POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Influence de la chimie de l'eau sur la performance des polymères superabsorbants utilisés pour l'épaississement des pulpes de résidus miniers

LOTIYÉ ELISÉE POUDAMA

Département de génie civil, géologique et des mines

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

Génie Minéral

Décembre 2020

© Lotiyé Elisée Poudama, 2021.

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

et

l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Ce mémoire intitulé :

Influence de la chimie de l'eau sur la performance des polymères superabsorbants utilisés pour l'épaississement des pulpes de résidus miniers

présenté par **Lotiyé Elisée POUDAMA**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès Sciences Appliquée*

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

Carmen Mihaela NECULITA, présidente
Mamert MBONIMPA, membre et directeur de recherche
Tikou BELEM, membre et codirecteur de recherche
Abdelkabir MAQSOUD, membre et codirecteur de recherche
Samuel YNIESTA, membre

DÉDICACE

A ma mère, mon père, mes sœurs chéries et fiancée adorée je dédie ce mémoire pour leur soutien.

REMERCIEMENTS

Au terme de ma maitrise, il m'est agréable d'exprimer toute la reconnaissance que j'ai à 1'endroit de mon Directeur de recherche, le Professeur Mamert MBONIMPA. Je remercie sincèrement le Professeur MBONIMPA pour son encadrement, son soutien financier et ses précieux conseils qui m’ont permis de compléter, avec succès, mon projet de recherche.

Je remercie mes codirecteurs les Professeurs Tikou BELEM et Abdelkabir MAQSOUD, pour leurs précieux conseils, pour leur rigueur scientifique et leur étroite collaboration tout au long de ce projet.

Je remercie le Fonds de recherche du Québec, Nature et Technologies (FRQNT), la Mine Canadian Malartic, et l'Institut de Recherche en Mines et Environnement (IRME UQAT-Polytechnique Montréal), et tous les partenaires industriels de l'IRME pour leur soutien financier à ce projet.

Je suis reconnaissant à l'équipe de l'URSTM, particulièrement à Yvan Poirrier, Patrick Bernèche, et Pierre-Alain Jacques, qui m'ont aidé pendant mes travaux de laboratoire.

Je remercie aussi les membres du jury en l'occurrence la Professeur Carmen Mihaela NECULITA (IRME, UQAT) d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance et le Professeur Samuel YNIESTA (Polytechnique Montréal), d'avoir accepté d'évaluer mon travail.

Pour finir je voudrais dire merci à mes parents, à mon oncle Basile AGBA et son épouse Clotilde AGBA, et à mes sœurs pour leurs soutiens constants, leurs encouragements et leurs sages conseils.

RÉSUMÉ

L'exploitation minière au Canada produit des tonnes de rejets solides, dont les rejets de concentrateur communément appelés résidus miniers. Ces derniers sont déposés dans des parcs à résidus miniers ceinturés par des digues. Les rejets conventionnels sont déposés sous forme de pulpes avec un pourcentage solide variant entre 25 et 45% pouvant être à l'origine de la rupture des digues, ils doivent être gérés de manière convenable afin d'éviter des catastrophes naturelles. Pour cela, plusieurs méthodes de gestions de ces derniers sont utilisées, parmi lesquelles nous retrouvons les techniques de densification des résidus miniers qui sont considérées à ce jour comme les meilleurs pouvant contribuer à la stabilisation des digues et ainsi éviter les ruptures potentielles de digues. Néanmoins, ces techniques n'arrivent pas parfois à atteindre les pourcentages solides ciblés. Pour cela, ce projet étudie la possibilité d'utiliser des polymères superabsorbants (PSA) pour densifier les résidus. Les PSA sont des matériaux capables d'absorber et emmagasiner une grande quantité d'eau en son sein pendant de très grandes périodes. La capacité d'absorption des eaux des résidus par les PSA dépendra de divers paramètres physico-chimiques des eaux tels que la température, le pH, la composition chimique, les concentrations des éléments chimiques, et la présence de sels et/ou de cations.

L'objectif général de ce projet consistait à évaluer alors l'influence de la chimie de l'eau des résidus sur le pouvoir absorbant des PSA utilisés pour la densification des rejets miniers. D'autres facteurs ont aussi été évalués tels que les effets de la quantité de solides en présence (pourcentage solide initial), de la température du milieu, du pH, du dosage en PSA sur le pouvoir absorbant des PSA. De façon plus spécifique, l'objectif était tout d'abord d'isoler l'influence des différents éléments chimiques que l'on pourrait retrouver dans les eaux minières sur le taux d'absorption des PSA. Pour cela, des eaux surnageant synthétiques de sulfates et de chlorures ont été préparées et utilisées pour réaliser des tests d'absorption des PSA dans ces solutions et comprendre la cinétique d'absorption, l'effet de la variation de la concentration et du pH. Par la suite, un matériau inerte (une poudre artificielle de silice appelée SIL-CO-SIL®), dont la granulométrie s'approche de celle des résidus miniers, a été mélangé avec ces solutions aqueuses pour simuler des résidus avec des propriétés physico-chimiques contrôlées. Des tests d'absorption des PSA ont alors été réalisés sur ces mélanges pour déterminer le pourcentage solide final atteint lorsque les concentrations en éléments chimiques, le pourcentage solide initial, le dosage en PSA, le temps de résidence et la température variaient. Enfin, des tests d'absorptions ont été réalisés sur les eaux surnageant des

résidus et sur des pulpes de résidus miniers réels pour des fins de comparaison des différents taux d'absorption et pourcentages solides finaux atteints avec les solutions synthétiques et les mélanges solutions- SIL-CO-SIL®, respectivement.

Pour cela, de l'eau déionisée ainsi que neuf solutions synthétiques de chlorures et de sulfates ont été testées à des concentrations variant entre 500 et 5000 mg/l, à savoir : NaCl, KCl, $MgCl_2$, $FeCl_3$, K_2SO_4, $MgSO_4$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$). Des cations mono-, bi- et trivalents ont été visés. Des solutions acides HCl (à des pH de 1,39; 2,31 et 4,34) et basiques NaOH (à des pH de 8,87; 10,6 et 11,71) ont aussi été utilisées pour étudier l'effet du pH. Deux types de PSA (PSA 1 plus fin et PSA2 plus grossier) ont été testés. Des eaux surnageant des résidus provenant des mines LaRonde, Canadian Malartic et Westwood ont aussi été utilisées. En ce qui concerne les essais d'absorption faits avec les solutions sans particules solides, le mode d'ajout direct du PSA a été utilisé; c'est-à-dire l'introduction des PSA directement dans les différentes solutions. Après un temps de contact visé, les PSA gonflés après absorption des solutions sont filtrés pour déterminer leur taux d'absorption (= masse de liquide absorbée /masse sèche de PSA). Des essais préliminaires ont montré que le PSA2 (plus grossier) était plus performant en termes de taux d'absorption dans l'eau déionisée. Pour cette raison, c'est avec le PSA 2 que le reste des essais a été réalisé. Pour les pulpes à base SIL-CO-SIL® et de résidus réels, le mode d'ajout indirect des PSA a été utilisé. Ce mode consistait à utiliser des sacs en géotextile dans lesquels se trouvent les PSA selon le dosage voulu. Ces sacs étaient plongés dans les pulpes. Après le temps de résidence visé, les sacs sont suspendus pour laisser égoutter l'eau libre au-dessus des résidus densifiés. La teneur en eau massique des résidus est ensuite déterminée, ce qui permet de calculer le taux d'absorption et le pourcentage solide final des résidus.

Les résultats montrent que la présence d'ions dans les différentes solutions contribue à une diminution drastique du taux d'absorption des PSA par rapport aux résultats obtenus dans l'eau déionisée. Pour une concentration donnée, cette diminution dépend du type de solution, de la valence métallique des cations et du pH. Par exemple, les taux d'absorption obtenus dans les solutions pour une concentration de 2500 mg/l et à 24h de résidence sont de: 58 g/g pour KCl (cation monovalent; pH= 5,8) et 6 g/g pour le $MgCl_2$ (cation divalent; pH=6,60); 40 g/g pour K_2SO_4, (cation monovalent; pH=5,80) et 20 g/g pour $Al_2(SO_4)_3$) (cation trivalent; pH= 2,8). Ces résultats démontrent l'influence de la valence métallique sur le pouvoir absorbant des PSA. Pour une solution donnée, il a été observé que le taux d'absorption diminue lorsque la concentration en

éléments chimiques augmente. Pour étudier la cinétique d'absorption tant pour l'eau déionisée que pour les neuf solutions étudiées, les tests ont été réalisés jusqu'à un temps de résidence de 72 h. Le taux d'absorption demeure presque stable après 24 de temps de contact. L'étude de l'influence du pH, sur base de toutes les solutions préparées au laboratoire et des eaux surnageant des pulpes résidus miniers, montre que plus le pH des solutions s'approche du pH neutre, plus grande est le taux d'absorption.

Dans les mélanges SIL-CO-SIL®- eau déionisée et SIL-CO-SIL®- solutions synthétiques, il a été observé que les pourcentages solides finaux pouvant être atteints après absorption de la solution étaient influencés par le plusieurs paramètres, dont le type de solution, la concentration en élément chimique, le dosage en PSA et le pourcentage solide initial du mélange. Lorsque le dosage en PSA augmentait, le pourcentage solide final augmentait pour une solution et une concentration donnée, mais diminuait lorsque la concentration en éléments chimiques augmentait. Le maximum de pourcentage solide final autour de 84% était atteint dans le mélange SIL-CO-SIL®- eau déionisée, considéré comme témoin, pour un pourcentage solide initial de 50% et un dosage de 5 kg de PSA par tonne de pulpe. Pour les mélanges de SIL-CO-SIL® et de solutions de sulfates et de chlorures à cations monovalents qui sont plus favorables à l'absorption par les PSA, des pourcentages solides finaux d'environ 70% ont été atteints pour un pourcentage solide initial de 50% et un dosage de 5 kg de PSA par tonne de pulpe.

Les différents résultats obtenus sur les eaux surnageant et les résidus miniers montrent que les résidus de la mine Westwood (pH = 7,69) sont mieux densifiés par le PSA 2 par rapport à ceux des mines LaRonde (pH = 4,32) et Canadian Malartic (pH = 8,73). En effet, avec un dosage en PSA de 5 kg de PSA par tonnes de pulpe, il a été possible de densifier les résidus de la mine Westwood (notée T-C dans le document) jusqu'à un pourcentage solide de 68% contre 62% pour la mine LaRonde et 66% pour la mine Canadian Malartic. Ces résultats viennent confirmer que la présence de métaux dans les différents résidus ainsi que le pH de ces derniers influent sur le pouvoir absorbant des PSA, mais dépendamment du dosage en PSA utilisé, il est possible de les densifier jusqu'à un pourcentage solide ciblé.

Il faut noter tout de même que ces différents essais demeurent à l'échelle de laboratoire. Il est fortement recommandé de poursuivre ces travaux à plus grande échelle afin d'évaluer la performance des PAS dans les conditions de terrain.

ABSTRACT

Mining in Canada produces tonnes of solid waste, including concentrator wastes commonly referred to as tailings. These are commonly deposited in tailings impoundments surrounded by dikes. Conventional tailings consist in pulps with solids contents varying between 25 and 45% which can be the cause of the failure of the dikes. These tailings must be managed properly to avoid natural disasters. For this reason, alternative tailings management methods are used. Tailings densification is considered to date as the best management method which can contribute to the stabilization of dikes and thus avoid potential dike failure. However, sometimes these techniques fail to achieve the targeted solids contents. For this reason, this project is studying the possibility of using superabsorbent polymers (SAP) to densify the tailings. SAPs are materials capable of absorbing and storing a large amount of water within them for very long periods of time. The absorption capacity of tailings water by SAP will depend on various physico-chemical parameters of the water such as temperature, pH, chemical composition, concentrations of chemical elements, and presence of salts and/or cations.

The general objective of this project was then to evaluate the influence of the chemistry of the tailings water on the absorbency of the SAPs used for the densification of mine wastes. Other factors were also evaluated such as the effects of the amount of solids present (initial solids content), the temperature of the medium, the pH, the SAP dosage on the absorbency of the SAP. More specifically, the objective was to isolate the influence of the different chemical elements that could be found in mining water on the absorption rate of SAP. For this, synthetic supernatant waters of sulphates and chlorides were prepared and used to perform absorption tests for PSA in these solutions and to understand the absorption kinetics, the effect of varying the concentration and the pH. Subsequently, an inert material (an artificial silica powder called SIL-CO-SIL®), whose particle size approximates that of mine tailings, was mixed with these aqueous solutions to simulate tailings with controlled physical and chemical properties. SAP absorption tests were then carried out on these mixtures to determine the final solids content reached when the chemical element concentrations, the initial solids content, the SAP dosage, the residence time and the temperature were varied. Finally, absorption tests were carried out on the supernatant water of tailings and on pulps of real tailings for comparison purposes of the absorption rates and final solids contents achieved with the synthetic solutions and the SIL-CO-SIL® - solutions mixtures, respectively.

Deionized water (reference) as well as nine synthetic solutions of chlorides and sulphates were tested at concentrations varying between 500 and 5000 mg/l, namely: NaCl, KCl, $MgCl_2$, $FeCl_3$, K_2SO_4, $MgSO_4$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$). Mono-, bi- and trivalent cations were targeted. Acid solutions of HCl (at pH 1.39; 2.31 and 4.34) and basic solutions of NaOH (at pH 8.87; 10.6 and 11.71) were also used to study the pH effect. Two types of SAP (a finer, SAP 1, and a coarser, SAP2) were tested. Tailings supernatant water from the LaRonde, Canadian Malartic and Westwood mines were also used. Regarding the absorption tests in solutions without solids, the direct addition mode of SAP was used, i.e., the introduction of the SAP directly into the different solutions. After a targeted contact time, the SAP swollen after absorption of the solutions are filtered to determine their absorption rate (= mass of liquid absorbed / dry mass of SAP). Preliminary tests have shown that the (coarser) SAP2 performs better in terms of absorption rate in deionized water. For this reason, the rest of the tests were carried out with the SAP 2. For absorption tests in pulps based on SIL-CO-SIL® and in real tailings, the indirect addition mode of SAP was used. This method consisted in using geotextile bags in which the SAP was placed at the desired dosage. The bags were immersed in the pulps. Once the target residence time reached, the bags are hung to allow free water to drain over the densified tailings. The gravimetric water content of the tailings is then determined, which makes it possible to calculate the absorption rate and the final solids content of the densified tailings.

The results show that the presence of ions in the different solutions contributes to a drastic decrease in the absorption rate of SAP compared to the results obtained in deionized water. For a given concentration, this decrease depends on the type of solution, the metal valence of the cations and the pH. For example, the absorption rates obtained in the solutions for a concentration of 2500 mg/l and at 24 hours of residence are: 58 g/g for KCl (monovalent cation; pH = 5.8) and 6 g/g for $MgCl_2$ (divalent cation; pH = 6.60); 40 g/g for K_2SO_4, (monovalent cation; pH = 5.80) and 20 g/g for $Al_2(SO_4)_3$) (trivalent cation; pH = 2.8). These results highlight the influence of the metallic valence on the absorbency of SAPs. For a given solution, it was observed that the absorption rate decreases when the concentration of chemical elements increases. To study the absorption kinetics both for deionized water and for the nine solutions studied, tests were carried out up to a residence time of 72 hours. The absorption rate remains almost stable after 24 contact time. The study of the influence of pH, based on all solutions prepared in the laboratory and the mine tailings pulp supernatant

waters, shows that the closer the pH of the solutions approaches the circumneutral pH , the greater the absorption rate.

In the SIL-CO-SIL®- deionized water mixtures and SIL-CO-SIL®- synthetic solutions mixtures, it has been observed that the final solids contents that can be reached after absorption of the solution were influenced by several parameters, including the type of solution, concentration in chemical elements, dosage in SAP and initial solids content of the mixture. As the SAP dosage increased, the final solids content increased of a given solution and concentration but decreased when the concentration of chemical elements was increased. The maximum final solids content around 84% was reached in the SIL-CO-SIL® - deionized water mixture considered as control for an initial solids content of 50% and a dosage of 5 kg of SAP per ton of pulp. For mixtures of SIL-CO-SIL® and solutions of monovalent cationic sulphates and chlorides which are more favourable to absorption by SAPs, final solids contents of about 70% were achieved for an initial solids content of 50% and a dosage of 5 kg of SAP/t of pulp.

The various results obtained on the supernatant water and the mine tailings showed that the tailings from the Westwood mine (pH = 7.69) can be better densified by SAP 2 compared to those from the LaRonde (pH = 4.32) and Canadian Malartic (pH = 8.73) mines. Indeed, with a dosage of 5 kg of SAP/t of pulp, it was possible to densify the Westwood tailings up to a solids content of 68% compared to 62% for the LaRonde tailings and 66% for the Canadian Malartic tailings. These results confirmed that the presence of various metals in the tailings as well as their pH influence the absorbency of SAPs, but depending on the SAP dosage used, it was possible to densify them up to a target solids content.

It should be noted, however, that the various tests conducted in this study remain at the laboratory scale. It is strongly recommended that this work be continued on a larger scale in order to assess the performance of SAPs under field conditions.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE III

REMERCIEMENTS IV

RÉSUMÉ V

ABSTRACT VIII

TABLE DES MATIÈRES XI

LISTE DES TABLEAUX XV

LISTE DES FIGURES XVI

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS XX

LISTE DES ANNEXES XXII

CHAPITRE 1 INTRODUCTION 1

1.1 Contexte 1

1.2 Problématique 2

1.3 Objectifs 4

1.4 Structure du document 4

1.5 Originalité et retombée de la recherche 5

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE 7

2.1 Généralités sur la gestion des résidus miniers 7

2.1.1 Propriétés géotechniques des résidus miniers 8

2.1.2 Méthodes conventionnelles de gestion des résidus miniers 12

2.1.3 Problèmes de stabilité liés au stockage conventionnel des résidus miniers 13

2.1.4 Approches alternatives de gestion des résidus miniers 14

2.2 Généralité sur les polymères superabsorbants (PSA) 18

2.2.1 Types de polymères superabsorbants 19

2.2.2 Gonflement des gels de polymères superabsorbants 20

2.2.3 Structure de l'eau dans les gels de polymères superabsorbants 22

2.2.4 Facteurs pouvant influencer la capacité d'absorption des polymères super absorbants 23

2.2.5 Effet du « Gel Blocking » sur le pouvoir absorbant des polymères superabsorbants 37

2.2.6 Polymères superabsorbants et environnement 40

2.2.7 Régénération des polymères superabsorbants 40

2.2.8 Applications des polymères superabsorbants dans le domaine minier 42

2.3 Récapitulatif et besoins en recherche 45

CHAPITRE 3 APPROCHES MÉTHOLOGIQUES DÉTAILLÉES 47

3.1 Matériaux utilisés 47

3.2 Caractérisations des matériaux 49

3.2.1 Analyse granulométrique du SIL-CO-SIL® et des PSA 49

3.2.2 Caractérisation chimique des solutions 51

3.2.3 Caractérisation chimique des eaux surnageant de résidus miniers 54

3.2.4 Caractérisation minéralogique des résidus. 55

3.3 Méthodologie expérimentale des tests préliminaires d'absorption avec les solutés 57

3.3.1 Protocole expérimental 57

3.3.2 Test d'influence de la taille des particules, de la quantité de solution et du mode d'ajout des PSA 58

3.3.3 Méthode de mesure du taux d'absorption 59

3.3.4 Cinétique du taux d'absorption 61

3.3.5 Tests d'absorption des PSA dans les solutions eaux surnageant synthétiques 61

3.3.6 Test d'absorption des PSA dans les solutions acides et basiques 61

3.3.7 Programme expérimental 62

3.4 Méthodologie expérimentale des mélanges SIL-CO-SIL® -solutions-PSA.....63

3.4.1 Méthode de préparation des mélanges solutés, SIL-CO-SIL®.....63

3.4.2 Tests réalisés 65

3.4.3 Programme expérimental 67

3.5 Méthodologie expérimentale dans les eaux surnageant et pulpes de résidus miniers....68

CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX 70

4.1 Résultats des tests d'absorption dans les solutions sans solides 70

4.1.1 Effet de la taille des grains de PSA utilisés sur le taux d'absorption de l'eau déionisée 70

4.1.2 Cinétique d'absorptions des PSA 2 dans les solutions aqueuses 71

4.1.3 Test d'influence de la valence métallique 74

4.1.4 Solutions acides et basiques (effet du pH) 76

4.2 Résultats des tests d'absorption dans les mélanges SIL-CO-SIL® - solutés.....78

4.2.1 Effet de la concentration des solutions mélangées au SIL-CO-SIL® sur le pouvoir absorbant des PSA.....78

4.2.2 Influence de la valence du cation métallique 81

4.2.3 Influence du pourcentage solide initial de la pulpe.....84

4.2.4 Influence du dosage en PSA.....86

4.3 Influence de la température sur le pouvoir absorbant des polymères superabsorbant. ..89

4.4 Cinétique d'absorption des PSA dans les eaux surnageant.....90

4.5 Cinétique d'absorption des PSA dans les pulpes de résidus miniers 92

CHAPITRE 5 DISCUSSION DES RÉSULTATS 93

5.1 Corrélation entre le pourcentage solide final des mélanges Sil-Co-Sil®-solutions et les différents paramètres étudiés.....93

5.1.1 Corrélation entre le pourcentage solide final des mélanges SIL-CO-SIL®-solutions et le dosage en PSA 94

5.1.2 Corrélation entre le pourcentage solide final des mélanges Sil-Co-Sil®-solutions et leur pourcentage solide initial 94

5.2 Influence de la présence des particules solides sur le pouvoir absorbant des PSA 95

5.3 Cinétique d'absorption des PSA dans les différents mélanges pour un pourcentage solide initial de 20%. 96

5.4 Dosages nécessaires pour atteindre les pourcentages solides souhaité et maximal stables pour $C_{w\text{-}i}$ = 20% 99

CHAPITRE 6 CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS 102

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 108

LISTE DES ANNEXES 120

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 : Description des principales causes d'instabilité des ouvrages de retenue construits pour l'entreposage de résidus miniers (adapté de Aubertin et al., 2002b) 13

Tableau 2.2 : Influence du diamètre d'un polymère à base de polyacrylate de sodium sur l'absorption et la rétention d'une solution saline NaCl à 0,9% (Ladhari et al. 2009). 29

Tableau 2.3: Effet des solutions salines sur l'absorption d'eau (Bao et al. 2011) 32

Tableau 3.1 : Caractéristiques granulométriques du SIL-CO-SIL® et de PSA 51

Tableau 3.2 : Tableau récapitulatif des concentrations des solutions de Chlorure (théoriques et réelles) 53

Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif des teneurs des solutions de sulfate (théoriques et réelles) 54

Tableau 3.4 : Composition chimique et pH des eaux surnageant de résidus. 55

Tableau 3.5 : Récapitulatif des résultats DRX des résidus miniers utilisés. 57

Tableau 3.6 : Tests réalisés sur les solutés seuls (sans particules solides) 63

Tableau 3.7 : Tests réalisés sur les mélanges Solutés-Sil-co-sil® 68

Tableau 4.1 : Comparaison des pourcentages solides finaux (C_{w-f}) obtenus à 4 et 23 ±1 °C pour différentes concentrations en solution des mélanges Sil-Co-Sil®-solutions, un temps de résidence de 24h, un pourcentage solide de départ de 50% et un dosage de 5 kg PSA 1 /t de pulpe 90

Tableau 5.1 : Équations de corrélation entre le pourcentage solide final (C_{w-f}) atteint et le dosage en PSA (D_{m-PSA}) pour un pourcentage solide initial (C_{w-i}) de 50% et une concentration en solutions fixée à 5000 mg/l 94

Tableau 5.2 : Équations de corrélation entre le pourcentage solide final (C_{w-f}) atteint et le pourcentage solide initial (C_{w-i}) de 50% pour un dosage fixe à 5 kg/t de PSA et une concentration en solutions fixée à 5000 mg/l (temps de résidence de 72h) 95

Tableau 5.3 : Comparaison des valeurs du ratio R_{cw} entre les pourcentages solides final et initial obtenus pour un C_{w-i} de 20% et 50%, pour un dosage de 5 kg de PSA 2 /t de pulpe et un temps de résidence de 72h 98

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Distribution granulométrique de neuf résidus échantillonnés à l'usine dans les mines de roches dures canadiennes avant le dépôt dans la retenue de résidus (Bussière, 2007). 8

Figure 2.2 : Hétérogénéité de la distribution granulométrique des résidus d'échantillons in situ prélevés sur un parc à résidus d'une mine de roche dure au Québec (Bussière, 2007). 9

Figure 2.3 : Pulpe de résidus déversée dans un parc à résidus (Bussiere, 2007). 12

Figure 2.4: Synthèse d'hydrogels par (a) polymérisation et réticulation simultanées à partir de monomères et (b) réticulation de chaînes polymères fonctionnalisées (tiré de Macron, 2014). 19

Figure 2.5: Mécanisme d'absorption de l'eau d'un PSA (Elliot ,2004).....22

Figure 2.6: Illustration de la différence entre les chaînes de polymères réticulées et non-réticulées (Li et al. 2004). 24

Figure 2.7: Effet du pH sur l'absorption d'un polyélectrolyte superabsorbant (tiré de Bahaj et al., 2009).....25

Figure 2.8: Variations d'absorption et de structure d'un hydrogel superabsorbant à base d'acide acrylique et d'acrylamide en fonction du pH du milieu (Bao et al., 2011).....26

Figure 2.9: Effet du pH sur la capacité d'absorption d'eau des composites superabsorbants (Wu et al. 2012).....27

Figure 2.10: Effet de la variation du diamètre du polymère sec [poly (acrylate)] sur la vitesse d'absorption et sur la quantité du solvant (solution synthétique) absorbée avec le temps (Esteves, 2010) 28

Figure 2.11 : Variation du volume interstitiel entre les particules de polymères à base d'acrylate gonflées (Omidian et al, 1998) 30

Figure 2.12: Complexation des cations Ca^{2+} par les fonctions carboxylates (Castel et al. 1990). .31

Figure 2.13 : Évaluation du taux d'absorption du composite superabsorbant Poly (Acide acrylique) /Attapulgite dans des solutions de KCl, $CaCl_2$ et $FeCl_3$ en fonction de la variation de la force ionique (Li et al., 2004). 32

Figure 2.14: Capacité d'absorption par le PSA dans NaCl, KCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ (Bao et al., 2011) 33

Figure 2.15: Variation du taux d'absorption des différents composites superabsorbants PAM/type d'argile en fonction de la concentration des cations mono et multivalents présents en solutions avec une teneur en argile de 10% (Zhang et Wang, 2007) 35

Figure 2.16: Influence de la température sur la capacité d'absorption des PSA (tiré de Bahaj et al., 2009).....36

Figure 2.17: Influence de la température sur la capacité d'absorption des PSA (tiré de Ismi et al., 2015).....37

Figure 2.18 : Illustration du phénomène de gel blocking (Buchholz 2006).....38

Figure 2.19 : Évaluation de la capacité d'absorption d'un polyacrylate réticulé en fonction de la méthode de régénération (Farkish et al., 2013).....42

Figure 2.20 : Évolution du taux de déshydratation du charbon en fonction de la taille des particules solides en suspension (Masuda et Iwata, 1990) 43

Figure 2.21 : Représentation schématique de l'évolution dans le temps du PSA dans un matériau cimentaire : a) état initial : dispersion homogène des particules de ciment, de l'eau, des PSA et des agrégats, b) le polymère atteint l'absorption finale et c) passage de l'eau absorbée par le PSA vers la matrice cimentaire (Mechtcherine et Reinhardt, 2012). 44

Figure 3.1 : Distribution granulométrique (Pourcentage volumique cumulé) du SIL-CO-SIL®, des résidus miniers T-A, T-B and T-C et des PSA (1 : fins et 2 : grossiers).....50

Figure 3.2 : Résultats d'analyse DRX des résidus miniers de type T-A.....56

Figure 3.3 : Résultats d'analyse DRX des résidus miniers de type T-B 56

Figure 3.4 : Résultats d'analyse DRX des résidus miniers de type T-C 56

Figure 3.5: Préparation des échantillons de PSA 58

Figure 3.6: Mélange de solutions (eau déionisée, solutions de chlorure et de sulfate) avec PSA .58

Figure 3.7: Filtre-presse 60

Figure 3.8 : Papier filtre .....

Figure 3.9 : Hydrogel de PSA après filtration.....

Figure 3.10: Effet du pH sur l'absorption : a) Solutions concentrées de NaOH, b) Solution concentrée de HCl, c) pH-mètre (modèle « VWR Collection ») 62

Figure 3.11: Stylet de malaxage et solution (acide ou basique) pour la détermination du pH. 62

Figure 4.1 : Comparaison des taux d'absorption des PSA 1 et PSA 2 pour un dosage massique $D_{m-PSA(w)}$ = 2 g/kg.....70

Figure 4.2 : Évolution du taux d'absorption pour des dosages massique $D_{m-PSA(w)}$ = 0,8 et 1,6 g/kg de PSA 2 dans l'eau déionisée 71

Figure 4.3 : Évolution du taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 dans 500 g de solution de sulfate de potassium (dosage de 1,6 g/kg) à des concentrations de sulfate de 2500; 5000 et 10000 mg/l 73

Figure 4.4 : Évolution du taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 (le plus grossier) dans 500 g de solution de KCl (dosage de 1,6 g/kg) à des concentrations de 2500 et 5000 mg/l pour des temps de résidences de 1,5, 24 et 72 h. 74

Figure 4.5 : Évolution du taux d'absorption des PSA grossiers dans les solutions de KCl et $MgCl_2$ (2500 mg/l, 5000 mg/l) à un dosage 1,6 g/kg d'eau.....75

Figure 4.6 : Évolution du taux d'absorption des PSA 2 dans des solutions de $Al_2(SO_4)_3$ et K_2SO_4 (2500 mg/l et 5000 mg/l) à un dosage de 1,6g/kg.....75

Figure 4.7 : Taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 dans 500 g ($D_{m-PSA(w)}$ = 1,6 g/kg) de solutions acides (HCl) et basiques (NaOH) et comparaison avec l'eau déionisée. 77

Figure 4.8 : Variation du taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 dans 500 g ($D_{m-PSA(w)}$ = 1,6 g/kg) de en fonction du pH après 72h de résidence.....78

Figure 4.9 : Effet de différentes solutions de chlorure sur évolution du taux d'absorption Q (colonne de gauche) et du pourcentage solide $C_{w-f\%}$ (colonne de droite) obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à $C_{w-i\%}$ de 50% pour des temps de résidence de 1, 6, 24 et 72 h. 79

Figure 4.10 Effets de différentes solutions de sulfates sur l'évolution du taux d'absorption Q (colonne de gauche) et du pourcentage solide C_{w-f} (colonne de droite) obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à C_{w-i} de 50% pour des temps de résidence de 1, 6, 24 et 72 h. ..80

Figure 4.11 : Taux d'absorption obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à $C_{w\text{-}i\%}$ de 50% pour un temps de résidence de 24h en fonction de la valence des cations contenus dans les solutions : a) chlorures, et b) sulfates 82

Figure 4.12 : Pourcentages solides finaux ($C_{w\text{-}f\%}$) obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à $C_{w\text{-}i\%}$ de 50% pour un temps de résidence de 24 h en fonction de la valence des cations contenus dans les solutions : a) chlorures, et b) sulfates. 83

Figure 4.13: Effet du pourcentage solide initial : a) sur le pourcentage solide final de la pulpe et b) sur le pourcentage de gain en pourcentage solide pour un dosage de 5 kg de PSA / t de pulpe après 72 h de résidence de PSA dans les solutions à 5000 mg/l. 85

Figure 4.14 : Variation du pourcentage solide final en fonction du dosage en PSA avec un pourcentage solide de départ de 50%, une teneur de 5000 mg/l de chaque solution et après 72h de résidence. 87

Figure 4.15 : Dosages en PSA nécessaires pour atteindre des pourcentages solides finaux $C_{w\text{-}f}$ de 68% et 80% pour un pourcentage solide de départ de 50%, des solutions ayant une concentration de 5000 mg/l et après 72 h de résidence. 88

Figure 4.16 : Taux d'absorption dans les eaux surnageant (Tailings water T_W) des mines A, B et C pour un dosage volumique de 1,6 g de PSA 2/kg d'eau surnageant. 91

Figure 4.17 : Pourcentages solides atteints dans les résidus miniers A, B et C pour un dosage massique de 5 g PSA 2 /kg de pulpe. 92

Figure 5.1 : Taux d'absorption obtenus pour un dosage massique de 5 g de PSA 2/kg de KCl dans les solutions de KCl et un dosage massique de 2,5 kg/t dans le mélange KCl-SIL-CO-SIL® ($C_{w\text{-}i}$=50%) pour des concentrations allant de 500 à 5000 ppm après 24 h de résidence.....96

Figure 5.2 : Évolution du pourcentage solide atteint dans les différentes solutions de chlorure (a, c et e) et de sulfates (b, d et f) à différentes concentrations (de 500 à 5000 ppm) pour un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ de 20% et un dosage de 5 kg/t de PSA 2. 97

Figure 5.3 : Influence de la variation du dosage en PSA (entre 10 et 32.5 kg/t) sur le pourcentage solide final $C_{w\text{-}f}$ pour des mélanges SIL-CO-SIL® – solutions à un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ de 20%, une concentration des différentes solutions de 5000 ppm. 100

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

AMD Acide Mine Drainage

C_w Pourcentage solide massique (en décimal ou en pourcentage)

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

C_{w-i} Pourcentage solide massique initiale

C_c Coefficient de conformité

C_U Coefficient d'uniformité

CU Consolidated Undrained

CD Consolidated Drained

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

$D_{m\text{-}PSA(s)}$ Dosage massique des PSA en fonction de la quantité de solides

$D_{m\text{-}PSA(w)}$ Dosage massique des PSA en fonction de la quantité de liquides

DPS Dépôt en pâte de surface

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

K_{PSA} Capacité d'absorption des polymères superabsorbants

PEG Poly(Ethylène glycol)

PSA Polymère superabsorbants

Q Taux d'absorption des polymères superabsorbants

RE	Résidus épaissis
RF	Résidus filtrés
RP	Résidus en pâte
SAP	Superabsorbent polymer (Polymer superabsorbent)
T	Tailings
T_w	Tailings water
w_i	Teneur en eau initiale
w_f	Teneur en eau finale

ANNEXES

Annexe A : Absorption des PSA dans les solutions simples 120

Annexe B : Caracteristiques physico-chimique du silcosil.....123

Annexe C : Influence de la température sur le pouvoir absorbant des PSA dans les solutions salines 124

Annexe D : Equations de correlation du pourcentage solide final en fonction du dosage en PSA 126

Annexe E : Equations de correlation du pourcentage solide final en fonction du pourcentage solide initial.....127

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

L'industrie minière produit des revenus importants pour l'économie d'un grand nombre de pays à travers le monde. L'exploitation minière génère néanmoins de grandes quantités de rejets solides, à savoir les roches stériles et les rejets de concentrateur ou résidus miniers. Lorsque ces rejets contiennent des sulfures métalliques, ils peuvent générer du drainage minier acide ou DMA (Evangelou, 1995; Aubertin et al., 2002a), et du drainage neutre contaminé (Plante et al., 2011; Demers et al., 2013). Les résidus miniers désignent les déchets issus de l'extraction et de traitement des minéraux. Ils comprennent des particules solides en suspension à granulométrie fine et de l'eau. Ils se classifient généralement comme des silts sableux (ML) ou des sables silteux (SM) non plastiques ou de faible plasticité ($Ip<4\%$) selon la classification USCS. Ils sont usuellement produits sous forme de pulpe de densité variant entre 30 - 45% w/w de solides (Vick, 1990; Aubertin et Chapuis, 1991; Aubertin et al., 2002a). Ils sont entreposés dans des parcs à résidus miniers. Dépendamment de la topographie des lieux, des digues sont construites afin de servir d'ouvrages de rétention /confinement des résidus. La déposition de ces rejets est habituellement réalisée par décharge ponctuelle ou par décharge par lances à robinets à partir de la crête d'une des digues (Vick, 1990; Blight, 2010). Pour remplir le parc de façon homogène, les points de décharge sont déplacés périodiquement.

