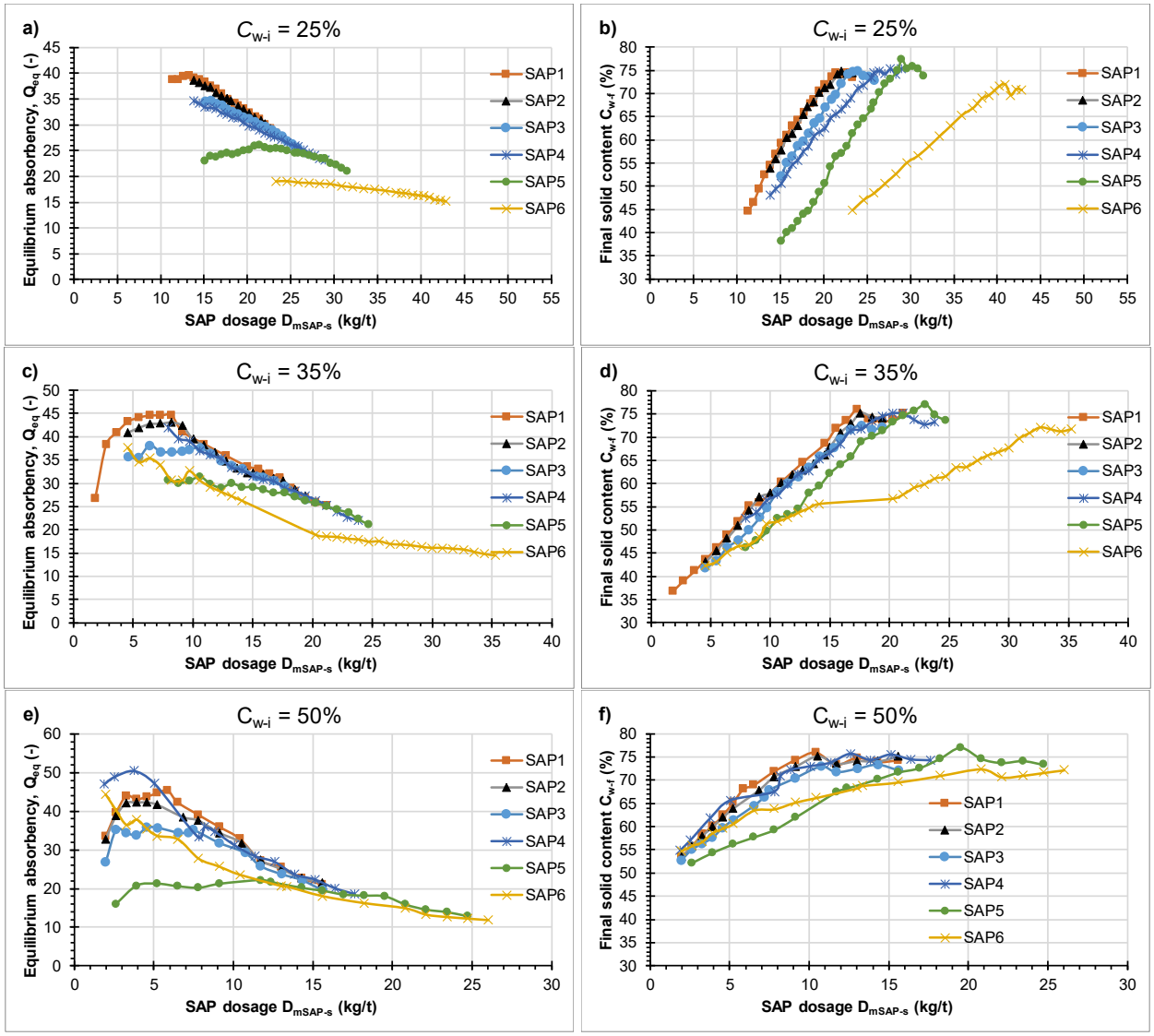


Figure 4.5. Effect of the SAP mass dosage on the variation in: a-c-e) equilibrium Absorbency (Q_{eq}), b-d-f) final solid content achieved.

As for the final solid content achieved for different SAP dosages, the results obtained reveal that the increase in SAPs dosage has no impact on the C_{w-i} of the tailings slurry from the moment the C_{w-f} reaches around 75% on average. Indeed, when the solid content of about 75% is reached, the water content in the mine tailings slurry samples is approximately 33%. In other words, it means that the tailings slurry samples contain less free water than at the first moments of dehydration. However, as the flow of water from tailings slurry decreases as the hydration spheres around the first hydrophilic functions attain a hydration stability while the polymer concentration is higher, the macromolecular interactions between the polymers chains are restricted around the functions

polymers by the already stable hydration structure. This leads to a decrease in the possibility of forming new hydrogen bonds between the polymer chains. Unlike the first regime, the swelling of the polymer from this moment on tends towards zero for this second regime. This implies the decrease of the polymer absorbency (e.g. Zohuriaan-Mehr and Kabiri, 2008).

This explains the steady final solid mass content of tailings slurry despite the residual water content and the increase in the SAP dosages. This aspect is one of the causes involving the phenomenon of "gel-blocking" discussed later. Without being demonstrated largely in the literature, gel blocking is only rarely studied in detail (Wack and Ulbricht, 2007).

4.5.3 SAP dosages for achieving the target final solid content of 68% (case of mine A)

For the mine A TSF design need, the target final solid content $C_{w\text{-}f}$ was set at 68%. Figure 4.6 presents the SAP dosages ($D_{mPSAs\text{-}S}$) required for the six types of SAPs to dewater the tailings slurry with varying initial solid content $C_{w\text{-}i}$ of 25, 35 and 50% until reaching the target.

For $C_{w\text{-}i}$ of 25%, the results reveal a great similarity between the SAP 1 and SAP 2 dosages, which vary between 18.3 an 18.9 kg SAP/t tailings slurry. The SAP 6 dosage is the highest (37.7 kg SAP/t tailings slurry), almost double the dosage of SAP 1 and SAP 2. The SAP 3, SAP 4 and SAP 5 have dosages respectively of 20.9, 22.6 and 25.8 kg SAP/t tailings slurry. It should be noted that by increasing the solid mass concentration from 25% ($C_{w\text{-}i}$) to 68% ($C_{w\text{-}f}$), these SAP dosages resulted in a 172% increase in the solid mass content. This corresponds to about 84% of the initial water from the tailings slurry that has been absorbed.

For $C_{w\text{-}i}$ of 35%, the results reveal that the dosage for the first three SAP is almost the same and varies between 14.6 and 15.2 kg SAP/t tailings slurry although their kinetics of absorption are different. As for the $C_{w\text{-}i}$ of 25%, the SAP 6 dosage is the highest (30 kg SAP/t tailings slurry), almost double the dosage of SAP 1 to 3. The SAP 4 and SAP 5 have dosages respectively of 15.9 and 17.6 kg SAP/t tailings slurry, which are close to the dosages required for SAP 1 to 3. It appears from Figure 4.6 that the finest-grained SAP (SAP 6) requires the highest dosage (30.0 kg SAP/t tailings slurry).

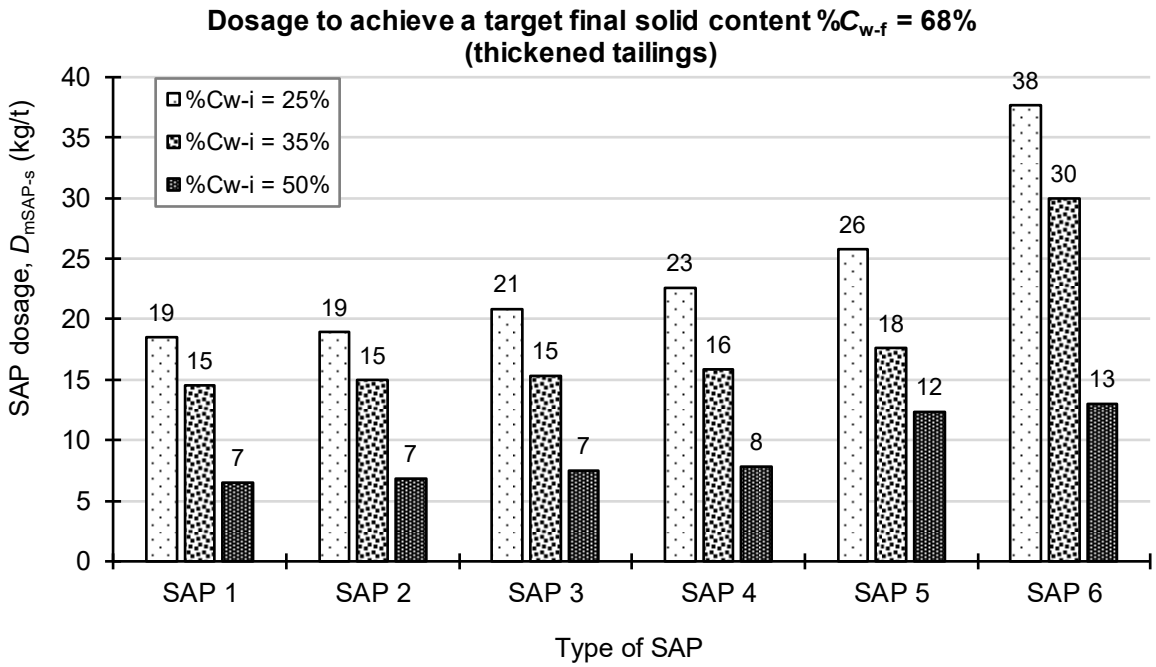


Figure 4.6. SAP dosages to reach the target C_{w-f} of 68% starting from initial C_{w-i} of 25 %, 35% and 50%

The increase in the solid mass content from a C_{w-i} of 35% to a C_{w-f} of 68 % using these SAP dosages resulted in a 94% increase in the final solid content. This corresponds to about 75% of the initial water from the tailings slurry that has been absorbed.

For C_{w-i} of 50%, Figure 6 shows an expected decrease in the SAP dosages compared to the previous results. Indeed, this decrease in the SAP dosages is proportional to the amount of free water within the tailings slurry and, therefore, to the initial C_{w-i} (25, 35 or 50%). It can be observed that SAP 1 to 3 require a lower dosage while being the best performers for reaching the target value of 68%. Their dosage is almost identical and in the range 6.5 – 7.4 kg SAP/t tailings slurry. The SAP 5 and SAP 6 require just under twice (12.4 and 13 kg SAP/t tailings slurry) the dosage of SAP 1 to 3 for reaching the same target C_{w-f} of 68 %. As in the case of C_{w-i} of 35%, it can be seen that the SAP 1 and SAP 2 dosages are very close. This is probably due to their grain size distribution, which is very similar. The increase in the solid mass content from a C_{w-i} of 50% to a C_{w-f} of 68 % using these SAP dosages resulted in a 36% increase in the solid content. This corresponds to about 53% of the initial water from the tailings slurry that has been absorbed.

4.5.4 SAP dosages for achieving the steady final solid content

The dewatered mine tailings samples at 68% solid mass content from an initial $C_{w\text{-}i}$ of 25%, 35% and 50% (for the TSF design need), still hold free water. Therefore, the SAP dosages were increased to reach the respective maximal final solid content for each type of SAPs. Indeed, the results obtained show that it is possible to exceed the value of the $C_{w\text{-}f}$ of 68% until reaching a steady final solid content ($C_{w\text{-}f_steady}$) of about 75% on average for all six SAPs whatever the initial $C_{w\text{-}i}$ of the tailings slurry samples (25%, 35% or 50%). Figure 4.7 presents the final SAP dosages obtained from tailings slurry samples having a varying initial $C_{w\text{-}i}$ of 25, 35 and 50%.

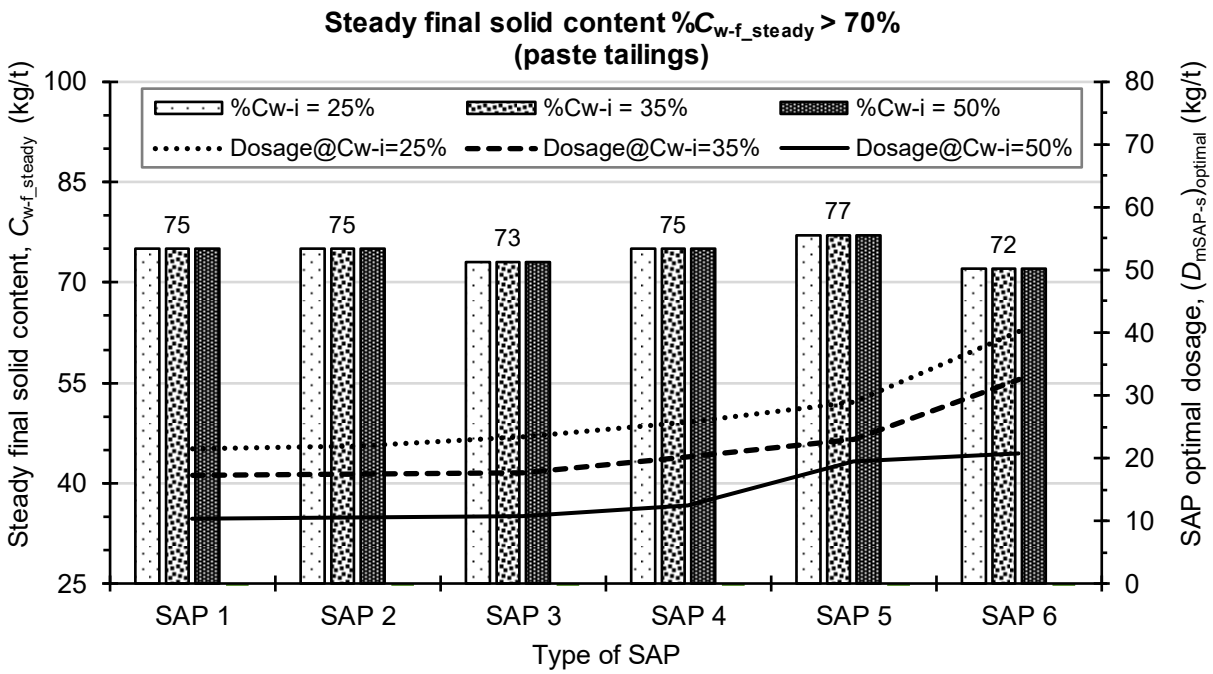


Figure 4.7. SAP dosages to reach the steady final solid content $C_{w\text{-}f_steady}$ from initial $C_{w\text{-}i}$ of 25, 35 and 50%.

For $C_{w\text{-}i}$ of 25%, the SAP dosages were almost identical for the SAP 1 and SAP 2 (21.4 and 22.0 kg SAP/t tailings slurry, respectively). Almost the same SAP dosage of 23.4 kg SAP/t tailings slurry was used with SAP 3, but for achieving a lower steady final solid content $C_{w\text{-}f_steady}$, that is 73% (same residence time of 72 h). Figure 4.7 also shows that a steady final solid content $C_{w\text{-}f_steady}$ of 72% was achieved using SAP 6 but with a much higher dosage of 40.3 kg SAP/t tailings slurry. With SAP 5 and for the same equilibrium residence time, the highest steady final solid content $C_{w\text{-}f_steady}$ of 77% was achieved with a dosage of 29.0 kg SAP/t tailings slurry.

Starting from an initial $C_{w\text{-}i}$ of 35%, the same steady final solid content $C_{w\text{-}f_steady}$ was achieved but with SAP dosages lower than the previous ones. The SAP dosages were almost identical for the SAP 1, SAP 2 and SAP 3 (17.3, 17.5 and 17.6 kg SAP/t tailings slurry, respectively). However, the steady final solid content achieved by the SAP 3 ($C_{w\text{-}f_steady}$ of 73%) is lower than that achieved by the SAP 1 and SAP 2 ($C_{w\text{-}f_steady}$ = 75 %) for the same residence time of 72 h. A $C_{w\text{-}f_steady}$ of 72% was achieved using SAP 6 but with a much higher dosage of 32.6 kg SAP/t tailings slurry. With SAP 5 and for the same equilibrium residence time, the highest steady $C_{w\text{-}f_steady}$ of 77% was achieved with a dosage of 23.0 kg SAP/t tailings slurry.

For $C_{w\text{-}i}$ of 50% and from Figure 4.7 it can be seen that the steady final solid content ($C_{w\text{-}f_steady}$) was obtained with lower SAP dosages compared to the SAP dosages with $C_{w\text{-}i}$ of 35 %, and that's what's expected. Indeed, a dosage of about 10.5 kg/t tailings slurry was required with the SAP 1 to 3 for achieving $C_{w\text{-}f_steady}$ of 75% (SAP 1 and SAP2) and 73% (SAP 3). The highest $C_{w\text{-}f_steady}$ of 77% was obtained again with SAP 5 at a dosage of 19.5 kg/t tailings slurry. The highest SAP dosage of 20.8 5 kg/t tailings slurry was observed with SAP 4 for the lowest $C_{w\text{-}f_steady}$ of 72%.

As mentioned above, optimizing the SAP dosages under the conditions of absence of water flow or of volume disproportion between the solvent and the polymer promotes the gel-blocking phenomenon. Indeed, when a SAP is immersed in water (tailings slurry), the water molecules begin to swell the surface of the sample, and then gradually diffuse inwardly until it inflates all the SAP. However, it may be that during the first instants of absorption, a sealed hydrogel layer is formed which prevents diffusion of the liquid to adjacent layers of still dry SAP particles thereby reducing the absorption rate of the hydrogel. This phenomenon, termed gel-blocking effect, also depends on the porosity of the layer of the swollen hydrogel, the grains size distribution of polymers, etc. The finer grain size distribution polymers are the most exposed to this phenomenon (e.g. Bao, Ma et Li, 2011; Wack et Ulbricht, 2007; Buchholz, 2006;).

Figure 4.8 presents two cases of mine tailings slurry dewatering test results ($C_{w\text{-}i}$ = 50%): the ideal dewatering (optimal absorption) and the dewatering affected by hydrogel-blocking (limited absorption). It can be observed that the final solid mass content $C_{w\text{-}f}$ increases with the increase in SAP dosages until reaching the steady final solid content $C_{w\text{-}f_steady}$ (see plateau in Figure 4.8). At this point, as previously mentioned, there is almost no more absorbable free water in the mine tailings slurry.

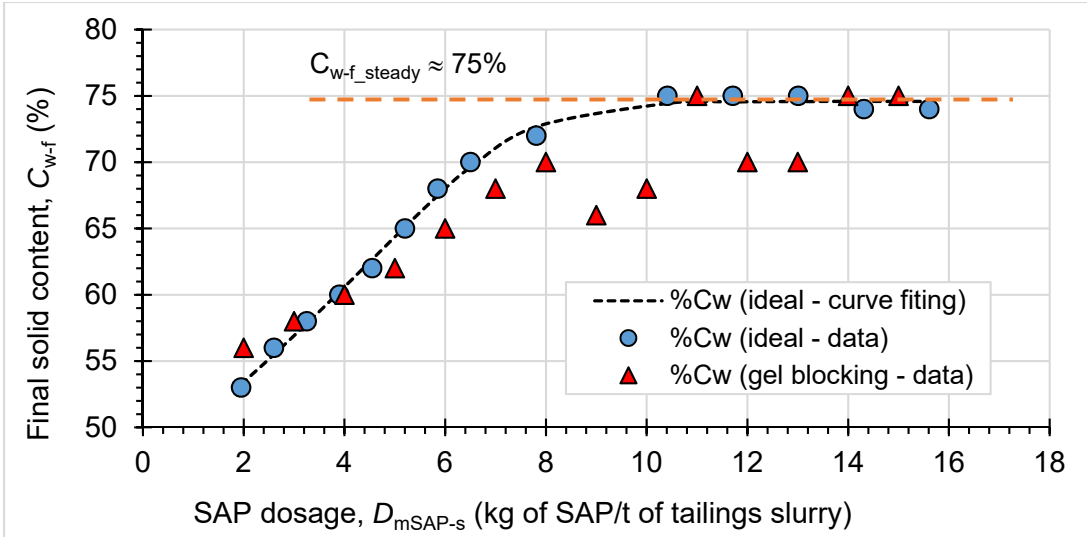


Figure 4.8. Variation in final solid mass content (after polymers dewatering) as a function of SAP dosages

4.6 Discussion

4.6.1 Prediction of the final solid content with regard to Q_{eq} and SAP dosages

Using all the SAPs water absorbent capacity test results, different correlations can be made to find empirical equations for predicting the increase in the initial solid mass of tailings slurry from its initial value ($C_{w\text{-}i\%}$) until reaching the final solid mas content ($C_{w\text{-}f\%}$). Such an empirical relationship should be able to take into account simultaneously the equilibrium degree of swelling (Q_{eq}), the SAP dosage ($D_{mSAP\text{-}s}$ or $D_{vSAP\text{-}s}$) as well as the six types of SAP used. To this end, the technique of normalized (or reduced) variables was used for eliminating the individual effects of the six different types of SAP and their equilibrium degree of swelling (Q_{eq}). Thus, the variable X equal $D_{mSAP\text{-}s}$ and the variable Y equal $C_{w\text{-}f\%}\times(Q_{eq}\times C_{w\text{-}i\%})^{-k}$. Figure 4.9 is a plot of the explained variable Y as a function of the explanatory variable X for $C_{w\text{-}i\%}$ of 25, 35 and 50%. From this figure, it appears that there is a very strong correlation (r = 1.00) between Y and X with a shifted power function of the form: $Y = a(X\text{-}b)^c$. The general equation for predicting the final solid mass content ($C_{w\text{-}f\%}$) as a function of Q_{eq}, $C_{w\text{-}i\%}$ and $D_{mSAP\text{-}s}$ (in the range 1.8 – 42.8 kg/t of slurry) is given as follows:

$$C_{w-f(\%)} = \alpha\left(Q_{eq}C_{w-i(\%)}\right)^{k}\left(D_{mSAP-s} - d_m\right)^{c} \tag{4-8}$$

where α, d_m, k and c are regression parameters depending on either the type of SAP or the initial solid mass content ($C_{w\text{-}i\%}$) of the mine tailings slurry.

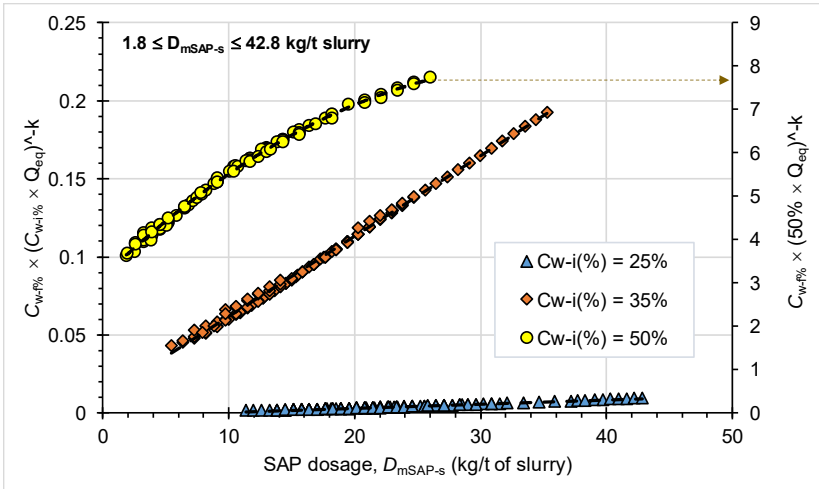


Figure 4.9. Correlation between Q_{eq}, the final solid content ($C_{w\text{-}f\%}$) and the SAP dosage for the three initial solid content ($C_{w\text{-}i\%}$) investigated (for $1.8 \leq D_{mSAP\text{-}s} \leq 42.8$).

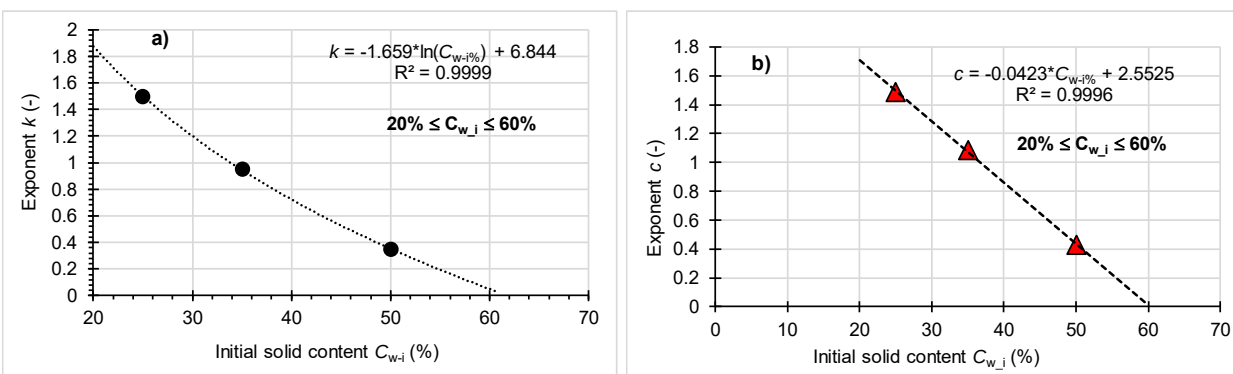


Figure 4.10. Correlation between the initial solid content $C_{w\text{-}i\%}$ and: a) exponent k, b) exponent c.

Figure 4.10 show that regardless of the SAP dosages, the exponents k and c are strongly dependant on the initial solid content ($C_{w\text{-}i\%}$) and can be predicted using the following empirical equations:

$$k = -1.659 Ln\left(C_{w-i\%}\right) + 6.844 \text{ , } r = 1.00 \tag{4-9}$$

and

$$c = -0.0423 \times C_{w-i\%} + 2.5525 \text{ , } r = 1.00 \tag{4-10}$$

It is assumed that equations (4-9) and (4-10) are valid for $C_{w\text{-}i\%}$ in the range 20-60%.

The parameters α and d_m for different initial solid mass content ($C_{w\text{-}i\%}$) are given in the Table 4.4.

Tableau 4.4. Values of constants α and d_m (r = 1.00)

$C_{w\text{-}i(\%)}$	α	d_m (kg/t slurry)
25	3.627*1E-5	0.1127
35	3.693*1E-3	-3.5356
50	1.844	-2.7662

Substituting equations (4-9) and (4-10) into Eq. (4-8) yields, the general empirical equation for predicting the final solid mass content as follows:

$$C_{w-f\%} = \alpha\left(Q_{eq}C_{w-i\%}\right)^{\left[-1.659Ln\left(C_{w-i\%}\right)+6.844\right]}\left(D_{mSAP-s} - d_m\right)^{\left[-0.0423\times C_{w-i\%}+2.5525\right]} \quad (4\text{-}11)$$

Finally, the SAP dosage to achieve a given final solid content $C_{w\text{-}f\%}$ can be predicted using the following relation derived from Eq. (4-11):

$$D_{mSAP-s}(kg/t) = \exp\left(\left(-0.0423\times C_{w-i(\%)} + 2.5525\right)^{-1} \times \ln\left(\frac{C_{w-f(\%)}}{\alpha\left(Q_{eq}C_{w-i(\%)}\right)^{\left[-1.659Ln\left(C_{w-i(\%)}\right)+6.844\right]}}\right)\right) + d_m \quad (4\text{-}12)$$

It should be noted that these prediction equations do not take into account the parameters affecting the SAPs water absorbent capacity such as the effect of dissolved cations in the tailings slurry. Despite this limitation, Eq. (4-12) will be very useful during a pre-feasibility or feasibility phase of a project on the potential use of SAP for the dewatering of mine tailings slurries.

4.6.2 Prediction of the equilibrium swelling (Q_{eq}) for different SAPs and dosages

Using the data from the Figures 4.5a,c,e and the technique of reduced variables, the variable X equal $D_{mSAP\text{-}s}\times\log(C_{w\text{-}i\%})$[9] and the variable Y equal $Q_{eq}/C_{w\text{-}i\%}$. Figure 4.11 is a plot of the explained variable Y as a function of the explanatory variable X for SAP 1 trough 4. From this figure, it appears that there is a very strong correlation ($r = 0.99$) between Y and X with a natural log function of the form: Y = a*ln(X)+b. The general equation for predicting the equilibrium swelling (Q_{eq}) as a function of $C_{w\text{-}i\%}$ and $D_{mSAP\text{-}s}$ (in the range 1.8 – 42.8 kg/t of slurry) is given as follows:

$$Q_{eq} = C_{w-i\%}\left[-0.575Ln\left(D_{mSAP-s}(kg/t)\times\log\left(C_{w-i\%}\right)^{9}\right)+4.7166\right] \quad (4\text{-}13)$$

In first approximation, Eq. (4-13) could be used in conjunction with Eqs (4-11) and (4-12).

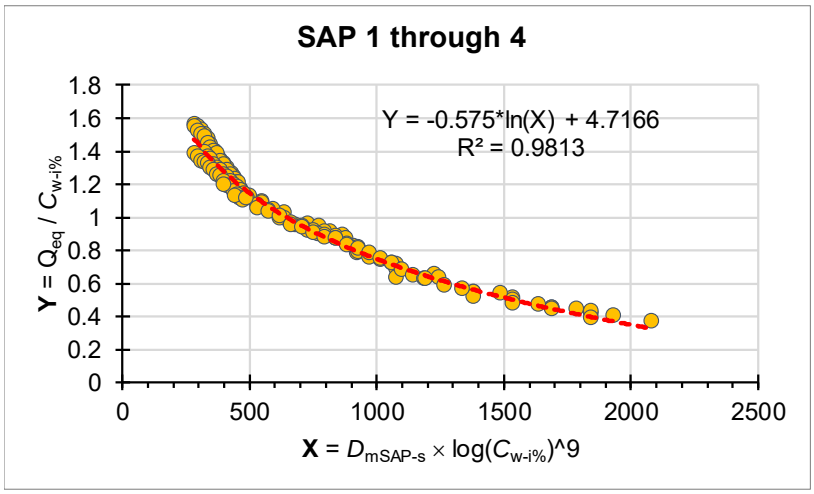


Figure 4.11. Correlation between Q_{eq} and D_{mSAP-s} using SAP 1 through 4.

4.6.3 Prediction of the optimum SAP dosage to achieve the steady final solid content

Using the data from the Figures 4.5b,d,f and the technique of reduced variables, the variable X equal $\log(4*C_{w-i\%}/C_{w-i\%-steady})^{0.05}$ and the variable Y equal $\ln(D_{mSAP-s_opti})*(C_{w-i\%})^{-2}$. D_{mSAP-s_opti} is the optimal dosage needed to achieve the steady final solid percentage ($C_{w-f\%-steady}$), which is varying in the range 10.4 – 41.6 kg/t of slurry. Figure 4.12 is a plot of the explained variable Y as a function of the explanatory variable X for the six SAPs tested. From this figure, it appears that there is a strong correlation (r = 0.98) between Y and X with a linear relationship of the form: Y = a*X+b. The general equation for predicting the optimum SAP dosage (D_{mSAP-s_opti}) to achieve the steady final solid content ($C_{w-f\%-steady}$) as a function of $C_{w-i\%}$ and $C_{w-f\%-steady}$ is given as follows:

$$D_{mSAP-s_opti}(kg/t) = \exp\left(\left(C_{w-i\%}\right)^{2}\times\left[a\log\left(\frac{4C_{w-i\%}}{C_{w-f\%_steady}}\right)^{0.05}+b\right]\right) \quad (4\text{-}14)$$

where a = -0.0748 and b = 0.0727.

Finally, the general prediction relationship becomes:

$$D_{mSAP-s_opti}(kg/t) = \exp\left(\left(C_{w-i\%}\right)^2 \times \left[-0.0748 \times \log\left(\frac{4C_{w-i\%}}{C_{w-f\%-\text{steady}}} \right)^{0.05} + 0.0727 \right] \right) \quad (4\text{-}15)$$

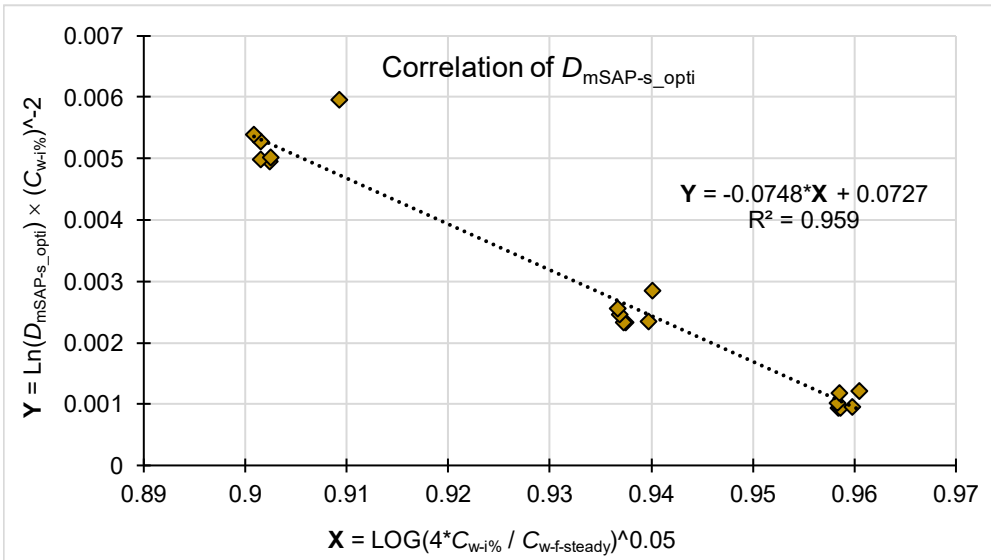


Figure 4.12. Correlation between the optimum SAP dosage (D_{mSAP-s_opti}) and the steady final solid content ($C_{w-f\%_steady}$) for the six types of SAP and three initial solid content ($C_{w-i\%}$).

4.7 Concluding remarks

The results obtained in this study demonstrate the potential for SAPs used for dewatering, and therefore densifying, of mine tailings slurry (from a gold mine A) for surface storage. Indeed, the results obtained show that it was possible to achieve a final solid mass content of about 75% of densified tailings which consistency varies from thickened to paste in tailings continuum. These performances make SAPs an attractive alternative for the mining industry regarding the tailings slurry management for surface storage. However, the following remarks can be made:

- As reported by several other authors, this study also asserts that coarse-grained SAP have higher water absorbent capacity than the fine-grained SAPs and that will result in a higher final solid mass concentration ($C_{w-f\%}$). It has also been observed that the SAP 1 and SAP 2 have a similar behavior despite their chemical composition, which is completely different. The results of the test carried have allowed observing that the fine-grained SAPs are exposed more to the gel-blocking phenomenon. However, this gel-blocking phenomenon,

which is reducing the water absorbent capacity of the SAPs, should be investigated more deeply;

- The equilibrium residence time of the SAPs does not have a major impact on the water absorbent capacity beyond 24 hours of residence time;
- The economic aspect on SAP costs and the technical implementation at a mine site-scale mine tailings slurry dewatering system remains to be investigated.

The specific physico-chemical properties of the SAPs are very important in view of their potential application in the mining sector, particularly for the densification of the tailings slurry. However, in addition to the concentration of dissolved cations in the tailings slurry, it should be noted that the type of monomer, the polymerization conditions, the grain size distribution, the crosslinking density, etc., are all physico-chemical parameters that affect the absorbency of SAPs and therefore the dewatering and densification capacity of the mine tailings slurry.

4.8 Acknowledgments

The authors would like to thank the governments of Quebec and Canada for their financial support through the Fonds de recherche du Québec, Nature et technologies (FRQNT) and NSERC Engage Grants program. The authors would also like to acknowledge the Mine Canadian Malartic for their partnership and financial support. They thank their partner Recyc PHP inc. who provided them with the SAPs reclaimed from industrial reject of baby diapers.

4.9 References

Aubertin, M., Bussiere, B., James, M., Mbonimpa, M. et Chapuis, R.P. 2013a. Revue de divers aspects liés à la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue de résidus miniers. Partie I – Mise en contexte et caractéristiques générales, *Environnement & technique*, 326, 29-38.

Aubertin, M., James, M., Mbonimpa, M., Bussière, B. et Chapuis, R.P. 2013b. Revue de divers aspects liés à la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue de résidus miniers. Partie II – Analyse et conception, *Déchets scientifiques et techniques*, 38-50.

Aubertin, M., Mbonimpa, M., Jolette, D., Bussière, B., Chapuis, R.P., James, M., et al. (2002). *Stabilité géotechnique des ouvrages de retenue pour les résidus miniers: problèmes persistants*

et méthodes de contrôle. Défis et perspectives. Communications au Symposium Mines et Environnement, Rouyn-Noranda.

Azam, S. and Li, Q. 2010. Tailings dam failures: a review of the last one hundred years, *Geotechnical News, 28*,4, 50-54.

Bao, Y., Ma, J.Z. and 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.

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.

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.

CIGB. 2001. *Tailings dams: risk of dangerous occurrences.* Communications présentées au Geoenvironmental Engineering: Geoenvironmental Impact Management: Proceedings of the third conference organized by the British Geotechnical Association and Cardiff School of Engineering, Cardiff University, and held in Edinburgh on 17–19 September 2001.

Chen, X., Martin, B.D., Neubauer, T.K., Linhardt, R.J., Dordick, J.S. and Rethwisch, D.G. 1995. Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels, *Carbohydrate Polymers, 28*,1, 15-21.

Crowder, J.J. 2004. Deposition, consolidation, and strength of a non-plastic tailings paste for surface disposal. 162 p. Thèse de doctorat en génie civil, Université de Toronto, Canada.

Davies, M.P. 2002. Tailings impoundment failures: are geotechnical engineers listening. *Geotechnical News-Vencouver, Vol. 20, no 20*.

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Aubertin, M., Bouzahzah, H. and Martin, V. 2009. Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface: Cas des dépôts en pâte, *DÉCHETS*, No. 54.

Dzinomwa, G.P.T., Wood, C.J. and Hill, D.J.T. 1997. Fine coal dewatering using pH-and temperature-sensitive superabsorbent polymers, *Polymers for Advanced Technologies,* 8,12, 767-772.

Farkish, A. and Fall, M. 2013. Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP). *Minerals Engineering, 50*, 38-47.

Fourie, A.B., Blight, G.E. and Papageorgiou, G. 2001. Static liquefaction as a possible explanation for the Merriespruit tailings dam failure. *Canadian Geotechnical Journal, 38*,4, 707-719.

Hasholt, M.T., Jensen, O.M., Kovler, K. and Zhutovsky, S. 2012. Can superabsorent polymers mitigate autogenous shrinkage of internally cured concrete without compromising the strength?, *Construction and Building Materials, 31*, 226-230.

Hoffmann, A.S. 2002. Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews, 54*,1, 3-12.

Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E.H., Lebkiri, A. et Skalli, A. 2015. Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3). *J. Mater. Environ. Sci. 6,4, 1060-1067.*

Jewell, R.J., Fourie, A.B. and Lord, E.R. (2006). Paste and thickened tailings – A guide. Nedlands, Australia: The Australian Center for Geomechanics, 173 p.

Kabamba C.N., Belem T., Mbonimpa M., Maqsoud A., El Mahboub K., Poudama L.É., Addi N.-E., Lemay J.-F. (2019). *Optimization of superabsorbent polymers (SAPs) dosage for dewatering mine tailings slurry*. Proc. of GeoSt.John's 2019, the 72nd Canadian Geotechnical Conference, St. John's, Newfoundland and Labrador, Canada, September 29 - October 2, 2019, 8 p.

Kabiri, K., Faraji-Dana, S. and Zohuriaan-Mehr, M.J. 2005. Novel sulfobetaine-sulfonic acid-contained superswelling hydrogels, *Polymers for advanced technologies, 16*,9, 659-666.

Klohn Crippen Berger (KCB), 2017. Report 2.50.1, Study of tailings management technologies. Prepared for the Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project, October 31, 164 p.

Lee, K.Y. and Mooney, D.J. 2001. Hydrogels for tissue engineering, *Chemical reviews, 101*,7, 1869-1880.

Lee, W.F. and 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.

Lentz, R.D., Sojka, R.E., Carter, D.L. and Shainberg, I. 1992. Preventing irrigation furrow erosion with small applications of polymers. *Soil Science Society of America Journal, 56*,6, 1926-1932.

Li, S., Chen Q., and Wang, X. 2016. Superiority of filtered tailings storage facility to conventional tailings impoundment in southern rainy regions of China. Sustainability, 8, 1130; doi:10.3390/su8111130, 12p.

Macron, J. 2014. *Hydrogels en milieux immergés: de l'adhésion macroscopique aux mécanismes moléculaires.*Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Martin, V., McMullen, J. et Aubertin, M. 2005. *Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur.* Proceedings of the 2nd International Symposium on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada.

Murthy, S.N., Novak, J.T. and Holbrook, R.D. 2000. Optimizing dewatering of biosolids from autothermal thermophilic aerobic digesters (ATAD) using inorganic conditioners. *Water Environment Research, 72*, 6, 714-721.

Patel, A. and Mequanint, K. 2011. *Hydrogel biomaterials*. Biomedical Engineering-Frontiers and Challenges, InTechOpen, Chapter 14, 275-300. DOI: 10.5772/24856.

Peer, F. and Venter, 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.

Rico, M., Benito, G., Salgueiro, A.R., Díez-Herrero, A. and Pereira, H.G. 2008. Reported tailings dam failures: A review of the European incidents in the worldwide context, *Journal of hazardous materials, 152*,2, 846-852.

Sahi A., El Mahboub K., Belem T., Maqsoud A. and Mbonimpa M. 2019. Dewatering of mine tailings slurries using superabsorbent polymers (SAPs) reclaimed from industrial reject of baby diapers: A preliminary study. *Minerals* (revision needed).

Wack, H. and Ulbricht, M. 2007. Gel blocking effects during the swelling of polymeric hydrogels. *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 359.