Lorsque les résidus miniers sont déposés sous forme de pulpe avec un pourcentage solide variant entre 30 - 45% w/w, il y a sédimentation des particules solides entre le point de déposition et le point le plus bas du parc à résidus. Les particules grossières ont tendance à se déposer plus près des digues tandis que les plus fines se retrouvent plus loin du point de décharge. Cela engendre une ségrégation dans le parc à résidus et une variabilité spatiale des propriétés hydriques des résidus. Cette méthode de déposition est également à l'origine des ruptures de digues dont les causes répertoriées incluent l'instabilité des pentes, la submersion de la crête par 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, la liquéfaction statique et dynamique des rejets lâches et saturés, et l'instabilité des sols de fondation face à un tassement excessif ou à une rupture par cisaillement (Aubertin et al., 2002b).

Pour pallier ces problèmes d'instabilité, il est possible de recourir à la densification des résidus miniers qui consiste à déshydrater les résidus à un point où ils formeront une masse homogène non-ségrégant lorsqu'ils sont déposés. Les différentes sortes de résidus densifiés sont expliquées en détail au chapitre 2. Les retombées environnementales pouvant découler de la mise en œuvre de cette technique regroupent le caractère autoportant des résidus densifiés facilitant ainsi leur déposition sans nécessiter de construire de grandes digues de confinement (Robinsky, 1999) ainsi que l'amélioration des propriétés hydro-géotechniques des résidus, comme la capacité de rétention d'eau élevée. En gardant ainsi les résidus à de hauts degrés de saturation, les réactions d'oxydation peuvent être inhibées. Un autre avantage applicable dans des régions arides ou glaciales est le fait de pouvoir recycler l'eau récupérée lors de la densification. D'autres méthodes de gestion alternative des résidus miniers incluent la co-disposition ou mélange de stériles-résidus (Aubertin et al., 2002b; Bussière, 2007) et la déposition souterraine sous forme de remblai minier en pâte cimenté dans le but d'augmenter la résistance mécanique et de constituer ainsi un support de terrain (Landriault et al., 1997; Belem et al., 2003; Belem et Benzaazoua, 2008, Kesimal et al., 2004).

1.2 Problématique

Malgré leur efficacité et leur faisabilité économique, les techniques de densification des résidus s'avèrent parfois incapables d'atteindre le pourcentage solide massique prévu. Par conséquent, l'utilisation de polymères superabsorbants (PSA) pourrait représenter une alternative prometteuse, en raison de leur très grande capacité d'absorption d'eau. Les PSA sont des matériaux d'absorption et de rétention d'eau de haute performance capables d'absorber l'eau et d'autres liquides à des dizaines de milliers de fois leur propre poids dans un court délai et de conserver l'eau, même sous certaines pressions (Ramazani-Harandi et al., 2006).

Le polyacrylate de sodium est le PSA le plus couramment utilisé. Dans l'état solide, les chaînes du polyacrylate de sodium sont repliées sur elles-mêmes. Comme chaque atome d'oxygène est relié à deux atomes de sodium, l'ensemble a une charge nulle, et il n'y a pas de forces attractives ou répulsives entre les différents morceaux d'une chaîne. Dans l'eau, la chaîne se retrouve dénudée des atomes de sodium qui sont devenus des ions Na^+ libres. La chaîne devient alors chargée négativement (au niveau des atomes d'oxygène) et les différents morceaux de chaînes se repoussent la chaîne se déplie en permettant aux molécules d'eau de s'y insérer autour. On définit alors le degré de réticulation comme le nombre de liaisons reliant une chaîne polymérique à une autre. Ainsi, le

degré de réticulation le plus élevé est obtenu lorsque la distance entre deux liaisons est la plus petite. C'est un paramètre extrêmement important pour le contrôle du comportement d'absorption des PSA. En effet, une modification même faible du degré de réticulation peut fortement influencer la capacité de rétention du liquide absorbé. Plusieurs études ont montré que lorsque le degré de réticulation augmente, la capacité d'absorption et du taux d'absorption diminue (Ismi et al., 2015). En revanche, la résistance mécanique d'un gel augmente avec le degré de réticulation à la suite de l'augmentation du poids moléculaire entre les réticulations (Bajpai et Singh, 2006; Flory, 1953).

La capacité d'absorption des PSA dépendra de divers autres paramètres physico-chimiques externes tels que la température, le pH, la composition et la concentration des éléments chimiques dans les résidus, la présence de sels et / ou de cations, etc. (Zohourian et Kabiri, 2008; Ismi et al., 2015; Bahaj et al., 2009; Elyashevich et al., 2009).

Compte tenu de leurs avantages, les PSA ont été particulièrement utilisés en 1960 dans le domaine de l'agriculture aux États-Unis d'Amérique pour améliorer la rétention d'eau du sol cultivé (Zohourian et Kabiri, 2008). Depuis maintenant plusieurs années, les PSA trouvent leur application dans de divers domaines autres que l'agriculture, notamment pour la fabrication des couches jetables, en médecine, dans le domaine de l'horticulture et dans la protection de l'environnement grâce à leur pouvoir de séquestration des métaux lourds (Gao, 2002). Les PSA n'ont pas encore été utilisés pour une possible densification des pulpes de résidus miniers de roches dures, mais l'on note plusieurs travaux préliminaires déjà réalisés à l'IRME de l'UQAT par différents auteurs (Sahi et al., 2017; Kabamba et al., 2019; Poudama et al., 2019; Addi et al., 2019; Kabamba; 2020; Addi, 2020) et les résultats se sont avérés prometteurs (voir chapitre 2). En effet, Poudama et al. (2019) ont étudié l'influence des solutions de chlorure de potassium, chlorure de sodium, chlorure de magnésium, sulfate de sodium, sulfate de potassium et sulfate d'aluminium sur l'absorption des PSA. Cette étude a montré que les différentes solutions utilisées avaient un effet négatif sur le pouvoir absorbant des PSA. Sachant que les résidus des roches de mines dures, tels que ceux produits par les mines en Abitibi-Témiscamingue, peuvent contenir certains de ces éléments chimiques qui affectent l'absorption, il serait pertinent d'évaluer dans quelles mesures les PSA pourraient être efficaces à densifier ces résidus miniers.

1.3 Objectifs

L'objectif général de cette étude est d'évaluer l'influence de la chimie de l'eau des résidus sur le pouvoir absorbant des PSA utilisés pour la densification des rejets miniers. Des PSA récupérés de couches défectueuses non utilisées sont visés pour cette étude. Pour atteindre cet objectif général, deux objectifs spécifiques sont visés :

1. Étudier le comportement de PSA dans différentes eaux surnageant synthétiques seules et mélangées avec un matériau inerte simulant les grains solides des résidus en déterminant l'influence des paramètres suivants sur le pouvoir absorbant des PSA :
    a. La chimie des solutions (concentration ionique, valence métallique et pH);
    b. Le pourcentage solide initial pour chaque mélange solide- solution;
    c. Le dosage en PSA;
    d. La température du milieu d'absorption;
    e. La présence de particules solides
2. Étudier le comportement des polymères superabsorbants dans des solutions synthétiques contenant les éléments chimiques rencontrés dans les eaux surnageant de différentes mines (Mine LaRonde (A), Mine Canadian Malartic (B), Mine Westwood (C)) et comparer les résultats à ceux obtenus dans des eaux surnageant réelles.
3. Étudier le comportement des polymères superabsorbants dans des mélanges de solutions synthétiques et SIL-CO-SIL ayant les mêmes compositions chimiques que les différents résidus miniers provenant des différentes mines (Mine LaRonde (A), Mine Canadian Malartic (B), Mine Westwood (C)) et comparer les résultats à ceux obtenus dans des résidus miniers réels.

1.4 Structure du document

Le présent mémoire est structuré comme suit:

- Le chapitre 1 porte sur une introduction générale qui parle de la problématique de la recherche, des objectifs poursuivis, de la structure du document ainsi que de l'originalité et des retombés de la recherche.

- Le chapitre 2 porte sur une revue de littérature sur les polymères superabsorbants. Des généralités sur les PSA sont d'abord présentées : types de PSA, gonflement des gels de PSA, structure de l'eau dans les gels de PSA, capacité d'absorption des PSA. Ici on insiste sur les facteurs pouvant influencer la capacité d'absorption des PSA. Ce chapitre revient aussi sur les domaines d'application récents des polymères superabsorbants.
- Le chapitre 3 décrit l'approche méthodologique détaillée adoptée. Les propriétés physiques et minéralogiques des matériaux utilisés dans ce projet sont d'abord présentées. Ensuite, la méthode de préparation des solutions chimiques utilisées est décrite. Enfin la méthode de détermination du pouvoir absorbant des PSA et des pourcentages solides qui en résultent est présentée.
- Le chapitre 4 présente d'abord les résultats sur les essais de détermination du taux d'absorption dans les solutions uniquement avec variation de différents paramètres à savoir (concentrations, pH, valence du cation métallique). Par la suite des essais de détermination des pourcentages solides finaux obtenus avec le mélange SIL-CO-SIL®, solutions chimiques et PSA en faisant varier plusieurs paramètres tels que : le dosage des polymères superabsorbants, le pourcentage solide initial du matériau utilisé, les concentrations ioniques des solutions utilisées et la température du milieu d'absorption. Par la suite des tests d'absorption ont été réalisés sur les eaux surnageant et résidus miniers.
- Le chapitre 5 discute des résultats présentés au chap. 4 pour compléter l'information fournie.
- Enfin le dernier chapitre 6 présente la conclusion générale, les recommandations et perspectives de recherche.

1.5 Originalité et retombée de la recherche

L'utilisation des PSA dans le domaine minier, de nos jours, n'est pas très connue. Ils sont plus utilisés dans le domaine de l'agriculture, médical, etc. Arriver à densifier les rejets de concentrateur à un pourcentage solide élevé grâce à des PSA serait un pas en avant en termes contrôle des risques de ruptures de digues, du phénomène de DMA, des coûts financiers liés au fonctionnement et l'entretien des épaississeurs et des filtres utilisés pour la densification des résidus. Par conséquent, connaître l'effet des paramètres dans un contexte minier pouvant influencer le pouvoir absorbant de ces PSA s'avère très nécessaire. À l'issue de ce projet, il serait possible à l'industrie minière de connaître les défis liés à l'utilisation des PSA dans les parcs à résidus afin de pouvoir les utiliser

adéquatement. Étant donné la variabilité des résidus miniers provenant de diverses mines à savoir les différents métaux que l'on pourrait rencontrer, l'influence individuelle de chacun des métaux étudiés dans cette étude pour servir à avoir une idée globale de leurs effets sur le pouvoir absorbant des PSA. Mais il faut tout de même noter que dans cette étude, tous les métaux que l'on pourrait retrouver dans les mines n'ont pas été étudiés.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Généralités sur la gestion des résidus miniers

Par définition, une mine est une fouille dans la terre d'où sont extraits des minerais et des minéraux. Afin qu'une mine puisse être considérée comme rentable, le minerai doit contenir une grande quantité ou du moins une quantité suffisante de produits de valeur (par exemple, des métaux précieux et/ou des métaux de base). Lorsque l'on identifie une mine, des approches sont tout d'abord établies afin de sélectionner la meilleure méthode permettant d'extraire de manière sécuritaire le minerai de la terre. Cela peut être fait à partir d'une mine à ciel ouvert et / ou d'une mine souterraine. La séparation de la matière précieuse composant de la gangue est la prochaine étape. Habituellement, le minerai est broyé à une taille de grain typique d'un matériau limoneux, avec la plupart des particules entre 2 et 80 μm (Bussiere, 2007). À la fin du processus de séparation des minéraux, deux produits sont générés: le concentré de minerai et les résidus miniers qui ne contiennent pas de valeur économique.

Une grande quantité de résidus miniers doit alors être gérée par les compagnies minières et les spécialistes se doivent de trouver une technique afin de les gérer d'une manière adéquate. Pendant plusieurs années, ces résidus étaient transportés par voie hydraulique vers des dépressions topographiques proche comme les vallées naturelles, les marécages, les rivières ou les lacs, etc. Mais au cours des années 1920 et 1930, des compagnies minières ont décidé de construire des digues afin de contenir les résidus à l'intérieur d'une zone bien définie appelée parc à résidus (Dobry et Alvarez, 1967; Volpe, 1979). De plus, pour certaines mines, le bassin de retenue des résidus avait un double objectif de confiner les résidus et de permettre la réutilisation du surplus d'eau au concentrateur de minerai (Vincent 1973). À cette époque, les digues utilisées pour créer la retenue des résidus étaient constituées des résidus eux-mêmes et ont été construites par la méthode amont par des personnes expérimentées qui ont appris empiriquement comment construire des digues sans nécessairement tenir compte des considérations géotechniques de pointe relativement peu développées en ce moment. Il n'y avait essentiellement aucun contrôle de qualité sur les propriétés des matériaux ou la méthode de déposition des résidus. Les compagnies minières supposaient généralement que la séparation naturelle des particules de résidus par dépôt hydraulique était suffisante pour produire un matériau de construction adéquat, la fraction grossière

étant située près du point de décharge pour la prochaine section de digue construite par la méthode amont.

Par la suite, plusieurs auteurs ont travaillé sur les caractéristiques géotechniques des résidus miniers afin d'avoir une base de données solide pour leur utilisation dans la construction des digues de rétention (Blight, 1969; Brawner et Campbell, 1973; Klohn et Maartman, 1973). Cela a alors constitué une base solide pour l'analyse géotechnique et de la conception « moderne » des digues de retenue de résidus (Vick 1990).

2.1.1 Propriétés géotechniques des résidus miniers

2.1.1.1 Propriétés de base

Les résidus miniers de métaux de roche dure sont généralement composés de fines particules de sable ou de limon. La figure 2.1 montre la distribution granulométrique de neuf échantillons de résidus canadiens de roche dure (Bussière, 2007). Les échantillons caractérisés sur cette figure ont été prélevés à l'usine de concentration de minerai avant le dépôt dans le parc à résidus. Pour ces résidus, le D_{10} varie entre 0,001 et 0,004 mm, tandis que le D_{60} varie entre 0,01 et 0,05 mm. Le coefficient d'uniformité C_U correspondant (D_{60} / D_{10}) varie entre 8 et 18. Les pourcentages passant par les mailles de 0,002 mm (2 µm) et 0,08 mm (80 µm) sont compris entre 5% et 14%, et 70% et 97%, respectivement. En utilisant le Système de classification des sols unifié (USCS; e.g., McCarthy 1998), ces résidus sont classés avant dépôt comme étant des limons sableux de faible plasticité (ML).

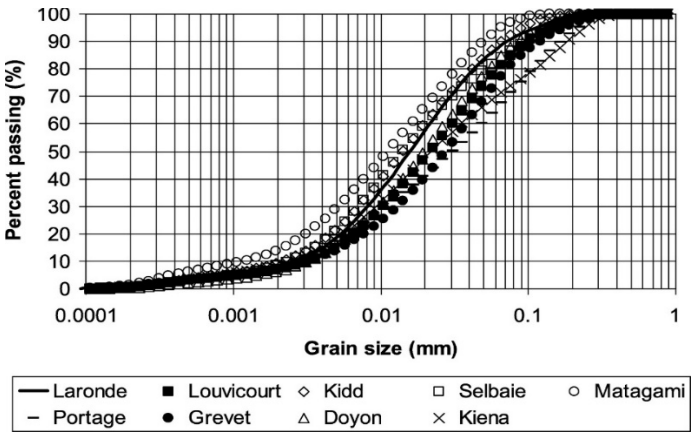


Figure 2.1 : Distribution granulométrique de neuf résidus échantillonnés à l'usine dans les mines de roches dures canadiennes avant le dépôt dans la retenue de résidus (Bussière, 2007).

En raison de leur dépôt hydraulique le long ou près de la crête de la digue, les résidus sont généralement classés dans le bassin de retenue afin que les matériaux plus grossiers et (ou) plus denses soient concentrés près du point de rejet dans la zone de la plage, tandis que les particules plus fines sont transportées par l'eau vers ou dans un étang en aval. Cela signifie que les propriétés des résidus dans un parc à résidus peuvent varier à la fois verticalement (en raison du déplacement du point de décharge) et horizontalement (en raison de la ségrégation). Les études réalisées par Bussière, (2007) sur treize échantillons prélevés sur un parc à résidus montrent qu'après dépôt, les résidus peuvent être classés en utilisant le système de classification USCS en tant que limon non plastique (ML), ou en tant que sable limoneux (SM) pour la fraction la plus grossière, selon la distance du point de rejet (figure 2.2).

Ces différences au niveau de la granulométrie des échantillons du même site ne sont pas inhabituelles pour les résidus déposés hydrauliquement (Bussière, 1993; Aubertin et al.,1996, 2002a). Blight et Steffen (1979) ont tenté de relier la distance entre le point de décharge et la taille des particules et leurs études ont donné des relations intéressantes entre les deux paramètres, mais qui demeurent très spécifiques à chaque site. L'hétérogénéité de la distribution granulométrique a un impact sur le comportement hydrogéotechnique in situ des résidus.

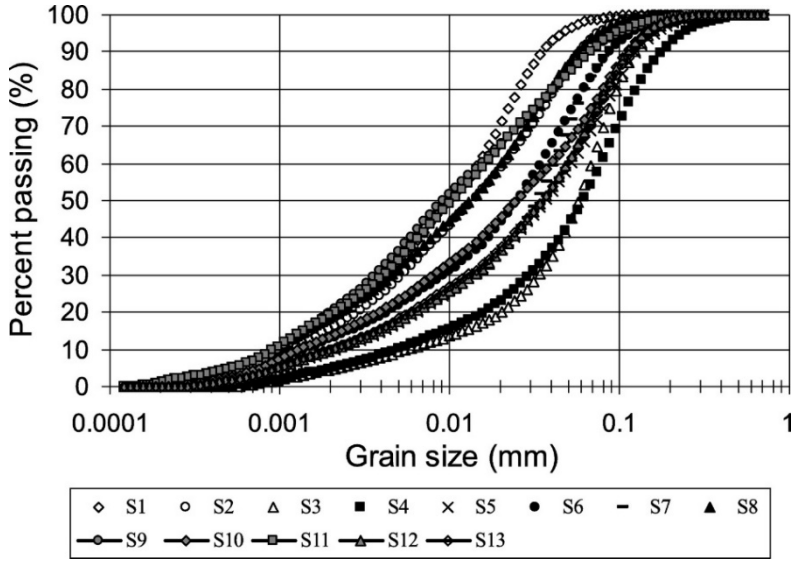


Figure 2.2 : Hétérogénéité de la distribution granulométrique des résidus d'échantillons in situ prélevés sur un parc à résidus d'une mine de roche dure au Québec (Bussière, 2007).

Les résultats des tests de limite d'Atterberg qui ont été effectués sur ces différents résidus miniers ont montré une légère plasticité avec une limite de plasticité comprise entre 0% et 15% (Bussiere 2007).

Un autre paramètre intéressant est la densité relative (D_R) des grains solides, qui varie en fonction de la minéralogie du minerai. Selon Aubertin et al. (1996), pour les mines d'or dont le minerai est principalement dans des veines de quartz, la densité relative est généralement comprise entre 2,6 et 2,9. En revanche, la valeur D_R demeure plus élevée pour les résidus sulfurés et peut aller jusqu'à des valeurs supérieures de 4,5 (Barbour et al., 1993; Wijewickreme et al., 2005). Il est très important de prendre en compte la valeur de D_R, car elle joue un rôle très important au niveau de la ségrégation des particules solides et de l'état de contrainte (total et efficace) qui affecte le comportement de consolidation, la pression interstitielle, la porosité du matériau et la réponse aux charges externes (statiques et dynamiques).

Étant donné que les résidus miniers sont rarement compactés pendant leur utilisation comme matériau de construction, il existe peu d'essais de compactage dans la littérature dure (Aubertin et al.1996, 1999). Les travaux de Bussière (2007) ont montré que la teneur en eau optimale (w_{opt}) pour les deux types de tests Proctor (c.-à-d. Test de compactage Proctor standard, ASTM D698 et test de compactage Proctor modifié, ASTM D1557) est comprise entre 10% et 20% avec un poids unitaire sec correspondant entre 14,6 et 20,1 kN/m^3

2.1.1.2 Propriétés de consolidation

La consolidation des résidus miniers est une propriété très importante à prendre en considération, car elle permet d'évaluer le tassement possible dans le bassin de retenue afin de mieux estimer la capacité de stockage de ce dernier. Pour cela des tests de consolidation réalisés sur des échantillons remoulés ou non perturbés ont montré que les valeurs de l'indice de compression de Cc varient généralement entre 0,05 et 0,3, selon le type de résidus (classification USCS SM, SP, SW ou ML) et le type d'échantillon (non perturbé ou remoulé) (Bussière, 2007). Les valeurs C_c plus élevées sont généralement observées pour les échantillons avec un rapport de vide initial e_0 plus élevé. L'indice de re-compression C_{cr} varie généralement entre 0,003 et 0,03.

Comme dernière remarque sur la consolidation des résidus, il est important de mentionner que dans certains parcs à résidus, selon le pourcentage solide des résidus à la déposition, la consolidation ne peut pas être représentée par la théorie de Terzaghi en raison des déplacements importants qui se

produisent dans la masse des résidus. Dans ces situations, une théorie de consolidation de grandes déformations et même une combinaison des théories de sédimentation et de consolidation de grandes déformations serait plus représentative du comportement réel de consolidation des résidus dans le bassin de retenue. La dernière chose à considérer pour l'étude de la consolidation des résidus sous leur poids propre, c'est que la hauteur des résidus augmente au fil du temps (remplissage progressif) selon le taux de déposition. Des approches pour étudier une telle consolidation des résidus sont disponibles dans la littérature (Vick, 1990; Blight, 2010).

2.1.1.3 Résistance au cisaillement

La résistance au cisaillement est un paramètre qui doit être également pris en compte lors de l'évaluation de la stabilité d'une digue de parc à résidus. Différents tests peuvent être effectués pour évaluer les propriétés de résistance au cisaillement au laboratoire à l'aide d'essais triaxiaux consolidés-drainés (CD) ou de cisaillement direct, ou d'essais triaxiaux consolidés-non drainés (CU) avec des mesures de pression interstitielle. La loi de Coulomb peut alors être appliquée pour déterminer l'angle de frottement et la cohésion des résidus. Différents facteurs affectent les résultats obtenus des tests CU et CD, tels que la densité initiale du matériau (indice des vides ou porosité), le chemin de contrainte (ou déformation) et la plage sur laquelle les tests sont effectués, et le degré de saturation (Bussière, 2007). La plupart des résultats des tests trouvés dans la littérature ont été effectués sur des échantillons « saturés ». Les résultats publiés (Qiu et Sego, 2001; Rassam, 2002) montrent que l'angle de frottement effectif (essais CD) pour les résidus de roches dures initialement saturés est généralement entre 30° et 42° et la cohésion est proche de zéro. Par rapport au sable ou au silt naturel, l'angle de frottement des résidus est jusqu'à 6 ° plus élevé en raison principalement de l'angularité des particules plus prononcée (Mittal et Morgenstern, 1975; Vick, 1990). D'autres auteurs ont effectué des essais CU sur des échantillons non perturbés et normalement consolidés des résidus de roches dures saturés. Les résultats montrent que l'angle de friction non drainé varie généralement entre 14° et 25°, et la cohésion non drainée (c) est généralement comprise entre 0 et 100 kPa (voir Vick, 1990 pour plus de détails). Encore une fois, il y a peu de variation apparente entre les résidus sableux (SM ou SP) ou silteux (ML).

2.1.2 Méthodes conventionnelles de gestion des résidus miniers

Le transport des résidus se fait conventionnellement sous la forme de pulpe (figure 2.3) vers le bassin de retenue de résidus qui est ceinturé par des digues.

Figure 2.3 : Pulpe de résidus déversée dans un parc à résidus (Bussiere, 2007).

Bien que les digues de rétention des résidus puissent avoir des caractéristiques communes avec les structures de rétention d'eau, elles ont certaines caractéristiques uniques (Vick, 1990). Dans un bassin de rétention des résidus, le matériau retenu est une pulpe généralement ayant un pourcentage solide compris entre 25% et 45% (teneur en eau massique entre 300% et 120%) qui se consolide avec le temps. Lorsque des matériaux naturels ne sont pas disponibles en quantité suffisante proche du site pour construire les digues, la fraction grossière des résidus miniers peut être utilisée. Trois méthodes principales sont reconnues pour les remblais surélevés faits de résidus en fonction de la géométrie des digues étagées: méthodes amont, aval et centrale. Pour toutes les méthodes, les résidus sont déposés à partir de la crête de la digue. La ségrégation naturelle des particules crée deux grandes zones: une plage faite de particules plus grossières près du point de déposition et une zone de décantation de particules plus fines qui sont transportées par l'eau. Lorsque la zone de la plage contient suffisamment de particules grossières, c'est-à-dire de taille de sable et est suffisamment large, il est possible d'utiliser ce matériau pour la construction de digues ultérieures. Mais il demeure nécessaire de noter que la méthode conventionnelle de stockage des résidus miniers peut occasionner divers problèmes présentés ci-dessous.

2.1.3 Problèmes de stabilité liés au stockage conventionnel des résidus miniers

Le stockage conventionnel des résidus miniers dans les parcs à résidus ceinturés par des digues produit des matériaux in-situ en état de compacité lâche, c'est-à-dire avec une densité in-situ faible, une teneur en eau et porosité élevées, et une faible résistance mécanique. Pour cela, les digues de retenue doivent être conçues de manière à pouvoir résister aux pressions de l'eau interstitielles et solides des matériaux lâches. La conception de ces digues doit tenir compte de certains évènements extrêmes tels que les inondations et tremblements de terre, particulièrement lorsqu'elles sont construites en résidus non compactés et hétérogènes par la méthode amont.

Plusieurs données mises en place par le projet Uranium du Service mondial d'information sur l'énergie (http://www.wise-uranium.org/mdaf.html) indiquent que plus de 132 grandes instabilités géotechniques des digues de retenue de résidus se sont produites depuis 1960, dont 24 aux États-Unis, 8 au Chili, 6 aux Philippines et en Grande-Bretagne, avec d'autres en Bulgarie, au Pérou, en Chine, en Espagne, en Afrique du Sud, en Roumanie, au Canada, en Italie, au Brésil et au Japon. Les études réalisées par (Aubertin et al., 2002b; Azam and Li.,2010; Lyu et al., 2019) montrent que bon nombre de ces événements de défaillance ont entraîné des dommages importants à l'environnement, des impacts économiques graves et, dans certains cas, des pertes de vies humaines. Le tableau 2.1 montre quelques causes de ces différentes instabilités.

Tableau 2.1 : Description des principales causes d'instabilité des ouvrages de retenue construits pour l'entreposage de résidus miniers (adapté de Aubertin et al., 2002b)

Types d'instabilité	Causes
Débordement en crête	• Mauvaise conception hydrologique ou hydraulique • Tassement de la crête
Instabilité des talus	• Contraintes excessives dans le sol de fondation • Contraintes excessives dans le remblai du barrage • Contrôle inadéquat des pressions d'eau
Érosion régressive	• Mauvais contrôle des débits de percolation • Mauvaise conception du filtre et du drain • Mauvaise conception ou contrôle insuffisant des travaux de mise en place, conduisant à des fissures ou à des chemins de percolation (p. ex. à proximité des conduites)

Érosion externe	• Mauvaise protection des talus, du pied et de la digue de retenue
Dommages d'origine séismique	• Géométrie inadéquate (p.ex. pentes trop raides) • Liquéfaction des rejets, des matériaux de la digue ou des sols de fondation
Dommages aux ouvrages de décantation	• Tassements excessifs • Attaque du béton ou de l'acier (dégradation des propriétés)

Les mécanismes associés aux instabilités physiques évoquées ci-dessus sont bien connus dans le domaine des infrastructures de retenue d'eau. Cependant, les particularités de la construction des digues minières et le comportement hydrogéotechnique complexe des résidus impliquent que ces structures doivent être analysées d'une manière unique. Comme ces différences n'ont pas toujours été correctement prises en compte, elles peuvent expliquer, au moins en partie, le taux plus élevé d'instabilité physique des digues minières, particulièrement celles construites par la méthode amont avec des résidus.