CHAPITRE 5 DISCUSSION GÉNÉRALE

Ce chapitre complète, analyse et discute l'ensemble des résultats. Il aborde particulièrement les détails relevés dans les résultats présentés au chapitre précédent (chapitre 4). Il s'agit notamment de la cinétique d'absorption et l'influence de la concentration en polymère; le dosage des polymères utilisés pour atteindre le pourcentage solide massique finale ($C_{w\text{-}f\ stable}$); ainsi que l'aperçu de l'influence de la composition chimique de l'eau des pulpes des résidus miniers fins sur le pouvoir absorbant des polymères. La corrélation entre le dosage des polymères et le pourcentage solide massique initial; ainsi que la corrélation entre le dosage optimal des polymères et le pourcentage solide massique final (stable) sont également abordées.

5.1 Cinétique d'absorption et influence de la concentration en PSA

Lorsque le polymère est immergé dans les résidus miniers en pulpe ayant une teneur en eau donnée, les interactions moléculaires sont favorisées par le flux d'eau dans le polymère et la création des interactions macromoléculaires spécifiques de type liaisons hydrogène est forte et dépend directement de la concentration en unités monomères et du dosage des polymères. La différence de pression osmotique induit le gonflement de polymères proportionnellement à leur dosage. Ce régime d'absorption, dans ces conditions d'abondance d'eau libre, entraine un gonflement progressivement rapide tant que les résidus miniers en pulpe contiennent encore suffisamment d'eau libre. Il correspond à la partie ① où l'on peut remarquer une croissance progressive de la capacité d'absorption en fonction du dosage en PSA. Les résultats d'absorption obtenus avec les six polymères avec les résidus miniers fins ayant un $C_{w\text{-}i}$ = 50% sont utilisés pour illustrer, à la figure 5.1, trois parties correspondant aux conditions d'absorption différentes.

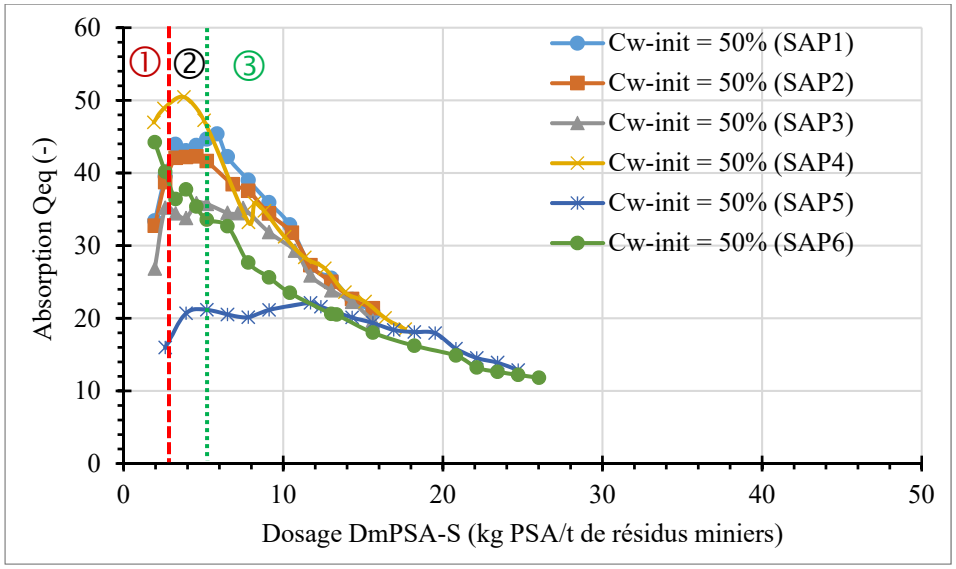


Figure 5.1. Cinétique d'absorption et influence de la concentration des polymères sur la capacité d'absorption

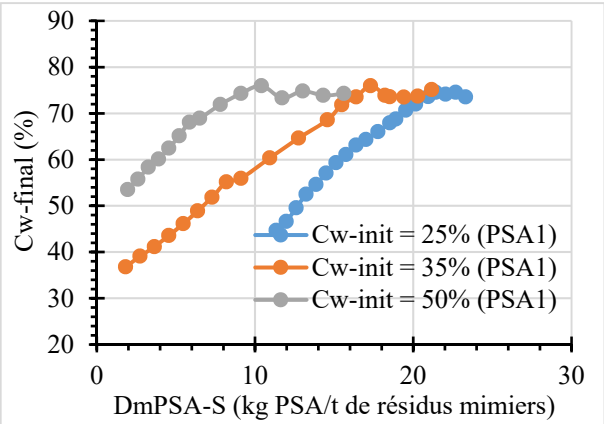
La deuxième partie ②, illustrée à la figure 5.1 correspond à l'absorption dans des conditions globalement de proportionnalité ionique entre les fractions volumiques en eau libre dans les résidus miniers fins et le dosage des polymères. En effet, lorsqu'un dosage de polymère donné atteint son équilibre de gonflement en présence d'une faible quantité d'eau libre dans les résidus miniers fins, d'un point de vue mécanique ou d'organisation des molécules d'eau dans l'hydrogel, la structure macroscopique du réseau polymère devient progressivement beaucoup plus rigide. Cela est dû à l'étirement des chaînes de polymères dont la mobilité est réduite. Dès lors, les sphères d'hydratation constituées d'eau liée et d'eau intermédiaire s'établissent autour des fonctions polymères les plus hydrophiles et atteignent rapidement une stabilité d'hydratation, ce qui entraîne une diminution de la probabilité de formation des nouveaux ponts hydrogènes entre les chaînes polymères suite à la diminution de la quantité en eau libre dans les résidus miniers fins. Ces conditions d'absorption sont caractérisées par une capacité d'absorption (Q_{eq}) relativement stable malgré l'augmentation du dosage des polymères. Cette partie de stabilisation de la capacité d'absorption correspond globalement au pourcentage solide massique final stable ($C_{w\text{-}f\text{-}stable}$) d'environ 75% en moyenne pour les six PSAs.

Cependant, lorsque le pourcentage solide massique autour de 75% est atteint, la teneur en eau dans les échantillons des résidus miniers fins en pulpe se situe autour de 33%. Autrement-dit, cela signifie que les échantillons des résidus miniers fins contiennent moins d'eau libre qu'aux premiers

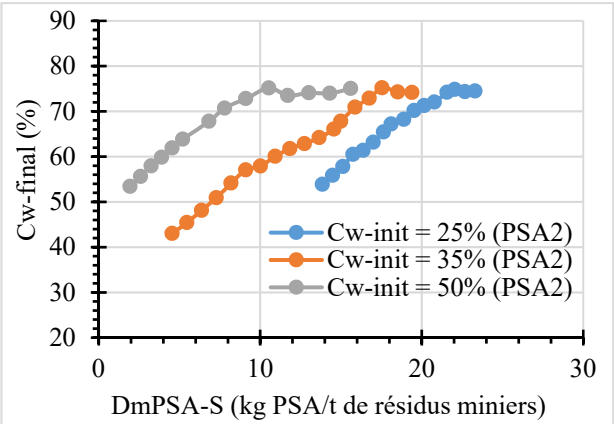
instants de leur déshydratation. La troisième partie ③ correspond donc aux conditions d'absorption en présence d'une forte concentration en polymère alors que la quantité en eau libre dans les résidus miniers fins est sensiblement réduite. Ceci entraine des conditions de disproportion ionique très élevées entre les fractions volumiques en eau libre dans les résidus miniers fins et le dosage des polymères. La diminution des forces d'adhésion créée par l'abondance en polymères dans le milieu absorbant entraine la décroissance de la capacité d'absorption de ces derniers. Ces conditions de déshydratation sont l'une des causes mentionnées comme explication au phénomène de *gel-blocking*. Le *gel-blocking* n'étant que rarement étudié en détail dans la littérature, celui-ci n'a toujours pas été concrètement démontré.

5.2 Dosage des polymères pour atteindre le $C_{w\text{-}f\text{-}stable}$

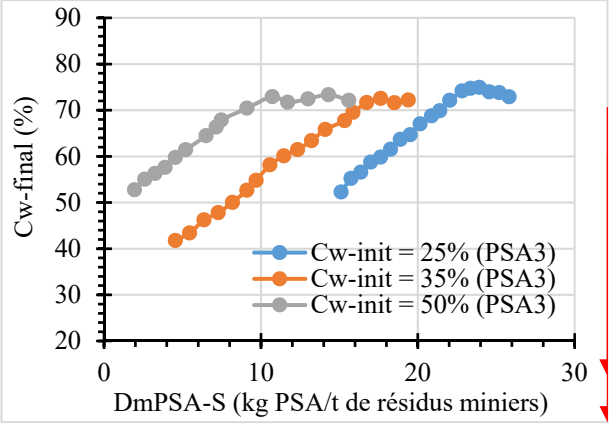
Les résultats obtenus ont révélé que le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$) des résidus miniers fins en pulpe augmentait avec l'optimisation du dosage de PSA jusqu'à atteindre un pourcentage solide massique final stable ($C_{w\text{-}f\text{-}stable}$) d'environ 75% en moyenne pour les six PSAs, quel que soit le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$). Il ressort des résultats obtenus que l'augmentation du dosage des PSAs n'a plus d'impact sur le $C_{w\text{-}i}$ des résidus miniers fins en pulpe à partir du moment où le $C_{w\text{-}f\ stable}$ est atteint. Les résultats détaillés de déshydratation des résidus miniers fins en pulpe pour atteindre le pourcentage solide massique final stable $C_{w\text{-}f\ stable}$ sont présentés à la figure 5.2. De plus, le tableau 5.1 donne les différents dosages massiques utilisés pour chaque type de PSA afin d'atteindre le $C_{w\text{-}f\text{-}stable}$ correspondant.



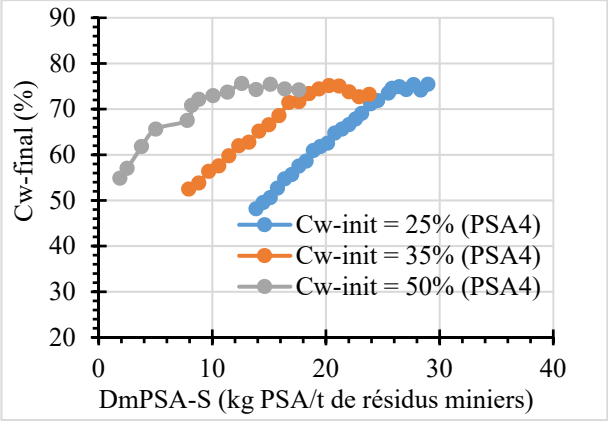
a) DmPSA1 pour atteindre le $C_{w\text{-optimal}}$



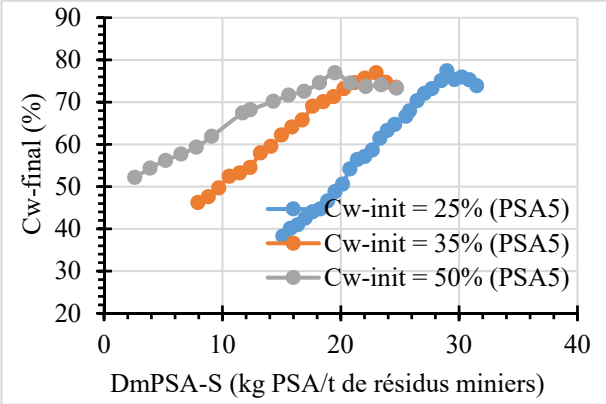
b) DmPSA2 pour atteindre le $C_{w\text{-optimal}}$



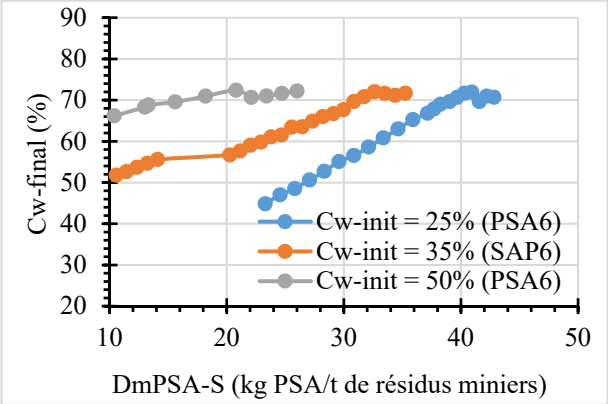
c) DmPSA3 pour atteindre le $C_{w\text{-optimal}}$



d) DmPSA4 pour atteindre le $C_{w\text{-optimal}}$



e) DmPSA5 pour atteindre le $C_{w\text{-optimal}}$



f) DmPSA6 pour atteindre le $C_{w\text{-optimal}}$

Figure 5.2. Pourcentage solide massique final stable ($C_{w\text{-f stable}}$) et le dosage massique des PSAs ($D_{mPSA\text{-S}}$) correspondant

Tableau 5.1. Différentes valeurs du pourcentage solide final stable ($C_{w\text{-}f\ stable}$) atteint et le dosage massique de PSAs ($D_{mPSA\text{-}S}$) correspondant

Type des PSAs	**$C_{w\text{-}initial}$ =25%**		**$C_{w\text{-}initial}$ =35%**		**$C_{w\text{-}initial}$ =50%**	
	$C_{w\text{-}final}$	***D_{mPSA}***	***$C_{w\text{-}final}$***	***D_{mPSA}***	***$C_{w\text{-}final}$***	***D_{mPSA}***
PSA1	74,5	21,4	75,9	17,3	75,9	10,4
PSA2	74,8	22,0	75,1	17,5	75,1	10,5
PSA3	73,7	23,4	72,5	17,6	72,9	10,7
PSA4	74,5	25,8	75,1	20,3	75,5	12,6
PSA5	77,4	29,0	76,9	23,0	76,9	19,5
PSA6	71,6	40,3	72,0	32,6	72,4	20,8

Les différentes valeurs de $C_{w\text{-}f}$ reprises dans le tableau 5.1 obtenues pour chaque type des PSA correspondent aux performances des consistances des résidus miniers densifiés; particulièrement des résidus épaissis et résidus en pâte. Quel que soit le $C_{w\text{-}i}$, le dosage massique de PSAs le moins élevé a été observé avec le PSA 1. Ce dernier est beaucoup plus proche de celui du PSA 2, voire des PSAs 3 et 4. Il ressort également des résultats obtenus que le dosage des PSAs sont proches lorsque la teneur en eau initiale des résidus miniers fins en pulpe est faible (teneur en eau correspondante au $C_{w\text{-}i}$ = 50); tandis qu'ils divergent lorsque la teneur eau des résidus miniers fins en pulpe augmente (teneur en eau correspondante au $C_{w\text{-}i}$ = 25).

5.3 Influence la chimie de l'eau des pulpes sur le pouvoir absorbant des PSAs

L'étude de l'influence de la chimie de l'eau sur le pouvoir absorbant des PSAs n'a été explorée que de façon superficielle dans cette étude. En effet, les paramètres d'influence du pouvoir absorbant des PSAs font l'objet d'une autre étude. Quelques essais d'absorption ont été réalisés avec différentes eaux des pulpes des résidus miniers fins provenant de trois mines différentes afin de comparer la capacité d'absorption des PSAs pour les mêmes conditions expérimentales.

Les essais ont été réalisés avec le PSA 1, qui est l'un des meilleurs PSAs en terme de pouvoir absorbant selon les résultats préliminaires obtenus. Le dosage volumique (D_{vPSA-w}) de 0,941 kg

PSA/m^3 pour l'eau distillée et 5,88 kg/m^3 pour les eaux des pulpes des résidus miniers a été utilisés. La Figure 5.3 révèle que le pouvoir absorbant des polymères n'est pas le même pour toutes les eaux minières. Pour l'eau des pulpes des résidus miniers, le taux d'absorption le plus élevé a été observé avec l'eau de la mine MCM, tandis que le taux d'absorption le plus bas concernait les eaux des pulpes des résidus de la mine MLRD. L'eau distillée a été prise ici comme eau de référence. Avec un dosage de PSA inférieur à celui utilisé pour les eaux des pulpes des résidus miniers fins, l'eau distillée est le meilleur milieu absorbant des PSAs avec un taux d'absorption largement supérieur à ceux des eaux des pulpes des résidus miniers.

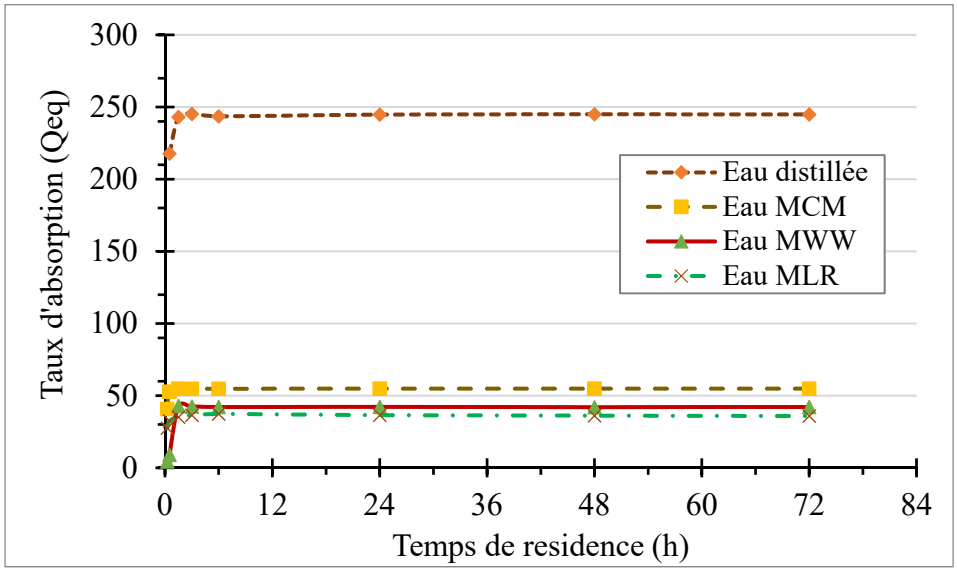


Figure 5.3. Influence de la chimie de l'eau des pulpes sur le pouvoir absorbant des PSAs

La variation du pouvoir absorbant des polymères pour ces mines est due aux différentes concentrations (mg/L) respectives en cations (sels dissous) tels que le calcium, le sodium et le potassium présents dans les eaux des pulpes des résidus miniers. En effet, les sels dissous dans les eaux des pulpes des résidus miniers fins engendrent l'effet d'écran ou effet de criblage décrit précédemment. La concentration en sels dissous dans les eaux des pulpes des résidus miniers fins diffère d'un site minier à l'autre. En effet, les résultats des caractérisations chimiques des eaux des pulpes ont révélé des concentrations en sels dissous plus élevées dans l'eau des pulpes de la mine MLRD, suivies par la mine MWW, et enfin la mine MCM. Ces résultats impliquent que, pour les mêmes objectifs et dans les mêmes conditions de déshydratation des résidus miniers fins, les pulpes de la mine MLRD nécessiteraient un dosage élevé des PSAs, suivi des pulpes de la mine MWW

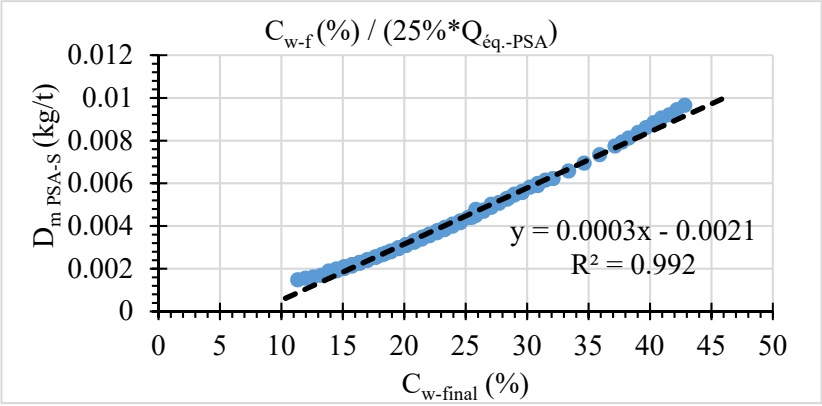
comparativement aux dosages des PSAs qui ont été utilisés pour la densification des pulpes des résidus miniers de la mine MCM.

Le pouvoir absorbant des polymères peut également être différent pour les eaux des pulpes des résidus d'un même site minier dont les échantillons sont prélevés à des périodes différentes. En effet, la concentration et la composition minéralogique sur un site minier peuvent varier d'une zone à l'autre. À cela s'ajoute la possibilité de la variation de la composition chimique des eaux de procédé minier qui peuvent varier selon les saisons, etc. Tous ces paramètres ont, par conséquent, une influence sur la composition chimique des eaux des pulpes des résidus miniers fins.