2.1.4 Approches alternatives de gestion des résidus miniers

Les méthodes de dépôt conventionnelles des résidus nécessitent la construction de structures de retenue pour les solides et l'eau. La stabilité physique de ces structures reste un défi pour l'industrie minière comme mentionnée à la section 2.1.1. De plus, le dépôt hydraulique produit une masse de résidus non homogène, avec des portions non saturées et des caractéristiques de faible résistance qui induisent des difficultés de fermeture finale du bassin de retenue, en particulier lorsque les résidus ont le potentiel de générer du DMA. Au cours des dernières années, des approches nouvelles et modifiées ont été proposées pour augmenter la stabilité géotechnique et/ou géochimique des résidus miniers afin de mieux assurer la protection de l'environnement. Ces méthodes alternatives sont axées sur la déposition de résidus densifiés où la quantité d'eau contenue dans les résidus est réduite afin d'augmenter le pourcentage solide. Robinsky (1975) a été le premier à proposer d'augmenter le pourcentage solide des résidus avant leur déposition afin, entre autres, de réduire leur susceptibilité aux instabilités

2.1.4.1 Résidus épaissis

La méthode de résidus épaissis (RE) consiste à épaissir les résidus jusqu'à un pourcentage solide (C_w), généralement entre 50% et 70%. Les épaississeurs conventionnels ou à haute densité sont généralement utilisés pour augmenter C_w. Dans ces épaississeurs, les particules de résidus se déposent au fond et sont pompées dans la zone de stockage, qui peut être située dans une vallée ou sur un terrain plat. Pour former un dépôt en pente dans une vallée, les RE sont déversés en descente. Sur un terrain plat, les RE sont normalement déchargés d'une tour (point de décharge central), ce qui entraîne une pile conique de résidus (voir Robinsky 1999 pour plus de détails).

Barbour et al. (1993) ont montré que même à une distance de plus de 1 km du point de décharge, les diamètres D_{10} et D_{60} sont toujours similaires à ceux proches du point de décharge. Cette homogénéité des résidus, le petit gradient hydraulique contrôlé par les pentes douces, la conductivité hydraulique relativement faible et la valeur d'entrée d'air relativement élevée du RE impliquent que pour un climat humide typique (comme dans la plupart des régions du Canada) et pour des fondations relativement imperméables, la surface phréatique est perchée près de la surface des résidus. Puisqu'une grande partie des zones de dépôt de RE est saturée (Barbour et al.1993), au moins dans des conditions climatiques humides, l'une des principales incertitudes de la technologie de RE est liée au potentiel de liquéfaction (McMahon et al.,1996; Fourie 2006) et à la prédiction de l'angle de dépôt.

Les résidus épaissis (RE) diffèrent des résidus conventionnellement déposés par leur densité in-situ plus élevée et l'homogénéité relative de l'empilement des RE. De plus, le risque associé à l'instabilité géotechnique des digues peut être considérablement réduit par l'approche RE, car il n'est pas nécessaire de construire de grandes digues de retenues (Bussière 2007). Les propriétés géotechniques du RE sont également améliorées lorsque les résidus sont déposés en couches minces au-dessus de la nappe phréatique. La consolidation par le poids propre augmente la résistance du RE. Une consolidation et un gain de résistance supplémentaires proviennent de la dessiccation lorsque les résidus sont exposés aux conditions climatiques naturelles. D'autres avantages fréquemment mentionnés par rapport aux méthodes de dépôt conventionnelles, tels que des zones de stockage plus petites, une moindre sensibilité à l'érosion hydrique et éolienne, un pourcentage plus élevé de recyclage de l'eau et une réhabilitation progressive plus facile des sites avec des RE (Blight, 2003).

2.1.4.2 Résidus en pâte

Les résidus de pâte (RP) sont généralement définis comme des mélanges denses et visqueux de résidus et d'eau (et éventuellement de liant) qui, ne se séparent pas lorsque laissés au repos (Cincilla et al.1997). Cette technologie a été développée pour la première fois dans les années 1970 pour le remblayage des chantiers ouverts de mines souterraines (Hassani et Archibald 1998). De nos jours, avec le développement et l'amélioration des technologies d'assèchement, il est possible d'augmenter le pourcentage solide des résidus à des valeurs comprises entre 70% et 85%.

Le principe des résidus en pâte consiste à créer un empilement de résidus homogènes autoportants sans besoin de construire de digues de rétention qui sont parfois couteuses. Pour produire du RP, la pulpe de résidus (généralement de 25% à 45% de solides en poids) est d'abord envoyée à un épaississeur pour augmenter le pourcentage solide à environ 60% à 65%, puis pompée pour être filtrée par les filtres à disques qui produisent un gâteau de filtration. Ce dernier est transporté à l’usine de pâte dans laquelle on ajoute de l’eau fraîche au conditionneur afin de produire une pâte de la consistance souhaitée (généralement un pourcentage solide compris entre 70% et 85%). La consistance de la pâte est assez similaire à celle d'un béton humide. La résistance au cisaillement des résidus de pâte sur le terrain est plus élevée que celle des résidus placés dans des bassins conventionnels et dépend de différents facteurs tels que la teneur en solides, la distribution granulométrique, la porosité in situ, la présence ou l'absence de liant, le degré de saturation et les conditions climatiques. Les mesures de résistance au cisaillement sur un site existant variaient entre 5 et 60 kPa; les valeurs les plus élevées ont été observées après plusieurs mois d'exposition à des conditions climatiques semi-arides où la dessiccation était évidente (Thériault et al. 2003). Des valeurs similaires de résistance au cisaillement ont été mesurées par Verburg et al. (2006) dans des cellules expérimentales de terrain. Des études ont montré qu’il est également possible avec la technologie de RP d'ajouter un liant pour augmenter la résistance de la pâte (Cincilla et al. 1997; Benzaazoua et al. 2004a). Un autre avantage intéressant de l'utilisation d'un liant dans le RP est la possibilité de stabiliser les contaminants dans la matrice cimentée. Les travaux de Benzaazoua et al. (2004b) ont montré que l'utilisation de liant dans les remblais en pâte réduit la mobilité de l'arsenic (As). Selon le type et le pourcentage de liant, la réduction de la concentration en As dans les lixiviats des tests d'extraction de Soxhlet était comprise entre un et deux ordres de grandeur par rapport aux échantillons de résidus non cimentés.

Malgré les avantages géotechniques et environnementaux (réels, potentiels ou perçus), le concept des RP est relativement nouveau. Plus de recherche et développement sont encore nécessaires pour mieux comprendre les différents aspects liés aux RP pour une conception optimisée.

2.1.4.3 Résidus filtrés

Ces résidus déshydratés produits par des filtres à haute pression ont parfois été appelés résidus miniers secs (e.g., Davies et Rice 2001). Les RF sont suffisamment asséchés jusqu'à un pourcentage solide C_w supérieur à environ 85% ou à une teneur en eau w (généralement entre 10% et 20%), comparée aux teneurs en eau lors de la sortie du concentrateur qui est d'environ 35 et 45%, conférant au RF une consistance de type « gâteau » (Davies et Rice, 2001). Il existe deux méthodes principales pour transporter le RF: convoyeur ou camion. Le choix de la méthode de transport est fonction de différents paramètres tels que la distance de transport, la transportabilité des résidus et les conditions climatiques. Les RF peuvent ensuite être manipulés par des engins de terrassement conventionnels sans se liquéfier. L'empilement produit par la méthode de RF (en utilisant les deux méthodes de transport) est relativement homogène en raison de la consistance du RF, et la pente des côtés peut être augmentée à des valeurs proches de l'angle naturel de dépôt du matériau. Les caractéristiques de résistance de l'empilement de résidus sont meilleures que pour les résidus conventionnels en raison de la densité in situ plus élevée et de teneur en eau plus faible.

Les coûts associés à la filtration et au transport du RF sont considérablement plus élevés que ceux liés aux méthodes classiques de gestion des résidus. Cependant, dans certaines conditions spécifiques, comme dans les régions arides où la conservation de l'eau est un problème critique ou dans les régions froides où la manipulation de l'eau pendant l'hiver est difficile, l'approche de RF peut avoir des avantages importants (Davies et Rice, 2001). La mine Raglan (propriété de Glencore, située dans le nord du Québec, au Canada), utilise des RF transportés par camion jusqu'à la zone d'élimination des déchets (Kemp, 2005). Les résidus sont ensuite nivelés et laissés exposés aux conditions climatiques froides pour devenir gelés en permanence. Cette même technique est utilisée à la mine Eléonore (propriété de Newmount Goldcorp, située dans la région d'Eeyou Istchee/Baie-James, Québec). L'un des avantages de l'approche RF est qu'il permet de recycler une très grande proportion d'eau des résidus. Cette approche est RF est également utilisée par la mine Greek en Alaska (USA)qui arrive à recycler environ 60% des résidus pour les remblais souterrains et 40% pour le dépôt en surface (Condon 1999).

Le RF peut offrir des avantages hydrogéotechniques importants pour des conditions spécifiques. Cependant, en plus du coût plus élevé associé à cette méthode, le degré de saturation relativement faible des résidus qui pourrait favoriser l'oxydation des sulfures (la production de DMA conduisant à la salinité des eaux porales) est probablement la principale préoccupation de cette technologie.

2.2 Généralité sur les polymères superabsorbants (PSA)

Les polymères superabsorbants (PSA) sont des matériaux d'absorption et de rétention d'eau de haute performance, capables d'absorber l'eau et d'autres liquides à des dizaines de milliers de fois leur propre poids dans un court délai et de conserver l'eau, même sous une certaine pression (Zheng et al., 2007; Li et al., 2009; Ramazani-Harandi et al., 2006). Le gel formé par le mélange de PSA et d'eau ou de solutés est appelé hydrogel (Macron, 2014). Selon ce dernier, un hydrogel de PSA est un réseau macromoléculaire tridimensionnel composé de chaînes de polymères hydrophiles, interconnectées entre-elles par des nœuds de réticulation de nature chimique ou physique. Il est gonflé dans l'eau, qui représente généralement plus de 80 % de la masse totale du gel. Compte tenu de tous ces avantages, les PSA sont largement utilisés dans divers domaines, tels que l'hygiène, la médecine, la nutrition, la pétrochimie, l'agriculture, et l'horticulture (Chen et Tan, 2006; Pourjavadi et al., 2008). Plusieurs études sur les applications agricoles des PSA ont été réalisées. Les résultats ont révélé une réduction significative des coûts d'irrigation, amélioration considérable du taux de survie des plantes, et évidemment une rétention améliorée d'engrais dans le sol (El-Rehim et al., 2004; Tomaszewska et Jarosiewicz, 2002). Cependant, la plupart de ces superabsorbants sont des polymères synthétiques à base d'acide acrylique (AA) ou acrylamide (AM), qui sont coûteux et peu dégradables (Feng et al., 2010; Zohourian-Mehr et Kabiri, 2008)

De nos jours les applications des gels de PSA sont très développées. Ils sont actuellement utilisés comme échafaudage dans l'ingénierie de tissu où ils sont capables de contenir les cellules humaines afin de réparer les tissus (Zohourian-Mehr et Kabiri, 2008). Sur un point environnemental, les hydrogels ont la capacité de stimuler l'environnement tel que des variations ou changement de pH, de température ou la concentration des métabolites en libérant leur charge en raison de ces changements. Les hydrogels qui sont sensibles à des molécules spécifiques, telles que le glucose ou les antigènes, peuvent être utilisés comme des biocapteurs dans le système de livraison de médicaments (Zohourian-Mehr et Kabiri, 2008).

La synthèse des gels de PSA peut se faire selon deux méthodes différentes (Macron, 2014) :

La première consiste en la polymérisation et la réticulation simultanées d'un monomère de fonctionnalité égale à 2 et d'un réticulant de fonctionnalité au moins égale à 3 (Figure 2.4 a). Cette méthode offre une large gamme de choix de la composition de l'hydrogel que ce soit dans la concentration en monomère, la nature chimique ou la densité de réticulants. Mais l'inconvénient dans ce cas de figure est l'hétérogénéité du gel formé aussi bien en structure qu'en volume.

La seconde méthode consiste à préparer le gel par réticulation de macromolécules linéaires préformées et éventuellement fonctionnalisées lors d'une première étape de synthèse par des fonctions chimiques réactives (Figure 2.4 b). Par rapport à la première méthode, la structure formée dans ce cas est plus homogène, mais l'inconvénient est qu'elle est moins versatile et plus délicate à mettre en œuvre.

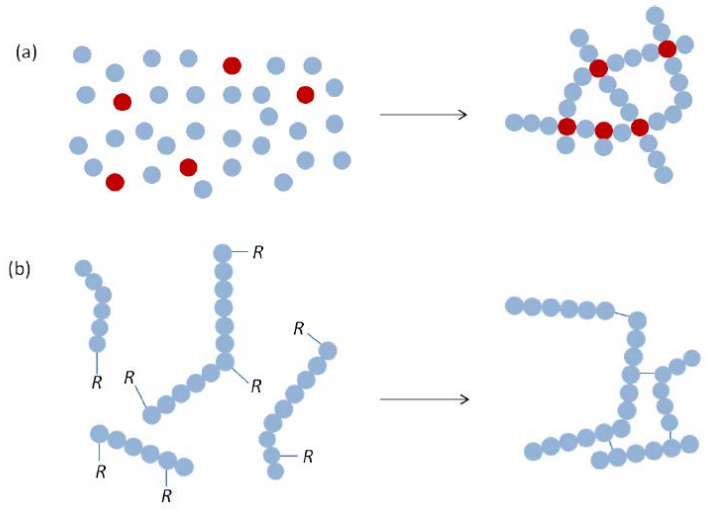


Figure 2.4: Synthèse d'hydrogels par (a) polymérisation et réticulation simultanées à partir de monomères et (b) réticulation de chaînes polymères fonctionnalisées (tiré de Macron, 2014).

2.2.1 Types de polymères superabsorbants

Les PSA peuvent être classés en 4 grandes catégories. Cette classification est basée sur la présence ou non de charges électriques dans les chaînes réticulées (Zohourian-Mehr and Kabiri 2008). On distingue des PSA :

- non-ioniques
- ioniques (y compris anioniques et cationiques)
- électrolytiques amphotères (ampholytes) contenant à la fois les groupes basiques et acides.

- zwittérioniques (bétaïnes) contenant à la fois des groupes ioniques et cationiques, dans chaque motif structural répétitif.

Mais il est à noter que la majorité des PSA que l'on a sur le marché sont anioniques. Les PSA sont également classés sur la base du type d'unités monomériques (Zohourian-Mehr et Kabiri 2008). Les PSA les plus conventionnels se retrouvent alors dans l'une des catégories suivantes :

- polyacrylates et polyacrylamides réticulés
- cellulose de polyacrylonitrile polymérisé (PAN) ou copolymère greffés sur amidon.
- copolymères réticulés d'anhydride maléique.

Sur la base de la source d'origine des PSA, on peut distinguer deux groupes à savoir : les PSA naturels et les PSA synthétiques. Les PSA naturels peuvent également être divisés en deux classes différentes : les hydrogels formés à base des polysaccharides et d'autres formés à base de polypeptides (protéines). Pour la préparation des PSA synthétiques, il existe une grande variété de monomères qui sont en grande partie acryliques. L'acide acrylique (AA) et l'acrylamide (AM) sont le plus souvent utilisés dans la production industrielle des PSA (Zohourian-Mehr et Kabiri, 2008).

Bien que la majorité des PSA soient de nos jours formés à base de polymères synthétiques (essentiellement acryliques) en raison de leur faible coût, les firmes de protections de l'environnement appuient l'idée de remplacement partiel ou total de ces produits synthétiques par des solutions de rechange « plus vertes » pour mieux protéger l'environnement. Les polysaccharides sont les meilleurs sur le marché, les plus abondants et disponibles et sont des matières organiques renouvelables.

2.2.2 Gonflement des gels de polymères superabsorbants

Le gonflement des gels de PSA se fait lorsque le polymère est immergé dans une solution. En effet, lorsqu'un gel est immergé en solution, le gonflement commence par la surface de l'échantillon et diffuse ensuite vers le centre du gel, créant ainsi un gradient de concentration (Macron, 2014). Selon Zohourian-Mehr et Kabiri (2008), la capillarité et l'osmose sont les deux mécanismes expliquant l'absorption de l'eau par les polymères. Leurs travaux ont montré que les PSA ont la capacité d'absorber les molécules de la solution dans leur structure poreuse (capillarité). Cette dernière est liée à la tension superficielle de la solution, des dimensions des pores et à la tension de

surface de la substance absorbante (Staples et Chatterjee, 2002). En effet, étant donné la différence de concentration qui existe entre la structure interne du PSA et le milieu extérieur, il y a pénétration d'eau dans le réseau du polymère qui produit alors une expansion du réseau moléculaire. Ceci se traduit par une augmentation du volume du PSA jusqu'à ce que l'équilibre d'absorption (la concentration des ions à l'intérieur et à l'extérieur du PSA soit égale) du PSA soit atteint.

Dans son état sec, la chaîne de PSA est repliée sur elle-même. Avec la présence de l'eau, il y ionisation des différents groupes carboxylates de sodium dans le réseau polymérique en ions carboxylate négatifs et sodium positifs. Les ions de sodium (Na^+) se dissocient, il apparaît ainsi des charges négatives le long des chaînes de polymères comme illustrées sur la Figure 2.5.

Les paramètres permettant de caractériser la quantité de liquide absorbée par les PSA sont la capacité d'absorption et le taux d'absorption. La capacité d'absorption (K) désigne le rapport entre la masse de PSA gonflé après un certain temps de résidence (contact) donné et la masse de PSA sec. Elle peut être estimée par l'équation suivante :

$$K_{PSA} = \frac{m_{PSAgonflé}}{m_{PSAsec}} \tag{2.5}$$

où $m_{PSAgonglé}$ et m_{PSAec} représentent respectivement les masses du PSA à l'état gonflé et à l'état sec.

Par ailleurs, le taux d'absorption d'un liquide par un PSA (Q) représente la masse de liquide absorbée après un certain temps de résidence donné par rapport à celle du PSA sec. Il peut être estimé par l'équation suivante :

$$Q = \frac{m_{PSAgonflé} - m_{PSAsec}}{m_{PSAsec}} = K_{PSA} - 1 \tag{2.6}$$

La figure 2.5 montre le mécanisme d'absorption de l'eau ou solution par les PSA.

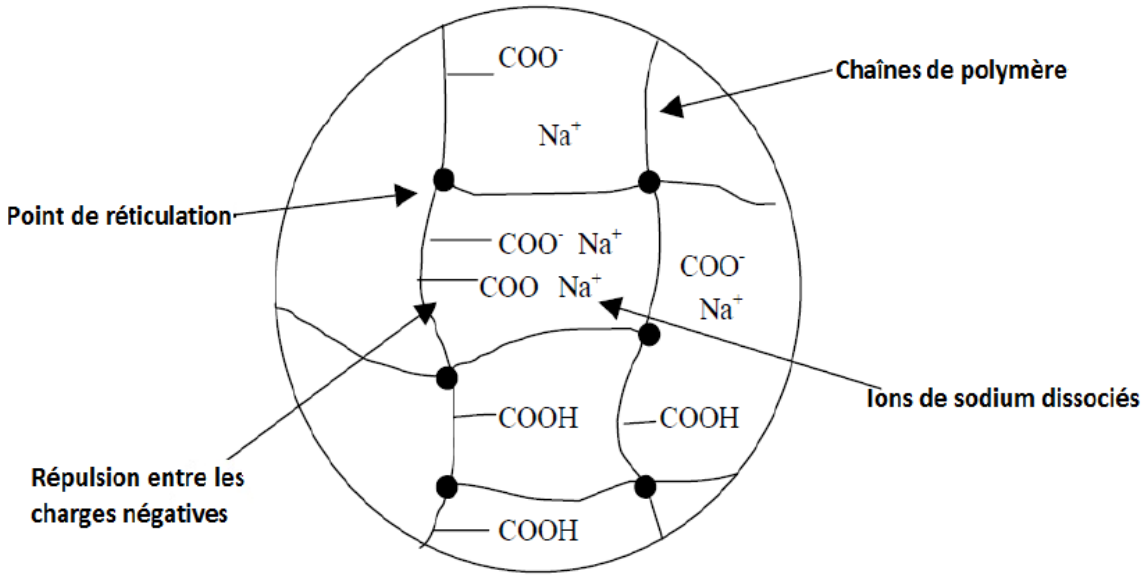


Figure 2.5: Mécanisme d'absorption de l'eau d'un PSA (Elliot ,2004)

L'absorption d'eau ou d'une autre solution par les PSA au cours du temps (ou cinétique d'absorption) est la caractéristique montrant les phénomènes de diffusion dans le réseau polymérique. Selon Bajpai et al.,(2008), la cinétique d'absorption, mise en évidence par la mesure de la quantité d'eau absorbée par l'hydrogel au cours du temps d'immersion, dépend de la vitesse de relaxation des chaînes de polymères par rapport à la vitesse de diffusion du solvant.

2.2.3 Structure de l'eau dans les gels de polymères superabsorbants

Selon une classification proposée par Jhon et Andrade, (1973), il existe trois catégories d'eau que l'on retrouve dans les PSA : l'eau libre, l'eau liée et l'eau intermédiaire. Le terme d'eau liée qualifie les molécules d'eau dont la structure est parfaitement organisée en sphères ou cages d'hydratation. L'eau interagit avec le polymère en formant des liaisons hydrogène fortes avec des groupements polaires ou des groupements ioniques portés par les chaînes du réseau (Macron, 2014). En ce qui concerne l'eau libre, elle n'interagit pas avec les gels de PSA. L'eau liée désigne celle dont les molécules ont une structure parfaitement organisée en sphères ou cages d'hydratation. Elles forment des liaisons fortes avec des groupements ioniques portées par les chaînes du réseau. Enfin l'eau intermédiaire n'interagit que faiblement avec le polymère. Des travaux expérimentaux par spectroscopie réalisés par Wu et al. (2012a) et par diffraction de rayons X (Nakasako, 1999) ont confirmé cette classification montrant ces différents types d'eau que l'on peut retrouver dans les

gels de PSA. Mais il faut tout de même noter que l'eau intermédiaire a des caractéristiques différentes de celles de l'eau libre et liée qui, elles, ont des caractéristiques quasi similaires. Les travaux de Lee et al. (1975) sur la nature de l'eau dans les gels de PSA ont montré que la congélation de l'eau liée était impossible.

2.2.4 Facteurs pouvant influencer la capacité d'absorption des polymères super absorbants

La capacité d'absorption du PSA est affectée par des paramètres liés au PSA (le degré de réticulation, taille des particules de PSA) et des paramètres physico-chimiques de la solution (pH et température du milieu d'absorption, composition et concentration en éléments chimiques). L'influence de ces facteurs physiques et environnementaux sur la capacité d'absorption d'un PSA a été largement étudiée par de nombreux chercheurs (Jensen et Hansen, 2001; Elliot, 2004; Zohourian et Kabiri, 2008 ; Esteve, 2010;).

2.2.4.1 Effet du degré de réticulation

La réticulation correspond à la formation d'un ou de plusieurs réseaux tridimensionnels par voie chimique ou physique. Les structures réticulées sont généralement préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible masse molaire (issus d'une polymérisation partielle), réticulés sous l'action de la chaleur en présence d'un catalyseur/durcisseur (agent réticulant) comme représenté sur la Figure 2.6. On définit le degré de réticulation comme le nombre de liaisons reliant 2 chaînes polymériques. Ces paramètres rentrent dans le contrôle de l'absorption des PSA. Plusieurs travaux ont montré que lorsque la densité de réticulation augmente, la capacité d'absorption et le taux d'absorption diminuent (Omidian et al., 1998; Ismi et al., 2015). La diminution de la capacité d'absorption des hydrogels s'explique généralement par l'augmentation de nombre de points de réticulation par unité de volume avec l'accroissement du degré de réticulation, ce qui entraîne la formation d'un réseau resserré et par conséquent la réduction de l'espace libre pour la rétention d'eau.

Les travaux de Bajpai et Johnson (2005) dans leur étude sur l'utilisation des PSA pour l'élimination des ions bivalents toxiques de leurs solutions aqueuses ont également confirmé plus leur capacité de rétention d'eau sous pression est élevée, la capacité d'absorption est faible, et que lorsque le polymère est moins réticulé, sa capacité d'absorption est élevée. Dans leur étude sur l'effet de la

teneur en réticulant sur le volume d'eau absorbée par le polymère superabsorbant, Li et al. (2004) ont montré que plus le matériau superabsorbant est réticulé, sa capacité d'absorption est réduite, mais sa résistance au chargement est réduite dans le temps.

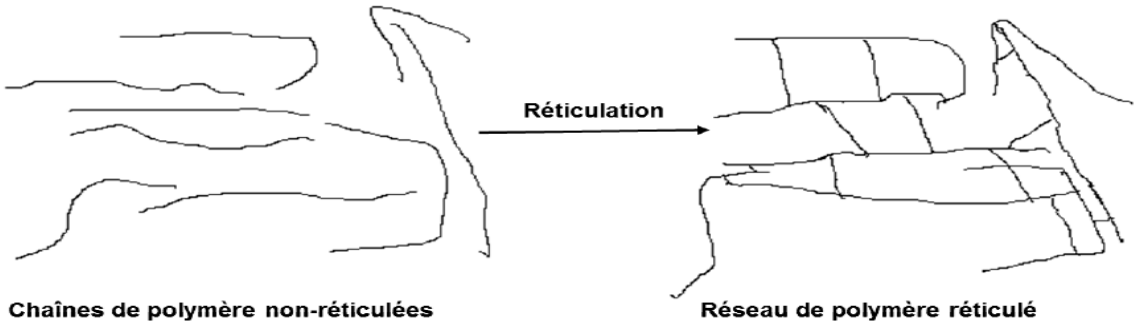


Figure 2.6: Illustration de la différence entre les chaînes de polymères réticulées et non-réticulées (Li et al. 2004).

2.2.4.2 Effet du pH du milieu d'absorption

Le pH est un paramètre très important dans le phénomène d'absorption des PSA. Ces derniers sont constitués de groupements fonctionnels acides ou basiques. Avec le changement de pH du milieu d'absorption, les PSA ont tendance à se contracter ou à augmenter de volume. Afin d'avoir une meilleure compréhension de l'influence de ce paramètre, plusieurs chercheurs ont réalisé des travaux sur l'absorption des PSA en faisant varier le pH du milieu environnant (Lee et Wu, 1997; Lee et Tu, 1999; Li et al., 2004; Pourjavadi et al., 2004; Bao et al., 2011; Ismi et al., 2015).

Les études de Bahaj et al. (2009) montrent que le taux d'absorption de ces hydrogels atteint son maximum dans un milieu neutre ou proche de la neutralité et qu'il commence à diminuer à mesure que le pH de la solution s'éloigne de la neutralité comme l'illustre clairement la figure 2.7.

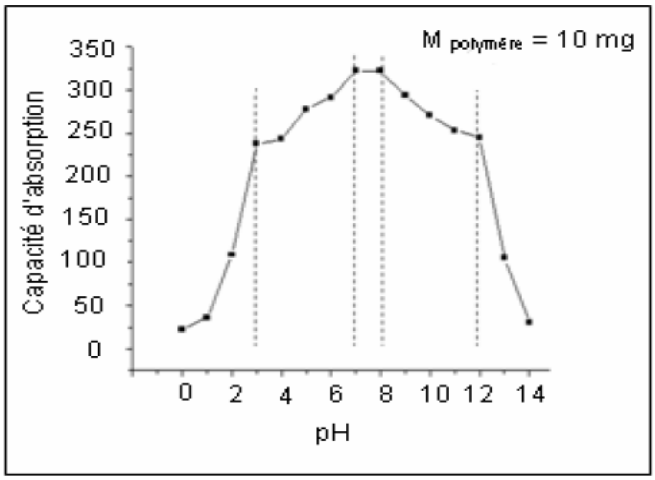


Figure 2.7: Effet du pH sur l'absorption d'un polyélectrolyte superabsorbant (tiré de Bahaj et al., 2009).

La diminution drastique d'absorption observée à pH très acide peut être expliquée par la diminution du degré d'ionisation et la charge sur le réseau polymérique à la suite de la protonation des groupes carboxylates selon l'équilibre chimique suivant (Li et al., 2004) :

$$(R)_n - COO^- + H^+ \underset{\text{Ionisation}}{\overset{\text{Protonation}}{\rightleftharpoons}} (R)_n - COOH \tag{2.1}$$

La répulsion électrostatique entre les groupes carboxylates chargés est réduite, ce qui empêche alors l'absorption du gel en milieu très acide.

Les travaux de Lee et al. (2014) sur la sensibilité du polyméthyacrylate de méthyle (PMMA) à la variation du pH du milieu d'absorption ont montré qu'à un pH très basique, la forte baisse du taux d'absorption était attribuée à la prédominance de l'effet d'écran induit par les ions Na^+ sur les chaînes chargées négativement, ce qui restreint l'expansion du réseau polymérique comme le montre la Figure 2.8.

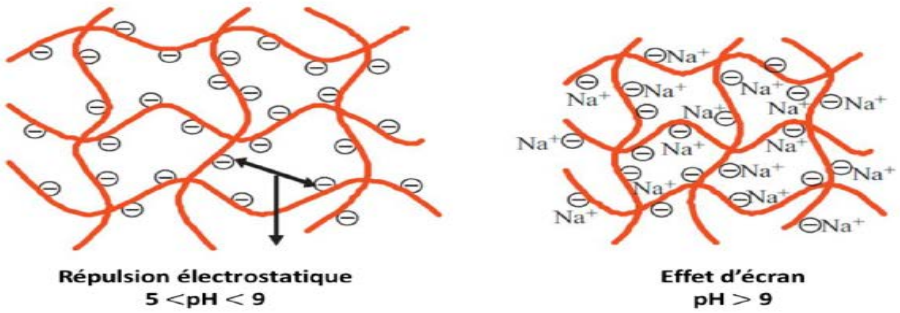


Figure 2.8: Variations d'absorption et de structure d'un hydrogel superabsorbant à base d'acide acrylique et d'acrylamide en fonction du pH du milieu (Bao et al., 2011).

Les travaux réalisés par Wu et al. (2012b) sur la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle cellulose-g-poly (acrylique acide-co-acrylamide) qui est un matériau superabsorbant à base de déchets de fil et de lin ont montré que le taux d'absorption du polymère augmentait considérablement avec l'augmentation du pH de 1 à 5 et diminuait entre 5 et 9, augmentait légèrement entre 9 et 11 et par la suite diminuait drastiquement entre 11 et 13 (Figure 2.9). Selon cette étude, les changements brusques de l'absorption peuvent être attribués à la forte répulsion des groupes anioniques $-COO^{-}$. Dans le milieu à pH acide c'est-à-dire pH < 4, la majorité des groupes anioniques $-COO^{-}$ acceptait des protons H^{+}. Les répulsions anion-anion étaient éliminées et par conséquent la capacité d'absorption à l'équilibre diminuait. Pour les pH basiques, les groupes acides carboxyliques (–COOH) ont été ionisés et la répulsion électrostatique entre les groupes $-COO^{-}$ ont entrainés une augmentation de la capacité d'absorption. Dans les solutions fortement alcalines (pH > 11,0), l'effet des contre-ions Na^{+} dans le milieu gonflant a conduit à une diminution de l'absorption d'eau (Lee et Wu, 1996).

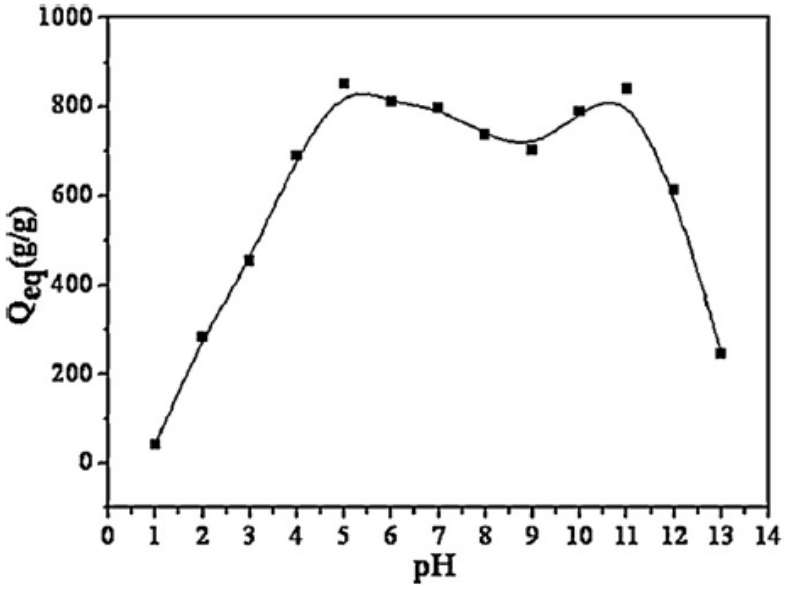


Figure 2.9: Effet du pH sur la capacité d'absorption d'eau des composites superabsorbants (Wu et al. 2012).