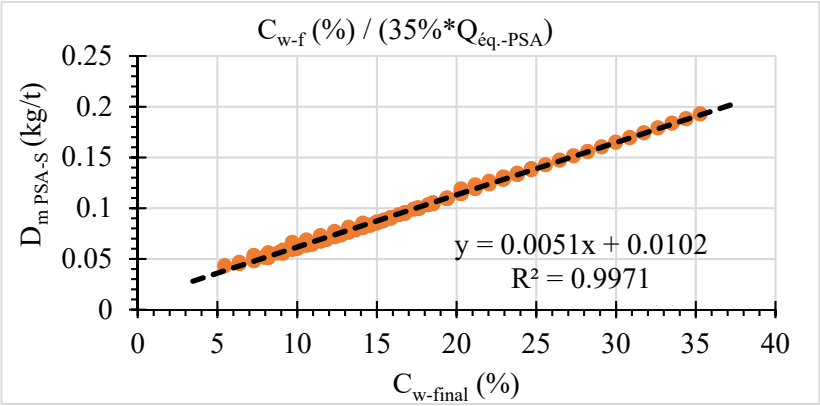
Les propriétés physico-chimiques spécifiques des polymères sont très importantes au regard de leur application potentielle dans le secteur minier particulièrement pour la densification des résidus miniers fins en pulpe. Cependant, outre la concentration en sels dissous dans l'eau des pulpes de résidus miniers, il convient de noter que le type de monomère, les conditions de polymérisation, la distribution granulométrique, la densité de réticulation, etc. sont autant des paramètres physico-chimiques qui peuvent affecter le pouvoir absorbant des polymères, et par conséquent la capacité de densification des résidus miniers fins en pulpe.

5.4 Corrélation entre le dosage des polymères et le pourcentage solide massique

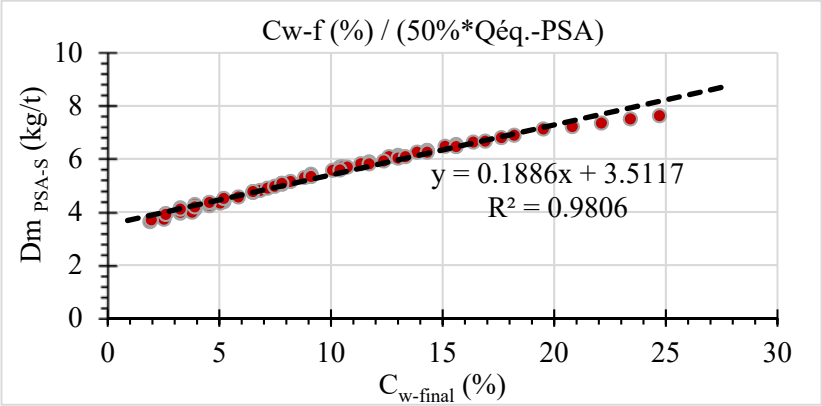
Il a été évoqué précédemment que le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$) des résidus miniers fins en pulpe augmentait avec l'optimisation du dosage en PSA jusqu'à atteindre un pourcentage solide massique final stable ($C_{w\text{-}f\ stable}$) à partir duquel l'augmentation du dosage de PSA n'avait plus d'impact sur le $C_{w\text{-}i}$ des résidus miniers fins en pulpe. En se basant sur la cinétique du pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$), il est possible d'établir la corrélation entre le dosage des polymères (D_{mPSA-S}) et le pourcentage solide massique final ($C_{w\text{-}f}$), intermédiaire entre le $C_{w\text{-}i}$ et le $C_{w\text{-}f\ stable}$. Pour ce faire, la technique des variables normalisées (ou réduites) a été utilisée pour éliminer les effets individuels des six différents types des polymères et leur taux d'absorption (Q_{eq}). Il convient de préciser que ces corrélations ne tiennent pas compte des paramètres d'influence du pouvoir absorbant des polymères, notamment l'effet des sels dissous dans l'eau des pulpes des résidus miniers fins. Les graphiques de ces corrélations sont représentés à la figure 5.4.



a) Corrélation à partir d'un C_{w-i} =25%



b) Corrélation à partir d'un C_{w-i} =35%



c) Corrélation à partir d'un C_{w-i} =50%

Figure 5.4. Corrélation entre le dosage des PSAs (D_{mPSA-S}) et le pourcentage solide massique final (C_{w-f})

Ainsi, le tableau 5.3 reprend les équations, les coefficients de détermination, le coefficient de corrélation, ainsi que les valeurs des constantes pour chaque pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$).

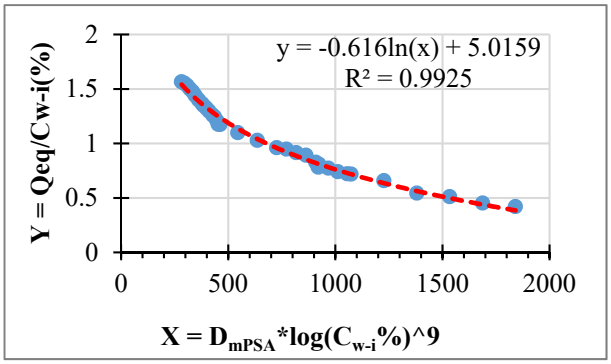
Tableau 5.2. Équations, coefficients de déterminations (R^2) et de corrélations (r), ainsi que les constantes pour la prédiction de $C_{w\text{-final}}$

Paramètres	**$C_{w\text{-initial}}$ =25%**	**$C_{w\text{-initial}}$ =35%**	**$C_{w\text{-initial}}$ =50%**
Équation	y = 0,0003x - 0,0021	y = 0,0051x + 0,0102	y = 0,1886x + 3,5117
Coefficients R^2	0,992	0,9971	0,9806
Coefficient r	1,000	0,999	0,998

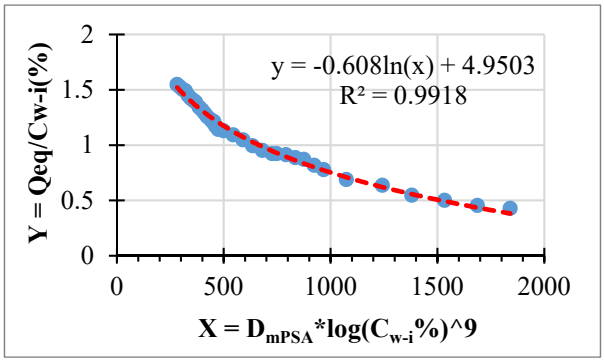
En analysant ces données, il ressort que le coefficient de détermination ainsi que celui de corrélation pour le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$) de 25 et 35% sont presque égaux à 1. Les coefficients légèrement inférieurs ont été observés pour le $C_{w\text{-}i}$ de 50%. Il convient de noter que les coefficients de détermination et de corrélation tendent à diminuer légèrement concomitamment avec la diminution de la teneur en eau initiale dans les résidus miniers fins en pulpe.

5.5 Corrélation entre le dosage optimal des PSA et le C_w final (stable)

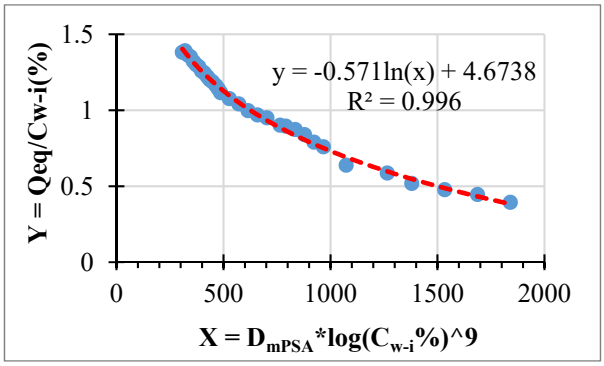
Il est également possible d'établir une corrélation entre le dosage optimal de chaque polymère ($D_{mPSA-S-opti}$) utilisé afin d'atteindre le pourcentage solide massique final stable ($C_{w\text{-f stable}}$). Pour ce faire, la technique des variables normalisées, les variables $X = D_{mPSA-s} * \log(\%C_{w-i})$[9] et $Y = Q_{eq} / \%C_{w-i}$ ont été utilisées. Il est important de préciser que, comme dans le cas précédent, cette prédiction ne tient pas non plus compte des paramètres d'influences du pouvoir absorbant des polymères. La figure 5.5 présente individuellement le graphique de corrélation entre les variables X et Y pour les six polymères. L'équation de régression linéaire est de de la forme: $Y = a * \ln(X) + b$.



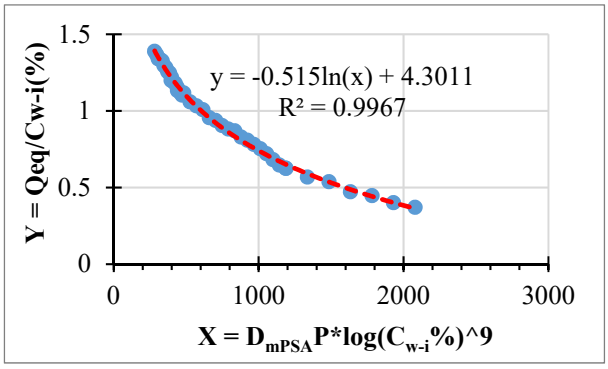
a) Équation de corrélation pour le PSA 1



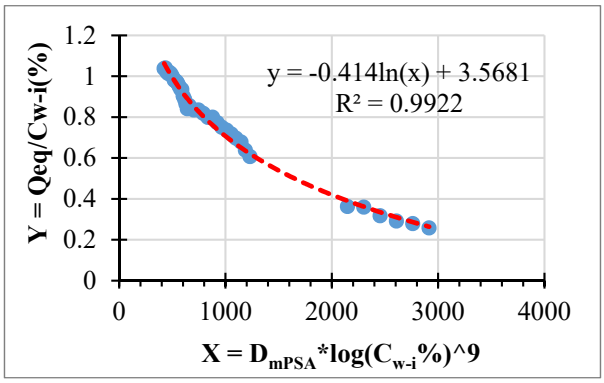
b) Équation de corrélation pour le PSA 2



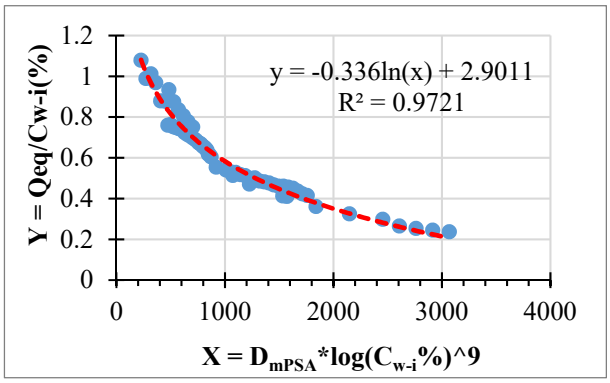
c) Équation de corrélation pour le PSA 3



d) Équation de corrélation pour le PSA 4



e) Équation de corrélation pour le PSA 5



f) Équation de corrélation pour le PSA 6

Figure 5.5. Corrélation entre le dosage optimal des polymères et le pourcentage solide massique final optimal

Ainsi, le tableau 5.3 reprend les différentes équations de corrélation ainsi que le coefficient de corrélation pour chaque type des polymères.

Tableau 5.3. Équation et coefficient de corrélation de prédiction du D_{mPSA} pour tous les PSAs

Type des PSAs	***a***	***b***	***r***	**Équation régression**
PSA1	-0,616	5,0159	0,996	y = -0.616ln(x) + 5.0159
PSA2	-0,608	4,9503	0,996	y = -0.608ln(x) + 4.9503
PSA3	-0,571	4,6738	0,998	y = -0.571ln(x) + 4.6738
PSA4	-0,515	4,3011	0,998	y = -0.515ln(x) + 4.3011
PSA5	-0,414	3,5681	0,996	y = -0.414ln(x) + 3.5681
PSA6	-0,336	2,9011	0,986	y = -0.336ln(x) + 2.9011

En analysant ces données, on remarque une forte corrélation entre les variables X et Y pour les six polymères. Le coefficient de corrélation supérieur ou égal à 0,996 est observé pour les PSAs 1 à 5. Le coefficient de corrélation inférieur à 0,996, soit 0,986 est observé pour le PSA 6. Il convient de rappeler que la distribution granulométrique de ce polymère (PSA 6) est la plus fine des six, et que ce PSA est celui ayant exigé plus de dosage que les autres pour les mêmes conditions de déshydratation. Il est également l'un de deux dont la cinétique d'absorption a été la plus exposée à l'effet de *gel-blocking*.

CHAPITRE 6 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion

L'exploitation minière génère d'énormes quantités des résidus miniers fins en pulpes. Ces derniers sont habituellement entreposés en surface dans des vastes parcs à résidus ceinturés de digues de retenue. La gestion sécuritaire, économique et environnementale de ces résidus miniers fins constitue encore une des préoccupations environnementales majeures pour l'industrie minière. La technique conventionnelle de gestion des résidus miniers fins a peu contribué à réduire les impacts environnementaux associés à cette approche. Les nouvelles techniques de gestion, qui consistent à densifier les résidus miniers fins en pulpe avant le stockage en surface, afin d'améliorer leurs propriétés mécaniques et hydrogéotechniques, et par conséquent limiter les impacts environnementaux y associés, sont, quant à elles, jugées très complexes et coûteuses. Toutefois, suite à la fréquence des cas de défaillances des digues de retenue des résidus miniers fins conventionnels observées ces dernières années, et aux directives environnementales de plus en plus contraignantes, l'industrie minière à recours de plus en plus au stockage en surface des résidus miniers fins sous forme densifiée.

C'est dans ce contexte qu'émerge une autre méthode alternative utilisant les polymères superabsorbants (PSAs) pour densifier les résidus miniers fins en pulpe destinés au stockage en surface. Cette approche constitue une alternative prometteuse en raison de la capacité des polymères superabsorbants à absorber et à retenir de grandes quantités d'eau.

L'objectif principal de ce projet de recherche était d'étudier de manière expérimentale l'utilisation des PSAs pour la densification des résidus miniers fins en pulpe destinés au stockage en surface dans des parcs à résidus miniers. Des essais de déshydratation ont été réalisés au laboratoire pour évaluer la performance des polymères superabsorbants à déshydrater les résidus miniers fins en pulpe. Cela sous entendait l'optimisation du dosage des PSAs afin d'obtenir un pourcentage solide massique final ($C_{w\text{-}f}$) correspondant à l'une des consistances des résidus densifiés par les techniques conventionnelles de densification. Il s'agit notamment des résidus épaissis, en pâte ou filtrés.

Ce projet de densification a été appliqué au cas de la mine aurifère Canadian Malartic (MCM) située au Québec (Canada). Les résidus miniers fins en pulpe ont été prélevés sur ce site. À des fins

de comparaison des résultats, quelques échantillons des résidus miniers fins en pulpe ont également été prélevés sur deux autres sites miniers, dont Westwood (MWW) et LaRonde (MLRD).

La teneur en eau initiale (w_i) et le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$) des barils des résidus miniers fins étaient en moyenne respectivement autour de 31,2% et 76,3%. Les résidus miniers ont été ensuite dilués, de manière contrôlée, avec l'eau de procédé minier. L'objectif était d'obtenir le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$) de 25%, 35%, et de 50%. La composition chimique des eaux des pulpes de résidus miniers fins a été obtenue par ICP-AES. Cette caractérisation a révélé la présence de cations dissous dans l'eau.

Six polymères superabsorbants, tous de nature synthétique mais de composition chimique différente, ont fait l'objet de cette étude. La caractérisation physico-chimique par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a permis de mettre en évidence la composition chimique de chaque PSA. La granulométrie, réalisée à sec au laser Mastersizer 3000 de la firme Malvern Panalytical, a permis de déterminer la distribution granulométrique de chaque PSA.

Les résultats obtenus montrent que le pourcentage solide massique initial ($C_{w\text{-}i}$) des résidus miniers augmente avec l'optimisation du dosage des PSAs jusqu'à atteindre un pourcentage solide massique final ($C_{w\text{-}f\ stable}$) d'environ 75%. En effet, pour des conditions de stockage en surface, l'objectif d'obtenir le $C_{w\text{-}f}$ de 68% a été atteint en utilisant les plages des dosages des PSAs (kg de PSA/t pulpe de résidus miniers) compris entre 18,3 et 37,7 kg/t; 14,6 et 30 kg/t; enfin 6,5 et 13,0 kg/t, respectivement à partir d'une pulpe de résidus ayant un $C_{w\text{-}i}$ de 25, 35, et 50%

À 68% solide massique, les résidus miniers fins en pulpe contiennent une quantité importante de l'eau libre. En augmentant les dosages des PSAs, les résultats obtenus montrent qu'il est possible de dépasser la valeur du $C_{w\text{-}f}$ = 68%. En effet, le pourcentage solide massique final stable ($C_{w\text{-}f\ stable}$) autour de 75% en moyenne a été obtenu en utilisant des plages des dosages compris entre 21,4 et 40,3 kg/t; 17,3 et 32,6 kg/t; enfin 10,4 et 20,8 kg/t, respectivement à partir d'un résidus miniers fins en pulpe ayant un $C_{w\text{-}i}$ de 25, 35 et 50%. Le dosage le plus élevé a été observé avec le PSA 6 dont la granulométrie est la plus fine de tous les PSAs. Ce dosage augmentait sensiblement avec l'augmentation de la teneur en eau initiale (w_i) des résidus miniers fins. Ce PSA a également été le plus exposé au phénomène de *gel-blocking*.

Par les corrélations entre les différents résultats obtenus, il a été possible d'établir des équations empiriques permettant la prédiction notamment du pourcentage solide massique final, du taux

d'absorption des polymères et le dosage optimal des polymères permettant d'obtenir le pourcentage solide massique final stable.

Ces performances font des PSAs une alternative attrayante pour l'industrie minière en ce qui concerne la gestion des résidus miniers fins en pulpe destinés au stockage en surface dans les parcs à résidus. Cependant, il convient de noter que la concentration en sels dissous dans l'eau des pulpes, la distribution granulométrique des polymères, ainsi la densité de leurs réticulations, le phénomène de « *gel-blocking* », etc. sont autant des paramètres qui affectent le pouvoir absorbant des PSAs, et par conséquent la capacité de densification des pulpes des résidus miniers fins. Les remarques suivantes peuvent être soulignées:

- comme rapporté par plusieurs autres auteurs, les résultats de cette étude révèlent que les polymères avec une distribution granulométrique grossière ont globalement une capacité d'absorption importante et conduisent donc à un $C_{w\text{-}f}$ plus élevé qu'avec des polymères plus fins.
- il a également été observé que le PSA 1 et le PSA 2 ont un comportement similaire malgré leur composition chimique complètement différente;
- il a été observé que plus la distribution granulométrique des polymères était fine, plus ces derniers étaient exposés à l'effet de gel-blocking. Ce phénomène mérite une étude approfondie;
- la composition chimique de l'eau des pulpes des résidus miniers fins est l'un des facteurs clé déterminant les performances de déshydratation des résidus miniers fins à l'aide des PSAs;
- le temps de résidence des polymères dans les résidus miniers fins en pulpe n'a pas d'impact majeur sur le taux d'absorption après généralement 6 à 24 heures de temps de contact.

6.2 Recommandations

Eu égard aux résultats prometteurs obtenus, quelques recommandations ont été formulées pour les travaux de recherche futurs :

- étudier davantage cette approche de déshydratation des résidus miniers fins en pulpe via des essais à l'échelle intermédiaire sur un site minier;

- approfondir les différentes techniques de régénération des polymères superabsorbants à l'échelle du laboratoire, et à l'échelle intermédiaire sur un site minier;
- mener des études approfondies portant sur la biodégradabilité des polymères superabsorbants de nature différente, au laboratoire et à l'échelle intermédiaire sur un site minier, en vue d'anticiper le respect des normes environnementales de cette approche;
- évaluer la faisabilité technique et économique de l'utilisation des polymères superabsorbants dans le processus de déshydratation des résidus miniers fins en pulpe destiné au stockage en surface.

À l'issue de ces travaux à venir, si l'utilisation des polymères superabsorbants s'avérait concluante pour la densification des résidus miniers fins en pulpe à l'échelle industrielle, cela permettrait, pour les mines existantes, d'utiliser les polymères superabsorbants après les épaississeurs conventionnels afin d'augmenter le pourcentage solide massique des résidus miniers avant le stockage en surface. Quant aux nouvelles mines, elles auraient le choix d'utiliser uniquement les polymères superabsorbants pour densifier les résidus miniers fins à la sortie du concentrateur.

RÉFÉRENCES

Aida, F. 2013. *SAP Based Rapid Dewatering of Oil Sands Mature Fine Tailings*, University of Ottawa, Canada.

Als, W.S.P. and Beton, Z. F.H. 2005. Water saturated super-absorbent polymers used in high strength concrete, *Otto-Graf-Journal, 16*, 193.

Al-Nasra, M. 2013. Optimizing the use of sodium polyacrylate in plain concrete. *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA) ISSN*, 2248-9622.

Aubertin, M., Bussiere, B., James, M., Mbonimpa, M. et Chapuis, R.P. 2013a. Revue de divers aspects liés à la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue de résidus miniers. Partie I – Mise en contexte et caractéristiques générales, *Environnement & technique*, 326, 29-38.

Aubertin, M., James, M., Mbonimpa, M., Bussière, B. et Chapuis, R.P. 2013b. Revue de divers aspects liés à la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue de résidus miniers. Partie II – Analyse et conception, *Déchets scientifiques et techniques*, 38-50.

Aubertin, M., et Chapuis, R.P. 1991. *Critères de conception pour les ouvrages de retenue des résidus miniers dans la région de l'Abitibi.* Communications présentées au Proceedings of the 1st Canadian Conference on Environmental Geotechnics, Montreal, Que. Edited by M. Aubertin and RP Chapuis. The Canadian Geotechnical Society and the St-Lawrence Centre.

Aubertin, M., Bussière, B., Pabst, T., James, M. and Mbonimpa, M. 2016. Review of the reclamation techniques for acid-generating mine wastes upon closure of disposal sites, *Geo-Chicago 2016* (pp. 343-358), 343-358.

Aubertin, M., Mbonimpa, M., Jolette, D., Bussière, B., Chapuis, R.P., James, M., et Riffon O. 2002a. *Stabilité géotechnique des ouvrages de retenue pour les résidus miniers: problèmes persistants et méthodes de contrôle.* Communications présentées au Proceedings of Symposium.

Aubertin, M., Mbonimpa, M., Jolette, D., Bussière, B., Chapuis, R.P., James, M., et Riffon O. 2002b. *Stabilité géotechnique des ouvrages de retenue pour les résidus miniers: problèmes persistants et méthodes de contrôle. Défis et perspectives.* Communications présentées au Proceedings of Symposium.

Augst, A.D., Kong, H.J. and Mooney, D.J. 2006. Alginate hydrogels as biomaterials. *Macromolecular bioscience, 6*,8, 623-633.

Azam, S. and Li, Q. 2010. Tailings dam failures: a review of the last one hundred years, *Geotechnical News, 28*,4, 50-54.

Bahaj, H., Benaddi, R., Bakass, M., Bayane, C. et Bellat, J.P. 2009. *Comportement du Gonflement d'un Polymère Superabsorbant vis-à-vis de l'Eau dans un Sol Sableux.* Communications présentées au JEEP–Journées d'Etude des Equilibres entre Phases.

Bajpai, A.K., Shukla, S.K., Bhanu, S. and Kankane, S. 2008. Responsive polymers in controlled drug delivery, *Progress in Polymer Science, 33*,11, 1088-1118.

Bajpai, S.K., and Johnson, S. 2005. Superabsorbent hydrogels for removal of divalent toxic ions. Part I: Synthesis and swelling characterization, *Reactive and functional polymers, 62*,3, 271-283.

Bakass, M., Mokhlisse, A. and Lallemant, M. 2001. Absorption and desorption of liquid water by a superabsorbent polyelectrolyte: Role of polymer on the capacity for absorption of a ground, *Journal of applied polymer science, 82*,6, 1541-1548.

Bao, Y., Ma, J. and 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.

Barbour, S.L., Wilson, G.W. and St-Arnaud, L.C. 1993. Evaluation of the saturated–unsaturated groundwater conditions of a thickened tailings deposit, *Canadian Geotechnical Journal, 30*,6, 935-946.

Benzaazoua, M., Bois, D., Belem, T., Gauthier, P., Ouellet, S., Fall, M. et St-Onge, J.F. 2005. *Remblais souterrains, évolution des connaissances et de la pratique.* Communications présentées au 20th Colloque Contrôle de terrains.

Benzaazoua, M., Perez, P., Belem, T. and Fall, M. 2004. *A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal.* Communications présentées au Proceedings of the 8th International Symposium on Mining with Backfill, The Nonferrous Metals Society of China, Beijing.

Berna, F. 2017. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), *Encyclopedia of Geoarchaeology* (pp. 285-286)Springer, 285-286.

Bian, X., Zeng, L., Deng, Y. and Li, X. 2018. The Role of Superabsorbent Polymer on Strength and Microstructure Development in Cemented Dredged Clay with High Water Content. *Polymers*, *10*(10), 1069.

Bjelkevik, A. et Knutsson, S. 2006. *Failures and incidents at Swedish tailings dams: experiences and comparisons.* Communications présentées au International Congress on Large Dams: 18/06/2006-23/06/2006.

Blight, G. 2009. *Geotechnical engineering for mine waste storage facilities*, CRC Press.

Brahm, J., Lessel, R., Ditlev, S. and Schmidt, R. 2012. Flux of selected body fluid constituents and benzylpenicillin in polyacrylamide hydrogel (PAAG), *Journal of tissue engineering and regenerative medicine, 6*,10, 793-802.

Brawner, C.O. 1978. *Concepts and experience for subsurface disposal of tailings.* Communications présentées au Tailings Disposal Today, Proceedings of the 2nd International Tailings Symposium, Denver, Colo.

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.

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.

Cami, B., Javankhoshdel, S., Lam, J., Bathurst, R.J. and Yacoub, T. 2017. Probabilistic Analysis of a Tailings Dam using 2D Composite Circular and Non-Circular Deterministic Analysis, SRV Approach, and RLEM. In *70th Canadian Geotechnical Conference, Ottawa, Ontario*.

César, G. et Gastaldi, E. 2018. Polymères rapidement biodégradables, *Bioprocédés dans les domaines de la santé, de l'agroalimentaire et de la chimie,Tecniques de l'Ingénieur,Réf. Internet : 42163 | 2nde édition.*

Chen, J. and Zhao, Y. 1999. An efficient preparation method for superabsorbent polymers, *Journal of applied polymer science, 74*,1, 119-124.

Chen, J. and Zhao, Y. 2000. Relationship between water absorbency and reaction conditions in aqueous solution polymerization of polyacrylate superabsorbents, *Journal of Applied Polymer Science, 75*,6, 808-814.

Chen, S., Li, L., Zhao, C. and Zheng, J. 2010. Surface hydration: principles and applications toward low-fouling/nonfouling biomaterials, *Polymer, 51*,23, 5283-5293.

Chen, X., Martin, B.D., Neubauer, T.K., Linhardt, R.J., Dordick, J.S. and Rethwisch, D.G. (1995). Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels, *Carbohydrate Polymers, 28*,1, 15-21.

CIGB. 2001. *Tailings dams: risk of dangerous occurrences.* Communications présentées au Geoenvironmental Engineering: Geoenvironmental Impact Management: Proceedings of the third conference organized by the British Geotechnical Association and Cardiff School of Engineering, Cardiff University, and held in Edinburgh on 17–19 September 2001.

Coulibaly, Y., Belem, T. and Cheng, L. 2017. Numerical analysis and geophysical monitoring for stability assessment of the Northwest tailings dam at Westwood Mine, *International Journal of Mining Science and Technology, 27*,4, 701-710.

Coussy, S., Benzaazoua, M., Blanc, D., Moszkowicz, P. and Bussière, B. 2012. Assessment of arsenic immobilization in synthetically prepared cemented paste backfill specimens, *Journal of environmental management, 93*,1, 10-21.

Crowder, J.J. 2004. Deposition, consolidation, and strength of a non-plastic tailings paste for surface disposal, 162p. Thèse de doctorat en génie civil, Université de Toronto, Canada.

Davies, M.P. 2002. Tailings impoundment failures: are geotechnical engineers listening, *Geotechnical News-Vencouver, Vol. 20, no 20*.

Davies, M.P. and Rice, S. 2001. *An alternative to conventional tailings management–"dry stack" filtered tailings.* Communications présentées au Proceedings of the 8th international conference on tailings and mine waste.

Davies, M.P. and Lighthall, P.C. 2001. *Geotechnical aspects of several recent mine tailings impoundment failures.* Communications présentées au Proceedings of the 54th Canadian Geotechnical Conference, Calgary, Alta.

Dergunov, S.A. and Mun, G.A. 2009. γ-irradiated chitosan-polyvinyl pyrrolidone hydrogels as pH-sensitive protein delivery system, *Radiation physics and chemistry, 78*,1, 65-68.

Deschamps, T. 2009. *Étude du comportement physique et hydrogéochimique d'un dépôt de résidus miniers en pâte dans des conditions de surface= Study of the Physical and Hydrogeochemical behaviour of surface paste disposal.* Doctoral dissertation, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue.

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Aubertin, M., Bouzahzah, H. et Martin, V. 2009. Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface: Cas des dépôts en pâte, *DÉCHE TS*, 19.

Dixon-Hardy, Darron W. and Engels, J.M. 2007. Methods for the disposal and storage of mine tailings, *Land Contamination & Reclamation, 15*,3, 301-317.

Dzinomwa, G.P.T., Wood, C.J. and Hill, D.J.T. 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. and 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.

Elliott, M. 2004. Superabsorbent polymers, *Product development scentist for SAP. BASF Aktiengesellschaft ss, 13*.

Errede, L.A. 1986. Polymer swelling 2: A restudy of poly (styrene-co-divinylbenzene) swelling in terms of the cross-link density1, *Journal of applied polymer science, 31*,6, 1749-1761.

Errede, L.A., Osada, Y. and 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.

Errede, L.A. 1991. *Molecular interpretations of sorption in polymers*, Springer-Verlag.

Fala, O., Aubertin, M., Molson, J.W., Bussière, B., Wilson, G.W., Chapuis, R., and Martin V. 2003. *Numerical modelling of unsaturated flow in uniform and heterogeneous waste rock piles.* Communications présentées au Sixth International Conference on Acid Rock Drainage

(ICARD), Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Cairns, Australia, Publication Series, Vol. 3.

Fanta, G.F., Stout, E.I. and Doane, W.M., 1979. Highly absorbent graft copolymers of polyhydroxy polymers, acrylonitrile, and acrylic comonomers. U.S. Patent No 4,134,863.

Farkish, A. 2013. SAP Based Rapid Dewatering of Oil Sands Mature Fine Tailings. Doctoral dissertation, Department of Civil Engineering University of Ottawa, Canada.

Farkish, A. and 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. *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press.

Flory, P.J. and Rehner Jr, J. (1943). Statistical mechanics of cross-linked polymer networks I. Rubberlike elasticity, *The journal of chemical physics, 11*,11, 512-520.

Fortin, S., Lamontagne, A., Poulin, R. and Tassé, N. 2000. The use of basic additives to tailings in layered co-mingling to improve AMD control, *InfoMine Inc., Vancouver, BC*.

Fourie, A.B. 2003. In search of the sustainable tailings dam: Do high-density thickened tailings provide the solution, *School of Civil and Environmental Engineering, University of the Witwaterstrand, South Africa, 12*.

Fourie, A.B. 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.B., Blight, G.E. and Papageorgiou, G. 2001. Static liquefaction as a possible explanation for the Merriespruit tailings dam failure, *Canadian Geotechnical Journal, 38*,4, 707-719.

Gao, D. 2002. Superabsorbent polymer composite (SAPC) materials and their industrial and high-tech applications. Doctoral dissertation, Faculty of Chemistry and Physics, Technical University Bergakademie Freiberg.

Gil, E. and Hudson, S. 2004. Stimuli-reponsive polymers and their bioconjugates. *Progress in Polymer Science. Vol.* 29 No. 12, pp. 1173-1222, *ISSN*: 0079-6700.

Gowan, M., Lee, M. and Williams, D.J. 2010. *Co-disposal techniques that may mitigate risks associated with storage and management of potentially acid generating wastes.* Communications présentées au The First International Seminar on the Reduction of Risk in the Management of Tailings and Mine Waste, Australian Centre for Geomechanics.

Guo, M., Pitet, L.M., Wyss, H.M., Vos, M., Dankers, P.Y. and Meijer, E.W. 2014. Tough stimuli-responsive supramolecular hydrogels with hydrogen-bonding network junctions, *Journal of the American Chemical Society, 136*,19, 6969-6977.

Hasholt, M.T., Jensen, O.M., Kovler, K. and Zhutovsky, S. 2012. Can superabsorent polymers mitigate autogenous shrinkage of internally cured concrete without compromising the strength?, *Construction and Building Materials, 31*, 226-230.

Hassani, F.P. and Archibald, J.F. 1998. Mine backfill handbook, *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Quebec, Canada Google Scholar*.

Hoffmann, A.S. 2002. Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews, 54*,1, 3-12.

Ilmain, F., Tanaka, T. and Kokufuta, E. 1991. Volume transition in a gel driven by hydrogen bonding, *Nature, 349*,6308, 400.

Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E.H., Lebkiri, A. et 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)), *J. Mater. Environ.* .

James, H.M. and Guth, E. 1947. Theory of the increase in rigidity of rubber during cure, *The Journal of Chemical Physics, 15*,9, 669-683.

Jen, A.C., Wake, M.C. and Mikos, A.G. 1996. Hydrogels for cell immobilization, *Biotechnology and bioengineering, 50*,4, 357-364.

Jensen, O.M. 2008. *Use of superabsorbent polymers in construction materials.* In 1st International Conference on Microstructure Related Durability of Cementitious Composites, Nanjing, China.

Jensen, O.M. and Hansen, P.F. 2001. Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background, *Cement and concrete research, 31*,4, 647-654.

Jensen, O.M. and Hansen, P.F. 2002. Water-entrained cement-based materials: II. Experimental observations, *Cement and Concrete Research, 32*,6, 973-978.

Jewell, R.J. and Fourie, A.B. 2006. *Paste and thickened tailings: a guide*, Australian Centre for Geomechanics, The University of Western Australia.

Jhon, M.S. and Andrade, J.D. 1973. Water and hydrogels, *Journal of Biomedical Materials Research Part A, 7*,6, 509-522.

Kabiri, K., Faraji-Dana, S. and Zohuriaan-Mehr, M.J. 2005. Novel sulfobetaine-sulfonic acid-contained superswelling hydrogels, *Polymers for advanced technologies, 16*,9, 659-666.

Kashyap, N.K.M.R.K.N., Kumar, N. and Kumar, M.N.V.R. 2005. Hydrogels for pharmaceutical and biomedical applications, *Critical Reviews™ in Therapeutic Drug Carrier Systems, 22*,2.

Klohn Crippen Berger (KCB), 2017. Report 2.50.1, Study of tailings management technologies. Prepared for the Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project, October 31, 164 p.

Kossoff, D., Dubbin, W.E., Alfredsson, M., Edwards, S.J., Macklin, M.G. and Hudson-Edwards, K.A. 2014. Mine tailings dams: characteristics, failure, environmental impacts, and remediation, *Applied Geochemistry, 51*, 229-245.

Lamontagne, A., Lefebvre, R., Poulin, R. and Leroueil, S. 1999. *Modelling of acid mine drainage physical processes in a waste rock pile with layered co-mingling.* In Proceedings of the 52nd Canadian Geotechnical Conference, Regina, Sask., 25–27 October 1999. pp. 479–485.

Leduc, M., Backens, M. and Smith, M.E. 2004. *Tailings co-disposal at the Esquel gold mine Patagonia, Argentina.* In Proceedings of the SME Annual Meeting, Denver, Colo.

Leduc, M. and Smith, M.E. 2003. Tailings Co-disposal™ innovations for cost savings and liability reduction, *The Latin American Mining Record*.

Lee, H.B., Jhon, M.S. and Andrade, J.D. 1975. Nature of water in synthetic hydrogels. I. Dilatometry, specific conductivity, and differential scanning calorimetry of polyhydroxyethyl methacrylate, *Journal of colloid and interface science, 51*,2, 225-231.

Lee, K.Y. and Mooney, D.J. 2001. Hydrogels for tissue engineering, *Chemical reviews, 101*,7, 1869-1880.

Lee, W.F. and 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.

Li, A., Wang, A. and Chen, J. 2004. Studies on poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite. I. Synthesis and characterization, *Journal of Applied Polymer Science, 92*,3, 1596-1603.

Li S., Chen Q. and Wang X. 2016. Superiority of filtered tailings storage facility to conventional tailings impoundment in southern rainy regions of China. Sustainability, 8, 1130; doi:10.3390/su8111130, 12p.

Li, W., An, H., Tan, Y., Lu, C., Liu, C., Li, P. and Wang, P. 2012. Hydrophobically associated hydrogels based on acrylamide and anionic surface active monomer with high mechanical strength, *Soft Matter, 8*,18, 5078-5086.

Lin, C.C. and Metters, A.T. 2006. Hydrogels in controlled release formulations: network design and mathematical modeling, *Advanced drug delivery reviews, 58*,12-13, 1379-1408.

Liu, Z.S. and Rempel, G.L. 1997. Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers, *Journal of Applied Polymer Science, 64*,7, 1345-1353.

Macron, J. 2014. *Hydrogels en milieux immergés: de l'adhésion macroscopique aux mécanismes moléculaires.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Manandhar, P., Calvert, P.D. and Buck, J.R. 2011. *An elastomeric ionic hydrogel sensor for large strains.* Communication présentée au Proceedings of the Bioengineering Conference (NEBEC), 2011 IEEE 37th Annual Northeast.

Margaris, A.V. 2014. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR): Applications in Archaeology, *Encyclopedia of Global Archaeology* (pp. 2890-2893) Springer, 2890-2893.

Martin, T.E., Davies, M.P., Rice, S., Higgs, T. and Lighthall, P.C. 2002. Stewardship of tailings facilities, AMEC Earth & Environmental Limited, Burnaby, B.C. Canada, AMEC Simons Ltd., Vancouver, B.C., Canada.

Martin, V., Aubertin, M. and McMullen, J. 2006. *Surface disposal of paste tailings.* Communucation présentée au Proceedings of the 5th International Congress on Environmental Geotechnics, Cardiff, Wales, UK.

Martin, V., McMullen, J. et Aubertin, M. 2005. *Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur.* In Proceedings of the 2nd International Symposium on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada.

McCarthy, D.F. 1977. *Essentials of soil mechanics and foundations*, Reston Publishing Company Virginia.

McMahon, B., Philips, J.T. and Hutton, W.A. 1996. *The evaluation of thickened tailings in a seismic area.* Communications présentées au Proceedings of the 3rd International Conference on Tailings and Mine Waste.

McNeill, M.E. and Graham, N.B. 1993. Properties controlling the diffusion and release of water-soluble solutes from poly (ethylene oxide) hydrogels 1. Polymer composition, *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 4*,3, 305-322.

Mechtcherine, V., and 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., Dudziak, L. and 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.

Miquelard-Garnier, G. 2007. *Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Miquelard-Garnier, G., Demoures, S., Creton, C. and Hourdet, D. 2006. Synthesis and rheological behavior of new hydrophobically modified hydrogels with tunable properties, *Macromolecules, 39*,23, 8128-8139.

Mönnig, S. 2009. Superabsorbing additions in concrete: applications, modelling and comparison of different internal water sources. Doctoral dissertation, Faculty of Civil and Environmental Engineering of the Stuttgart University.

Mönnig, S. and Lura, P. 2007. Superabsorbent polymers an additive to increase the freeze-thaw resistance of high strength concrete, *Advances in construction materials 2007* (pp. 351-358) Springer, 351-358.

Monti, P. and Simoni, R. 1992. The role of water in the molecular structure and properties of soft contact lenses and surface interactions, *Journal of molecular structure, 269*,3-4, 243-255.

Morisaku, T., Watanabe, J., Konno, T., Takai, M. and Ishihara, K. 2008. Hydration of phosphorylcholine groups attached to highly swollen polymer hydrogels studied by thermal analysis, *Polymer, 49*,21, 4652-4657.

Morris, P.H. and Williams, D.J. 1997. Results of field trials of co-disposal of coarse and fine coal wastes, *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, Section A-Mining Industry, 106*, A38-A41.

Nakasako, M. 1999. Large-scale networks of hydration water molecules around bovine β-trypsin revealed by cryogenic X-ray crystal structure analysis1, *Journal of molecular biology, 289*,3, 547-564.

Nikolic, A. 2007. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), *Kvalitet voda (Serbia)*.

Omidian, H., Hashemi, S.A., Sammes, P.G., and Meldrum, I. 1999. Modified acrylic-based superabsorbent polymers (dependence on particle size and salinity), *Polymer, 40*,7, 1753-1761.

Omidian, H., Hashemi, S.A., Sammes, P.G., and Meldrum, I. 1998. Modified acrylic-based superabsorbent polymers. Effect of temperature and initiator concentration, *Polymer, 39*,15, 3459-3466.

Osada, Y. 1987. Conversion of chemical into mechanical energy by synthetic polymers (chemomechanical systems), *Polymer Physics* (pp. 1-46) Springer, 1-46.

Patel, A. and Mequanint, K. 2011. Hydrogel biomaterials, *Biomedical engineering-frontiers and challenges,* InTechOpen. Departement of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London Ontario, Canada.

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.A., Bures, P., Leobandung, W.S. and Ichikawa, H. 2000. Hydrogels in pharmaceutical formulations, *European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics, 50*,1, 27-46.

Piérard, J., Pollet, V. and Cauberg, N. 2006. Mitigating autogenous shrinkage in HPC by internal curing using superabsorbent polymers. In *International RILEM conference on volume changes of hardening concrete: Testing and mitigation* (pp. 97-106). RILEM Publications SARL.

Potvin, Y., Thomas, E. and Fourie, A. 2005. *Handbook on mine fill. Australian Centre of Geomechanics, The University of Western Australia, Nedlands, Australia*: ISBN 0–9756756–2-1.

Poudama, E.L., Mbonimpa, M., Belem T., Maqsoud, A., Mahboub K.E., Kabamba C.N. and El-hoda A.N. 2019. Assessment of the influence of aqueous solutions chemistry on the water absorbency of recycled superabsorbent polymer. Géo St-John 2019, Terre-Neuve-et-Labrador, Canada.

Poulin, R., Patterson, R.J. and Hadjigeorgiou, J. 1994. *On the comingling of mine wastes and tailings.* Communications présentées au Proceedings of the 3rd International Conference on Environmental Issues and Waste Management in Energy and Mining Production, Perth, Australia.