2.2.4.3 Effet de la granulométrie des polymères superabsorbants

L'influence de la granulométrie des PSA a fait l'objet de plusieurs études par de nombreux chercheurs (Buchholz et Graham, 1998 ; Omidian et al., 1998 ; Jensen et Hansen, 2001; Zohourian-Mehr et Kabiri, 2008; Ladhari et al., 2009 ; Esteves, 2010). Les travaux réalisés par Ladhari et al. (2009) sur l'influence de la taille des grains de PSA sur leur capacité d'absorption ont révélé que plus la taille des grains de PSA augmente, plus la capacité d'absorption de ce dernier diminue. Selon leurs travaux, la diminution observée est due à la surface spécifique S_p (mm^{-1}) qui est donnée par l'expression suivante :

$$S_p = \frac{4}{d\ (mm)} \qquad (2.2)$$

Avec *d* le diamètre des grains du polymère. En effet, plus la surface spécifique est faible (cas des petites particules), plus la rétention est faible.

Omidian et al. (1998) ont travaillé sur les polymères superabsorbants à base d'acide acrylique et les résultats ont révélé qu'après 30 secondes de résidence, le taux d'absorption obtenu avec les particules fines était plus élevé que celui obtenu avec les particules grossières (au degré de réticulation le plus faible).

Les travaux réalisés par Esteves (2010) ont pu confirmer que la taille des grains de PSA influence d'une manière significative non seulement la vitesse d'absorption, mais aussi la capacité d'absorption totale. Cette étude a montré que l'absorption est plus rapide dans les particules fines que dans les particules grossières. En effet, une particule fine à base de polyacrylate de diamètre d'environ 500 μm à l'état sec atteint l'équilibre d'absorption au bout de 40 minutes environ contre 1 une minute pour une particule de diamètre 10 fois plus petit. La Figure 2.10 illustre les résultats du suivi de l'évolution du diamètre des grains de PSA en fonction du temps de contact avec une solution liquide synthétique, à l'aide d'un microscope optique. En effet, un grain de PSA de 113 μm atteint son maximum d'absorption en moins de 2 minutes. Cependant, pour un grain de PSA de diamètre supérieur à 300 μm, le maximum d'absorption n'est atteint qu'après plus de 20 minutes de contact avec la solution synthétique. Les grains de diamètres 50, 113, 309 et 488 μm atteignent des diamètres respectifs de 130, 330, 870 et 1400 μm après 80 min gonflement. La solution synthétique est produite par la dissolution des composés de ciment dans l'eau, et dont les concentrations en éléments chimiques (mol/L) sont : $[Na^+] = 200$; $[K^+] = 200$; $[Ca^{2+}] = 1$; $[SO_4^{2-}] = 15$; $[OH^-] = 672$.

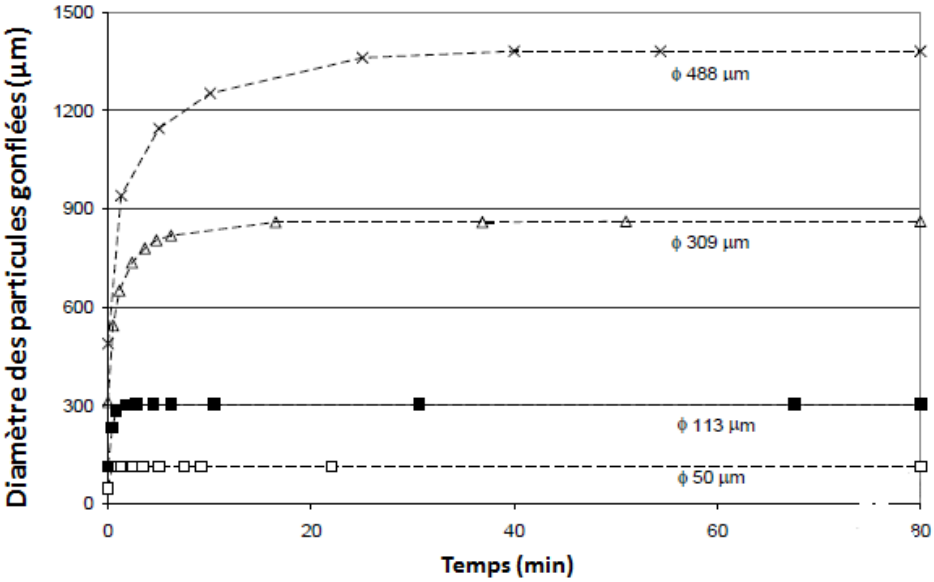


Figure 2.10: Effet de la variation du diamètre du polymère sec [poly (acrylate)] sur la vitesse d'absorption et sur la quantité du solvant (solution synthétique) absorbée avec le temps (Esteves, 2010)

En outre, les résultats de l'étude menée par Ladhari et al. (2009) ont montré en plus d'une réduction de la capacité totale d'absorption, une augmentation de la capacité de rétention d'eau après centrifugation avec la diminution du diamètre des particules de PSA. Le tableau 2.2 illustre les variations des capacités d'absorption et de rétention d'un PSA dans une solution saline (0,9% NaCl) en fonction de la granulométrie du PSA. La diminution de la capacité d'absorption avec la diminution du diamètre du PSA peut être expliquée d'un côté par une baisse de l'espace entre les particules de PSA gonflées avec la réduction de la taille des particules, qui se traduit par une réduction du volume de vide interstitiel (pores capillaires) et une difficulté de drainage, comme représenté sur la Figure 2.12. Ceci entrave la diffusion des molécules d'eau vers l'intérieur de la masse de polymères non gonflés et réduit par conséquent la capacité totale d'absorption du gel. D'un autre côté, ce résultat peut être dû au fait que le phénomène de gel blocking est favorisé lorsque le diamètre de PSA est petit ou très petit (D < 150 μm) (Buchholz et Graham, 1998). En effet, l'absorption des particules fines se fait à grande vitesse et donne lieu à la formation d'une couche de gel gonflé imperméable qui contribue à l'apparition du gel blocking. La forte rétention des fines particules de PSA peut être attribuée aux pressions capillaires suffisamment élevées pour s'opposer aux forces de gravité et augmenter le pouvoir de rétention du PSA sous charge.

Tableau 2.2 : Influence du diamètre d'un polymère à base de polyacrylate de sodium sur l'absorption et la rétention d'une solution saline NaCl à 0,9% (Ladhari et al. 2009).

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

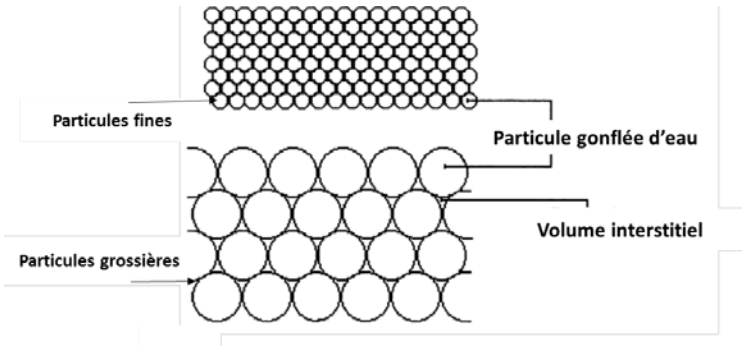


Figure 2.11 : Variation du volume interstitiel entre les particules de polymères à base d'acrylate gonflées (Omidian et al, 1998)

2.2.4.4 Effet de la force ionique sur le pouvoir absorbant des polymères superabsorbants

L'influence de la chimie des solutions sur la capacité d'absorption des PSA est d'une importance critique et a été étudiée pas plusieurs auteurs.

Li et al. (2004) ont étudié l'absorption d'un composite superabsorbant composé du poly (acide acrylique) et de l'attapulgite dans des solutions salines (KCl, $CaCl_2$ et $FeCl_3$) à différentes forces ioniques. Les résultats de leur étude ont montré que le taux d'absorption du composite superabsorbant diminuait avec l'accroissement de la force ionique de la solution. Mais cette diminution observée est plus marquée par la présence de cations multivalents. Cette même conclusion a été obtenue par Ismi et al. (2015) qui, dans leur cas, ont réalisé leur étude sur un polymère à base de polyacrylate de Sodium (PANa). Les résultats de leur étude ont montré que la présence des cations divalents et trivalents dans la solution surnageant entraine une baisse de la valeur du taux d'absorption de 15 fois par rapport à celle obtenue dans une solution dépourvue de cations métalliques, alors qu'elle n'était que 10 fois moins importante en présence de cations monovalents. Cette diminution du taux d'absorption des PSA dans les solutions avec des concentrations accrues en contre-ions mono et multivalent peut être attribuée à la fois à la diminution de la différence de pression osmotique entre le polymère et la solution saline externe avec l'accroissement de la force ionique et à l'effet d'écran exercé par les contre-ions sur les groupes anioniques ($-COO^-$). En effet, la forte concentration d'ions à l'intérieur du PSA favorise l'augmentation de la pression osmotique, ce qui conduit à un écoulement de la solution aqueuse vers le PSA qui se traduit alors par une augmentation de la capacité d'absorption. Mais dans le cas contraire où la concentration ionique de la solution externe est élevée, la pression osmotique baisse

et l'on note ainsi une augmentation de l'effet d'écran qui fait diminuer les forces répulsives entre les ions de charges opposées dans la matrice polymérique, ce qui conduit à une réduction importante de l'absorption du PSA (Castel et al., 1990; Lee et Wu, 1996). En plus de l'effet d'écran qui est bien connu pour l'ensemble des cations mono et multivalents à fortes forces ioniques ($>10^{-3}M$), s'ajoute la capacité de complexation des contre-ions multivalents des groupes carboxylates. La formation des complexes inter-chaînes entraine une augmentation de la densité de réticulation du réseau polymérique (Castel et al., 1990; Ismi et al., 2015), ce qui affaiblit fortement l'expansion du réseau et par conséquent empêche l'absorption de l'eau par le PSA en présence des cations multivalents.

Castel et al. (1990) ont pour leur part examiné le comportement d'absorption d'un autre composite superabsorbant composé de polyacrylonitrile et de l'amidon dans plusieurs solutions salines à savoir : ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4 et $FeCl_3$). Les résultats de leurs travaux ont montré aussi que l'absorption dépend non seulement de la valence, mais aussi de la concentration des ions mobiles de la solution externe. De plus, ils ont montré que la réduction du taux d'absorption est plus significative en présence des ions calcium (Ca^{2+}). En effet, ces ions ont une capacité importante de complexation des groupes carboxylates, ce qui favorise la formation des complexes intra et intermoléculaires. L'insertion des molécules d'eau dans les chaînes polymériques est alors réduite et par conséquent le taux d'absorption de PSA diminue. La Figure 2.12 montre l'effet de complexation des carboxylates induit par la présence des ions calcium.

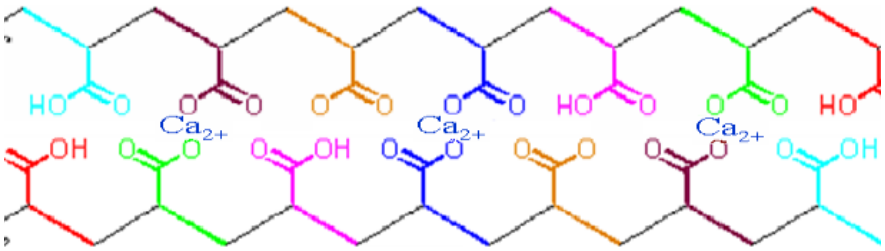


Figure 2.12: Complexation des cations Ca^{2+} par les fonctions carboxylates (Castel et al. 1990).

Cependant, Li et al. (2004) ont également montré que pour des solutions salines de faibles forces ioniques ($<10^{-3}M$), le taux d'absorption dans des solutions de cations multivalents était à son tour plus important que celui dans des solutions de cations monovalents. En effet, la faiblesse de la concentration de cations multivalents faisait qu'ils n'arrivent pas à établir des liaisons avec les

groupes carboxylates et que leur capacité d'écrantage (effet d'écran sur les groupes chargés qui réduit considérablement les forces répulsives entre ces groupes) s'annule. Par conséquent, l'influence principale des cations multivalents sur l'absorption, lorsqu'il s'agit de faibles forces ioniques, est due seulement à la réduction de la pression osmotique entre le réseau du composite superabsorbant et la solution externe (Li et al., 2004).

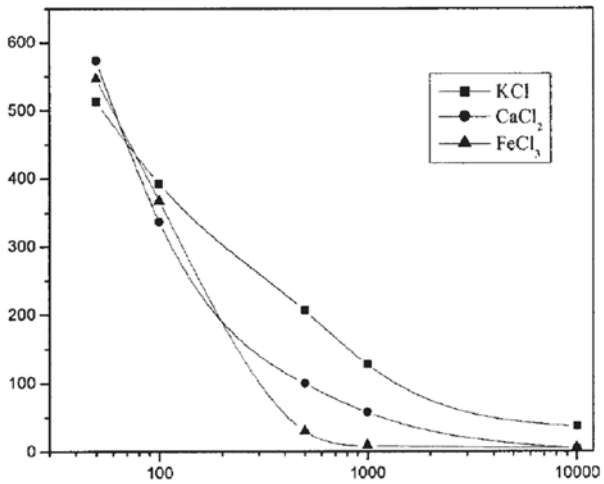


Figure 2.13 : Évaluation du taux d'absorption du composite superabsorbant Poly (Acide acrylique) /Attapulgite dans des solutions de KCl, $CaCl_2$ et $FeCl_3$ en fonction de la variation de la force ionique (Li et al., 2004).

Bao et al. (2011) ont montré que le taux d'absorption est plus élevé dans l'eau déionisée par rapport à aux solutions salines. Ce phénomène bien connu, couramment observé dans le gonflement des hydrogels ioniques, est souvent attribué à un effet de sélection de charges des cations supplémentaires provoquant une répulsion électrostatique anion-anion non parfaite qui conduit à une diminution de la pression osmotique (pression ionique) entre le réseau hydrogel et la solution externe (Zhao and Schiraldi 2005). L'effet de divers cations sur la capacité d'absorption peut être observé sur la figure 2.14 et le tableau 2.3.

Tableau 2.3: Effet des solutions salines sur l'absorption d'eau (Bao et al. 2011)

Solution	**Force ionique (mol ion/dm^3)**	**Taux d'absorption (g/g)**
Solution de KCl à 0,6%	0.0805	218.3
Solution de NaCl à 0,6%	0.1026	193.4
Solution de $MgCl_2$ à 0,6%	0.1622	160.1
Solution de $CaCl_2$ à 0,6%	0.1895	145.3

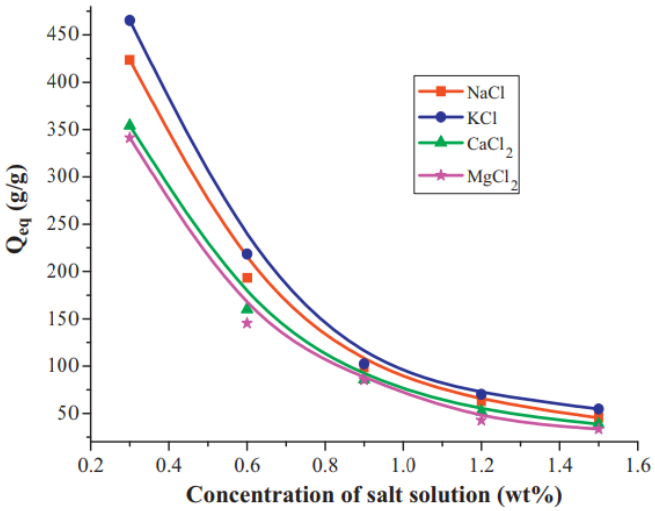


Figure 2.14: Capacité d'absorption par le PSA dans NaCl, KCl, $CaCl_2$ et $MgCl_2$ (Bao et al., 2011)

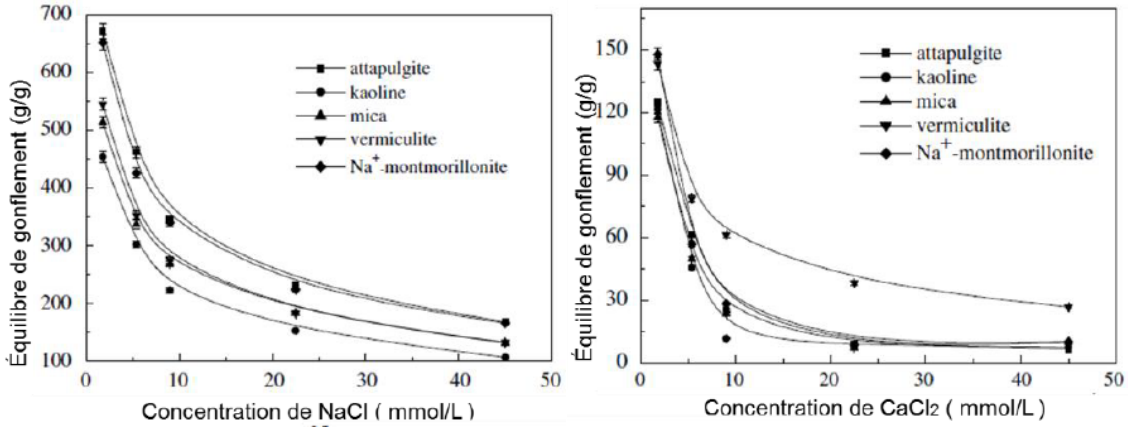
Pourjavadi et al. (2013) ont confirmé l'influence significative de la présence des ions calcium (Ca^{2+}) sur le taux d'absorption par le matériau superabsorbant. En effet, leur étude a montré que le taux d'absorption des PSA n'était que de 8,9 g/g dans un filtrat de pâte de ciment contre 435 g/g dans de l'eau pure. Cette réduction drastique a été attribuée à la forte présence des ions de calcium (Ca^{2+}) libérés lors de l'hydratation du ciment.

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

D'autres chercheurs (Li et al., 2004; Zheng et al., 2007) se sont aussi intéressés à l'impact des anions sur le comportement d'absorption des composites superabsorbants à base d'acide acrylique et des argiles. Les résultats obtenus lors de l'évaluation de l'effet de la concentration des anions présents dans la solution d'absorption ont été conformes à ceux communément trouvés. Cependant, ces hydrogels ont démontré que, quelle que soit la concentration ionique, le taux d'absorption était plus important en solution d'anions trivalents qu'en solutions d'anions divalents et monovalents (Li et al., 2004 ; Zheng et al., 2007). Cependant, le taux d'absorption observé dans une solution

d'anions monovalents à faibles forces ioniques (<10^{-3} M) était supérieur à celui obtenu dans une solution d'anions divalents. En fait, Li et al. (2004) ont constaté que les anions étudiés à faibles forces ioniques peuvent être classés selon leur tendance croissante d'absorption des hydrogels comme suit: PO_4^{3-} > NO_3^->SO_4^{2-}. En revanche, à forces ioniques élevées (>10^{-3} M), la quantité de solution absorbée par le composite superabsorbant dans une solution d'anions divalents devient à son tour plus importante en comparaison avec celle enregistrée dans une solution d'anions monovalents, c'est-à-dire que le classement par ordre croissant de l'absorption devient PO_4^{3-} > $SO_4^{2-} > NO_3^-$. Un comportement similaire a été enregistré lors de l'étude du comportement d'absorption du polyacrylate de sodium dans diverses solutions anioniques (Lee et Yeh, 1997).

Ainsi, compte tenu du grand impact des solutions salines mono et multivalentes sur le comportement d'absorption des matériaux superabsorbants, Zhang et Wang (2007) ont aussi mis au point l'effet de l'insertion des argiles dans la matrice des polymères conventionnels (polyacrylamides /argile incorporée) sur la résistance aux sels des gels obtenus. Les résultats de cette étude ont révélé des changements propres à chaque type d'argile incorporé sur les propriétés physico-chimiques des composites superabsorbants résultants. En fait, les composites superabsorbants à base d'attapulgite ou de la Na^+-montmorillonite ont montré les plus grands taux d'absorption dans des solutions salines monovalentes. Cependant, le composite superabsorbant à base de la vermiculite et de la kaolinite représente respectivement les taux d'absorption les plus élevés dans des solutions salines divalentes et trivalentes. La Figure 2.15 illustre la variation du taux d'absorption des composites superabsorbants à base de différents types d'argiles en fonction de la concentration des cations mono et multivalents présents en solution.



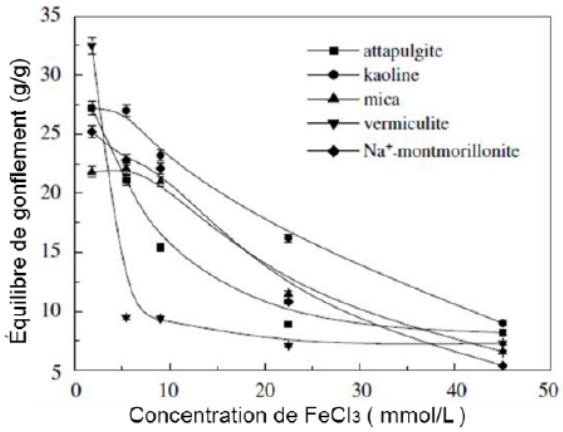


Figure 2.15: Variation du taux d'absorption des différents composites superabsorbants PAM/type d'argile en fonction de la concentration des cations mono et multivalents présents en solutions avec une teneur en argile de 10% (Zhang et Wang, 2007)

2.2.4.5 Effet de la température sur le pouvoir absorbant des polymères superabsorbants

L'effet de la température sur le pouvoir absorbant des PSA a été étudié par plusieurs auteurs (Bae et al., 1990; Aoki et al., 1994; Chen et Shen, 2000; Bahaj et al., 2009). Dans ce contexte, Bahaj et al. (2009) ont étudié le comportement d'absorption d'un PSA à base d'acide acrylique dans l'eau déionisée vis-à-vis de la température. Leur étude a montré que l'influence de la température sur la capacité d'absorption d'un PSA était un paramètre plus ou moins négligeable sur une gamme de températures qui variaient entre 10 et 90°C (figure 2.16). Ces résultats confirment à la fois les travaux de Masuda et Iwata (1990) qui ont étudié le comportement d'absorption des polyacrylates de sodium dans une gamme de température comprise entre 20 et 60°C et ceux de Chen et Shen (2000) qui ont examiné aussi l'absorption d'un PSA à base de polyacrylate dans une plage de température allant de 0,5 à 99°C, et qui ont conclu également que le taux d'absorption maximum de ce type de polymère ne dépend pas presque de la température. Par contre, notons que dans le cas d'un PSA à base d'acide acrylique fortement ionisé, dans le domaine de température allant de 10 à 90°C, le comportement est tout à fait différent. En effet, cet hydrogel a démontré une augmentation du taux d'absorption au fur et à mesure de l'accroissement de la température de 10 à 50°C, tandis qu'il a légèrement diminué dans l'intervalle de température allant de 50 à 90°C. Cette augmentation du taux d'absorption est due d'un côté par un phénomène chimique qui fait déplacer l'équilibre de la réaction acido-basique vers la formation des ions carboxylates COO^- avec l'augmentation de la température, favorisant ainsi l'intensité des forces répulsives entre les

groupements carboxylates chargés. D'un autre côté, ce comportement peut être expliqué par la flexibilité des chaînes polymériques qui s'accroît lorsque la température de la solution d'absorption s'élève, ce qui facilite l'insertion des molécules d'eau entre celles-ci. La légère baisse du taux d'absorption au-delà de 50°C a été expliquée par le fait que le matériau superabsorbant acquiert une plus grande capacité de déformation des chaînes macromoléculaires par la mobilité des molécules d'eau qui augmente énormément avec l'accroissement de la température. Ceci réduit la capacité des chaînes polymériques à piéger les molécules d'eau entre elles, ce qui se traduit par une réduction de la quantité d'eau retenue par l'hydrogel.

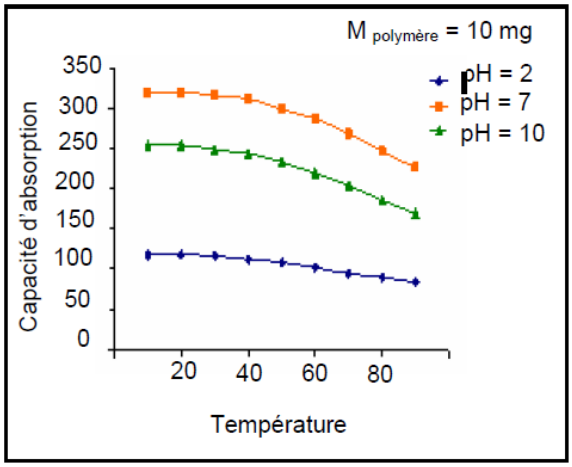


Figure 2.16: Influence de la température sur la capacité d'absorption des PSA (tiré de Bahaj et al., 2009)

Pour leur part, Ismi et al. (2015) ont aussi observé lors de l'évaluation de l'effet de la température du liquide absorbé sur le taux d'absorption du polyacrylate de sodium un comportement différent de celui observé par Masuda et Iwata (1990). En effet, les résultats de leur étude ont montré que le taux d'absorption du PSA augmente proportionnellement avec la température (figure 2.17). En effet, le taux d'absorption dans l'eau a presque doublé en passant d'une température de 25 à 70°C. Ceci a été expliqué par le comportement élastique des chaînes macromoléculaires qui devient de plus en plus prononcé à mesure que la température augmente. L'élévation de la température favorise la dilatation des chaînes polymériques, permettant par conséquent l'absorption de quantités importantes d'eau. Kipcak et al. (2014) ont interprété à leur tour l'augmentation de la valeur du taux d'absorption des polyacrylates de sodium à haute température par l'augmentation

de l'énergie cinétique des molécules d'eau qui facilite leur mouvement du milieu extérieur vers le réseau polymérique.

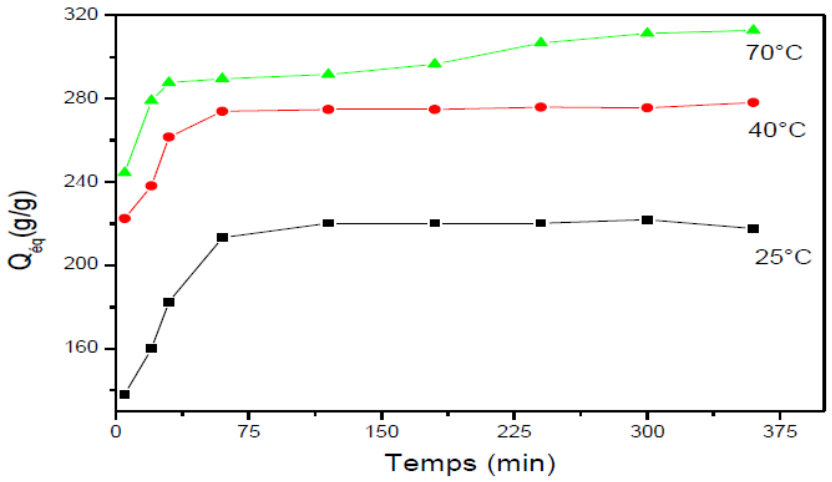


Figure 2.17: Influence de la température sur la capacité d'absorption des PSA (tiré de Ismi et al., 2015)

2.2.5 Effet du « Gel Blocking » sur le pouvoir absorbant des polymères superabsorbants

Le « gel blocking » est phénomène très courant dans la science des PSA. Il se produit lorsqu'il y a absorption du liquide d'une manière rapide et instantanée de telle sorte qu'une couche de gel gonflé étanche se forme et bloque la diffusion du liquide aux couches adjacentes de particules de PSA secs. L'étendue du gel blocking dépend de la porosité de la couche de gel gonflé. En effet, lorsque la déformabilité du matériau gonflant croît en raison de la capacité d'interconnexion élevée des pores entre les particules de ce matériau, notamment lorsqu'une charge lui est appliquée, la porosité de la couche de gel gonflé diminue drastiquement (Buchholz, 2006). Cela empêche le liquide d'atteindre tous les grains secs de polymères, réduisant ainsi leurs taux d'absorption comme cela est représenté par la Figure 2.18 ci-dessous.

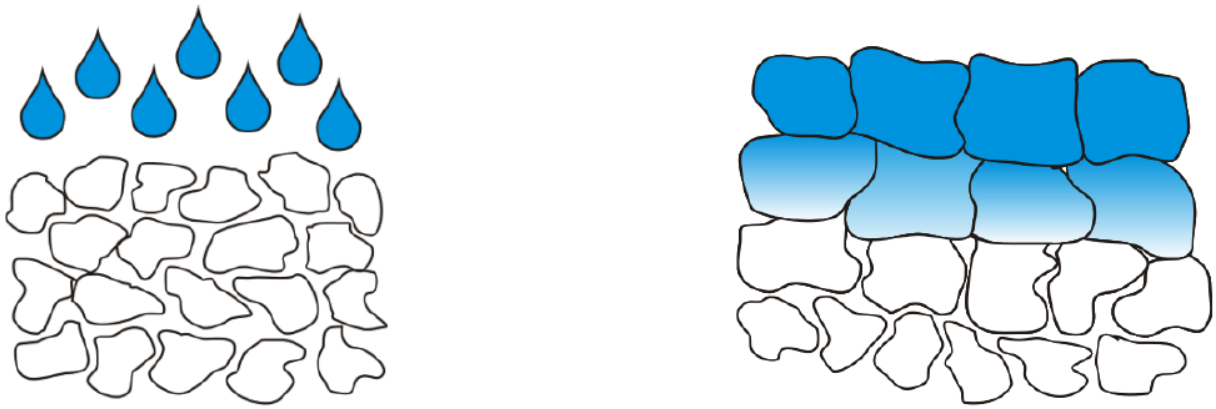


Figure 2.18 : Illustration du phénomène de gel blocking (Buchholz 2006)

Pour remédier à ce phénomène, plusieurs chercheurs ont mené des études afin d'approfondir les connaissances sur le gel blocking. Pour présenter des caractéristiques plus avantageuses, les PSA doivent avoir non seulement une capacité d'absorption élevée, mais aussi une résistance à la pression suffisamment élevée afin d'éviter le gel blocking et garantir la rétention de la solution même sous une charge. Ces différentes propriétés très importantes dans le choix du PSA dépendent essentiellement de la densité de réticulation et de la répartition des points de réticulation dans le réseau polymérique (Smith and Lind, 1995; Kabiri et al., 2011; Buchholz, 2006). Les techniques les plus courantes mises en place pour contrôler le gel blocking par les chercheurs est l'augmentation du degré de réticulation du réseau polymérique. Cependant, une réticulation élevée conduit à la formation d'un hydrogel moins performant en raison de sa faible capacité d'absorption (Kabiri et al., 2011). Buchholz et Graham (1998) ont proposé une méthode consistant à utiliser un second agent de réticulation de surface pour améliorer la capacité d'absorption sous pression. Cette technique consiste à augmenter le degré de réticulation de la surface de particules de PSA, conduisant ainsi à la création d'une particule composée d'une coque (enveloppe) très réticulée et d'un noyau moins réticulé. Plusieurs auteurs ont utilisé différents agents de réticulations pour obtenir un composite superabsorbants nouveau capable de résister à la pression et éviter ou défavoriser le gel blocking. Parmi ces auteurs, on peut citer Huynh et al. (2003) qui ont utilisé le Kaolin, Lee et Yang. (2004) qui ont utilisé la montmorillonite, Li et al. (2004) et Shi et al. (2011) l'attapulgite, Lin et al. (2001) le mica, Wu et al. (2000) et Zheng et al. (2007) la bentonite et la séricite, et Santiago et al. (2006) la spiolite. Ces PSA composites présentent des qualités avantageuses en matière de capacité d'absorption, une meilleure résistance face aux gels de

structures purement organiques, et un faible cout. Haraguchi (2007) a réalisé une comparaison des propriétés d'absorption entre un nanocomposite de PSA réticulé par un agent de réticulation inorganique (argile) et d'un autre hydrogel réticulé par une agent de réticulation organique (N,N'-Methylenebisacrylamide). Les résultats de cette étude ont montré que les composites superabsorbants à base d'argile ont une grande capacité d'absorption et une meilleure stabilité mécanique que ceux réticulés avec un réticulant organique. Afin d'aboutir à cette comparaison, les auteurs ont utilisé des concentrations allant de 0,010 à 0,013 mol/l de réticulant inorganique et de 0,043 mol/l à 0,158 mol/l de réticulant organique. Les résultats obtenus ont montré que le taux d'absorption passe de 29,9 à 22,6 g/g pour le premier cas et de 16,9 à 8,55 g/g pour le second. Cela vient confirmer l'hypothèse de départ.

Les travaux menés par Zheng et al. (2007) sur des argiles ont montré que la capacité d'absorption dépend de la teneur et du type d'argile utilisé. Ces auteurs ont examiné l'effet de l'insertion de 5 types d'argiles différents dans le réseau d'un polyacrylamide (PAM) sur le taux d'absorption des particules superabsorbants obtenues. Les cinq types de réticulant inorganiques utilisés sont la vermiculite, le mica, le kaolin, l'attapulgite et le Na^+-montmorillonite (MMT) avec une teneur dans le mélange réactionnel de 10%. Les résultats ont montré que tous les types d'argiles utilisés confèrent au composite superabsorbant une très grande capacité d'absorption pouvant aller jusqu'à 1300 g/g et que l'absorption à l'équilibre du gel obtenu est réduite avec l'augmentation de la teneur en argile. Pour une concentration d'argile donnée, l'étude montre que l'évolution du taux d'absorption du composite superabsorbant (PAM/argile incorporée) à l'équilibre dans l'eau distillée en fonction de la nature d'argile employée est classée comme suit : PAM/vermiculite >PAM /mica> PAM /attapulgite = PAM/kaolinite >PAM/MNT. Cette différence de réponse vient confirmer que le taux d'absorption d'un composite superabsorbant à base d'argiles dépend non seulement de la teneur en argile, mais aussi du type d'argile. En effet, le taux d'absorption le moins élevé est obtenu pour le type d'argile ayant les taux d'hydratation et d'absorption les plus élevés. Ceci provient du fait que l'augmentation de l'hydratation et d'absorption favorise les interactions entre l'argile et le réseau polymérique, ce qui conduit à une augmentation de la densité de réticulation du composite superabsorbant obtenu. Ainsi, il en résulte une capacité d'absorption et un taux d'absorption réduits.

2.2.6 Polymères superabsorbants et environnement

Les PSA possèdent plusieurs caractéristiques, mais l'une des meilleures est le fait qu'ils soient biodégradables. La biodégradabilité dans le domaine des PSA est définie comme une dégradation des chaînes polymériques avec l'aide de microorganismes vivants qui sont présent dans le milieu, soit sous la forme de dioxyde de carbone et d'eau dans des conditions aérobies ou sous forme de dioxyde de carbone, d'eau et du méthane dans des conditions anaérobies (Buchholz et Graham, 1998). Tous les polymères ne sont pas biodégradables. Tout d'abord, les polymères qui ont une masse molaire faible sont plus susceptibles de se dégrader très vite par rapport à ceux dont la masse molaire est élevée. Selon la nature, les polymères purement naturels ou naturels modifiés sont tous biodégradables. Mais les polymères synthétiques contenant un squelette carboné comme les poly (acide acrylique) ne peuvent être considérés comme biodégradables que lorsque leurs masses molaires sont inférieures à 1000 g/mol (Hassouna, 2006). En effet, le poly (acide acrylique) se dégrade en oligomères de différentes masses molaires (M) et seuls ceux de faible masse molaire (M <1000 g/mol) sont biodégradables. Il a été prouvé que les oligomères d'acide acrylique de masses molaires élevées (non biodégradables) constituent un danger pour la santé de l'homme souvent, irritants sur les voies respiratoires et sensibilisantes pour la peau et les yeux (Hmamouchi et al., 1997). En résumé, les polymères superabsorbants synthétiques de faibles masses molaires sont facilement biodégradables. Il est alors à noter que les polymères synthétiques à base d'acide acrylique ou d'acrylamide de haut poids moléculaire (difficilement biodégradable) sont les plus commercialement disponibles (Wang et al., 2010; Zohourian-Mehr et Kabiri, 2008; Zhang et al., 2006). Ainsi, l'avantage majeur de ces polymères conventionnels, en dépit de leurs coûts élevés et leurs qualités d'absorption moyenne, est qu'ils ne sont généralement pas biodégradables ou qu'ils peuvent présenter un très faible taux de biodégradation (Zhang et al., 2005; Buchholz et Graham, 1998). Cela peut favoriser leurs applications dans certains domaines, comme par exemple dans le procédé d'épaississement des résidus miniers.

2.2.7 Régénération des polymères superabsorbants

Les polymères superabsorbants ont des caractéristiques très avantageuses parmi lesquels l'on peut citer leur pouvoir de résorption de l'eau absorbée. En effet, le principal but de ce processus de régénération est de permettre la réutilisation des PSA à plusieurs reprises tout en maintenant des capacités d'absorption quasi pareilles afin de compenser les coûts élevés. Pour cela, plusieurs

techniques de régénération ont été mises en place parmi lesquels l'on peut citer le traitement thermique, le traitement par contrôle du pH qui peut être effectué soit à pH très basique ou très acide, par l'ajout d'une solution saline qui se traduit par une augmentation de la concentration en électrolyte à l'extérieur du PSA et par électrolyse. Plusieurs chercheurs ont, pour cela, porté leurs études sur ce phénomène (e.g., Tanaka et al., 1982; Osada, 1987; Schexnailder et Schmidt, 2009). Les résultats de leurs études ont montré qu'un petit changement des facteurs environnementaux du système polymère/solvant comme le pH, la température, le champ électrique et la composition du solvant imposé au système peut influencer sur le volume de gel gonflé, ce qui pourrait affecter par conséquent la capacité d'absorption ou de résorption des hydrogels. Les travaux effectués par Tanaka et al. (1982) ont confirmé l'influence significative d'un changement de la composition chimique de la solution absorbée sur le comportement d'absorption des gels d'acrylamide partiellement hydrolysés. En effet, le volume de ces gels a été réduit d'un facteur de 300 suite à une variation infinitésimale de la composition chimique de la solution.

La régénération par sensibilité du matériau superabsorbant au pH consiste à ajouter un acide tel que le HCl aux PSA gonflés pour abaisser le pH jusqu'à ce qu'il ait effondrement des ponts établis entre les molécules d'eau et la structure de la matrice polymérique, qui se traduit par la libération de l'eau absorbée par les PSA. Par la suite, l'on procède à la neutralisation par ajout d'une solution de NaOH aux PSA dégonflés après traitement acide pour obtenir à nouveau des polymères en un état plus ionisé et restaurer leur capacité d'absorption (Jhon et Andrade, 1973). Celle par traitement thermique consiste à placer le gel dans un four à une température élevée pouvant varier entre 70 et 100°C jusqu'à ce que le polymère gonflé soit complètement sec (Zhang et Wang, 2007).

Peer et Venter (2003) ont réalisé une étude sur la régénération des PSA (Copolymères synthétiques hautement réticulés) en utilisant les deux méthodes (traitement thermique et celle induite par le pH) et les résultats ont montré que la méthode de régénération par traitement thermique est plus efficace. Les résultats expérimentaux de cette étude ont montré que les gels de polymères qui sont régénérés par la méthode thermique (T= 65°C) étaient capables d'absorber de très grandes quantités de solutions dans les cycles ultérieurs, tandis que la méthode du pH a moins réussi due à la réduction de la capacité d'absorption du polymère régénéré qui devenait incapable d'absorber autant d'eau que le polymère initial comme cela est illustré à la Figure 2.19 ci-dessous. Ceci peut être attribué à la destruction de la structure des échantillons de polymères traités par l'acide fort (Farkish et Fall, 2013).

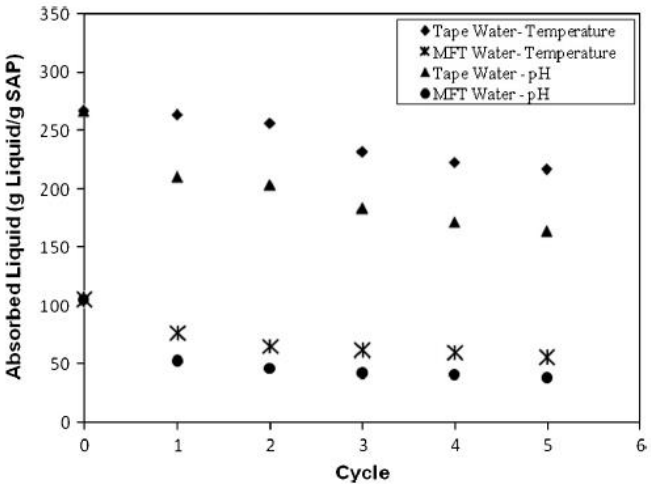


Figure 2.19 : Évaluation de la capacité d'absorption d'un polyacrylate réticulé en fonction de la méthode de régénération (Farkish et al., 2013)

2.2.8 Applications des polymères superabsorbants dans le domaine minier

Les domaines d'application des PSA sont de nos jours devenus très variés vu leurs caractéristiques très avantageuses.

Peer et Venter (2003) ont réalisé une étude approfondie sur la capacité d'absorption des PSA (copolymères synthétiques hautement réticulés et ayant d'excellentes propriétés d'absorption d'eau). Ils ont observé que ces PSA contribuaient à la réduction de la teneur en eau du charbon fin en suspension. La méthodologie utilisée dans le cadre de leur étude consistait à renfermer les PSA dans des sachets, au lieu de les mettre directement en contact avec les particules du charbon en suspension, dans le but de séparer à la fin les PSA gonflés du charbon dépourvu d'humidité (processus qui s'est avéré très difficile au départ). Ces auteurs ont montré l'importance de l'effet du dosage en PSA sur l'efficacité de la déshydratation de ces charbons fins en suspension à différents taux d'humidité. Leur étude a révélé que la déshydratation des suspensions de charbons fins dépend non seulement du dosage en PSA utilisé, mais aussi de la teneur en eau initiale des suspensions. En effet, lorsque l'on augmente le dosage en PSA dans ces suspensions, le taux de déshydratation du charbon s'est considérablement amélioré. Ceci s'est traduit par une diminution significative du taux d'humidité final de la suspension. Il a été observé que l'utilisation d'une proportion de 0,5% de PSA dans une suspension de 30% d'humidité initiale entraînait une baisse maximale de 39%. Cette réduction a augmenté de 76% lorsqu'un dosage de 2% de PSA a été utilisé.

Par contre, les résultats de cette même étude ont montré que lorsque le pourcentage solide des échantillons de charbon fins augmente (diminution de la teneur en eau initiale), l'on note une diminution de la capacité d'absorptions des PSA utilisés. Ceci peut être dû à l'accroissement des particules fines qui ont tendance à se fixer à la surface des hydrogels (Masuda et iwata, 1990; Farkish et al., 2013), ce qui limite la surface de contact des PSA avec l'eau de la suspension et réduit par conséquent leur capacité d'absorption.

Dzinomwa et al. (1997) ont pour leur part également travaillé sur la déshydratation des suspensions de particules fines de charbons en utilisant les PSA de la manière similaire à un séchage thermique. Le procédé a consisté à ajouter aux suspensions de particules fines de charbon des PSA, qui sont des copolymères synthétiques hautement réticulés sous forme de granules ayant une haute capacité d'absorption d'eau, afin d'éliminer l'eau des particules fines de charbon. Ce processus de déshydratation a été réalisé en trois grandes étapes. En premier lieu, la mise en contact des polymères superabsorbants avec la suspension de particules de charbons (mode d'ajout direct). La deuxième étape consiste à séparer les fines particules de charbon déshydratées des particules de polymères par criblage. La troisième étape s'est caractérisée par la régénération des PSA pour pouvoir les réutiliser. Ce procédé a permis d'améliorer le potentiel de déshydratation du charbon.

Pour sa part, Masuda et Iwata (1990) a montré le lien entre le taux de déshydratation d'un matériau en suspension avec la taille des particules solides. En effet, lors de l'examen de l'effet de la taille des particules de charbon sur la qualité de déshydratation à l'aide des PSA, le taux de déshydratation a fortement été diminué (haut taux d'humidité) par la présence des fines particules (0,07 à 0,15 mm) comme représenté sur la Figure 2.20.

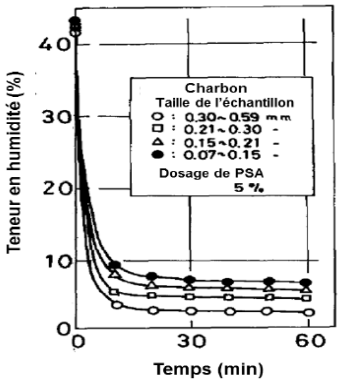


Figure 2.20 : Évolution du taux de déshydratation du charbon en fonction de la taille des particules solides en suspension (Masuda et Iwata, 1990)

Les PSA ont également été utilisés dans les matériaux cimentaires afin de mieux comprendre leur influence sur le comportement rhéologique et mécanique de ces matériaux. Dans les matériaux cimentaires, le PSA joue le rôle d'une source d'approvisionnement en eau qui lui permet d'agir comme une source de durcissement interne en libérant l'eau emmagasinée après la fin de prise du ciment au bout d'un temps donné comme illustré dans la figure 2.21. Ce phénomène qui a comme avantage d'atténuer les phénomènes d'auto-dessiccation qui peuvent subvenir, a été étudié par plusieurs auteurs (Mechtcherine et Reinhardt, 2012; Al-Nasra, 2013; Pourjavadi et al, 2013).

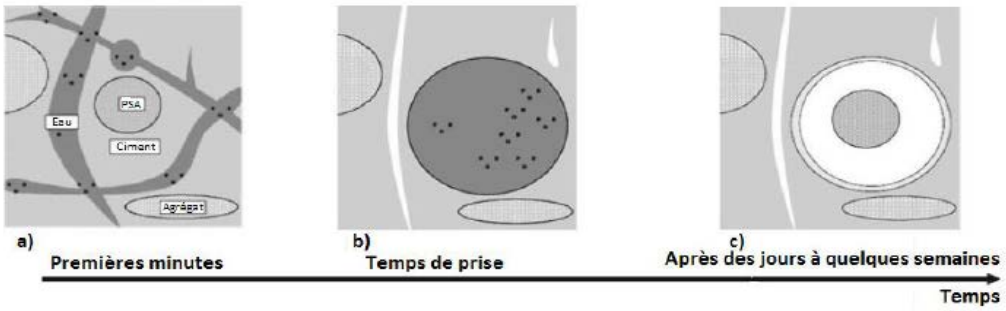


Figure 2.21 : Représentation schématique de l'évolution dans le temps du PSA dans un matériau cimentaire : a) état initial : dispersion homogène des particules de ciment, de l'eau, des PSA et des agrégats, b) le polymère atteint l'absorption finale et c) passage de l'eau absorbée par le PSA vers la matrice cimentaire (Mechtcherine et Reinhardt, 2012).

Mais il est important de noter que la plupart des études réalisées ont montré la contribution de l'ajout des PSA dans les matériaux cimentaires à la diminution de la résistance à la compression et à l'augmentation de la résistance à la traction des pâtes cimentaires et du béton. La réduction de la résistance à la compression a tiré son origine de l'accroissement de la porosité généré par les particules de PSA, qui constitue un facteur déterminant de la résistance mécanique des matériaux cimentaire (Neville, 1995). Selon des études de plusieurs autres auteurs, cette diminution de la résistance mécanique est moins importante sur le long terme. Parmi ces auteurs, nous pouvons citer Lura et al. (2006) qui a montré que la résistance à la compression à court terme de la pâte cimentaire contenant des PSA a été réduite de 20% par rapport à celle de la pâte de référence et que cette réduction n'était que de 10% à un stade plus avancé. Par ailleurs Pourjavadi et al. (2013) ont aussi démontré que les propriétés macroscopiques de la matrice cimentaire sont fortement influencées par la présence des PSA. Les résultats du microscope électronique à balayage (MEB) ont abouti à la conclusion que la microstructure de la pâte de ciment contenant des PSA s'est beaucoup plus

améliorée que celle de la pâte de ciment ordinaire en raison du degré d'hydratation élevée des particules de ciment en présence des PSA.

Des travaux récents ont été également réalisés à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue sur l'utilisation des polymères superabsorbant dans le domaine minier. Dans ce cadre, Sahi et al. (2017) ont réalisé quelques études préliminaires sur l'utilisation des PSA recyclés dans le domaine minier. Leurs résultats préliminaires ont montré qu'un dosage dans la gamme de 10,4 à 12,9 kg/m^3 de PSA permettrait d'atteindre un pourcentage solide final dans la gamme de 70 à 88%, malgré l'hypothèse de l'apparition d'un phénomène de blocage par le gel de polymère imbibé. Mais le temps de résidence des polymères ne semble pas avoir un impact majeur sur le taux d'absorption d'eau.

Kabamba et al. (2020) ont travaillé sur l'optimisation du dosage en PSA du type polyacrylate de sodium dans plusieurs résidus miniers provenant de plusieurs mines afin d'atteindre un pourcentage solide optimal. Leurs résultats ont montré que le pourcentage solide initial des résidus croît proportionnellement avec l'augmentation du dosage en PSA et qu'il était possible d'atteindre un pourcentage solide final de 68% avec des dosages de PSA variant entre 6,5 et 30 kg de PSA /t de résidus miniers en pulpes. Leurs travaux ont également abouti à l'élaboration de quelques équations de prédiction du pourcentage solide final en fonction du dosage en PSA.

Addi (2020) a travaillé sur l'évaluation de la stabilité chimique et physique des PSAs avec l 'eau absorbée et le potentiel de séquestration des métaux lourds. Leurs résultats ont montré que l'ajout des PSA contribuait à la diminution de la concentration en métaux lourds dans les différentes eaux minières utilisées.

2.3 Récapitulatif et besoins en recherche

La gestion de résidus miniers fins provenant des mines constitue, de nos jours, une préoccupation primordiale à l'industrie minière. Comme cité plus haut, il existe plusieurs techniques permettant d'améliorer les différentes propriétés mécaniques et géotechniques des résidus miniers. Mais malgré la mise en place de toutes ces méthodes, les défaillances des structures de retenues y surviennent toujours, ce qui pousse les compagnies minières à se pencher vers de nouvelles techniques de déposition des résidus miniers densifiés. Par ailleurs, il a été observé que les PSA ont été utilisés dans plusieurs techniques de déshydratation comme celui des matériaux cimentaires,

des sables bitumineux et des suspensions de particules fines du charbon. C’est pour cela que des travaux de recherches ont été entamés à l’IRME sur la possibilité d’utilisation de ces PSA pour la densification (ou déshydratation) des résidus miniers. Cependant, il est nécessaire, voire très important, de connaître les différents paramètres qui peuvent influencer la performance des PSA avec ce type d’utilisation. Plusieurs auteurs ont su montrer que l'absorption des PSA est influencée par plusieurs paramètres pouvant inhiber leur efficacité. Ces paramètres sont entre autres la présence des cations métalliques, le pH du milieu d’absorption, la température, le degré de réticulation des PSA, la taille de leurs grains, etc. Étant donné la force ionique des eaux minières élevées (très chargées en métaux dissous) ainsi que la variabilité des conditions d’exploitation minière au Québec, l’utilisation des PSA pour arriver à les densifier constitue un très grand défi à relever. C’est dans ce cadre que s’inscrit ce mémoire qui évalue l’influence de la chimie des eaux sur la performance des PSA à déshydrater ou épaissir ou densifier les résidus miniers.

CHAPITRE 3 APPROCHES MÉTHOLOGIQUES DÉTAILLÉES

Ce chapitre présente d'abord les différents matériaux utilisés dans le cadre de cette étude. Par la suite, les méthodes employées afin de caractériser les propriétés physiques, minéralogiques et chimiques des matériaux utilisés ainsi que la méthode de détermination des taux d'absorption et pourcentages solides finaux obtenus au laboratoire sont décrites. Enfin, les procédures adoptées pour les tests d'absorption avec les solutés seuls et avec les mélanges solides-solutés, incluant les pulpes de résidus miniers, sont décrites.

3.1 Matériaux utilisés

Dans le cadre de cette recherche, les principaux matériaux utilisés pour atteindre les objectifs fixés sont décrits dans ce qui suit. Il s'agit des PSA, de solutés, de résidus miniers, des eaux surnageant et de la poudre de silice pure utilisée pour créer des mélanges simulant les résidus miniers comme expliqué plus bas.

Les PSA utilisés pour cette recherche sont des polymères récupérés de couches hygiéniques défectueuses non utilisées récupérées par la compagnie Recyc PHP Inc. de Drummondville (Québec, Canada). Ce sont des polyacrylates de sodium. Pour ce travail, deux types de PSA ont été utilisés à savoir les PSA SAGMO6K et SAGM85F qui ont respectivement des tailles maximales des grains de 1050 µm et 400 µm. SAGMO6K est donc un peu plus grossier que SAGM85F.

Les premiers essais, considérés comme des tests préliminaires afin de connaître le comportement réel des PSA, ont été réalisés sur différentes solutions uniquement à savoir : l'eau déionisée, le KCl, de NaCl et de $MgCl_2$; K_2SO_4, Na_2SO_4, $CaSO_4$ et l'$Al_2(SO_4)_3$. Les solutions à cations monovalents (K_2SO_4; Na_2SO_4; NaCl et KCl) ont été utilisées dans le but de connaître l'influence du type de cation en présence dans chacune des solutions. Le choix des solutions de chlorure est basé sur les non seulement sur les différents éléments que l'on peut retrouver dans les eaux minières, mais aussi sur les différents objectifs de cette étude et plus particulièrement l'étude de l'effet du type de solution (type de cations et d'anions). Les résultats portant sur le Na_2SO_4 et le NaCl sont présentés dans l'annexe A. Pour l'étude de la valence, les solutions à cations multivalents ont alors été utilisées ($MgCl_2$ et $Al_2(SO_4)_3$). Les tests portant sur l'étude de l'effet du pH des solutés ont été réalisés en diluant des solutions de HCl et de NaOH (les détails sont expliqués plus bas). Le $CaSO_4$, le Na_2SO_4 et le K_2SO_4 ont été mélangés afin de créer des solutions dont les compositions

chimiques se rapprochent de celles des différentes eaux surnageant de mines utilisées dans cette étude pour des fins de comparaisons.

En second lieu, les différentes solutions mentionnées ci-après ont été mélangées avec la poudre de silice pure (SIL-CO-SIL®) dont les caractéristiques sont présentées dans l'annexe B: l'eau déionisée, KCl, $MgCl_2$, $FeCl_3$, K_2SO_4, $MgSO_4$ et le $Fe_2(SO_4)_3$. Parmi ces solutions, on en trouve à cations monovalents, divalents et trivalents. Chaque solution était préparée à des concentrations variant théoriquement entre 500 et 5000 mg/l. Pour l'étude de la valence sur le taux d'absorption et le pourcentage solide final atteint, on a utilisé chaque solution selon leurs catégories (chlorure et sulfate). En ce qui concerne les tests d'influence du pH, le pH de chaque solution a été caractérisé individuellement afin de comparer les résultats entre solutions acides et basiques. Enfin, la solution synthétique préparée (mentionnée dans le paragraphe précédent) a été mélangée au SIL-CO-SIL® afin d'avoir des résidus miniers artificiels pouvant être utilisés pour comparer avec les différents résidus miniers réels.

Toutes les solutions chimiques mentionnées ci-dessus ont été préparées au laboratoire en dissolvant les éléments chimiques sous leurs formes cristallines dans de l'eau déionisée. La dissolution de ces différents éléments se fait suivant ces différentes équations :

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^- \quad (3.1)$$

$$KCl \rightarrow K^+ + Cl^- \quad (3.2)$$

$$MgCl_2 \rightarrow Mg^{2+} + 2Cl^- \quad (3.3$$

$$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^- \quad (3.4)$$

$$Na_2SO_4 \rightarrow Na^+ + SO_4^{2-} \quad (3.5)$$

$$K_2SO_4 \rightarrow 2K^+ + SO_4^{2-} \quad (3.6)$$

$$CaSO_4 \rightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} \quad (3.7)$$

$$MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-} \quad (3.8)$$

$$Fe_2(SO_4)_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3SO_4^{2-} \quad (3.9)$$

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3SO_4^{2-} \quad (3.10)$$

Les solutions utilisées pour les tests dans les solutions uniquement sont : K_2SO_4, KCl, $MgSO_4$ et le $Al_2(SO_4)_3$. En ce qui concerne les mélanges de solutions avec le SIL-CO-SIL®, les solutions de KCl, K_2SO_4, $MgCl_2$, $MgSO_4$, $FeCl_3$ et $Fe_2(SO_4)_3$ seront utilisées. Les études réalisées avec le reste des solutions n'ont pas été présentées.

La poudre de silice pure (SIL-CO-SIL® 106, fabriquée par US Silica Co.), essentiellement constituée de quartz (99,8% en poids) a été utilisée comme résidu artificiel de base dans le but d'isoler l'influence de chacun des éléments étudiés. L'utilisation de cette méthode présente quelques avantages, mais aussi des inconvénients. D'une part, les résidus naturels contiennent d'autres minéraux réactifs qui pourraient affecter les concentrations en ions des différentes solutions préparées et pourraient donc influencer les résultats obtenus des tests d'absorption. De plus, le quartz est l'un des principaux minéraux présents dans les résidus miniers des mines de roches dures au Canada. Grâce aux mélanges de solutions chimiques et de SIL-CO-SIL®, l'on a donc été capable d'étudier de façon séparée l'influence de chaque élément chimique sur la capacité et le taux d'absorption des PSA étudiés. D'autre part, le comportement du SIL-CO-SIL® diffère de celui des résidus par son aptitude à se décanter très rapidement, même lorsque les deux matériaux ont des distributions granulométriques très proches. Ceci pourrait empêcher alors d'observer l'effet du phénomène du gel blocking.

3.2 Caractérisations des matériaux

Les matériaux utilisés dans cette étude ont été caractérisés afin d'avoir une idée globale sur leurs propriétés physiques, chimiques et minéralogiques, ce qui facilitera l'interprétation des résultats.

3.2.1 Analyse granulométrique du SIL-CO-SIL® et des PSA

On peut distinguer plusieurs méthodes qui permettent de déterminer la distribution granulométrique dépendamment de la taille des grains. Dans le cas précis de cette étude, c'est le granulomètre Laser de type Mastersize 2000 Malvern qui a été utilisé pour le SIL-CO-SIL® et les trois résidus miniers. C'est un granulomètre qui est approprié aux particules de tailles comprises entre 0,06 µm et 880 µm. Cette technique a pour principe de mesurer la variation angulaire de l'intensité de la lumière diffusée au travers d'un fluide (généralement de l'eau) contenant les solides en suspension lorsqu'une source émet du faisceau laser. L'intensité de la lumière diffusée par les particules des solides en suspension est caractéristique de leurs tailles. Plusieurs modèles

mathématiques permettent de corréler la taille des particules associées et la lumière diffusée. Au laboratoire, une petite masse de l'échantillon sec et homogénéisé, correspondant à une obscuration d'environ 15%, est mise en suspension dans 1' eau. La suspension est ainsi entrainée vers les lentilles traversées par le faisceau laser. L'obtention des résultats nécessite une durée d'environ 2 minutes généralement, mais la mesure est réalisée à 3 reprises.

L'analyse de la distribution granulométrique des PSA a été réalisée au moyen du granulomètre au laser Mastersizer 3000 de la firme Malvern Analytical. Cet appareil utilise la technique de la diffraction laser, à dispersion sèche dans ce cas particulier des PSA (dû aux propriétés absorbantes des PSA), pour mesurer la distribution granulométrique des matériaux dont la taille des particules peut être comprise entre 10 µm et 3500 µm.

La figure 3.1 présente les courbes granulométriques des deux types de PSA, des trois résidus miniers T-A, T-B, T-C et du SIL-CO-SIL®. Le tableau 3.1 présente les caractéristiques principales en termes de D_x (diamètre correspondant à un passant x sur la courbe granulométrique), de coefficients d'uniformité (C_U) et de courbure (C_c).

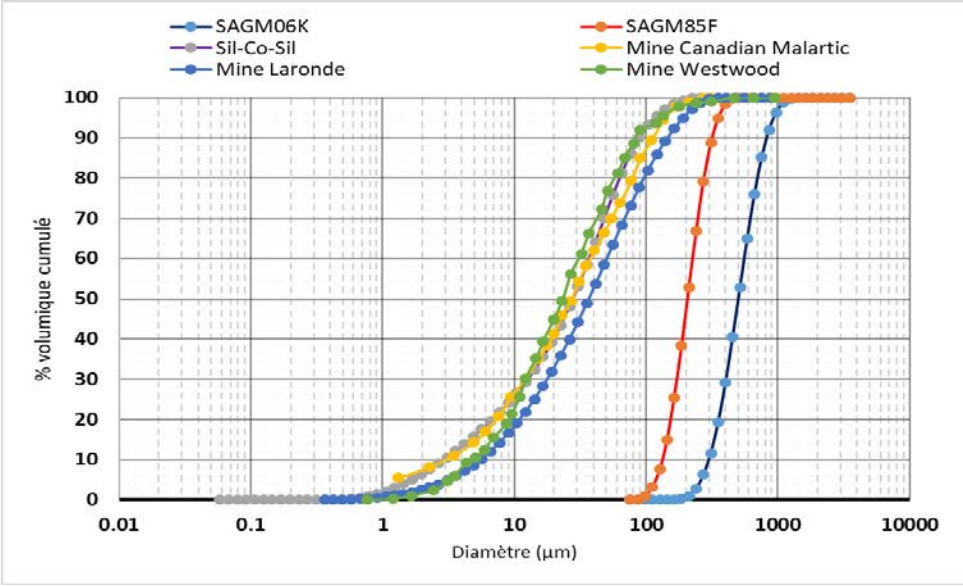


Figure 3.1 : Distribution granulométrique (Pourcentage volumique cumulé) du SIL-CO-SIL®, des résidus miniers T-A, T-B and T-C et des PSA (1 : fins et 2 : grossiers)

Tableau 3.1 : Caractéristiques granulométriques du SIL-CO-SIL® et de PSA

Paramètre	Unités	PSA 1	PSA 2	SIL-CO-SIL®	T-A	T-B	T-C
D_{10}	(µm)	297	127	2,9	3,3	5,6	4,6
D_{30}	(µm)	400	186	12,4	12,2	17,8	11,8
D_{60}	(µm)	586	240	36,4	39.0	50,6	28,8
C_U	(-)	1,97	1,9	12,6	11.8	9,1	6,3
C_c	(-)	0,9	1,1	1,4	1.15	1,10	1,04

Sur les courbes granulométriques de la figure 3.1 on peut remarquer que le SIL-CO-SIL® est un matériau dont la granulométrie est presque similaire de celle des différents résidus miniers. Il ressort du tableau 3.1 que tous ces 4 matériaux ont une granulométrie semi-étalée (C_U compris entre 5 et 20). Pour les PSA fins de types SAGM85F, la taille des grains varie entre 70µm et 400µm tandis que pour les grossiers de types SAGM06K, elle varie entre 200µm et 1050µm. Les deux PSA sont relativement uniformes ($C_U < 2$).

3.2.2 Caractérisation chimique des solutions

Les concentrations théoriques des différents ions contenus dans les solutions chimiques utilisées ont été déterminées d'une part en utilisant des relations stœchiométriques.

L'analyse par spectrométrie d'émission atomique au plasma à couplage inductif *(inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy;* ICP-AES) a permis de faire l'analyse chimique réelle de différentes solutions utilisées pour l'étude. Le mélange est chauffé sur une plaque et la solution finale est analysée par spectrométrie d'émission atomique au plasma pour déterminer la concentration des éléments. L'ICP-AES analyse vingt-six (26) éléments chimiques: l'aluminium, l'argent, l'arsenic, le bismuth, le calcium, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le fer, le potassium, le lithium, le magnésium, le manganèse, le molybdène, le sodium, le nickel, le phosphore, le plomb, 1'antimoine, l'étain, le tantale, le titane, le vanadium, le zinc et le zirconium.

Les concentrations en sulfate ont été déterminées en se basant sur les concentrations en soufre total obtenues.

$$C_S = \frac{M_S}{M_{SO_4}} \quad (3.11)$$

$$C_{SO_4} = \frac{M_{SO_4} * C_S}{M_S} \quad \text{avec } M_{SO_4} = 32+(4*16) = 96 \text{ et } M_S = 32 \quad (3.12)$$

d'où $C_{SO_4} = \mathbf{3*} C_S$ (3.13)

où C_s est la concentration en soufre, M_s la masse molaire du soufre, $M_{(SO_4)}$)la masse molaire du sulfate et $C_{(SO_4)}$ la concentration en sulfate dans la solution. Les résultats des tableaux 3.2 et 3.3 donnent une comparaison entre les concentrations en éléments estimées (théoriques) des différentes solutions ainsi que leurs concentrations réelles après caractérisation chimique à l'ICP-AES. Le pH des différentes solutions a été déterminé en utilisant le pH de modèle « VWR Collection ». Dans cette étude les résultats de caractérisation chimique présentés sont ceux avec les 6 solutions utilisées dans le mélange SIL-CO-SIL et Solutions. Malheureusement les caractérisations des autres solutions n'ont pas pu être réalisées.