Pourjavadi, A., Fakoorpoor, S.M., Hosseini, P., and Khaloo, A. 2013. Interactions between superabsorbent polymers and cement-based composites incorporating colloidal silica nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, *37*, 196-204.

Qiu, Y. and Park, K. 2001. Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced drug delivery reviews, 53*,3, 321-339.

Ramazani-Harandi, M.J., Zohuriaan-Mehr, M.J., Yousefi, A.A., Ershad-Langroudi, A. and Kabiri, K. 2006. Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent polymer hydrogels, *Polymer testing, 25*,4, 470-474.

Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. et Lemons, J.E. 2006. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine, *MRS Bull, 31*, 59.

Rico, M., Benito, G., Salgueiro, A.R., Díez-Herrero, A. and Pereira, H.G. 2008. Reported tailings dam failures: A review of the European incidents in the worldwide context, *Journal of hazardous materials, 152*,2, 846-852.

Ritger, P.L. and Peppas, N.A. 1987. A simple equation for description of solute release I. Fickian and non-fickian release from non-swellable devices in the form of slabs, spheres, cylinders or discs, *Journal of controlled release, 5*,1, 23-36.

Robinsky, E.I. 1975. Thickened discharge - New approach to tailings disposal, *CIM bulletin, 68*,764, 47-53.

Rolland, L. 2013. *Propriétés physico-chimiques de capsules d'hydrogel à coeur liquide.* Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Rubinstein, M. and Dobrynin, A.V. 1999. Associations leading to formation of reversible networks and gels, *Current opinion in colloid & interface science, 4*,1, 83-87.

Rutot, D. et Dubois, P. 2004. Les (bio) polymeres biodegradables: l'enjeu de demain?, *Chimie Nouvelle. Service des Matériaux Polymères et Composites, Centre de Recherche Materia Nova, Université de Mons-Hainaut, Place du Parc, 20, 7000 Mons*,86, 66-74.

Sadeghi, M. 2012. Synthesis of a biocopolymer carrageenan-g-poly (AAm-co-IA)/montmorilonite superabsorbent hydrogel composite, *Brazilian Journal of Chemical Engineering, 29*,2, 295-305.

Sahi, A., Belem, T., Maqsoud, A. and Mbonimpa M. 2017. Preliminary assessment of tailings pulp thickening using super absorbent polymers, Canadian Geotechnical Conference, GeoOttawa2017, Ottawa, Canada (paper 832), 8 p.

Samal, R.K. and Bhuyan, B.L. 1994. Chemical modification of lignocellulosic fibers I. Functionality changes and graftcopolymerization of acrylonitrile onto pineapple leaf fibers; their characterization and behavior, *Journal of applied polymer science, 52*,12, 1675-1685.

Schröfl, C., Mechtcherine, V. and 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.

Simms, P. 2016. 2013 Colloquium of the Canadian Geotechnical Society: Geotechnical and geoenvironmental behaviour of high-density tailings, *Canadian Geotechnical Journal, 54*,4, 455-468.

Snoeck, D., Van Tittelboom, K., De Belie, N., Steuperaert, S. and Dubruel, P. 2012. The use of superabsorbent polymers as a crack sealing and crack healing mechanism in cementitious materials. In *Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting III: 3rd International Conference on Concrete Repair, Rehabilitation and Retrofitting, ICCRRR-3, 3–5 September 2012* (p. 58). CRC Press Cape Town, South Africa.

Sjödahl, P. 2006. *Resistivity investigation and monitoring for detection of internal erosion and anomalous seepage in embankment dams*, Engineering Geology, Lund University Lund, Sweden,

Smith, B.C. 2011. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*, CRC press.

Snoeck, D., Schaubroeck, D., Dubruel, P. and De Belie, N. 2014. Effect of high amounts of superabsorbent polymers and additional water on the workability, microstructure and strength of mortars with a water-to-cement ratio of 0.50, *Construction and Building Materials, 72*, 148-157.

Staples, T.L. and Chatterjee, P.K. 2002. Synthetic superabsorbents, *Textile Science and Technology* (Vol. 13, pp. 283-322) Elsevier, 283-322.

Strachan, C. 2002. Review of tailings dam incident data, *Mining Environment Management*, 7-9.

Tanaka, T. and Fillmore, D.J. 1979. Kinetics of swelling of gels, *The Journal of Chemical Physics, 70*,3, 1214-1218.

Theriault, J., Frostiak, J. and Welch, D. 2003. *Surface disposal of paste tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania.* Communications présentées au Proceedings of Sudbury.

USCOLD, T.D.I. 1994. US Committee on Large Dams (USCOLD), *Denver, Colorado*.

Verburg, R.B. 2001. *Use of paste technology for tailings disposal: potential environmental benefits and requirements for geochemical characterization.* Communications présentées au IMWA Symposium.

Vick, S.G. 1996. Failure of the Omai dam, *Geotechnical News*, 34-39.

Vick, S.G. 2001. *Stability aspects of long-term closure for sulphide tailings.* Communications présentées au Seminar on Safe Tailings Dam Constructions, Gallivare.

Vick, S.G. 1990. *Planning, design, and analysis of tailings dams*, BiTech.

Vick, S.G. and Bromwell, L.G. 1989. Risk analysis for dam design in karst, *Journal of Geotechnical Engineering, 115*,6, 819-835.

Vivek, A.V. and 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.

Wack, H. et Ulbricht, M. 2007. *Gel blocking effects during the swelling of polymeric hydrogels.* Communications présentées au Proc. First International Conference on Self Healing Materials, Nordwijk aan Zee, The Netherlands.

Wang, C., Harbottle, D., Liu, Q. and 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. and Wang, A. 2010. Synthesis, characterization and swelling behaviors of hydroxyethyl cellulose-g-poly (acrylic acid)/attapulgite superabsorbent composite, *Polymer Engineering & Science, 50*,5, 1019-1027.

Wang, X.T., Feng, X., Xu, Z. and Masliyah, J.H. 2010. Polymer aids for settling and filtration of oil sands tailings, *The Canadian Journal of Chemical Engineering, 88*,3, 403-410.

Welch, D. 2003. Advantages of Tailings Thickening and Paste Technology, *Responding to Change-Issues and Trends in Tailings Management-Golder Associates Report, 5*.

Wichterle, O. and Lim, D. 1960. Hydrophilic gels for biological use, *Nature, 185*,4706, 117.

Wickland, B.E. and Wilson, G.W. 2005. Self-weight consolidation of mixtures of mine waste rock and tailings, *Canadian Geotechnical Journal, 42*,2, 327-339.

Wickland, B.E., Wilson, G.W., Wijewickreme, D. and Klein, B. 2006. Design and evaluation of mixtures of mine waste rock and tailings, *Canadian Geotechnical Journal, 43*,9, 928-945.

Williams, D.J. 1997. *Effectiveness of co-disposing coal washery wastes.* Communications présentées au Proceedings of the 4th International Conference on Tailings and Mine Waste.

Williams, M.P.A., Seddon, K.D. and Fitton, T.G. 2008. *Surface disposal of paste and thickened tailings–a brief history and current confronting issues.* Communications présentées au Proceedings of the 11th International Conference on Paste and Thickened Tailings, Perth, Australia.

Yu, C., Yun-fei, L., Huan-lin, T. and Hui-min, T. 2010. Study of carboxymethyl chitosan based polyampholyte superabsorbent polymer I: optimization of synthesis conditions and pH sensitive property study of carboxymethyl chitosan-g-poly (acrylic acid-co-dimethyldiallylammonium chloride) superabsorbent polymer, *Carbohydrate Polymers, 81*,2, 365-371.

Yun, K.K., Kim, K.K., Choi, W. and Yeon, J.H. 2017. Hygral behavior of superabsorbent polymers with various particle sizes and cross-linking densities, *Polymers, 9*,11, 600.

Zhang, J., Li, A. and Wang, A. 2006. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgite superabsorbent composite, *Carbohydrate Polymers, 65*,2, 150-158.

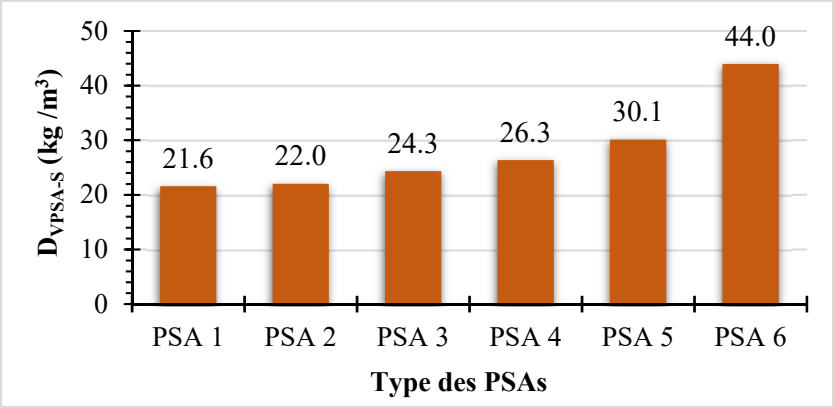
Zhang, J., Liu, R., Li, A. and Wang, A. 2006. Preparation, swelling behaviors and application of polyacrylamide/attapulgite superabsorbent composites, *Polymers for advanced technologies, 17*,1, 12-19.

Zhang, J. and 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.

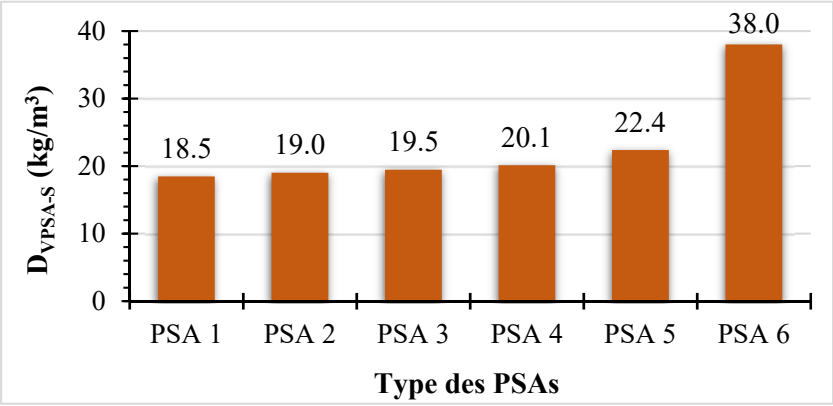
Zhao, Y., Su, H., Fang, L. and Tan, T. 2005. Superabsorbent hydrogels from poly (aspartic acid) with salt-, temperature-and pH-responsiveness properties, *Polymer, 46*,14, 5368-5376.

Zohuriaan-Mehr, Mohammad J. and Kabiri, K. (2008). Superabsorbent polymer materials: a review, *Iranian polymer journal, 17*,6, 451.

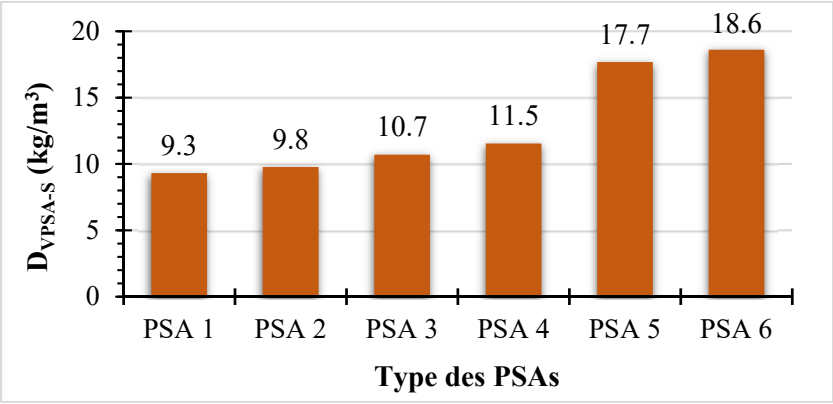
ANNEXE A DOSAGE VOLUMIQUE DES PRINCIPAUX RÉSULTATS DE DÉSHYDRATATION



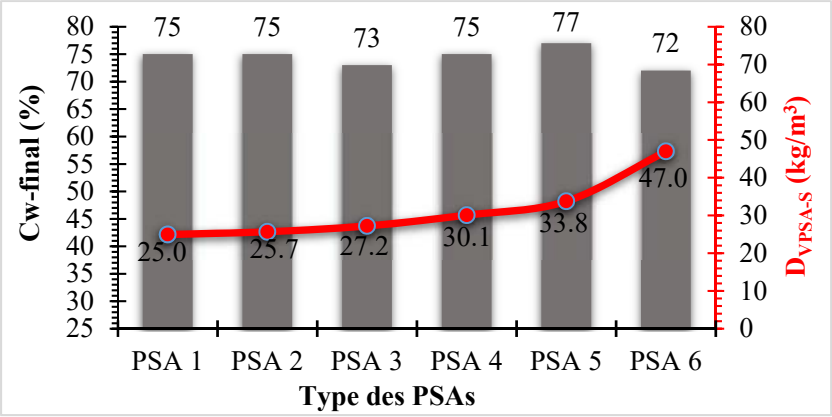
a) Dosage volumique pour atteindre le C_{w-f} de 68% à partir de C_{w-i} de 25%



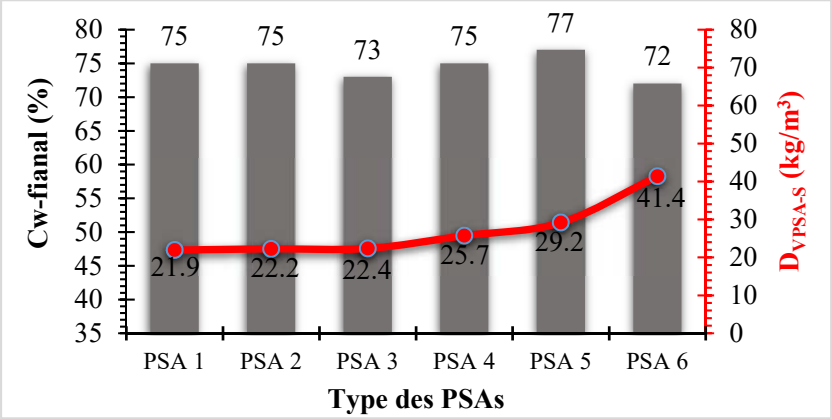
b) Dosage volumique pour atteindre le C_{w-f} de 68% à partir de C_{w-i} de 35%



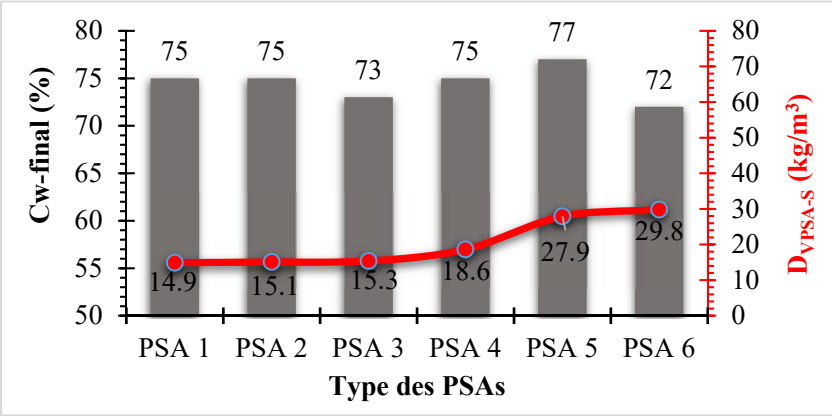
c) Dosage volumique pour atteindre le C_{w-f} de 68% à partir de C_{w-i} de 50%



a) Dosage volumique pour atteindre le $C_{w\text{-}f\ stable}$ à partir d'un $C_{w\text{-}i}$ de 25%



b) Dosage volumique pour atteindre le $C_{w\text{-}f\ stable}$ à partir d'un $C_{w\text{-}i}$ de 35%

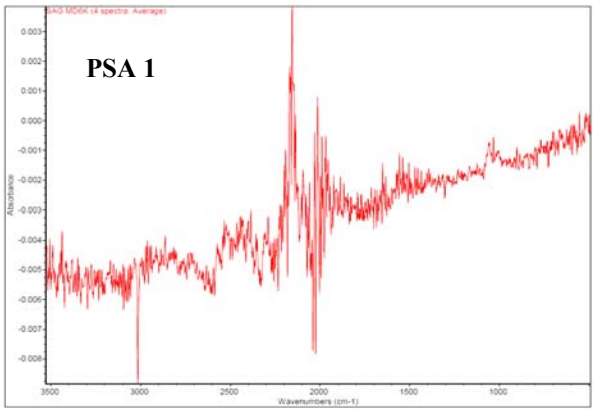


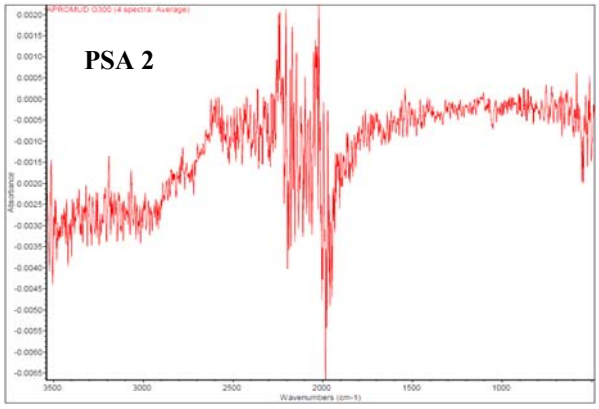
c) Dosage volumique pour atteindre le $C_{w\text{-}f\ stable}$ à partir d'un $C_{w\text{-}i}$ de 50%

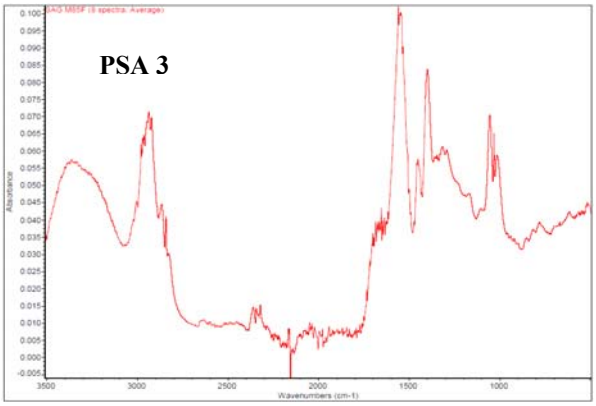
ANNEXE B ANALYSE CHIMIQUE DES EAUX DES PULPES DES RÉSIDUS MINIERS

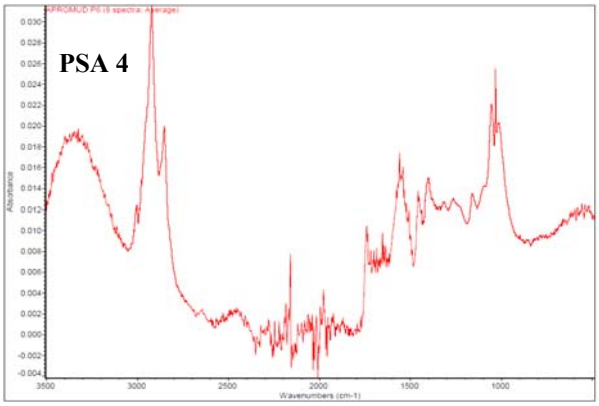
Éléments	*LDM	Concentration (mg/L)		
		Malartic	LaRonde	Westwood
Al	0,010	0,063	2,36	0,051
As	0,060	0,115	0,108	0,092
Ba	0,001	0,082	0,085	0,041
Ca	0,030	482	768	483
Co	0,004	0,166	0,082	0,014
Cu	0,003	2,87	0,866	0,028
Fe	0,006	0,78	0,207	0,054
K	n/d	260	85,1	122
Mg	0,001	6,71	2,67	5,13
Mo	0,009	0,445	0,122	0,115
Na	n/d	550	1020	454
Ni	0,004	0,14	0,009	0,009
S	0,090	921	2010	913
Si	0,040	4,1	0,732	3,44
Zn	0,005	0,036	0,071	0,04

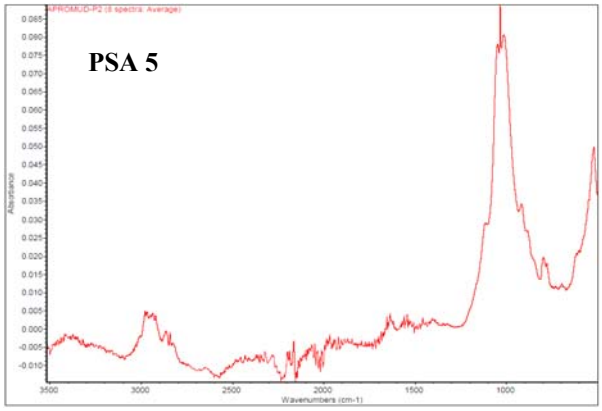
ANNEXE C SPÊTRES FTIR DE SIX PSAs

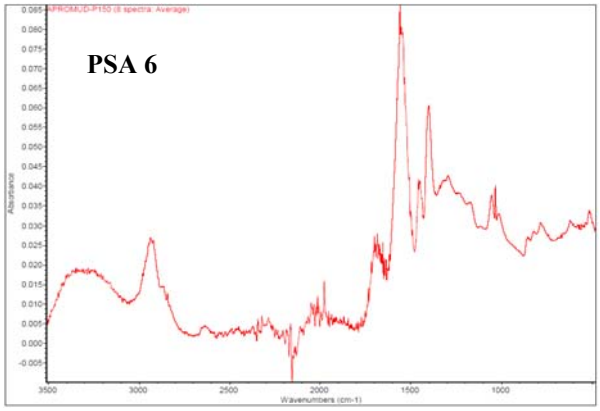












ANNEXE D ARTICLE 2: OPTIMIZATION OF SUPERABSORBENT POLYMERS (SAPS) DOSAGE FOR DEWATERING MINE TAILINGS SLURRY

C. N. Kabamba, T. Belem, M. Mbonimpa, A. Maqsoud, K. El Mahboub, L. É. Poudama, N. E. Addi,
Research Institute on Mines and Environment (RIME), Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue - UQAT, Rouyn-Noranda, Québec, Canada

J.F. Lemay
Centre de transfert de technologie du Collège Shawinigan, Shawinigan, Québec, Canada

ABSTRACT
This paper deals with the experimental use of superabsorbent polymers (SAPs) as a promising alternative for mine tailings slurry dewatering due to their abilities to absorb and immobilize large amounts of water. Six types of SAP with different chemical compositions have been used for this purpose. The initial solid mass concentrations of tailings ($C_{w\text{-}initial}$) were 35% and 50%, while 68% was the targeted final solid content ($C_{w\text{-}final}$). The tests were performed by varying the SAP dosages (kg SAP/t mine tailings slurry) and its equilibrium time in the tailings slurries. The results show that it is possible to reach and even exceed the targeted $C_{w\text{-}final}$ value of 68%. Indeed, to achieve a $C_{w\text{-}final}$ = 68% from a tailings slurry of $C_{w\text{-}initial}$ of 50 and 35%, the SAP dosages range between 6.5 and 13.0 kg/t and 14.6 and 30 kg/t, respectively.