Ces tableaux montrent que les concentrations finales obtenues après analyses ne correspondent pas avec celles calculées théoriquement au départ pour quelques cas. Plus particulièrement, on remarque une différence considérable entre les concentrations théoriques et réelles dans les solutions de sulfate ferrique. En effet, une fois en solution, le Fe^{3+} s'hydrolyse sous forme d'hydroxydes ($Fe(OH)_3$, qui précipitent à pH acide et diminuent ainsi la concentration mesurée de Fe en solution. Cela vient alors confirmer la réduction de la concentration de fer mesurée après analyse. Visuellement, il a effectivement été observé que la solution de sulfate de fer avait une couleur rouille dès sa préparation. Des modélisations géochimiques n'ont malheureusement pas été réalisées pour évaluer les indices de saturation de différentes solutions. Pour cette raison, les concentrations théoriques en Fe^{3+} utilisées pour présenter les résultats sont à considérer avec précautions.

Tableau 3.2 : Tableau récapitulatif des concentrations des solutions de Chlorure (théoriques et réelles)

Chlorure de Potassium KCl					**pH**
Concentration totale	Concentration de K (mg/l)		Concentration de Cl (mg/l)		
	Théorique	Réelle	Théorique	Réelle	
500	262	247 ± 15	238	234 ± 4	5,93
1000	524	497 ± 27	476	464 ± 12	5,82
1500	804	727 ± 97	696	753 ± 57	5,65
2000	1048	1000 ± 48	952	938 ± 14	5,61
5000	2619	2500± 119	2380	2350 ± 30	5,55
Chlorure de Magnésium $MgCl_2$					**pH**
Concentration totale	Concentration de Mg (mg/l)		Concentration de Cl (mg/l)		
	Théorique	Réelle	Théorique	Réelle	
500	128	112 ± 16	372	381 ± 9	7,85
1000	255	228 ± 27	745	770 ± 25	6,26
1500	383	307 ± 76	1117	1265± 148	6,11
2000	511	465 ± 46	1489	1547± 58	6,78
5000	1277	1104± 173	3723	3815± 92	6,41
Chlorure ferrique $FeCl_3$					**pH**
Concentration totale	Concentration de Fe (mg/l)		Concentration de Cl (mg/l)		
	Théorique	Réelle	Théorique	Réelle	
500	172	158± 14	328	331± 3	4,35
1000	344	327± 17	656	674± 18	4,21
1500	517	492± 25	984	1004± 20	4,18
2000	688	655± 33	1311	1387± 76	4,24
5000	1722	1624± 98	3278	3316± 38	4,8

Tableau 3.3 : Tableau récapitulatif des teneurs des solutions de sulfate (théoriques et réelles)

	$MgSO_4$				**pH**
Concentration totale	Concentration de Mg (mg/l)		Concentration de SO_4 (mg/l)		
	Théorique	Réelle	Théorique	Réelle	
500	168	158± 10	332	359± 27	6,64
1000	336	315± 21	664	693± 29	6,52
1500	504	473± 31	996	987± 9	6,12
2000	672	631± 41	1328	1386± 58	6,25
5000	1681	1598± 83	3319	3401± 82	5,2
	K_2SO_4				**pH**
Concentration totale	Concentration de K (mg/l)		Concentration de SO_4 (mg/l)		
	Théorique	Réelle	Théorique	Réelle	
500	224	209± 15	276	292± 16	6,25
1000	448	436± 12	552	588± 36	6,01
1500	667	649± 18	826	909± 83	5,93
2000	897	864± 33	1103	1218±115	5,84
5000	2241	2086±155	2759	2874±115	5,81
	$Fe_2(SO_4)_3$				**pH**
Concentration totale	Concentration de Fe (mg/l)		Concentration de SO_4 (mg/l)		
	Théorique	Réelle	Théorique	Réelle	
500	184	38± 146	316	291± 25	2,68
1000	368	135± 233	632	609± 23	2,53
1500	552	269± 283	948	993± 45	2,47
2000	737	380± 357	1264	1275± 11	2,44
5000	1839	963± 876	3161	3093± 68	2,16

3.2.3 Caractérisation chimique des eaux surnageant de résidus miniers

Les analyses chimiques sur les eaux surnageant au-dessus des pulpes de résidus miniers provenant des mines A (LaRonde), B (Canadian Malartic) et C (Westwood) ont également été réalisées par ICP-AES. Elles sont désignées respectivement par T_W-A, T_W-B et T_W-C. Les résultats sont reportés dans le tableau 3.4.

Ces résultats montrent une forte présence de sulfates avec une teneur plus élevée dans la mine B (6030 mg/l) par rapport aux autres 2763 mg/l (mine A) et 2739 mg/l (mine C). Par ailleurs on note également la présence de sodium, de potassium, de magnésium et de calcium. Ce tableau montre

aussi le pH des eaux surnageant des trois résidus. On peut remarquer que les pH des eaux des résidus T_{w-A}, T_{w-B} et T_{w-C} sont respectivement de 4,32, 8,73 et 7,69.

Tableau 3.4 : Composition chimique et pH des eaux surnageant de résidus.

	Concentration(mg/l)			
Éléments	LDM*	T_W-A	T_W-B	T_W-C
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
Li	0.003	0.007	0.018	0.003
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
Sr	n/d	0.00	1.80	3.53
Te	n/d	0.005	0.005	0.005
Zn	0.005	0.036	0.071	0.04
Sulfates		2763	6030	2739
pH		**4,32**	**8,73**	**7,69**

*LDM : Limite de détection des métaux

3.2.4 Caractérisation minéralogique des résidus.

La caractérisation minéralogique est faite grâce à la diffraction des rayons X (DRX). L'analyse consiste à envoyer une grande panoplie de rayons X sur l'échantillon et à enregistrer les rayons X diffractés en fonction d'un angle de déviation du faisceau. Chaque minéral contenu dans l'échantillon diffracte ce faisceau pour des angles incidents précis (loi de Bragg) qui dépendent de ses propriétés cristallographiques. L'intensité du rayonnement diffracté, pour chaque angle d'incidence, est enregistrée dans un diffractogramme (Figure 3.2, 3.3 et 3.4). C'est une méthode d'analyse qui permet de connaître l'organisation de la matière et de quantifier les phases minérales identifiées. L'échantillon doit être séché puis finement broyé avec un microniseur et homogénéisé

avant de l'analyser avec un diffractomètre. La minéralogie des rejets a été déterminée en utilisant un diffractomètre Bruker AXS Advance D8, en mode 9/29 pour les angles de diffraction de 5° à 7°. Les résultats de DRX ont permis de connaître la composition minéralogique des résidus miniers provenant de 3 différentes mines.

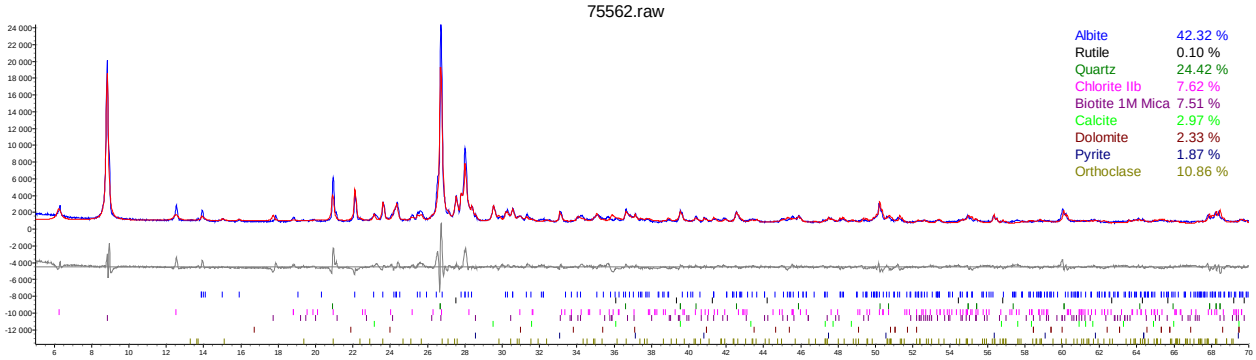


Figure 3.2 : Résultats d'analyse DRX des résidus miniers de type T-A

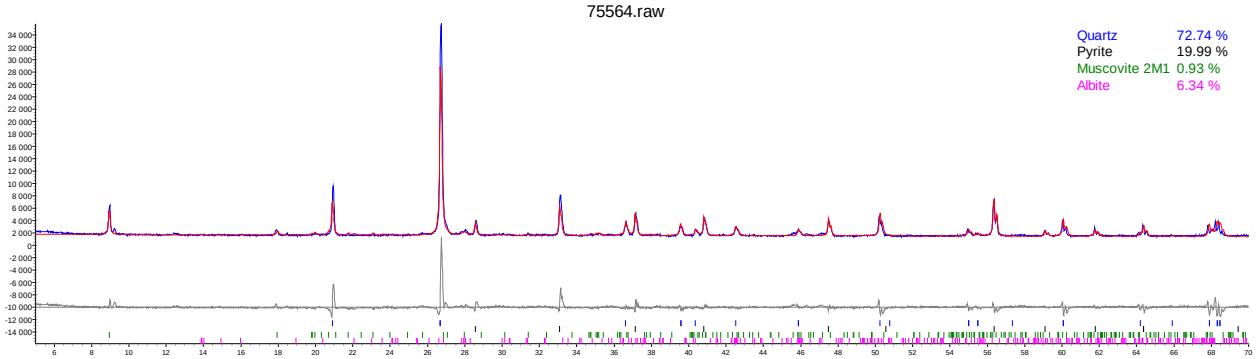


Figure 3.3 : Résultats d'analyse DRX des résidus miniers de type T-B

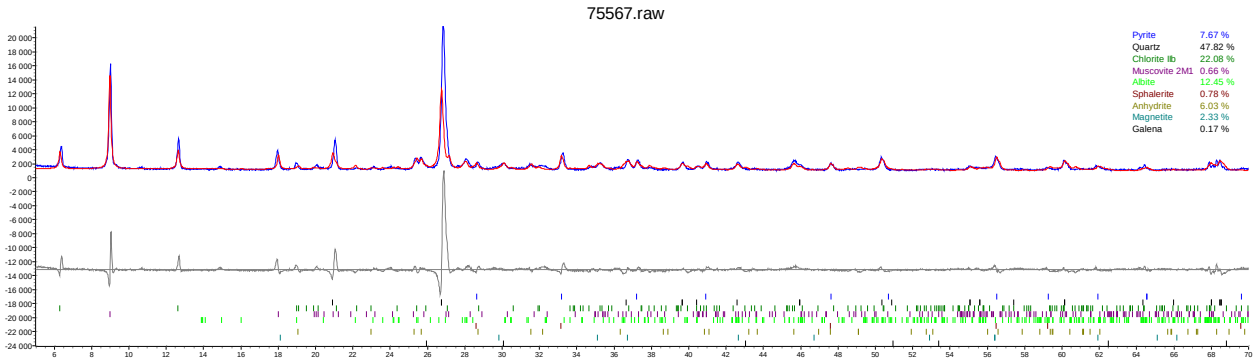


Figure 3.4 : Résultats d'analyse DRX des résidus miniers de type T-C

Les résultats de DRX confirment la présence de quartz en forte teneur dans les différents résidus miniers : 24% pour les résidus de type A, 73% pour le type B et 48% pour le type C. Par ailleurs, on observe une forte présence de certains minéraux tels que l'albite à 42 % dans les résidus du type A, la pyrite à 20% dans ceux du type B et le chlorite à 22% dans le type C. Le tableau 3.5 montre un récapitulatif des différents résultats de DRX obtenus dans les résidus miniers.

Tableau 3.5 : Récapitulatif des résultats DRX des résidus miniers utilisés.

Minéral	Mine A	Mine B	Mine C	Formule chimique
Albite	42	6	13	$NaAlSi_3O_8$
Rutile	0.1	-	-	TiO_2
Quartz	24	73	48	SiO_2
Chlorite	8	-	22	ClO_2
Biotite	8	-	-	$K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Calcite	3	-	-	$CaCO_3$
Dolomite	2	-	-	$CaMgCO_3$
Pyrite	2	20	8	FeS_2
Orthoclase	11	-	-	$KAlSi_3O_8$
Muscovite	-	0.9	1	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Sphalérite	-	-	1	(Zn,Fe)S
Anhydrite	-	-	6	$CaSO_4$
Magnétite	-	-	2	Fe_3O_4
Galena	-	-	0.2	PbS

3.3 Méthodologie expérimentale des tests préliminaires d'absorption avec les solutés

3.3.1 Protocole expérimental

Les PSA, et les échantillons de solutions ont été conservés au laboratoire à une température ambiante de 23±1°C. Pour s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus, l'approche méthodologique utilisée est décrite ci-dessous. La quantité d'eau et de soluté dans les contenants est vérifiée en la pesant sur la balance (1g d'eau = 1 ml d'eau). Tous les béchers utilisés sont préalablement lavés à l'eau déionisée avant chaque utilisation afin de s'assurer de la conformité des solutions utilisées à chaque essai. Pour réaliser le pesage des échantillons de PSA à l'état gonflé ou non, une balance de précision ± 0,01 g a été utilisée. La figure 3.5 montre les béchers contenant des échantillons de PSA à l'état sec préparés avant ajout de la solution à absorber.

Figure 3.5: Préparation des échantillons de PSA

Sur la figure 3.6 ci-dessous, nous pouvons remarquer les échantillons de PSA mélangés avec des solutions (eau déionisée, solutions de chlorure et de sulfates). Les mélanges sont recouverts afin d'éviter les risques d'erreurs dues à l'évaporation. Les échantillons sont préparés pour différents temps de résidence (contact) afin de connaître l'évolution du taux d'absorption avec le temps (ou cinétique d'absorption).

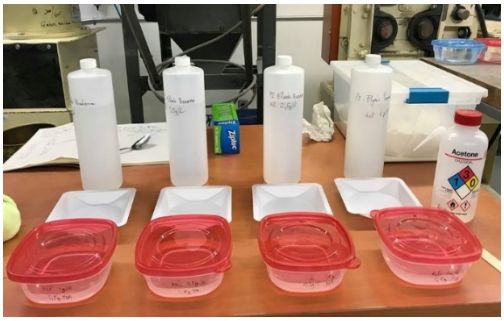


Figure 3.6: Mélange de solutions (eau déionisée, solutions de chlorure et de sulfate) avec PSA

Le dosage massique de PSA à ajouter dans une masse donnée de solution ($D_{m\text{-}PSA(w)}$) peut être défini comme suit (Sahi et al., 2017):

$$D_{m-PSA(w)} = \frac{M_{PSA-Sec}}{M_{sol}} \tag{3.15}$$

où $M_{PSA\text{-}Sec}$ est la masse de PSA sec (g) et M_{sol} est la masse initiale de solution. Le dosage massique $D_{m\text{-}PSA(w)}$ est alors exprimé en g de PSA/kg de solution.

3.3.2 Test d'influence de la taille des particules, de la quantité de solution et du mode d'ajout des PSA

Comme mentionné à la section 3.1, deux types de PSA de granulométries différentes ont été utilisés, ceux à granulométrie plus grossière (SAGM06K) ainsi que ceux à granulométrie plus fine

(SAGM85F) dans le but de vérifier l'effet de la taille des particules sur le taux d'absorption. Des essais ont été réalisés où une masse de 1 g de PSA 1 et PSA 2 a été ajoutée à 500g d'eau déionisée (ce qui correspond à un dosage massique de 2 g/kg d'eau) et où l'effet du temps a été étudié (cinétique d'absorption). Les résultats sont présentés dans la section 4.1.1

L'influence de la quantité d'eau dans les mélanges de PSA et d'eau déionisée, i.e. le dosage de PSA a aussi été étudiée. Ainsi, une masse de 0,8 g de PSA a été mélangée avec une masse d'eau déionisée variant entre 100 g à 600 g, soit des dosages en PSA $D_{m\text{-}PSA(w)}$ variant entre 8 et 1,33 g PSA/kg d'eau. Ceci a été réalisé tant pour les PSA les plus fins que pour les plus grossiers. Le taux d'absorption était mesuré après un temps de résidence de 30 minutes pour tous ces mélanges. Les résultats ont montré que pour des quantités d'eau ≥ 300 g, le taux d'absorption semble rester constant. Cela a permis de conclure que les PSA ont tendance à absorber le maximum qu'ils n'en sont capables, mais pour des quantités inférieures, ils n'en absorbent que la solution disponible. Pour la suite des différents tests réalisés dans les solutés uniquement, une quantité de 500 g de solutions a été utilisée. La précision sur les mesures est de ± 10 g d'eau par g de PSA.

Parallèlement, au cours de l'étude de l'influence de la quantité de solutions, des essais ont été réalisés avec l'eau déionisée pour chaque quantité afin de déterminer si le mode de préparation des mélanges solutions-PSA avait une influence sur le taux d'absorption des PSA. Pour cela, deux méthodes ont été utilisées. Le premier mode de mélange consistait à ajouter les PSA dans l'eau préalablement placée dans un bécher alors que l'eau déionisée était graduellement ajoutée aux PSA placés dans le bécher pour le deuxième mode. Pour ces essais, 500 g d'eau et 0,6 g et 0,4 g de PSA ont été utilisés. Après un temps de contact (résidence) fixé ici à 30 min, les PSA gonflés ont été filtrés et leur poids a été mesuré. Les résultats obtenus ont montré que le mode d'ajout n'a pas d'influence sur le taux d'absorption des PSA. Pour les deux modes d'ajouts, les taux d'absorption étaient relativement similaires (environ 270 g d'eau /g PSA pour le dosage de 0,8 g/kg d'eau et 280 g/g pour le dosage massique de 1,2 g/kg d'eau). Ces résultats ont permis de conclure que le mode d'ajout n'avait pas d'influence sur le taux d'absorption. Dans la suite des travaux, le PSA était alors ajouté à l'eau.

3.3.3 Méthode de mesure du taux d'absorption

Le taux d'absorption est déterminé selon l'équation 2.6. Pour cela, la masse finale des PSA gonflés $m_{PSAgonflé}$ après absorption est mesurée après avoir enlevé toute l'eau interstitielle pouvant être

présente dans le mélange, pour ne laisser que la masse de polymères gonflés contenant l'eau absorbée. Le drainage de l'eau est fait en utilisant un filtre à pression (figure 3.7).

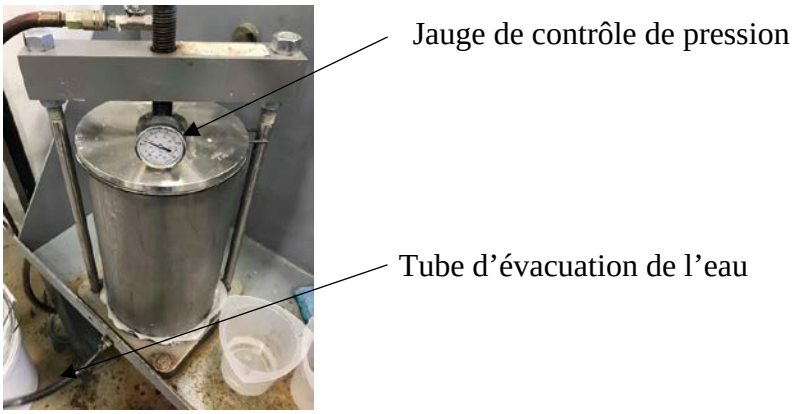


Figure 3.7: Filtre-presse

Une pression d'air d'environ 200 kPa est envoyée dans un tube métallique, au fond duquel les PSA gonflés sont déposés sur du papier filtre afin de permettre le drainage de l'eau interstitielle. L'échantillon obtenu (incluant le filtre) est pesé. La masse du papier filtre à l'état humide et filtré est auparavant déterminée et elle est déduite de celle de l'hydrogel filtré (voir figure 3.8 et 3.9)

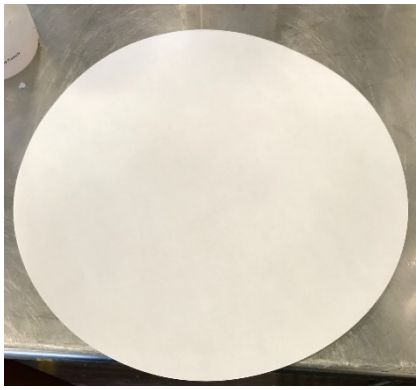


Figure 3.8 : Papier filtre

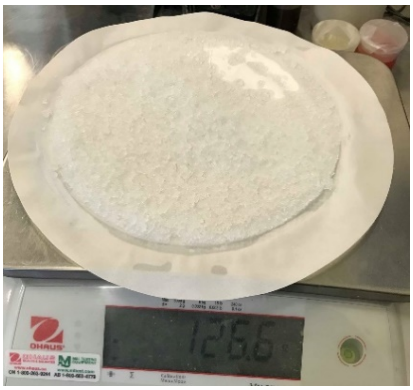


Figure 3.9 : Hydrogel de PSA après filtration

Afin de vérifier l'influence de la pression exercée par le filtre-presse sur les particules de PSA gonflés, des essais ont été réalisés sur des échantillons identiques en utilisant dans un cas le filtre à pression et dans l'autre un filtre sous vide (c'est-à-dire qui utilise la succion pour drainer l'eau interstitielle dans les PSA). Les résultats obtenus dans les deux cas demeurent identiques, mais la méthode de succion nécessite plus de temps par rapport à celle de la pression. Cette conclusion a permis de travailler de préférence avec le filtre à pression.

3.3.4 Cinétique du taux d'absorption

Les essais portant sur la cinétique du taux d'absorption consistaient à évaluer l'évolution du gonflement ou de la masse d'eau absorbée dans les PSA au fil du temps. Les intervalles de temps considérés sont de 5, 20, 30, 120, 1440 (24h) et 4320 min (72h). Ceci nous permet d'avoir la courbe de tendance de l'évolution du taux d'absorption en fonction du temps, d'avoir une idée du temps de résidence requis pour atteindre le taux d'absorption maximal et déterminer si la quantité d'eau absorbée reste la même au fil du temps de contact (absence de phénomène de désorption naturelle). Ces tests ont été réalisés avec 0,4 g et 0,8 g du PSA le plus grossier (SAGM06K) qui était mélangé avec une quantité d'eau déionisée de 500 g, i.e. des dosages $D_{m\text{-}PSA(w)}$ respectifs 0,8 et 1,6 g de PSA/kg d'eau. Les résultats sont présentés à la section 4.1.2

3.3.5 Tests d'absorption des PSA dans les solutions eaux surnageant synthétiques

Ces essais avaient pour objectif de vérifier le comportement des PSA dans des solutions contenant des chlorures et des sulfates (effet sur le taux d'absorption des PSA). Deux types de solutions de chlorure ont été préparés, à savoir KCl et $MgCl_2$. Pour chaque type de chlorure, plusieurs échantillons ont été préparés pour évaluer l'effet de leurs concentrations à savoir 2500 et 5000 mg/l. Ces concentrations ont été fixées en fonction des résultats d'analyses chimiques des différentes eaux surnageant utilisées dans cette étude. Les solutions obtenues (500 ml) ont été mélangées avec une masse de 0,8 g ($D_{m\text{-}PSA(w)}$ = 1,6 g/kg). Les taux d'absorptions de PSA dans chaque mélange sont mesurés pour différents intervalles de temps. Les solutions de Na_2SO_4, K_2SO_4 et $Al_2(SO_4)_3$ ont été utilisées à des concentrations de 2500 et 5000 mg/l pour chaque type de sulfate. En effet, la caractérisation chimique des eaux surnageant a montré la présence de grandes quantités de sulfates (compris entre 2000 mg/l et 7000 mg/l). Pour cela la quantité de solutions de sulfates a été fixée à 2500 et 5000 mg/l. Des tests ont été réalisés à une concentration de 10000 mg/l, mais les résultats ne sont pas présentés dans ce mémoire. Les résultats sont présentés à la section 4.1.2

3.3.6 Test d'absorption des PSA dans les solutions acides et basiques

L'objectif principal de ces essais est d'étudier l'influence du pH des solutions sur l'absorption des PSA. Les essais ont d'abord été réalisés avec des solutions concentrées d'acide chlorhydrique HCl et d'hydroxyde de sodium NaOH (Figure 3.10 a et b) mélangées avec l'eau déionisée. Le pH-mètre de modèle « VWR Collection » (voir figure 3.10 c) a été utilisé pour réaliser les différents tests.

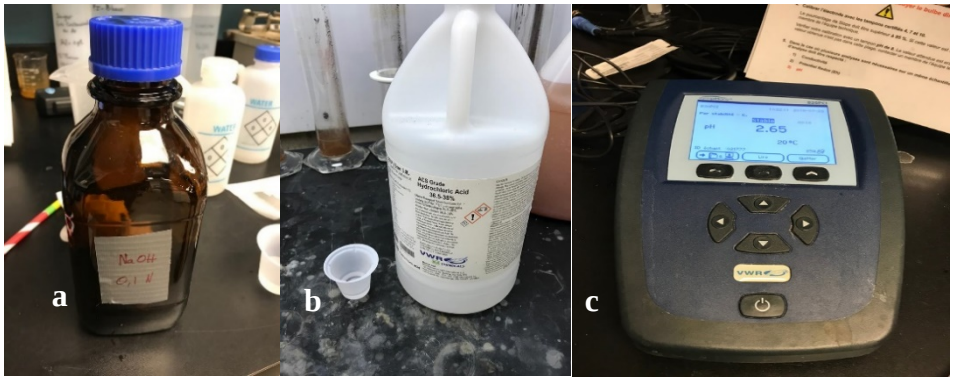


Figure 3.10: Effet du pH sur l'absorption : a) Solutions concentrées de NaOH, b) Solution concentrée de HCl, c) pH-mètre (modèle « VWR Collection »)

Le pH-mètre est calibré à la base par des solutions acide (pH = 4), basique (pH = 10) et neutre (pH= 7). Il est ensuite configuré en mode continu pour pouvoir faire varier le pH de la solution en question tout en dosant progressivement du HCl ou du NaOH. La figure 3.11 illustre le pH-mètre en mode continue avec un bécher qui contient de l'eau déionisée avec un concentré de HCl.

Figure 3.11: Stylet de malaxage et solution (acide ou basique) pour la détermination du pH.

Au total 6 solutions à pH différents ont été préparées, à savoir des valeurs de pH de 1,39 ; 2,31 ; 4,34 pour les solutions acides et de 8,87 ; 10,61 ; et 11,71 pour les solutions basiques. Les résultats sont présentés à la section 4.1.4. Parallèlement des tests de pH ont été réalisés dans les eaux surnageant provenant des mines LaRonde (pH = 4,32), Westwood (pH =7,69) et Canadian Malartic (pH = 8,73).

3.3.7 Programme expérimental

Sur base des facteurs d'influence sur l'absorption de PSA étudiés décrits ci-dessus, le tableau 3.6 présente un récapitulatif des différents tests d'absorption réalisés avec les solutés seuls (sans

particules solides). Ce tableau présente les différents essais réalisés ainsi que les différents dosages en PSA, temps de résidence et concentrations des différentes solutions utilisées.

Tableau 3.6 : Tests réalisés sur les solutés seuls (sans particules solides)

Tests réalisés	Solutions utilisées	Paramètres	Valeurs des différents paramètres
Effet de la taille des grains de PSA (section 4.1.2)		*$D_{m\text{-}PSA\ (w)}$ (g/kg)	8; 5,3; 2,7; 2; 1,6; 1,3; 1,1
	Eau déionisée	**TR (h)	0,5
		Concentration (mg/l)	0 mg/l
Effet du temps de résidence (section 4.1.3)		$D_{m\text{-}PSA\ (w)}$ (g/kg)	0,8; 1,2; 1,6; 2,4
	Eau déionisée	TR (h)	0,5, 1,5, 24
		Concentration (mg/l)	0 mg/l
Effet de la concentration en solutions (section 4.1.3)	NaCl, KCl K_2SO_4 Na_2SO_4	$D_{m\text{-}PSA\ (w)}$ (g/kg)	0,8; 1,6
		TR (h)	1,5; 24; 72
		Concentration (mg/l)	2500, 5000 , 10000***
Effet du type de cation (section 4.1.4)	KCl $MgCl_2$ K_2SO_4 $Al_2(SO_4)_3$	$D_{m\text{-}PSA\ (w)}$ (mg/l)	4
		TR (h)	24
		Concentration (mg/l)	500
Effet du pH (section 4.1.5)		$D_{m\text{-}PSA\ (w)}$ (mg/l)	4
	HCl NaOH	TR (h)	72
		pH	1,39; 2,31; 4,34; 8,87; 10,6; 11,71

*$D_{mPSA\text{-}w}$: Dosage massique en PSA **TR : Temps de résidence ***Seulement pour les sulfates

3.4 Méthodologie expérimentale des mélanges SIL-CO-SIL® -solutions-PSA

3.4.1 Méthode de préparation des mélanges solutés, SIL-CO-SIL®

Pour les mélanges de SIL-CO-SIL® et de solutions aqueuses, les solutions sont préparées par la méthode décrite précédemment (voir section 3.3.6). Afin de préparer les mélanges, des contenants en plastique gradués d'un volume de 1 litre ont été utilisés. Une quantité de 250 g de SIL-CO-SIL® sec a été placée dans le contenant. Afin de varier le pourcentage solide initial, la masse de solution (M_{sol}) a été ajoutée en fonction du pourcentage solide de départ visé $C_{w\text{-}i}$ pour le mélange suivant l'équation ci-dessous :

$$w_i = \frac{M_{sol}}{M_{Si-sec}} \qquad M_{sol} = w_i * M_{Si-sec} \tag{3.16}$$

$$C_{w-i} = \frac{M_{Si-sec}}{M_{tot}} = \frac{M_{Si-sec}}{M_{Si-sec}+M_{sol}} \tag{3.17}$$

$$\frac{1}{C_{w-i}} = 1 + \frac{M_{sol}}{M_{Si-sec}} \tag{3.18}$$

L'introduction de (3.16) dans (3.18) donne

$$\frac{1}{C_{w-i}} = 1 + w_i \text{ d'où } w_i = \frac{1-C_{w-i}}{C_{w-i}} \tag{3.19}$$

En intégrant (3.19) dans (3.15), on a :

$$M_{sol} = M_{Si-sec} * \frac{1-C_{w-i}}{C_{w-i}} \tag{3.20}$$

où M_{Si-sec} est la masse sèche de SIL-CO-SIL®, w_i la teneur en eau initiale, C_{wi} le pourcentage solide initial et M_{sol} la masse de la solution.

Une fois le SIL-CO-SIL® mélangé à la solution étudiée, le PSA est ajouté par la méthode indirecte. Cette méthode consiste à mettre une quantité donnée de PSA (selon le dosage visé) dans un tissu ayant des mailles très faible afin d'éviter le contact entre les PSA et le mélange SIL-CO-SIL® et solutions. Pour les pulpes de résidus ou autres particules solides, différents types de dosages en PSA peuvent être définis (Sahi et al., 2017). Dans cette étude, c'est le dosage massique, défini par l'équation suivante, qui a été choisi :

$$D_{m-PSA(s)} = \frac{M_{PSA\,sec}}{M_{pulpe}} \tag{3.21}$$

où $M_{PSA-sec}$ est la masse sèche de PSA et M_{Pulpe} (=M_{sol}+ M_{Si-sec}) est la masse totale humide de la pulpe (SIL-CO-SIL® + solution) uniquement dépendamment du test à réaliser. Le dosage massique ($D_{m-PSA(s)}$) est alors exprimé en kg de PSA/t de pulpe ou g de PSA/kg de pulpe. Dans cette étude, différentes valeurs de dosage ont été utilisées (plage de dosages comprise entre 2,5 et 32,5 kg/t) dépendamment des tests à réaliser. Par la suite, on plonge le sac dans la pulpe pendant un temps de résidence fixé (qui variait entre 1 h et 72 h). Enfin, les sacs contenant les PSA gonflés sont retirés et pressés manuellement pour évacuer l'eau libre contenue entre les grains de PSA. Le mélange solution-SIL-CO-SIL® après absorption est homogénéisé et un échantillon est introduit à l'étuve pendant 12 h afin de déterminer la teneur en eau et le pourcentage solide final du mélange. Ces paramètres sont calculés en tenant compte de l'eau absorbée par le tissu du sac utilisé.

L'interprétation des résultats est basée sur les valeurs finales de pourcentages solides du SIL-CO-SIL® obtenus afin de statuer sur le pouvoir absorbant des PSA en présence des solutions.

Le pourcentage solide final du mélange ($C_{w\text{-}f}$) densifié est ensuite calculé comme suit (voir aussi équation 3.18) :

$$C_{w-f}\,(\%) = \frac{100}{1+0.01w_f(\%)} \tag{3.22}$$

où w_f représente la teneur en eau massique finale de la pulpe de SIL-CO-SIL® après absorption d'une partie de la solution par le PSA. Le taux d'absorption Q (g de solution/g de PSA) a aussi été déterminé en utilisant l'équation suivante :

$$Q = \frac{M_{eau-PSA}}{M_{PSA-sec}} = \frac{M_{PSA-Gonflé-}\,M_{PSA-sec}}{M_{PSA-sec}} \tag{3.23}$$

où $M_{eau\text{-}PSA}$ est la masse d'eau absorbée par le PSA, $M_{PSA\text{-}Gonflé}$ la masse du PSA gonflé et $M_{PSA\text{-}sec}$ la masse du PSA sec.

3.4.2 Tests réalisés

3.4.2.1 Effet des différentes solutions sur le pouvoir absorbant du PSA 2

Ces tests ont été réalisés en utilisant des solutions chimiques préparées au laboratoire à différentes concentrations massiques. Le but de ces essais est d'observer le comportement des PSA en présence de certains ions spécifiques sélectionnés en fonctions de différents éléments que l'on pourrait retrouver dans les eaux de résidus miniers. Pour cela, deux types de solutions ont été utilisés à savoir : les solutions de sulfates et de chlorures (voir section 3.1). Trois types de cations ont été utilisés à savoir : le potassium (K^+), le magnésium (Mg^{2+}) et le fer III (Fe^{3+}). Au total 6 solutions différentes ont été utilisées à des concentrations massiques de 500, 1000, 1500, 2000 et 5000 mg/l. En ce qui concerne le dosage massique de PSA, une valeur de départ de 5 kg de PSA/t de pulpe à un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ de 50% a été considérée. En effet, dans cette étude une grande partie des essais a été réalisée en considérant une mine déjà en opération dont les résidus miniers qui sortent de l'épaississeur conventionnel ont un pourcentage solide initial autour de 45%. À travers ces différents tests, la cinétique d'absorption des PSA a également été étudiée en faisant les essais avec des temps de résidence différents (1h, 6h, 24h et 72h). Les résultats sont présentés à la section 4.2.1

Un deuxième volet d'essais a porté sur l'étude l'effet de la valence métallique des différents cations en présence dans les solutions. Ce phénomène est observé au travers des différentes valences métalliques des cations utilisés. La comparaison des différents résultats obtenus avec les différentes solutions ont permis de faire ressortir l'effet de la valence métallique. Les résultats sont présentés à la section 4.2.2

3.4.2.2 Effet du pourcentage solide initial et du dosage sur le pouvoir absorbant des PSA

Ces essais ont été réalisés sans le but d'observer le comportement des PSA dans différents mélanges ayant différents pourcentages solides initiaux. En effet, en se mettant dans un contexte minier, les pourcentages solides initiaux des pulpes de résidus après traitement varient en fonction de chaque mine. Selon Aubertin et al. (2002b), ces pourcentages solides sont compris entre 30 et 45%. De plus, il est pensable qu'une mine puisse chercher à réduire encore plus l'eau de résidus épaissis ayant un pourcentage solide allant jusqu'à 70% à l'aide de PSA au lieu d'autres équipements. Pour ces raisons, plusieurs pourcentages solides initiaux (C_{w-i}) ont été considérés à savoir : 20; 30; 40; 50; 60 et 70%. Ces valeurs ont été choisies considérant que le pourcentage solide des pulpes des résidus miniers sortant du concentrateur est inférieur environ à 45% avant le passage dans l'épaississeur, et compris entre 45% et 70% après passage dans l'épaississeur (selon le type de résidus et d'épaississeur). Un seul dosage en PSA de 5 kg/t a été utilisé afin de limiter la quantité d'essais à réaliser. Les différents essais ont été réalisés à la température ambiante sur toutes les solutions pour une concentration massique de 5000 mg/l et un temps de résidence de 72h. Les différentes quantités de SIL-CO-SIL® et de solution à ajouter ont été calculées à base de l'équation 3.16. Les résultats sont présentés à la section 4.2.3

En ce qui concerne l'influence du dosage, le même protocole expérimental a été utilisé, mais cette fois en faisant varier le dosage en PSA et en maintenant constant le pourcentage solide initial à 50% pour un temps de résidence de 72h et une concentration massique des différentes solutions à 5000 mg/l. L'objectif de cette partie a été de connaître le dosage optimal en PSA nécessaire pour atteindre une plage de pourcentage solide cible (ici fixé entre 68 et 80%). Afin de limiter les essais à réaliser, une plage de dosage comprise entre 2,5 et 32,5 kg/t par intervalle de 2,5 kg/t entre chaque essai a été utilisée. Pour chaque solution, les dosages ont été augmentés jusqu'à ce que le pourcentage solide final souhaité soit atteint (80%). Les résultats sont présentés à la section 4.2.4

3.4.2.3 Influence de la température sur le pouvoir absorbant des PSA

En premier lieu, des tests ont été réalisés sur l'eau déionisée et les solutions de chlorure de potassium et de sulfate de potassium pour des concentrations de 500 et 2500 mg/l et des températures de 4 ± 2°C et 23 ± 1°C (température ambiante du laboratoire). Ces tests ont été réalisés pour des dosages massiques ($D_{m\text{-}PSA\text{-}s}$) de PSA de 0,8 g/kg et 1,6 g/kg. A une température de 4°C, les résultats obtenus sont de 244, 59 et 37 g/g respectivement dans l'eau déionisée, le chlorure de potassium et le sulfate de potassium. À 23°C, c'est-à-dire à la température ambiante, les taux d'absorption sont respectivement de 189, 58 et 49 g/g. Ces résultats ont montré que l'eau déionisée absorbe mieux dans de basses températures, mais dans les solutions chargées en ions, l'influence de la température est presque négligeable.

Par la suite, des tests ont été réalisés dans les mélanges SIL-CO-SIL® et solutions. Pour ce cas, toutes les 6 solutions de chlorures et de sulfates ont été utilisées pour des concentrations de 1000, 2000 et 5000 mg/l. Le temps de résidence fixé est de 24h, le dosage de 5 kg/t de pulpe et un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ = 50%. Les résultats sont présentés à la section 4.3

3.4.3 Programme expérimental

Le tableau 3.7 présente un récapitulatif des différents tests d'absorption réalisés dans les mélanges Solutés-SIL-CO-SIL®. Dans ce tableau, il est présenté les différents essais réalisés, les différentes solutions ainsi que les différents paramètres utilisés pour chaque test.

Tableau 3.7 : Tests réalisés sur les mélanges Solutés-Sil-co-sil®

Tests réalisés	Paramètres	Caractéristiques des différents paramètres	Solutions utilisées
Effet du temps de résidence et de la concentration ionique (section 4.2.1)	$D_{m\text{-}PSA}$ (kg/t)*	5	KCl $MgCl_2$ $FeCl_3$ K_2SO_4 $MgSO_4$ $Fe_2(SO_4)_3$
	$C_{w\text{-}i}$ (%)**	50	
	TR (h)***	1, 6, 24, 72	
	Concentration (mg/l)	500, 1000, 1500, 2000, 5000	
Effet de la valence métallique (section 4.2.2)	$D_{m\text{-}PSA}$ (kg/t)	5	
	$C_{w\text{-}i}$ (kg/t)	50	
	TR (h)	72	
	Concentration (mg/l)	500, 5000	
Effet du pourcentage solide initial (section 4.2.3)	$D_{m\text{-}PSA}$ (kg/t)	5	
	$C_{w\text{-}i}$ (kg/t)	20, 30, 40, 50, 60	
	TR (h)	72	
	Concentration (mg/l)	5000	
Effet de la variation du dosage en PSA (section 4.2.4)	$D_{m\text{-}PSA}$ (kg/t)	2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 17.5, 20	
	$C_{w\text{-}i}$ (kg/t)	50	
	TR (h)	72	
	Concentration (mg/l)	5000	

*$D_{m\text{-}PSA}$: Dosage massique en PSA **$C_{w\text{-}i}$: Pourcentage solide initial ***TR : Temps de résidence

3.5 Méthodologie expérimentale dans les eaux surnageant et pulpes de résidus miniers.

L'objectif est ici de connaître le taux d'absorption pouvant être atteint dans les eaux surnageant ainsi que le taux d'absorption et le pourcentage solide final pouvant être atteint dans les différentes pulpes de résidus miniers. Par la suite, les résultats obtenus des tests d'absorption des eaux surnageant sont comparés avec ceux obtenus pour l'eau déionisée alors que résultats obtenus pour les trois pulpes de résidus miniers sont comparés avec ceux obtenus le mélange SIL-CO-SIL®-Eau déionisé. Il convient de rappeler que la composition chimique de l'eau des résidus est donnée à la section 3.2.3 (voir tableau 3.4). En ce qui concerne les solutions, une concentration de 5000 mg/l a été adoptée pour la comparaison afin de se placer dans les conditions les plus défavorables. Un dosage massique de 1,6 g de PSA/kg de solution a été utilisé. Les résultats sont présentés dans la section 4.4.

Dans le cas des tests d'absorption dans les résidus, un pourcentage solide de départ de 50% ainsi qu'un dosage de 5 kg/ t de résidus ont été utilisés. L'ajustement du pourcentage solide a été réalisé en filtrant les résidus jusqu'à un pourcentage solide maximal au moyen du filtre à pression et ensuite en diluant avec de l'eau surnageant du résidu correspondant jusqu'au pourcentage solide souhaité (dans notre cas 50%). Les résultats sont présentés dans la section 4.5.

CHAPITRE 4 RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Ce chapitre présente dans un premier temps les résultats des tests préliminaires d'absorption de solutions seules par les PSA. L'effet de facteurs d'influence comme le mode d'ajout, la quantité de solution, la taille des grains de PSA, la quantité de PSA ainsi que les cinétiques d'absorption de différentes solutions y sont donnés. Dans un 2e temps, les résultats des tests d'absorption dans les mélanges SIL-CO-SIL® - solutions sont présentés en insistant sur les effets du type de solution, de la valence du cation métallique de la solution, du pourcentage solide initial du mélange SIL-CO-SIL® - solutions et du dosage en PSA. Les deux types de PSA seront désignés respectivement par PSA 1 pour le plus fin (SAG-MD05F) et PSA 2 pour le plus grossier (SAG-MO6K). Quelques résultats ont été présentés dans un article de conférence en 2019.

4.1 Résultats des tests d'absorption dans les solutions sans solides

4.1.1 Effet de la taille des grains de PSA utilisés sur le taux d'absorption de l'eau déionisée

Les résultats présentés à la figure 4.1 montrent que le PSA le plus grossier (PSA 2) absorbe presque le double d'eau que le PSA le plus fin (PSA 1) pour un temps de résidence de 30 min. Des essais additionnels ont été réalisés où une masse de 1 g de PSA 1 et PSA 2 a été ajoutée à 500g d'eau déionisée (ce qui correspond à un dosage massique de 2 g/kg d'eau) et où l'effet du temps a été étudié (cinétique d'absorption). Les résultats obtenus pour des temps de résidences de 30 min (0,5h), 90 min (1,5h), 180 min (3h) et 1440 min (24h) sont illustrés à la figure 4.1.

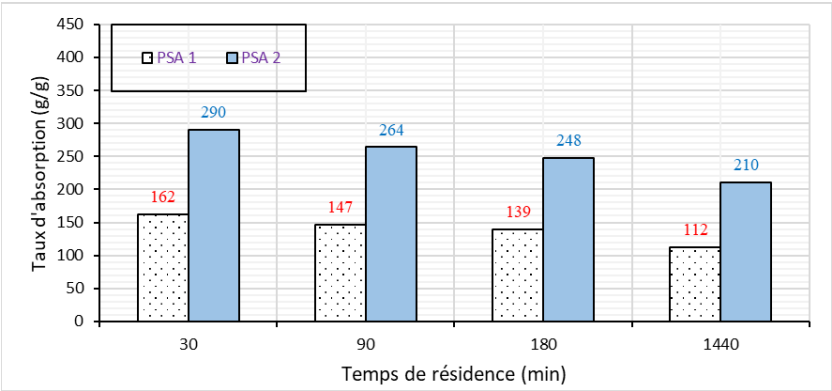


Figure 4.1 : Comparaison des taux d'absorption des PSA 1 et PSA 2 pour un dosage massique $D_{m\text{-}PSA(w)}$ = 2 g/kg

Nous remarquons que le PSA 2 (le plus grossier) a tendance à absorber presque le double d'eau que le PSA 1 (le plus fin). Pour les PSA étudiés, plus la granulométrie est grossière, plus le taux d'absorption est élevé. Pour cette raison, la suite des travaux a été réalisée principalement avec les PSA 2 (plus grossier). Les études menées par Bao et al. (2011), Esteves (2010) et Ladhari et al. (2009) confirment aussi que la taille des particules de PSA a une influence significative sur la vitesse d'absorption aussi bien que sur la capacité totale d'absorption comme discuté dans la section 2.7.3 du chapitre 2. Il a été observé que les PSA avec de petites particules atteignaient la saturation beaucoup plus rapidement, mais absorbaient moins de liquide en comparaison avec les grosses particules de même composition.

4.1.2 Cinétique d'absorptions des PSA 2 dans les solutions aqueuses

Ces tests ont pour but de déterminer l'évolution dans le temps du taux d'absorption des PSA dans certaines solutions aqueuses où les concentrations de certains éléments constituant leur composition chimique sont contrôlées. Après avoir présenté les résultats pour l'eau déionisée, les résultats de l'effet de solution de sulfate de potassium et de chlorure de potassium, de la valence métallique et de solutions acides et basiques sur la cinétique d'absorption sont montrés.

4.1.2.1 Eau déionisée

Les tests effectués juste dans de l'eau déionisée servent de témoins. Pour cela, des dosages massiques de 0,8 g/kg et 1,6 g/kg d'eau déionisée ont été utilisés. Les résultats de la figure 4.2 montrent la variation du taux d'absorption en fonction du temps de résidence.

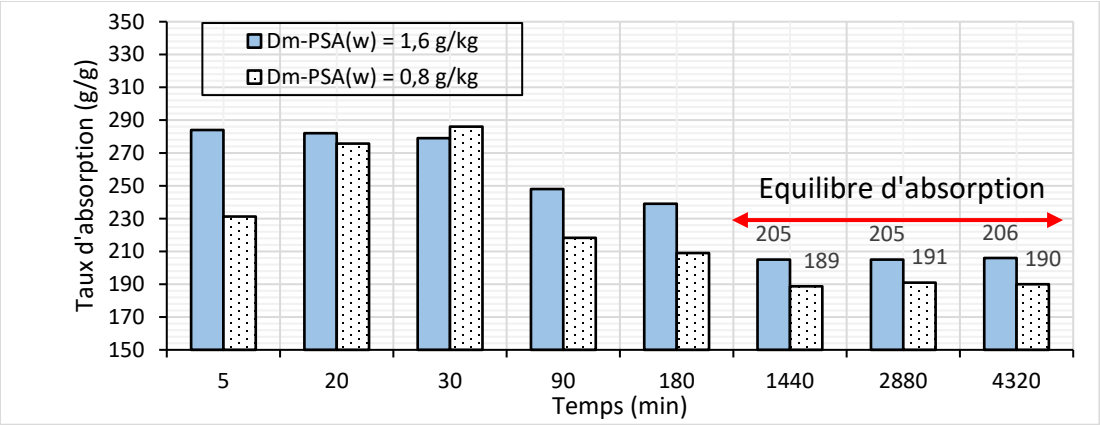


Figure 4.2 : Évolution du taux d'absorption pour des dosages massique $D_{m\text{-}PSA(w)}$ = 0,8 et 1,6 g/kg de PSA 2 dans l'eau déionisée

Sur la figure ci-dessus, on remarque que dans les premières minutes les PSA absorbent une quantité élevée d'eau déionisée pour les deux différents dosages (0,8 et 1,6 g/kg d'eau). En 5 minutes et 30 minutes, les taux d'absorption observés passent de 284 à 279 (légère diminution) pour un dosage de 1,6 g/kg d'eau. Par contre, on note une légère augmentation du taux d'absorption pour un dosage plus élevé, c'est-à-dire 0,8 g/kg. Pour cette dernière, on passe de 231 à 286 entre 5 et 30 minutes. Cette variabilité de tendance dans les deux cas peut être expliquée par la différence de quantités de PSA. Une quantité élevée de PSA absorbe plus rapidement la solution disponible par rapport à une quantité plus faible de PSA. Entre 30 minutes et 24 h et pour les deux dosages, l'on peut remarquer une baisse du taux d'absorption (les PSA saturés libèrent de l'eau). Entre 24 h et 72h qui est délimité par la ligne rouge sur la figure 4.5, on observe un plateau avec une moyenne de taux d'absorption de 205 g/g pour un dosage massique de 1,6 g/kg et de 190 g/g pour un dosage massique de 0,8 g/kg. Ce plateau correspond au taux d'absorption des PSA à l'équilibre pour ces dosages. Pour la suite des essais dans les solutions aqueuses, les résultats obtenus dans l'eau déionisée vont servir de témoin.

4.1.2.2 Tests d'absorption dans les solutions de sulfate et de chlorure de potassium

Des solutions de sulfates de potassium ont d'abord été utilisées à des concentrations de 2500; 5000 et 10000 mg/l afin de connaître leur influence sur le taux d'absorption. Une masse de 0,8 g de PSA 2 a été utilisée dans 500g de solution, soit un dosage massique $D_{m\text{-}PSA(w)}$ de 1,6 g/kg. Trois temps de résidence ont été utilisés pour ces tests : 90 min (1h30); 1440min (24h) et 4320 min (72h). Le choix de ces temps de résidence est basé sur les observations faites dans la section précédente dans l'eau déionisée. En effet, les résultats dans les tests réalisés dans l'eau déionisée ont montré des variations du taux d'absorption dans les premières minutes (entre 5 min et 24h) et une stabilisation c'est-à-dire un équilibre d'absorption entre 24h et 72h. Les résultats obtenus dans les 2 solutions sont comparés avec ceux obtenus dans l'eau déionisée. Les résultats sont présentés à la figure 4.3.

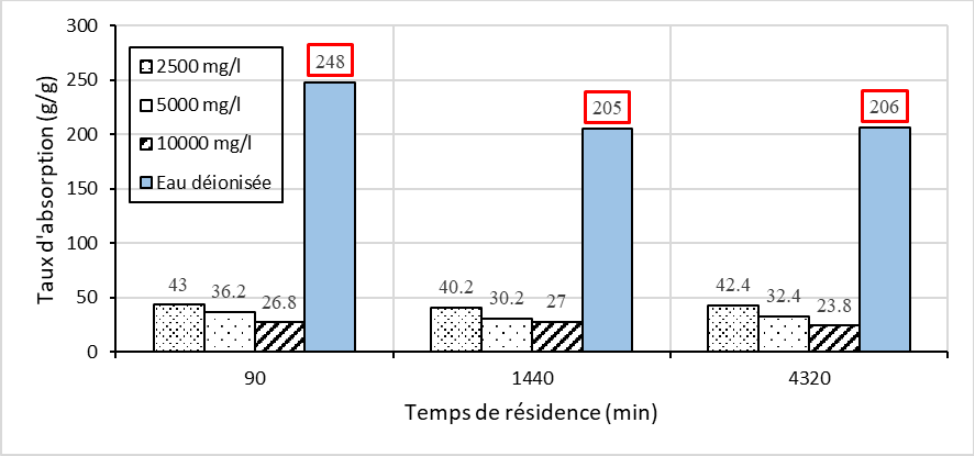


Figure 4.3 : Évolution du taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 dans 500 g de solution de sulfate de potassium (dosage de 1,6 g/kg) à des concentrations de sulfate de 2500; 5000 et 10000 mg/l

Les résultats montrent une diminution progressive du taux d'absorption entre 0 et 24h pour une concentration en sulfate de 5000 mg/l (de 36 g/g à 90 min et 30 g/g à 24h). Mais entre 24h et 72h, le taux d'absorption demeure presque stable (30 g/g et 32g/g respectivement pour 24h et 72h). Cela correspond au taux d'absorption à l'équilibre. Pour une concentration en sulfate de 10000 mg/l, l'on remarque une stabilisation du taux d'absorption autour de 27g/g entre 1h30 et 72h. Cependant, pour une concentration de 2500 mg/l, le taux d'absorption à l'équilibre est atteint dès 90 min (1h30) et il est autour de 40 g/g. Une autre remarque qui peut être faite de cette figure est la diminution drastique du taux d'absorption dans les solutions par rapport à ceux obtenus dans l'eau déionisée. Pour une concentration de 10000 mg/l de sulfate et après 72 h de résidence, le taux d'absorption chute de 180 g/g dans l'eau déionisée à 24 g/g dans la solution de sulfate. Cela s'explique par la force ionique élevée de la solution de sulfate. Cette diminution est observée pour tous les temps de résidence étudiée.

Parallèlement, des solutions de KCl à des concentrations de 2500 et 5000 mg/l ont été utilisées afin de connaître l'influence des chlorures sur le pouvoir absorbant du PSA 2 et aussi pour comparer l'effet des chlorures et celui des sulfates. Ici aussi, une masse de 0,8 g de PSA 2 a été utilisée dans 500 g de solution, soit un dosage massique de 1,6 g/kg. La figure 4.4 présente les taux d'absorption à des temps de résidence de 1,5h (90min), 24h (1440min) et 72h (4320min). On observe une très grande baisse du taux d'absorption en comparaison avec les taux d'absorption obtenus dans le cas de l'eau déionisée. A 1440 min (24h) de résidence par exemple, les taux d'absorption observés pour des concentrations de 2500 et 5000 mg/l sont respectivement de 57 g/g et 41 g/g par rapport

à celui observé dans l'eau déionisée (205g/g). En comparaison avec les résultats obtenus dans le cas des solutions de sulfates, nous pouvons remarquer que les solutions de chlorure absorbent mieux que les solutions de sulfate pour la même concentration. Prenons le cas des solutions de KCl et K_2SO_4 (même cation, même valence, à une concentration de 5000 mg/l et un temps de résidence de 24h) par exemple, le taux d'absorption passe de 41 g/g pour le chlorure et de 30 g/g pour le sulfate. On peut attribuer cette différence de taux d'absorption au pH acide des solutions de sulfate (étude de pH réalisée dans la section 4.1.5).

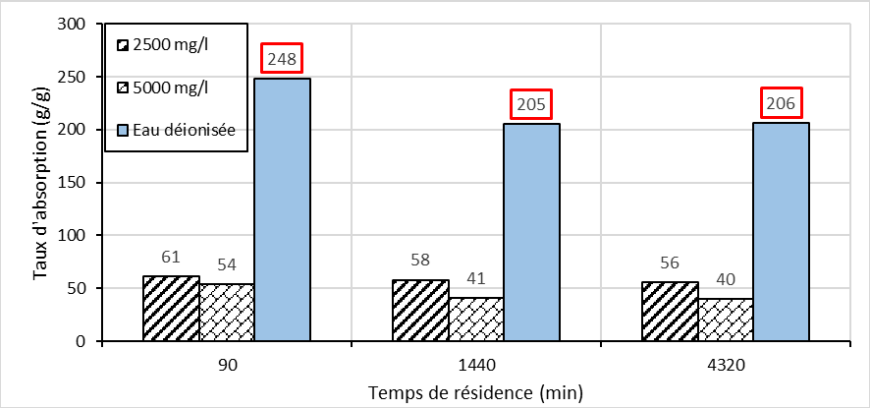


Figure 4.4 : Évolution du taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 (le plus grossier) dans 500 g de solution de KCl (dosage de 1,6 g/kg) à des concentrations de 2500 et 5000 mg/l pour des temps de résidences de 1,5, 24 et 72 h.

4.1.3 Test d'influence de la valence métallique

Afin d'examiner l'influence de la valence métallique sur le taux d'absorption, des solutions à cations multivalents ont été utilisées à savoir : le $MgCl_2$ (valence du magnésium 2) et $Al_2(SO_4)_3$ (valence de l'aluminium 3) à des concentrations de 2500 et 5000 mg/l. Pour ces essais, les temps de résidences adoptés sont également de 90, 1440 et 4320 min. Les résultats sont illustrés dans les figures 4.5 et 4.6. Les résultats obtenus sont comparés respectivement avec ceux des solutions de KCl et K_2SO_4 (valence du cation métallique de 1).

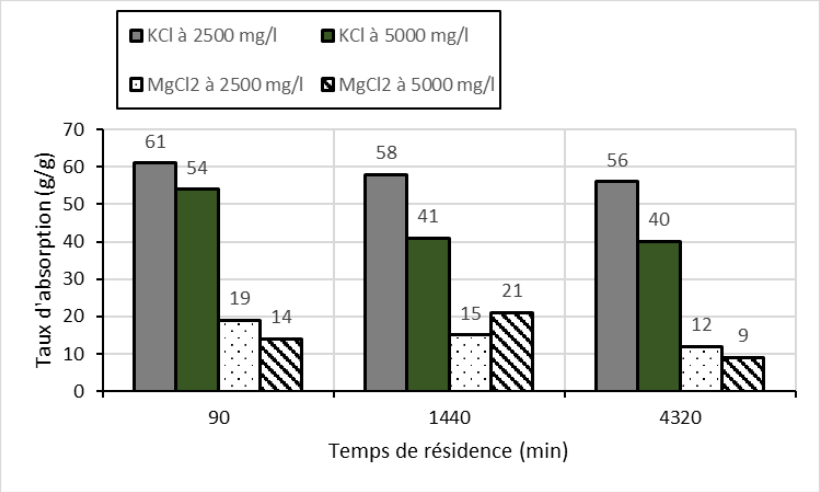


Figure 4.5 : Évolution du taux d'absorption des PSA grossiers dans les solutions de KCl et $MgCl_2$ (2500 mg/l, 5000 mg/l) à un dosage 1,6 g/kg d'eau.

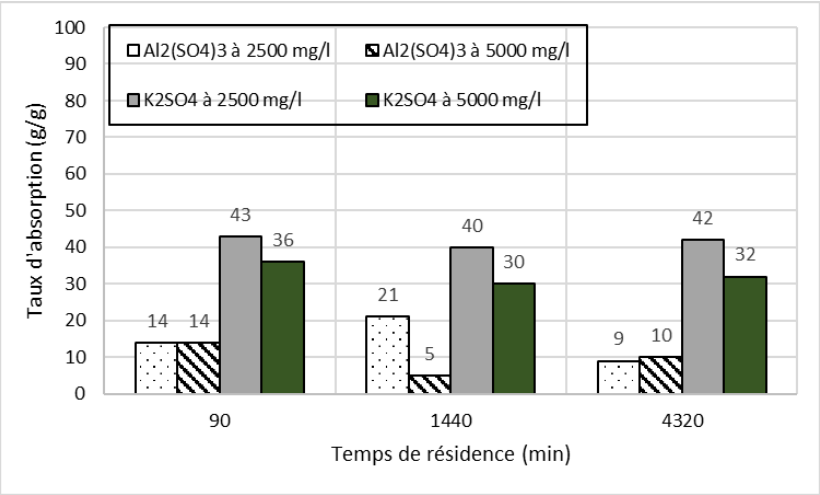


Figure 4.6 : Évolution du taux d'absorption des PSA 2 dans des solutions de $Al_2(SO_4)_3$ et K_2SO_4 (2500 mg/l et 5000 mg/l) à un dosage de 1,6g/kg

Les résultats montrent une baisse significative des taux d'absorption observés dans les solutions à cations multivalents par rapport à ceux observés dans les solutions à cations monovalents. Dans un premier cas, on remarque une baisse du taux d'absorption dans les solutions de $MgCl_2$ par rapport aux taux d'absorption observés dans le KCl. Pour un temps de résidence de 72h, le taux d'absorption passe de 56 g/g pour le KCl à 12 g/g pour le $MgCl_2$ à une concentration de 2500 mg/l. Dans les solutions de sulfates, les mêmes observations ont été faites. On passe d'un taux d'absorption de 42 g/g pour le K_2SO_4 à 9g/g pour l'$Al_2(SO_4)_3$. Cette diminution confirme l'effet

négatif de la valence des cations métallique. Plus la valence est élevée, plus le degré de réticulation augmente; la capacité des PSA à emmagasiner du liquide en son sein est ainsi réduite comme observée dans la littérature (voir section 2.2.4.4).

4.1.4 Solutions acides et basiques (effet du pH)

Ces essais ont été réalisés avec des solutions de HCl et NaOH préparées à différentes valeurs de pH pour connaitre l'influence de l'acidité sur la capacité d'absorption du PSA 2. Les paramètres de l'essai sont montrés dans le tableau 3.1. Une masse de 0,8 g de PSA 2 a été utilisée dans 500 g de solutions $D_{m\text{-}PSA(w)}$ = 1,6 g/kg. Les résultats sont illustrés dans les figures 4.7 (a, b, c, d, e, f) respectivement pour les solutions acides et basiques. L'évolution du taux d'absorption dans l'eau déionisée ayant un pH autour de 6,5 est aussi donnée dans ces figures pour des fins de comparaison.

Du point de vue de la cinétique d'absorption, l'équilibre d'absorption des PSA est atteint après 1440 min (24 h) de résidence dans presque toutes les solutions. Prenons l'exemple d'un pH acide de 4,34, entre 90 min et 1440 min, on passe d'un taux d'absorption de 166 à 148 g/g. Entre 24h et 72h, les taux d'absorptions obtenus demeurent stables autour de la valeur de 147 g/g. Par contre, dans les solutions basiques plus précisément à pH de 8,87 et 10,6, on observe une légère augmentation du taux d'absorption entre 24h et 72h. On passe de 182 à 206 g/g pour les solutions à pH de 8,87 et de 136 à 153 pour celles à pH de 10,6. La première observation faite ces deux figures est que toutes les solutions (acides comme basiques) présentent un taux d'absorption faible par rapport à celui observé dans l'eau déionisée. Cependant dépendamment du pH de la solution, le taux d'absorption varie. Pour un temps de résidence de 24h (1440min) par exemple, dans les solutions acides, on peut remarquer une augmentation progressive du taux d'absorption avec le pH. On passe de 4 g/g pour un pH très acide de 1,39 à 148 g/g pour un pH de 4,34. Dans l'eau déionisée (pH = 6,5 proche de la neutralité), le taux d'absorption obtenu est maximal et de 205 g/g.

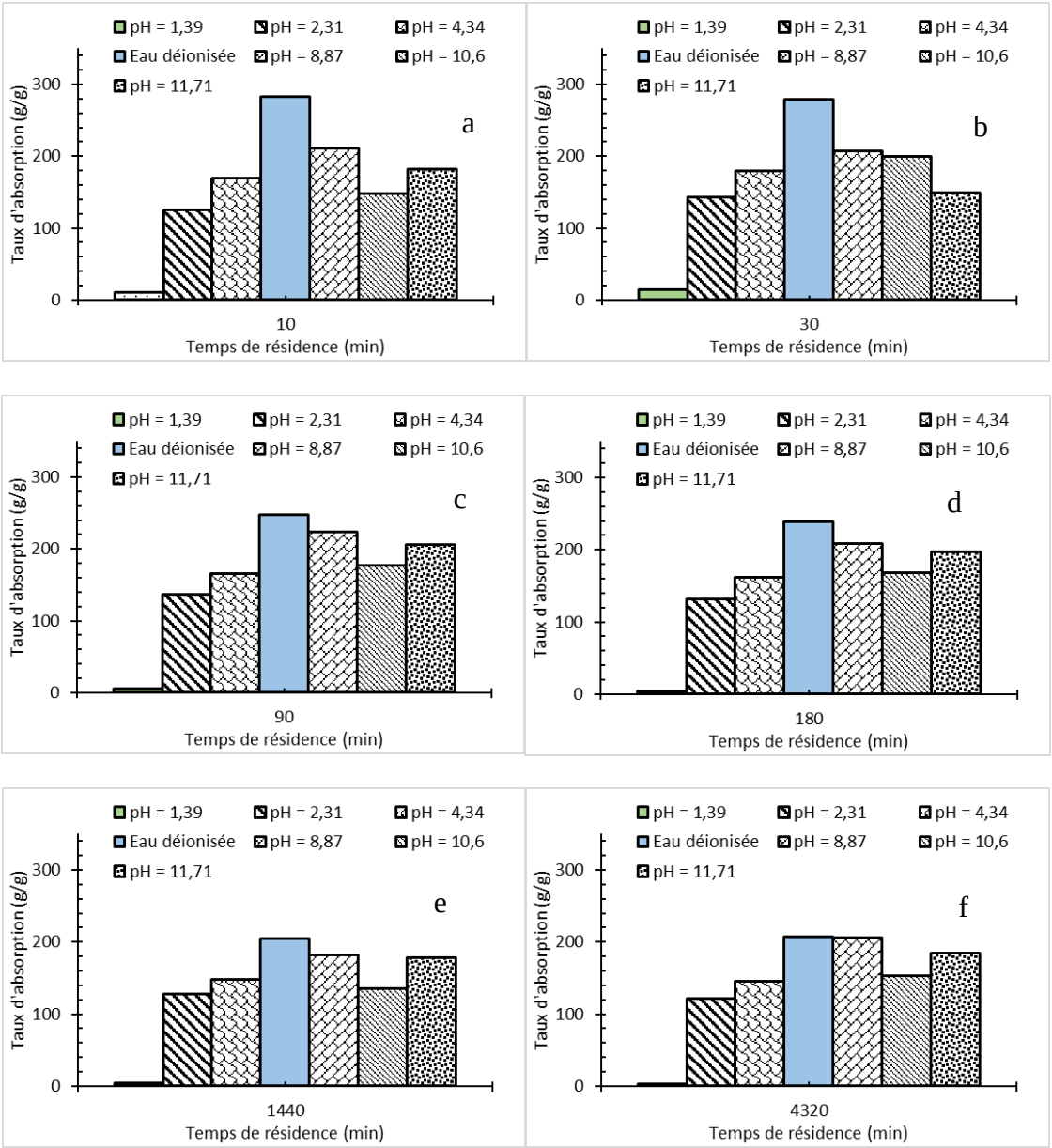


Figure 4.7 : Taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 dans 500 g ($D_{m\text{-}PSA(w)}$ = 1,6 g/kg) de solutions acides (HCl) et basiques (NaOH) et comparaison avec l'eau déionisée.