RÉSUMÉ
Cet article traite de l'utilisation expérimentale des polymères superabsorbants (PSAs) comme alternative prometteuse à la déshydratation des résidus miniers en pulpe en raison de leur capacité à absorber et à immobiliser de grandes quantités d'eau. Six types de PSA de différentes compositions chimiques ont été utilisés à cette fin. Les pourcentages en solide initiaux ($C_{w\text{-}initial}$) étaient de 35% et 50%, tandis que 68% correspondait au pourcentage solide final cible ($C_{w\text{-}final}$). Les tests ont été effectués en faisant varier les dosages en PSA (kg PSA/t de résidus en pulpe) et leur temps de résidence dans les pulpes de résidus. Les résultats montrent qu'il est possible d'atteindre et même de dépasser la valeur cible $C_{w\text{-}final}$ de 68%. En effet, pour obtenir un $C_{w\text{-}final}$ de 68% à partir d'une pulpe de résidus ayant un $C_{w\text{-}initial}$ de 50% et 35%, des plages de dosage de PSA entre 6,5 et 13,0 kg/t et 14,6 et 30 kg/t ont été respectivement utilisés.

1. INTRODUCTION

Ore deposits are exploited by the mining industry because of the valuable minerals they contain. To move from hard rock to metal concentrate, ores are finely ground to extract valuable metals. These operations generate millions of tonnes of mine tailings slurries. This trend is expected to intensify due to a growing demand for mineral resources and technological advances that allow the exploitation of the poor deposits by hydrometallurgy and the finer ore grinding in order to release as much as possible of metals contained in mineral rocks, respectively (Simms, 2016). The mine tailings slurry is produced in the form of pulp (mixture of crushed rock and water) having a solid mass content (C_w) usually between 25 and 45% (Aubertin et al., 2002) with very high corresponding gravimetric water content (w) (between 300 and 122%).

The mine tailings slurries are generally pumped into storage areas circumscribed by dykes (McMullen et Aubertin, 2005). This relatively simple and inexpensive disposal method sometimes entails huge operating costs and substantial environmental responsibility related to the long-term geotechnical stability of the dykes and the restoration of these storage sites, respectively (Wang et al., 2014; Aubertin et al., 2013a, b). Several physical problems may compromise the geotechnical stability of these dykes (Simms, 2016; Aubertin et al., 2013a, b; Azam et Li, 2010). The mine tailings slurry spill can have serious short and long-term environmental and socio-economic impacts, especially when tailings contain reactive minerals that may generate acid mine drainage or contaminated mine drainage.

Faced with the tightening of constraints, both in terms of legislation, social pressures and the environmental responsibility of the mining industry, emerging disposal strategies alternative to the conventional method have been proposed. These include the surface disposal of mine tailings slurry in thickened form obtained using various machinery such as conventional thickeners, high-rate and high-density thickeners (Bussiere, 2007; Jewell et Fourie, 2006; Crowder, 2003; Robinsky, 1975) and in filtered form (disc filters, filters press). These emerging disposal strategies make it possible to improve the mechanical and hydrogeotechnical properties of fine tailings slurry (Simms, 2016; Fourie, 2012; Bussière, 2007; Martin et al., 2005), and consequently, to ensure the geotechnical stability of dikes. However, despite these numerous benefits, the conventional mine tailings slurry disposal approach remains the most widely used method in the mining industry around the world (Simms, 2016) because of their

low costs. In fact, the efficiency of tailings densification techniques depends on *i*) the tailings slurry properties, and *ii*) the operating conditions. The operating conditions are those of the crusher (size of the ore particles in the feed), and the concentrator. The tailings properties are the initial solid content ($C_{w\text{-}initial}$) of the thickener feed and the mineralogical composition of the ore (Martin et al., 2005; Robinsky, 1975). The variation of these parameters sometimes makes the densification approaches more complex and very expensive for the mining industry. However, to be attractive, these processes should be inexpensive while allowing to get the expected mechanical and hydrogeotechnical properties (Bussiere, 2007). However, because of the frequency of conventional tailings dam failures observed in recent years, the mining industry is increasingly inclined to consider these new methods of surface storage of densified tailings (e.g. KCB, 2017; Li et al., 2016).

The safe, sustainable and affordable mine tailings slurry management remains a field open to research and technological development. It is in this context that the experimental use of polymers for the dehydration of mine tailings slurry is a promising approach for the mining industry because of its capacity for water absorption and retention (Wang et al., 2014).

The polymer in question is a macromolecular network of hydrophilic polymer chains constituted by the identical repetition of an atomic pattern (monomers), linear from each other and regularly interconnected from one another by crosslinking nodes. The crosslinking may be of a physical or chemical nature thus forming a network of crosslinking agents (Macron, 2014; Snoeck et al., 2014; Hoffmann, 2002). This gives polymers the ability to absorb and store large quantities of liquid between their macromolecular chains in comparison with their own mass without degrading and dissolving in the solvent (Sahi et al., 2017; Farkish et Fall, 2013; Patel et Mequanint, 2011; Wang et al., 2010; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Lee et Yang, 2004; Hoffmann, 2002; Staples et Chatterjee, 2002). Because of these characteristics, polymers are materials commonly referred to as superabsorbent polymers (SAPs) (Kabiri et al., 2005). Hydrogel is the state of a swollen polymer of liquid that it has absorbed.

Since the first synthesis of hydrogel in 1960 for biological use (Wichterle et Lim, 1960), the technology and use of SAPs has grown steadily to the point of interest in several other sectors such as food industry (Chen et al., 1995), agriculture (Lentz et al., 1992), tissue engineering (Lee et Mooney, 2001), bio-solids dewatering (Murthy et al., 2000), etc.

Because of their ability to absorb and retain water, SAPs have been tested in the mining sector, particularly for the dewatering of coal fine particles or mature fine tailings from bituminous sand ores (Wang et al., 2010; Dzinomwa et al., 1997). SAPs also find applications in civil engineering (Hasholt et al., 2012) and in the field of environmental protection, etc.

The classification of the polymers can be made according to various criteria, which are in particular, the source of the materials used in the synthesis (synthetic, natural and hybrid polymers), the nature of the crosslinking nodes (physical or chemical polymers), the methods of preparation or polymerization synthesis (homo-polymer, copolymer), the ionic charges (non-ionic, cationic, anionic, and amphoteric polymers), etc. (Patel et Mequanint, 2011; Zohuriaan-Mehr et Kabiri, 2008; Ratner et al., 2006).

The main objective of this research project is to experimentally investigate the use of SAPs for the densification of mine tailings slurries that must be stored on the surface in tailings storage facility (TSF). This will include optimizing the SAPs dosage in order to achieve a targeted storage solid content ($C_{w\text{-}final}$) that corresponds to the chosen technique (thickened, paste or filtered tailings).

2. EXPERIMENTAL PROGRAM

2.1. Materials

2.1.1 Tailings sample

To carry out this study, mine tailings slurries were collected in three 200-liter plastic barrels at the mine M site. Each barrel of mine tailings slurry was homogenized, then samples of supernatant water and slurry were taken with care from the barrels in order to have representative samples on which different physicochemical characterizations were carried out. In particular, the initial water content (w_i) and the corresponding solid content ($C_{w\text{-}initial}$), the mineralogical composition of the tailings (by X-Ray Diffraction, XRD), and the chemical composition of the tailings supernatant water (by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, ICP-AES) were determined. The values of w_i and $C_{w\text{-}initial}$ obtained for the different barrels are shown in Table 1. The w_i varies between 26.0 and 31.6% while the $C_{w\text{-initial}}$ varies between 76.0 and 78.4%.

Table1. Water and solids contents of mine tailings sampled

%	Barrel 1	Barrel 2	Barrel 3
w_i	30.1	31.6	26.0
$C_{w\text{-}initial}$	76.9	76.0	78.4

The results of the mineralogical analysis of mine tailings presented in Table 2 show that the tailings are mainly composed of albite (42%), quartz (24%), and orthoclase (~11%). The mine tailings also contain a low percentage of sulphides, ~2% of pyrite and a few neutralizing minerals such as dolomite (2.5%) and calcite (~3%).

Table2. Mineralogical composition of mine tailings

Mineral	Grade (%)
Albite	42.32
Biotite	7.51
Calcite	2.97
Chlorite	7.62
Dolomie	2.33
Orthoclase	10.86
Pyrite	1.87
Quartz	24.42
Rutile	0.10

Table3. Elemental composition of mine tailings water

Element	DLM*	Concentration (mg/L)
Al	0.010	0.063
As	0.060	0.115
Ba	0.001	0.082
Ca	0.030	482
Co	0.004	0.166
Cu	0.003	2.87
Fe	0.006	0.78
K	n/a	260
Mg	0.001	6.71
Mo	0.009	0.445
Na	n/a	550
Ni	0.004	0.14
S	0.090	921
Si	0.040	4.1
Zn	0.005	0.036

*Detection limit of the method

The results of the ICP-AES analyses are presented in Table 3 and show the chemical composition of the mine tailings water. They reveal a high concentration of sulfur (921 mg/L), followed by sodium (550 mg/L), calcium (482 mg/L), and potassium (260 mg/L). There are also low concentrations of other metals.

2.1.2. Superabsorbent polymers (SAPs)

Six types of commercial SAPs of different chemical composition were considered in this study. The six SAPs were subjected to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis to identify their chemical compositions (Table 4). The results reveal that the six SAPs are synthetic in nature, and that SAP 5 (APROTEK P2) was coated with bentonite. The results also show similarity in the chemical composition between SAP 3 (PHP SAG M85F) and SAP 6 (APROTEK P150).

Table4. Chemical composition of the SAPs derived from FTIR analyses

Name	Commercial name	Chemical composition	Formula
SAP 1	PHP SAG MD6K	Cobalt thiocyanate	$C_2CoN_2S_2$ or $Co(SCN)_2$
		Tosylmethyl isocyanides	$CH_3C_6H_4SO_2CH_2NC$
		Nitrous oxide gas	N_2O
SAP 2	APROTEK G300	Poly(acrylonitrile)	$(C_3H_3N)_x$
		1,6-Dicyanohexane	$NC(CH_2)_8CN$
		Cyclohexane	C_6H_{12}
SAP 3	PHP SAG M85F	Poly (acrylamide), carboxyl modified	$C_9H_{12}NNaO_5$
		Methyl alcohol	CH_3OH
		5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic Acid	$C_{20}H_{30}O_2$
SAP 4	APROTEK P6	Monoelaidin	$C_{21}H_{40}O_4$
		Poly(ethylene:Propylene:Diene	-
		5a-androstane	$C_{19}H_{32}$
SAP 5	APROTEK P2	Bentonite (Brown)	$(M.nH_2O)(Al_2-Mg_x)Si_4O_{10}(OH)_2$
		Methyl alcohol	CH_3OH
		Cellophane (hydrate de cellulose)	$(C_6H_{10}O_5)_n$
SAP 6	APROTEK P150	5,8,11,14,17-Eicosapentaenoic Acid	$C_{20}H_{30}O_2$
		Poly(acrylamide), carboxyl modified	$C_9H_{12}NNaO_5$
		Clorazepate dipotassium	$C_{16}H_{11}ClK_2N_2O_4$

Particle size analysis of the SAPs was performed using the Mastersizer 3000 laser granulometer from Malvern using a dry dispersion. Figure 1 shows the volume-based grain size distribution (GSD) curves of the six types of SAP.

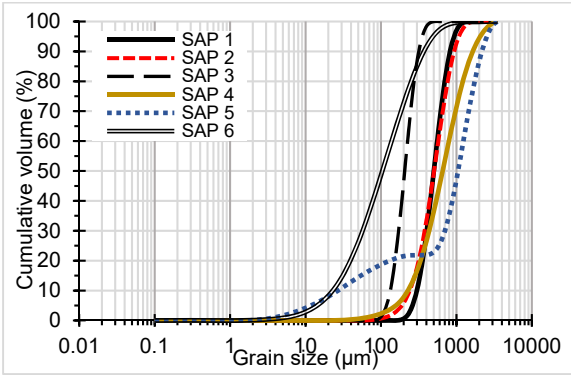


Figure 1. Grain-size distributions of the six types of SAP

The main parameters of the particle size distribution of the SAPs are presented in the Table 4. In this table, Dv_x is the size of particle for which x% of the sample is below this size.

With the exception of the GSD of SAP 5 which is a gap-grading (discontinuous) distribution, the GSD of SAP 1-4 and SAP 6 is uniform. This is confirmed by the value of the coefficient of uniformity $C_U = (Dv_{60}/Dv_{10}) < 6$. In addition, the GSDs of SAP 1 and 2 are almost identical.

Table 5. SAPs grain size distribution parameters

	SAP 1	SAP 2	SAP 3	SAP 4	SAP 5	SAP 6
Dv_{10} (µm)	297	240	132	227	26.9	22.8
Dv_{50} (µm)	501	505	206	656	1050	104
Dv_{60} (µm)	550	550	226	800	1300	149
C_U	1.9	2.3	1.7	3.5	48.3	6.5
Span	1.06	1.4	0.90	2.16	2.05	3.34

The Span is the measurement of the width of the distribution: the smaller the value the narrower the distribution (e.g. SAP 1 to 3). The Dv_{10} value corresponds to the effective diameter, the Dv_{50} value is also known as the Mass median diameter (MMD). The effective diameter (Dv_{10}) varies as follows: SAP 1 > SAP 2 > SAP 4 > SAP 3 > SAP 5 > SAP 6 (see Table 5).

2.2. Method

For the dewatering testing on mine tailings slurry, plastic containers of 0.25 m^3 capacity each were used. Two different tailings initial solid content $C_{w\text{-}initial}$ were investigated: 35% (lower limit), and 50% (upper limit). From the initial solid contents, the goal is to achieve the targeted solid content $C_{w\text{-}final}$ of 68% by varying the SAP dosage and their equilibrium time in the tailings slurry. Hence, the SAPs were added to the tailings slurry according to the indirect addition mode. This mode consists in placing the SAPs in a geotextile bag having the same porosity than filter paper. Then the bags containing the SAPs are immersed in the tailings slurry samples covered to avoid any evaporation. After 72 hours of equilibrium time, the bags are removed from the tailings slurry samples. The bags are then suspended by gravity until the free water is completely removed from the hydrogels. The bags are then weighed to determine the absorption (swelling) rate Q_{eq} as a function of the SAP dosage, as well as the final total mass M_t and/or the final water content w of the samples. This allows to determine $C_{w\text{-}final}$ as a function of the SAP dosage. The optimal equilibrium time of the SAPs in the tailings slurry of 72 hours was determined from preliminary tests.

The swelling equilibrium absorption rate Q_{eq} corresponds to the amount of water absorbed by the SAP during the equilibrium time (72 h) in the tailings slurry. It can be expressed by the following equation (Ismi et al., 2015; Lee and Yang, 2004; Sadeghi, 2012; Zhang et al., 2006) :

$$Q_{eq-SAP} = \frac{M_2 - M_1}{M_1} \quad [1]$$

where M_1 and M_2 are the mass of the dry and swollen SAP, respectively.

The SAP dosages can be defined either in terms of the mass (D_{mSAP}) or the volume (D_{vSAP}) of the tailings slurry. This corresponds to the ratios of the dry mass of SAP (M_{SAP}) to either the mass (M_{slurry}) or the volume (V_{slurry}) of the tailings slurry. These ratios are given as follows (Sahi et al., 2017):

$$D_{mSAP} = \frac{M_{SAP}}{M_{slurry}} \quad [2]$$

$$D_{vSAP} = \frac{M_{SAP}}{V_{slurry}} = \rho_{slurry}\left(\frac{M_{SAP}}{M_{slurry}}\right) = \rho_{slurry} D_{mSAP} \quad [3]$$

where ρ_{slurry} = tailings slurry density in g/cm^3, kg/m^3 or t/m^3. D_{mSAP} can be expressed in kg/t and in g/kg (or in g/g, kg/kg, t/t) whereas D_{vSAP} can be expressed in kg/m^3 (or in g/L and in t/m^3 (or in g/mL). D_{mSAP} is used in this work to express the SAP dosage.

The final solid content $C_{w\text{-}final}$ can be calculated as follows:

$$C_{w-final} = \frac{M_{slurry} C_{w-initial}}{M_{slurry} - M_{water-SAP}} \quad [4]$$

Where $C_{w-initial}$ = the initial solid mass concentration of the tailings slurry; S_{lurry} = the total mass of the slurry; $M_{water-SAP}$ = the mass of water absorbed by the SAP which is calculated as follows:

$$M_{water-SAP} = M_{swollen-SAP} - M_{SAP} = M_2 - M_1 \quad [5]$$

Hence, Eq. 5 becomes:

$$C_{w-final} = \frac{C_{w-initial}}{1 - \left(\frac{M_{swollen-SAP} - M_{SAP}}{M_{slurry}} \right)} \quad [6]$$

3. RESULTS

3.1 Achieving the target final solid content $C_{w-final}$

Figure 2 presents the SAP dosages required for the six types of SAPs to dewater the tailings slurry (with an initial $C_{w-initial}$ of 35%) until reaching the target final solid content $C_{w-final}$, set at 68%. The results reveal that the dosage for the first three SAP is almost the same and varies between 14.6 and 15.2 kg SAP/t tailings slurry although their kinetics of absorption are different.

The SAP 6 dosage is the highest (30 kg SAP/t tailings slurry), almost double the dosage of SAP 1 to 3. SAP 4 and SAP 5 have dosages respectively of 15.9 and 17.6 kg SAP/t tailings slurry which are close to the dosages required for SAP 1 to 3. It appears from this figure that the finest SAP (SAP 6) requires the highest dosage (30.0 kg SAP/t tailings slurry).

It should be noted that by increasing the solid mass concentration from 35% ($C_{w-initial}$) to 68% ($C_{w-final}$), these SAP dosages resulted in a 94% increase in the solid content. This corresponds to about 75% of the initial water from the tailings slurry that has been absorbed:

$$= 100 \times [C_{w-final} - C_{w-initial}] / (C_{w-final} * [1 - C_{w-initial}])$$

or more simply:

$$= 100 \times M_{water-SAP} / M_{water-slurry}$$

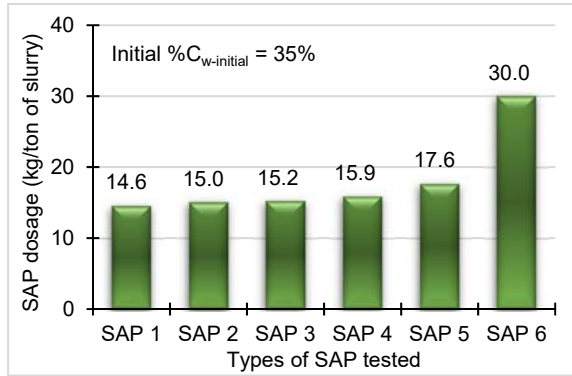


Figure 2. SAP dosages to reach the target $C_{w-final}$ from an initial $C_{w-initial}$ of 35%

Figure 3 presents the SAP dosages required for the six types of SAPs to dewater the tailings slurry (with an initial $C_{w-initial}$ of 50%) until reaching the target final solid content $C_{w-final}$, set at 68%. This figure shows an expected decrease in the SAP dosages compared to the results presented in Figure 2. Indeed, this decrease in the SAP dosages is proportional to the amount of free water within the tailings slurry and, therefore, to the initial $C_{w-initial}$ (35% or 50%). It can be observed that SAP 1 to 3 require a lower dosage while being the best performers for reaching the target value. Their dosage is almost identical and in the range of 6.5 – 7.4 kg SAP/t tailings slurry. The SAP 5 and SAP 6 require just under twice (12.4 and 13 kg SAP/t tailings slurry) the dosage of SAP 1 to 3 for reaching the same target $C_{w-final}$ of 68% (see Figure 3). As in the case of Figure 2, it can be seen in Figure 3 that the SAP 1 and SAP 2 dosages are very close. This is probably due to their particle size which is very similar. The increase in the solid mass concentration from a $C_{w-initial}$ of 50% to a $C_{w-final}$ of 68% using these SAP dosages resulted in a 36% increase in the solid content. This corresponds to about 53% of the initial water from the tailings slurry that has been absorbed.

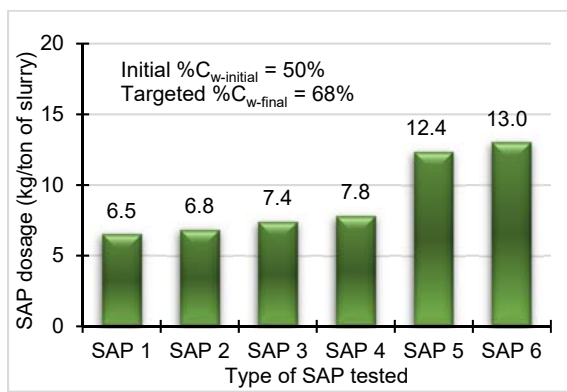


Figure 3. SAP dosages to reach the target $C_{w-final}$ from an initial $C_{w-initial}$ of 50%

3.2 Achieving the optimal final solid content $C_{w\text{-}optimal}$

Since the initial solid mass concentrations were 35 and 50% and by setting the targeted solid content to 68% (for the TSF design need), the dewatered tailings samples still hold free water. Therefore, the SAP dosages were increased to reach the respective optimal $C_{w\text{-}optimal}$ for each type of SAP. Figure 4 presents the optimal SAP dosages obtained from tailings slurry samples having an initial $C_{w\text{-}initial}$ of 35%.

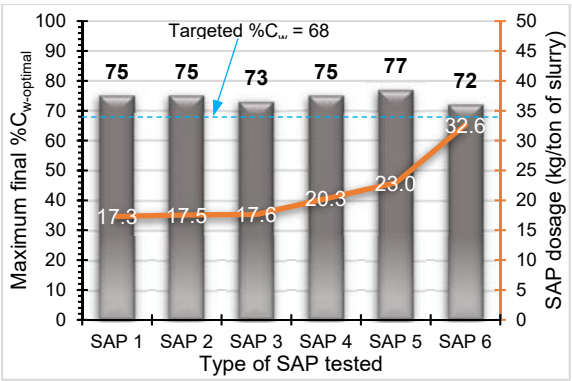


Figure 4. SAP dosages to reach the optimal $C_{w\text{-}optimal}$ from an initial $C_{w\text{-}initial}$ of 35%

The results obtained show that it is possible to achieve an average optimal solid mass concentration $C_{w\text{-}optimal}$ of about 75% (Figure 4). The SAP dosages were almost identical for the SAP 1 and SAP 2 (17.3 and 17.5 kg/t tailings slurry, respectively). Almost the same SAP dosage (17.6) was obtained for SAP 3 but for a lower $C_{w\text{-}optimal}$, that is 73% for the same equilibrium time of 72 h. Figure 4 also shows that a $C_{w\text{-}optimal}$ of 72% was achieved using SAP 6 but with a much higher dosage of 32.6 kg SAP/t tailings slurry. With SAP 5 and for the same equilibrium time, the highest optimal $C_{w\text{-}optimal}$ of 77% was achieved with a dosage of 23.0 kg SAP/t tailings slurry.

Figure 5 presents the optimal SAP dosages obtained from tailings slurry samples having a $C_{w\text{-}initial}$ of 50%. It can be seen that the $C_{w\text{-}optimal}$ was obtained with lower SAP dosages compared to the SAP dosages with $C_{w\text{-}initial}$ of 35%, and that's what's expected. Indeed, a dosage of about 10.5 kg/t tailings slurry was required with the SAP 1 to 3 for achieving $C_{w\text{-}optimal}$ of 75% (SAP 1 and SAP 2) and 73% (SAP 3). The highest $C_{w\text{-}optimal}$ of 77% was again obtained with SAP 5 at a dosage of 19.5 kg/t tailings slurry. The highest SAP dosage of 20.8 kg/t tailings slurry was observed with SAP 4 for the lowest $C_{w\text{-}optimal}$ of 72%.

4. DISCUSSION

4.1 Effect of SAP equilibrium time on the absorption rate

The equilibrium time of SAPs in the tailings slurry appears to have no major influence on the swelling equilibrium absorption rate ($Q_{eq\text{-}SAP}$) where applicable.

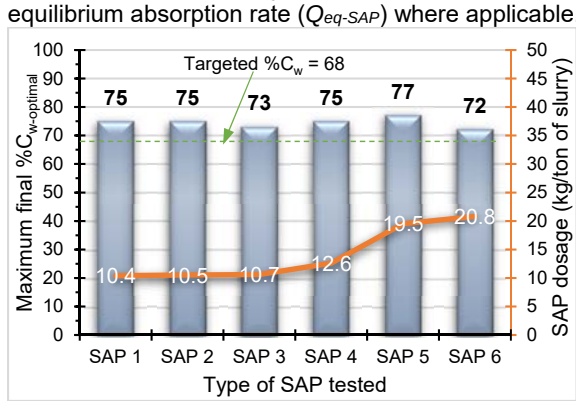


Figure 5. SAP dosages to reach the optimal $C_{w\text{-}optimal}$ from an initial $C_{w\text{-}initial}$ of 50%

Indeed, the results shown in Figures 6 and 7 with M_{SAP} of 1.2 g and 850 ml of three different sources of water (distilled, tap and mine process), revealed that $Q_{eq\text{-}SAP}$ is generally reached between 1 h and 6 h of equilibrium time, depending on the type of SAP used, its grain size distribution, its crosslinking density, and its dosage, as well as the nature and concentration of dissolved cations in the water. However, beyond 6 hours of equilibrium time, insignificant mass variations of hydrogels have been observed for some test samples.

It is important to note that the SAPs absorption rate in the mineral process water is much lower than that for distilled water and tap water. This is due, among other reasons, to the concentration of dissolved cations in the mine tailings slurry water, in particular sodium (550 mg/L Na^+) and calcium (482 mg/L Ca^{2+}). Indeed, the preliminary results from a parallel study in progress reveal that the absorption rate decreases with the increase in the sulfates concentration in the mine tailings slurry water (Poudama et al., 2019).

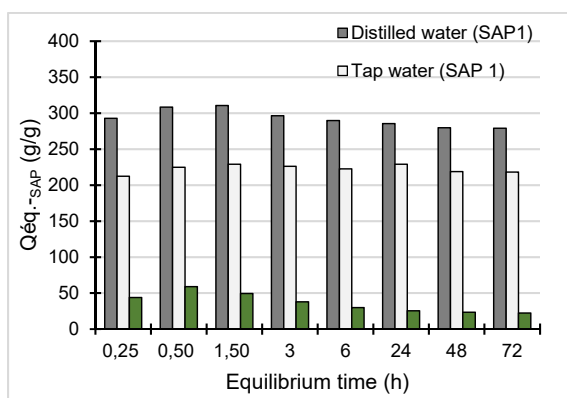


Figure 6. Effect of SAP 1 equilibrium time on the absorption rate $Q_{eq\text{-}SAP}$ (M_{SAP} = 1.2 g)

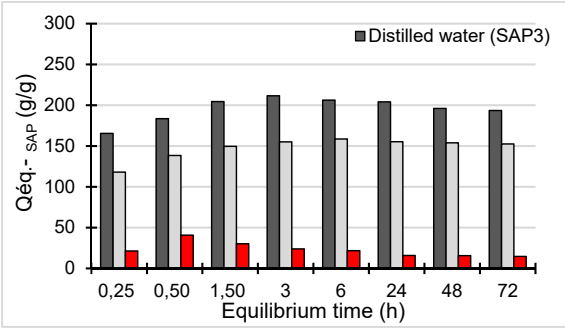


Figure 7. Effect of SAP 3 equilibrium time on the absorption rate $Q_{eq.SAP}$ (M_{SAP} = 1.2 g)

4.2 Optimization of PSA dewatering of mine tailings slurries and gel-blocking effect

Figure 8 presents two cases of mine tailings slurries dewatering test results ($C_{w\text{-}initial}$ = 50%): the ideal dewatering (optimal absorption) and the dewatering affected by hydrogel-blocking (limited absorption). It can be observed that the final solid mass concentration $C_{w\text{-}final}$ increases with the increase in SAP dosages until reaching the optimal solid content $C_{w\text{-}optimal}$ (see plateau in Figure 8). At this point, there is almost no more absorbable free water in the mine tailings slurry.

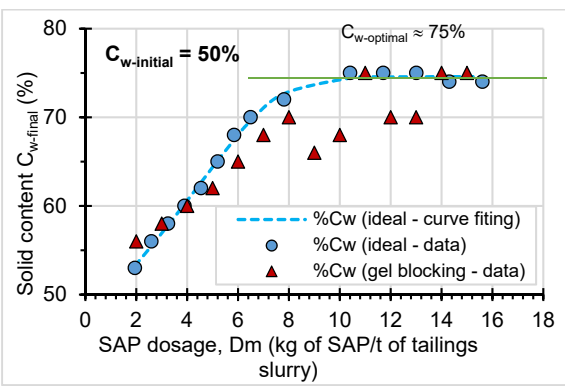


Figure 8. Variation in final solid mass content (after polymers dewatering) as a function of PSA dosage

When a SAP is immersed in water (tailings slurry), the water molecules begin to swell the surface of the sample, then gradually diffuse inwardly until it inflates all the SAP. However, it may be that during the first instants of absorption, a sealed hydrogel layer is formed which prevents diffusion of the liquid to adjacent layers of still dry SAP particles thereby reducing the absorption rate of the hydrogel. This phenomenon, termed gel-blocking effect, depends on the porosity of the layer of the swollen hydrogel. The finer grain size distribution polymers are the most exposed to this phenomenon (e.g. Bao et al., 2011; Wack et Ulbricht, 2007; Buchholz, 2006).

As a first approximation, it is possible to predict the PSA dosage (in particular PSA 1, which seems to be the most efficient and effective of the six types) to be used in order to reach a desired final solid percentage (considering the case of an initial solid content of 50%). This prediction can be done using the proposed empirical Equation 7 that integrate the $C_{W\text{-}initial}$ (see Figure 9). These predictions will be further verified by additional experimental tests

$$\frac{\%C_{w-final}}{\%C_{w-initial}} = a \times \left(1 + \exp\left(7.6122 - 1.0546 \times D_{mSAP}\right)\right)^{-0.06063} \quad [7]$$

$$a = 25.799\left(\%C_{w-initial}\right)^{-0.728}$$

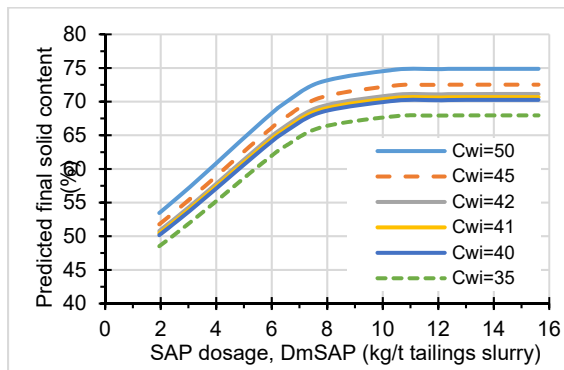


Figure 9. Prediction of the final solid mass content (after polymers dewatering) as a function of PSA dosage using Equation 7 for different initial solid content (C_{wi})

5. CONCLUDING REMARKS

The results obtained in this study demonstrate the potential for SAPs used for dewatering, and therefore densifying, of mine tailings slurry (from a gold mine) for surface storage. Indeed, the results obtained show that it was possible to achieve a final solid mass concentration of about 75%. These performances make SAPs an attractive alternative for the mining industry regarding the tailings slurry management for surface storage. However, the following remarks can be made:

- As reported by several other authors, this study also asserts that polymers with coarse grain size distribution (GSD) have a high absorption capacity and therefore will result in a higher final C_w than with the finer GDS polymers. It has also been observed that the SAP 1 and SAP 2 have a similar behavior despite their chemical composition which is completely different. The results of the test carried have allowed to observe that the finer the polymers GSD, the more they are exposed to the gel-blocking effect;

- The occurrence of gel-blocking phenomenon which is reducing the absorption capacity of the polymers is a hypothesis to be deepened;
- The equilibrium time of polymers does not have a major impact on the absorption rate beyond 24 hours of equilibrium time;
- The economic aspect on SAP costs and the technical implementation at a mine site-scale mine tailings slurry dewatering system remains to be investigated.

6. REFERENCES

Aubertin, M., Bussiere, B., James, M., Mbonimpa, M. et Chapuis, R.P. 2013a. Revue de divers aspects liés à la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue de résidus miniers. Partie I – Mise en contexte et caractéristiques générales, *Environnement & technique*, 326, 29-38.

Aubertin, M., James, M., Mbonimpa, M., Bussière, B. et Chapuis, R.P. 2013b. Revue de divers aspects liés à la stabilité géotechnique des ouvrages de retenue de résidus miniers. Partie II – Analyse et conception, *Déchets scientifiques et techniques*, 38-50.

Aubertin, M., Mbonimpa, M., Jolette, D., Bussière, B., Chapuis, R.P., James, M., et al. (2002). *Stabilité géotechnique des ouvrages de retenue pour les résidus miniers: problèmes persistants et méthodes de contrôle. Défis et perspectives.* Communications au Symposium Mines et Environnement, Rouyn-Noranda.

Azam, S. and Li, Q. 2010. Tailings dam failures: a review of the last one hundred years, *Geotechnical News, 28*,4, 50-54.

Bao, Y., Ma, J.Z. and 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.

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.

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.

Chen, X., Martin, B.D., Neubauer, T.K., Linhardt, R.J., Dordick, J.S. and Rethwisch, D.G. 1995. Enzymatic and chemoenzymatic approaches to synthesis of sugar-based polymer and hydrogels, *Carbohydrate Polymers, 28*,1, 15-21.

Crowder, J.J. 2004. Deposition, consolidation, and strength of a non-plastic tailings paste for surface disposal. 162p. Thèse de doctorat en génie civil, Université de Toronto, Canada.

Deschamps, T., Benzaazoua, M., Bussière, B., Aubertin, M., Bouzahzah, H. and Martin, V. 2009. Les effets d'amendements alcalins sur des résidus miniers sulfureux entreposés en surface: Cas des dépôts en pâte, *DÉCHETS*, 19.

Dzinomwa, G.P.T., Wood, C.J. and Hill, D.J.T. 1997. Fine coal dewatering using pH-and temperature-sensitive superabsorbent polymers, *Polymers for Advanced Technologies, 8*,12, 767-772.

Farkish, A. and Fall, M. 2013. Rapid dewatering of oil sand mature fine tailings using super absorbent polymer (SAP), *Minerals Engineering, 50*, 38-47.

Hasholt, M.T., Jensen, O.M., Kovler, K. and Zhutovsky, S. 2012. Can superabsorent polymers mitigate autogenous shrinkage of internally cured concrete without compromising the strength?, *Construction and Building Materials, 31*, 226-230.

Hoffmann, A.S. 2002. Hydrogels for biomedical applications, *Advanced Drug Delivery Reviews, 54*,1, 3-12.

Ismi, I., Elaidi, H., Rifi, E.H., Lebkiri, A. et Skalli, A. 2015. Comportement de polyacrylate de sodium au contact des solutions aqueuses en absence et en presence d'ions métalliques (Ag, Cu2, Cr3)(Behaviour of sodium polyacrylate in contact with aqueous solutions in the absence and the presence of ions metal (Ag, Cu 2, Cr 3)), *J. Mater. Environ.*

Jewell, R.J. and Fourie, A.B. 2006. *Paste and thickened tailings: a guide*, Australian Centre for Geomechanics, The University of Western Australia,

Kabiri, K., Faraji-Dana, S. and Zohuriaan-Mehr, M.J. 2005. Novel sulfobetaine-sulfonic acid-contained superswelling hydrogels, *Polymers for advanced technologies, 16*,9, 659-666.

Klohn Crippen Berger (KCB), 2017. Report 2.50.1, Study of tailings management technologies. Prepared for the Mine Environment Neutral Drainage (MEND) Project, October 31, 164 p.

Lee,K.Y. and Mooney, D.J. 2001. Hydrogels for tissue engineering, *Chemical reviews, 101*,7, 1869-1880.

Lee, W.F. and 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.

Lentz, R.D., Sojka, R.E., Carter, D.L. and Shainberg, I. 1992. Preventing irrigation furrow erosion with small applications of polymers, *Soil Science Society of America Journal, 56*,6, 1926-1932.

Li S., Chen Q., and Wang X. 2016. Superiority of filtered tailings storage facility to conventional tailings impoundment in southern rainy regions of China. Sustainability, 8, 1130; doi:10.3390/su8111130, 12p.

Macron, J. 2014. *Hydrogels en milieux immergés: de l'adhésion macroscopique aux mécanismes moléculaires.*Thèse, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.

Martin, V., McMullen, J. et Aubertin, M. 2005. *Les résidus en pâte et la déposition en surface des rejets de concentrateur.* Communications présentées au Proceedings of the 2nd International Symposium on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Quebec, Canada.

Murthy, S.N., Novak, J.T. and Holbrook, R.D. 2000. Optimizing dewatering of biosolids from autothermal thermophilic aerobic digesters (ATAD) using inorganic conditioners, *Water Environment Research, 72*,6, 714-721.

Patel, A. and Mequanint, K. 2011. Hydrogel biomaterials. *Biomedical engineering-frontiers and challenges* InTechOpen. Departement of Chemical and Biochemical Engineering, University of Western Ontario, London Ontario, Canada.

Poudama, E.L., Mbonimpa, M., Belem T., Maqsoud, A., El Mahboub K., Kabamba C.N., Addi, N.E., and Lemay, J.F. 2019. Assessment of the influence of aqueous solutions chemistry on the water absorbency of recycled superabsorbent polymer. Géo St-John 2019.

Ratner, B.D., Hoffman, A.S., Schoen, F.J. and Lemons, J.E. 2006. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine, *MRS Bull, 31*, 59.

Robinsky, E.I. 1975. Thickened discharge - New approach to tailings disposal, *CIM bulletin, 68*,764, 47-53.

Sadeghi, M. 2012. Synthesis of a biocopolymer carrageenan-g-poly (AAm-co-IA)/montmorilonite superabsorbent hydrogel composite, *Brazilian Journal of Chemical Engineering, 29*,2, 295-305.

Sahi, A., Belem, T., Maqsoud, A. and Mbonimpa M. 2017. Preliminary assessment of tailings pulp thickening using super absorbent polymers, Canadian Geotechnical Conference, GeoOttawa2017, Ottawa, Canada (paper 832), 8 p.

Simms, P. 2016. 2013 Colloquium of the Canadian Geotechnical Society: Geotechnical and geoenvironmental behaviour of high-density tailings, *Canadian Geotechnical Journal, 54*,4, 455-468.

Snoeck, D., Schaubroeck, D., Dubruel, P. and De Belie, N. 2014. Effect of high amounts of superabsorbent polymers and additional water on the workability, microstructure and strength of mortars with a water-to-cement ratio of 0.50, *Construction and Building Materials, 72*, 148-157.

Staples, T.L. and Chatterjee, P.K. 2002. Synthetic superabsorbents. *Textile Science and Technology* (Vol. 13, pp. 283-322) Elsevier, 283-322.

Wack, H. and Ulbricht, M. 2007. *Gel blocking effects during the swelling of polymeric hydrogels.* Communications présentées au Proc. First International Conference on Self Healing Materials, Nordwijk aan Zee, The Netherlands.

Wang, C., Harbottle, D., Liu, Q. and Xu, Z. 2014. Current state of fine mineral tailings treatment: A critical review on theory and practice, *Minerals Engineering, 58*, 113-131.

Wang, X.T., Feng, X., Xu, Z. and Masliyah, J.H. 2010. Polymer aids for settling and filtration of oil sands tailings, *The Canadian Journal of Chemical Engineering, 88*,3, 403-410.

Wichterle, O. and Lim, D. 1960. Hydrophilic gels for biological use, *Nature, 185*,4706, 117.

Zhang, J., Li, A. and Wang, A. 2006. Study on superabsorbent composite. VI. Preparation, characterization and swelling behaviors of starch phosphate-graft-acrylamide/attapulgite superabsorbent composite, *Carbohydrate Polymers, 65*,2, 150-158.

Zohuriaan-Mehr, M.J. and Kabiri, K. 2008. Superabsorbent polymer materials: a review, *Iranian polymer journal, 17*,6, 451.