Par la suite, la tendance obtenue dans les solutions alcalines montre une diminution progressive entre les pH de 8,87 et 10,6 où on passe respectivement de 182 à 136 g/g. Mais pour les solutions très alcalines, on note de nouveau une augmentation du taux d'absorption. Cela révèle alors que le pouvoir absorbant des PSA est influencé non seulement par la concentration des différents éléments chimiques contenus dans les solutions, mais aussi du pH de ces dernières. Ces résultats confirment les observations de plusieurs chercheurs (Bahaj et al., 2009; Bao et al., 2011; Ismi et al., 2015).

Les résultats présentés dans la figure ci-dessus peuvent aussi être présentés en termes de variation du taux d'absorption en fonction du pH tel qu'illustré à la Figure 4.8.

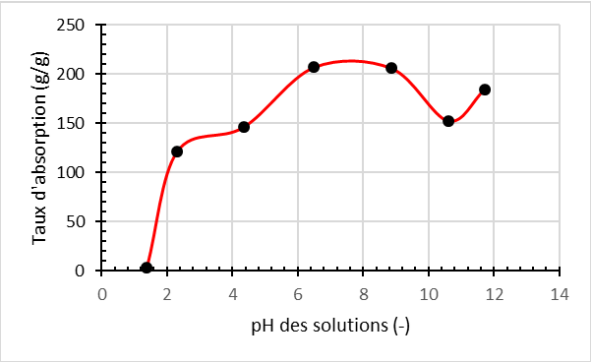


Figure 4.8 : Variation du taux d'absorption de 0,8 g de PSA 2 dans 500 g ($D_{m\text{-}PSA(w)}$ = 1,6 g/kg) de en fonction du pH après 72h de résidence.

Il convient de mentionner que les valeurs de pH utilisés dans les résultats présentés ci-dessus sont les valeurs initiales des solutions. Les travaux réalisés par Addi (2020) ont révélé que le pH des solutions préparées varie après ajout des PSA, ce qui n'a pas été pris en compte dans cette étude. De façon générale, ces études montrent que lorsque les PSA sont ajoutés dans les solutions étudiées, le pH de ces derniers varie.

4.2 Résultats des tests d'absorption dans les mélanges SIL-CO-SIL® - solutés

4.2.1 Effet de la concentration des solutions mélangées au SIL-CO-SIL® sur le pouvoir absorbant des PSA

Les résultats des figures 4.9 et 4.10 montrent les cinétiques d'absorption des PSA ainsi que l'évolution des pourcentages solides finaux ($C_{w\text{-}f}$) respectivement pour différentes teneurs en éléments chimiques (500, 1000, 1500, 2000 et 5000 mg/l) dans des solutions de chlorure (KCl, $MgCl_2$, et $FeCl_3$) et de sulfates (K_2SO_4, $MgSO_4$ et $Fe_2(SO_4)_3$). Dans ces cas, un dosage massique ($D_{m\text{-}PSA(s)}$ de 5 kg de PSA/t de pulpe de SIL-CO-SIL® - solution à un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ de 50% a été considéré. En effet, pour une mine déjà en opération, le pourcentage solide des résidus miniers sortant de l'épaississeur conventionnel est d'environ 45%. L'effet du pourcentage solide initial de la pulpe et du dosage de PSA sont respectivement montrés aux sections 4.2.3 et 4.2.4. Pour des fins de comparaison, les résultats obtenus dans une pulpe contenant du SIL-CO-SIL® et de l'eau déionisée sont aussi montrés.

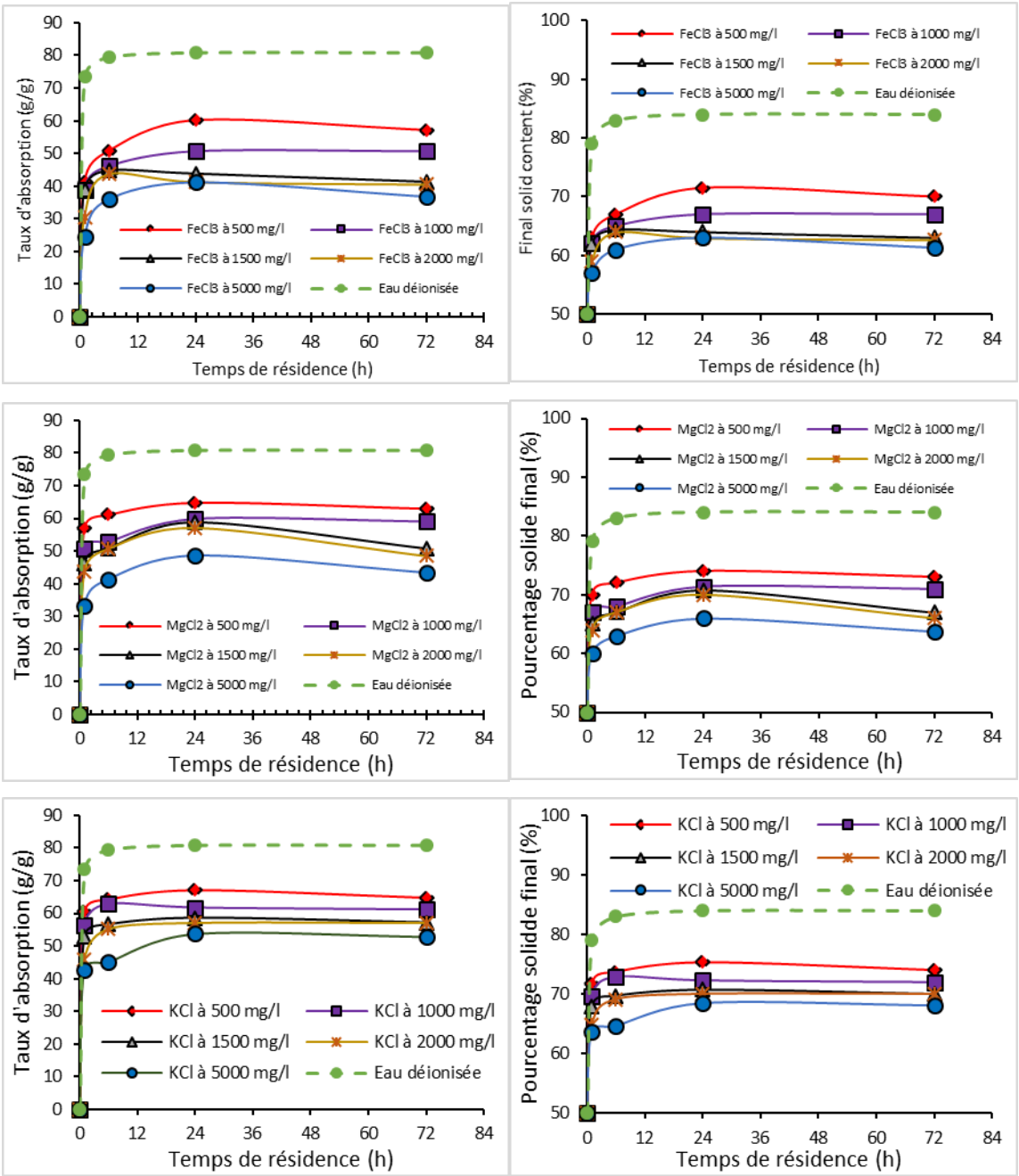


Figure 4.9 : Effet de différentes solutions de chlorure sur évolution du taux d'absorption Q (colonne de gauche) et du pourcentage solide $C_{w\text{-}f\%}$ (colonne de droite) obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à $C_{w\text{-}i\%}$ de 50% pour des temps de résidence de 1, 6, 24 et 72 h.

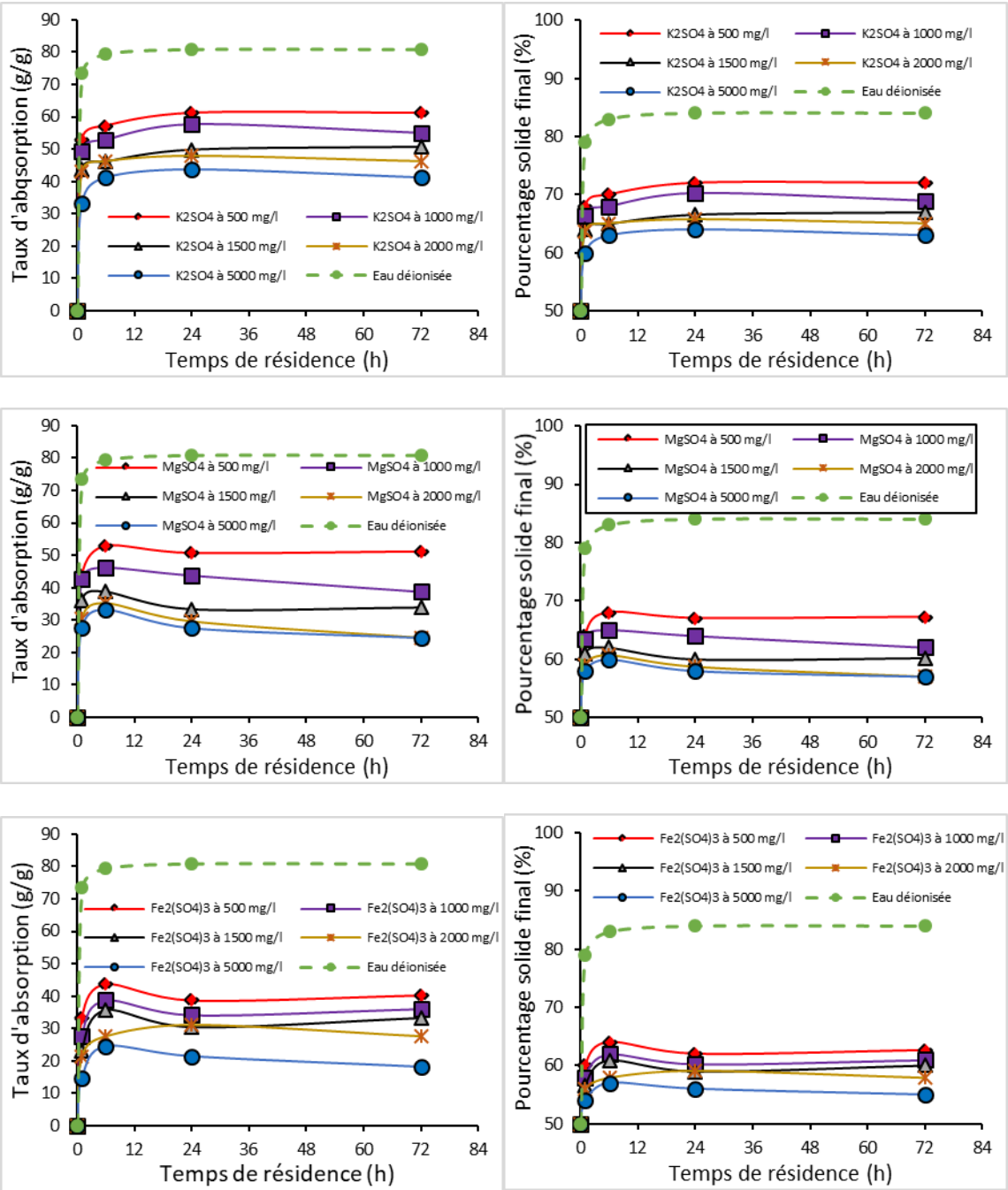


Figure 4.10 Effets de différentes solutions de sulfates sur l'évolution du taux d'absorption Q (colonne de gauche) et du pourcentage solide $C_{w\text{-}f}$ (colonne de droite) obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à $C_{w\text{-}i}$ de 50% pour des temps de résidence de 1, 6, 24 et 72 h.

Pour toutes les solutions, à l'exception de solutions avec $MgSO_4$ et Fe_2SO_4, le taux d'absorption augmente rapidement pour atteindre un maximum après un temps de résidence autour de 24 h. Par la suite, il reste stable (et c'est aussi le cas pour la pulpe SIL-CO-SIL® - eau déionisée avec Q = 80

g/g) ou diminue légèrement. Pour $MgSO_4$ et Fe_2SO_4, le taux d'absorption atteint une valeur maximale après un temps de résidence autour de 6 h et diminue graduellement par la suite.

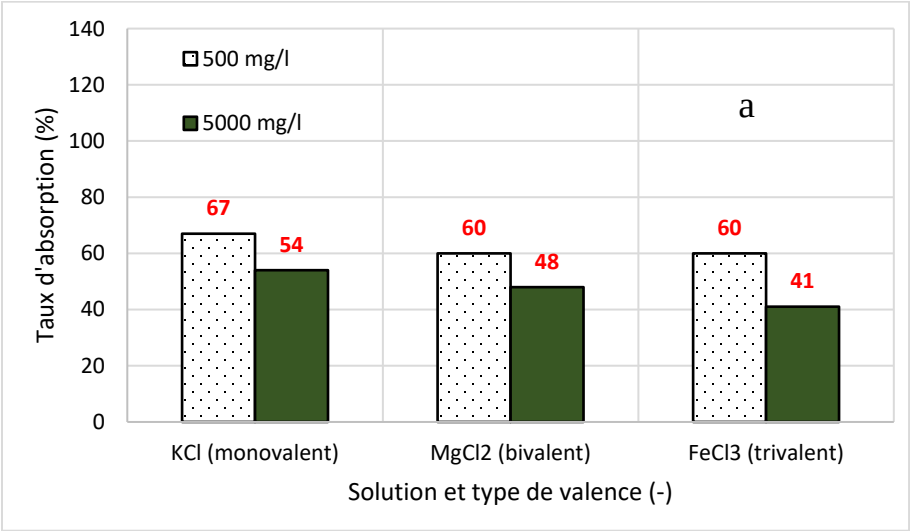
À travers ces différents résultats, l'on peut remarquer l'effet négatif de la teneur des éléments chimiques sur le pouvoir absorbant des PSA. En effet, l'absorbance est, dans tous les cas, plus faible dans les mélanges avec solutions qu'avec eau déionisée (avec Q = 80 g/g). Dans le cas des solutions de chlorures, les taux d'absorption obtenus après un temps de résidence de 72 h par exemple varient entre 53 et 65 g/g pour le KCl, 43 et 63g/g pour le $MgCl_2$ et 43 et 59 g/g pour le $FeCl_3$ pour les différentes concentrations allant respectivement de 5000 à 500 mg/l. Pour chaque solution, le taux d'absorption à un temps de résidence donné diminue progressivement lorsque la concentration en élément chimique augmente et le pourcentage solide atteint suit la même tendance (voir détails ci-dessous). Ces résultats confirment la théorie selon laquelle la charge ionique des solutions absorbées influe négativement sur la capacité d'absorption des PSA (Bao et al., 2011; Zheng et al., 2007; Zhao et Schiraldi, 2005). Cette diminution du taux d'absorption dans les solutions est due à la capacité de complexation importante des groupes carboxylates.

Il est aussi important de préciser que les pourcentages solides finaux obtenus sont plus élevés dans les solutions de chlorures que dans les solutions de sulfates pour une même valence métallique du cation en présence dans la solution (l'effet de la valence métallique est discuté à la section suivante). En effet, les solutions de sulfates étudiées dans cet article ont des pH allants 2,63 pour le sulfate ferrique et 6,25 pour le sulfate de potassium tandis que celui des solutions de chlorures est compris entre 5,93 pour le KCl et 7,85 pour le $FeCl_3$. Les résultats montrés à la section 4.1.5 indiquent que le taux d'absorption est faible dans les solutions acides est maximal lorsque l'on se rapproche de la neutralité. Si l'on prend pour exemple une concentration en ions de 5000 mg/l, on obtient respectivement des taux d'absorption et pourcentages solides finaux de 53 g/g et 68% pour le KCl (pH de 5,55) contre 41 g/g et 63% pour le K_2SO_4 (pH de 5,81), 43 g/g et 64 % pour le $MgCl_2$ (pH de 6,41) contre 20 g/g et 57% pour le $MgSO_4$ (pH de 5,2), 35 g/g et 61% pour le $FeCl_3$ (pH de 4,8) contre 18 g/g et 55% pour le $Fe_2(SO_4)_3$ (pH de 2,16).

4.2.2 Influence de la valence du cation métallique

Les figures 4.11 et 4.12 montrent respectivement les taux d'absorption et les pourcentages solides finaux dans les différentes solutions à un temps de résidence de 24 h en fonction de la valence du cation métallique présent dans ces dernières. Le temps de résidence de 24h a été choisi, car les taux

d'absorption et pourcentage solide atteignent l'équilibre dans presque toutes les solutions après 24h de résidence. Le pourcentage initial de la pulpe $C_{w\text{-}i}$ est de 50% pour se mettre dans les conditions d'une mine en opération et le dosage $D_{mPSA\text{-}s}$ de 5 kg de PSA/t.



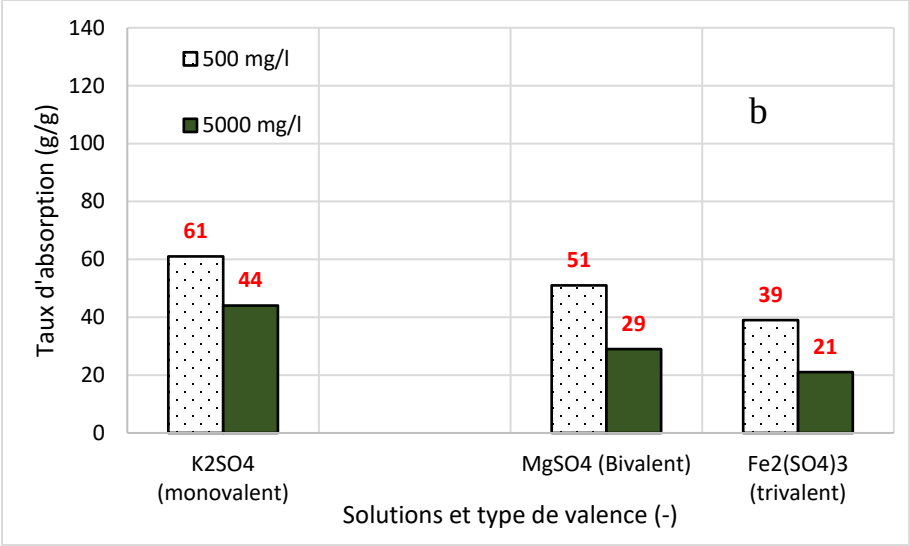
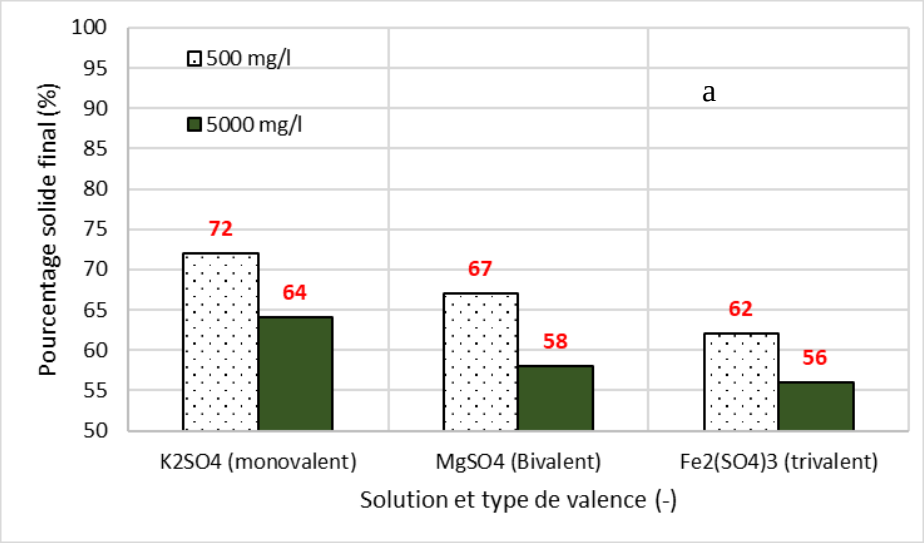


Figure 4.11 : Taux d'absorption obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à $C_{w\text{-}i\%}$ de 50% pour un temps de résidence de 24h en fonction de la valence des cations contenus dans les solutions : a) chlorures, et b) sulfates



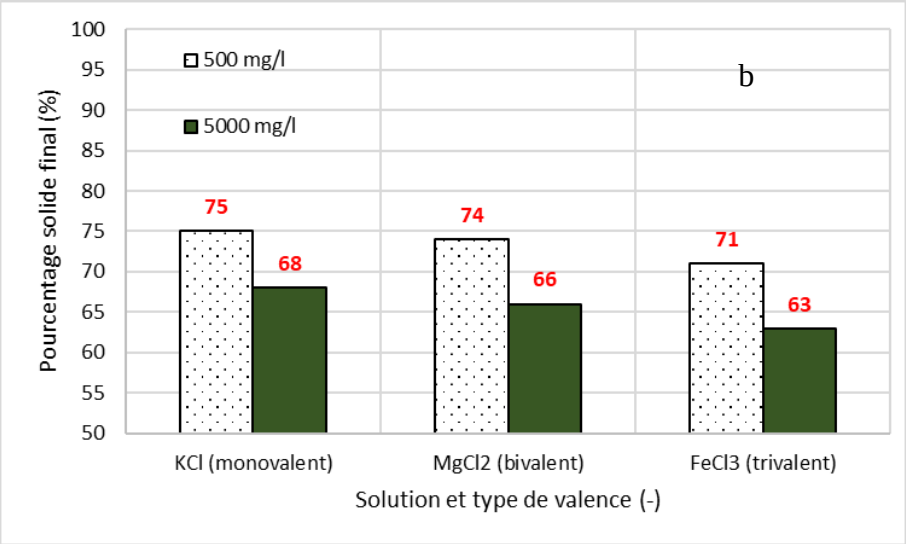


Figure 4.12 : Pourcentages solides finaux ($C_{w\text{-}f\%}$) obtenus avec un dosage de 5 kg de PSA/t de pulpe à $C_{w\text{-}i\%}$ de 50% pour un temps de résidence de 24 h en fonction de la valence des cations contenus dans les solutions : a) chlorures, et b) sulfates.

Lorsque la valence du cation en présence augmente, on observe une diminution du taux d'absorption et du pourcentage solide final $C_{w\text{-}f}$ obtenu. Pour une solution avec une concentration de 5000 mg/l par exemple, les valeurs de pourcentages solides obtenus dans les solutions de chlorures sont respectivement de 68, 66, et 63 % pour le KCl (présence de K^+), le $MgCl_2$ (présence de Mg^{2+}) et le $FeCl_3$ (présence de Fe^{3+}). Les valeurs obtenues dans les solutions de sulfates sont respectivement de 64, 58 et 56 % pour le K_2SO_4 (présence de K^+), le $MgSO_4$ (présence de Mg^{2+}) et le $Fe_2(SO_4)_3$ (présence de Fe^{3+}). En effet lorsque ces cations sont insérés entre les

macromolécules des PSA, ils provoquent un effet d'écran sur les groupes carboxylates, ce qui réduit l'intensité des répulsions électrostatiques entre les charges négatives et provoque ainsi la diminution de la pression osmotique entre le polymère et le liquide absorbé (Ismi et al., 2015). Les cations divalents et trivalents ont un effet plus accentué par rapport à celui des cations monovalents. En effet, pour les cations divalents et trivalents, en plus de cette diminution de la pression osmotique, il peut s'ajouter la possibilité de complexation des groupes carboxylates. La formation de complexes inter et intramoléculaires entraîne une réticulation supplémentaire du réseau polymérique et empêche par voie de conséquence l'expansion de celui-ci (Bahaj et al., 2009). Ce phénomène entraine la rigidification du réseau polymère dont résulte une diminution du taux d'absorption.

4.2.3 Influence du pourcentage solide initial de la pulpe

Des essais ont été réalisés afin de connaître l'effet de l'ajout des polymères superabsorbants sur l'évolution des pourcentages solides finaux lorsque l'on fait varier les pourcentages solides initiaux des pulpes. Pour cela, différentes valeurs de pourcentages solide initiaux $C_{w\text{-}i}$ ont été choisies à savoir : 20%, 30%, 40%, 50%, 60% et 70% pour les 6 solutions de départ, à une concentration ionique de 5000 mg/l, un dosage $D_{m\text{-}PSA(s)}$ de 5 kg de PSA/tonne de pulpe, et un temps de résidence de 72 h afin de se mettre dans les conditions les plus défavorables. Le temps de résidence de 72 h a été considéré ici car dans l'étude de la cinétique d'absorption, nous remarquons qu'entre 1h et 24h on atteint le pic d'absorption et que l'équilibre d'absorption est atteint entre 24h et 72h. Le choix de ces pourcentages solides initiaux a été justifié à la section 3.4.2.2. Les figures 4.13 a et b montre respectivement l'évolution du pourcentage solide final en fonction des différents pourcentages solides initiaux et le gain de pourcentage de gain en pourcentage solide. Malheureusement, cette influence du pourcentage solide initial de la pulpe n'a pas été étudiée pour l'absorption des PSA dans les pulpes SIL-CO-SIL®-eau déionisée pour pouvoir comparer avec les résultats de la figure 4.12 (a et b).

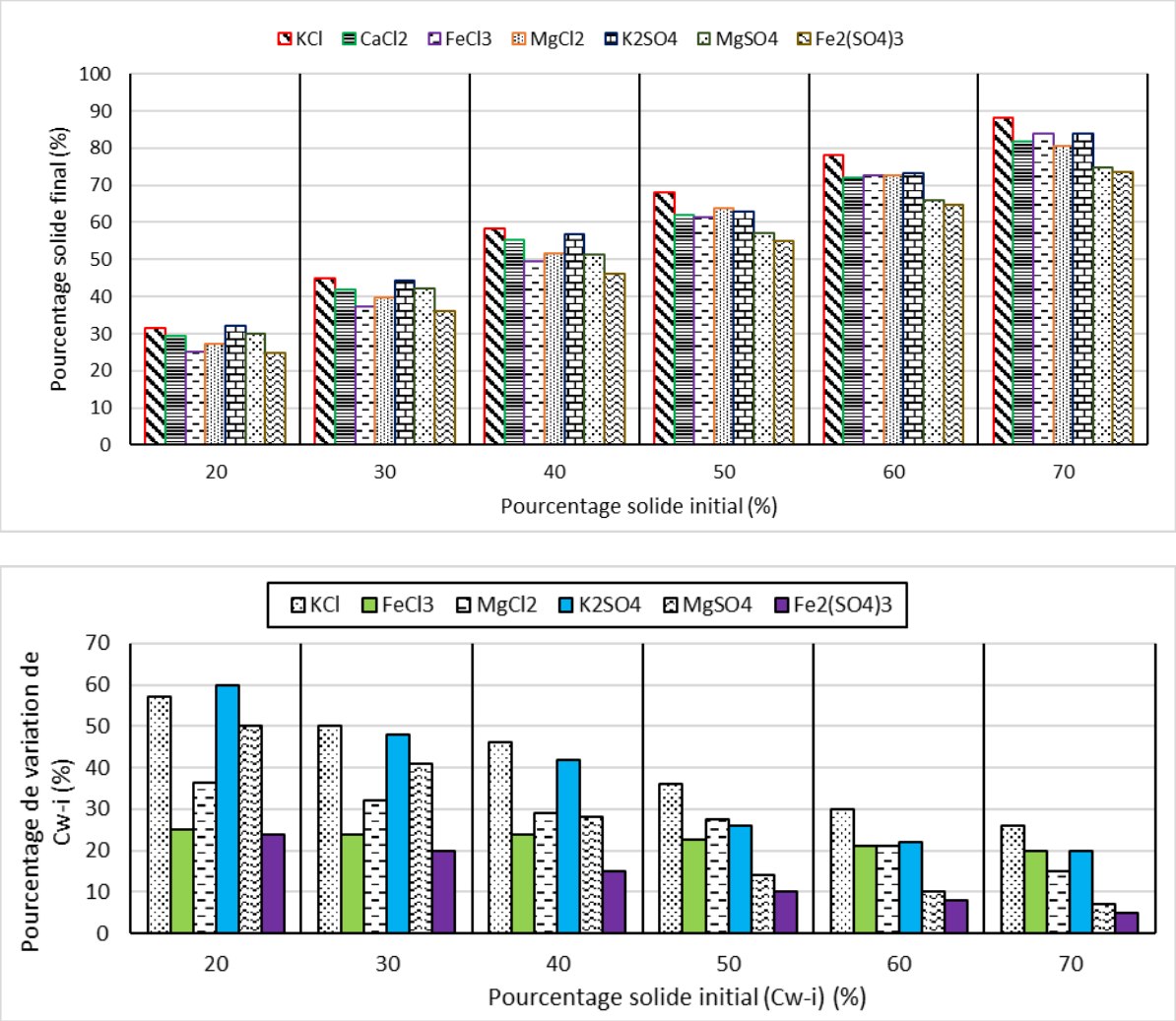


Figure 4.13: Effet du pourcentage solide initial : a) sur le pourcentage solide final de la pulpe et b) sur le pourcentage de gain en pourcentage solide pour un dosage de 5 kg de PSA / t de pulpe après 72 h de résidence de PSA dans les solutions à 5000 mg/l.

Pour une solution donnée, les résultats après 72 h de résidence montrent que plus on augmente le pourcentage solide initial, le pourcentage solide final augmente (ce qui est tout à fait normal). Pour un pourcentage solide initial de 50%, il a été possible de densifier les mélanges jusqu'à un pourcentage solide maximal de 68% (Obtenu dans le mélange avec du KCl). Néanmoins, le gain de pourcentage solide, qui est exprimé comme le rapport entre la variation du pourcentage solide final et le pourcentage solide initial, diminue au fur et à mesure que $C_{w\text{-}i}$ augmente. Par exemple dans le cas de $MgSO_4$, la variation du pourcentage solide est d'environ 32 % pour $C_{w\text{-}i}$ = 20%, 41

% pour $C_{w\text{-}i}$ = 30%, 28 % pour $C_{w\text{-}i}$ = 40%, 14% pour $C_{w\text{-}i}$ = 50%, 10 % pour $C_{w\text{-}i}$ = 60%, et 7 % pour $C_{w\text{-}i}$ = 70%. D'autres détails sont présentés à la section 5.3 (tableau 5.3) du chapitre 5.

4.2.4 Influence du dosage en PSA

Un dosage de 5 kg de PSA / t de pulpe a été utilisé pour les résultats présentés dans les sections 4.2.1 à 4.2.3. L'influence du dosage en PSA a été étudiée en considérant des dosages allant de 2,5 à 20 kg/t. Pour cela, le pourcentage solide de départ est fixé à $C_{w\text{-}i}$ = 50% (en considérant le cas d'une mine déjà en opération avec un épaississeur conventionnel), la concentration ionique à 5000 mg/l, et le temps de contact à 72 h. La figure 4.14 présente l'évolution du pourcentage solide final en fonction du dosage en PSA pour chaque solution. Ces résultats montrent une augmentation du pourcentage solide final en fonction du dosage pour chaque solution.

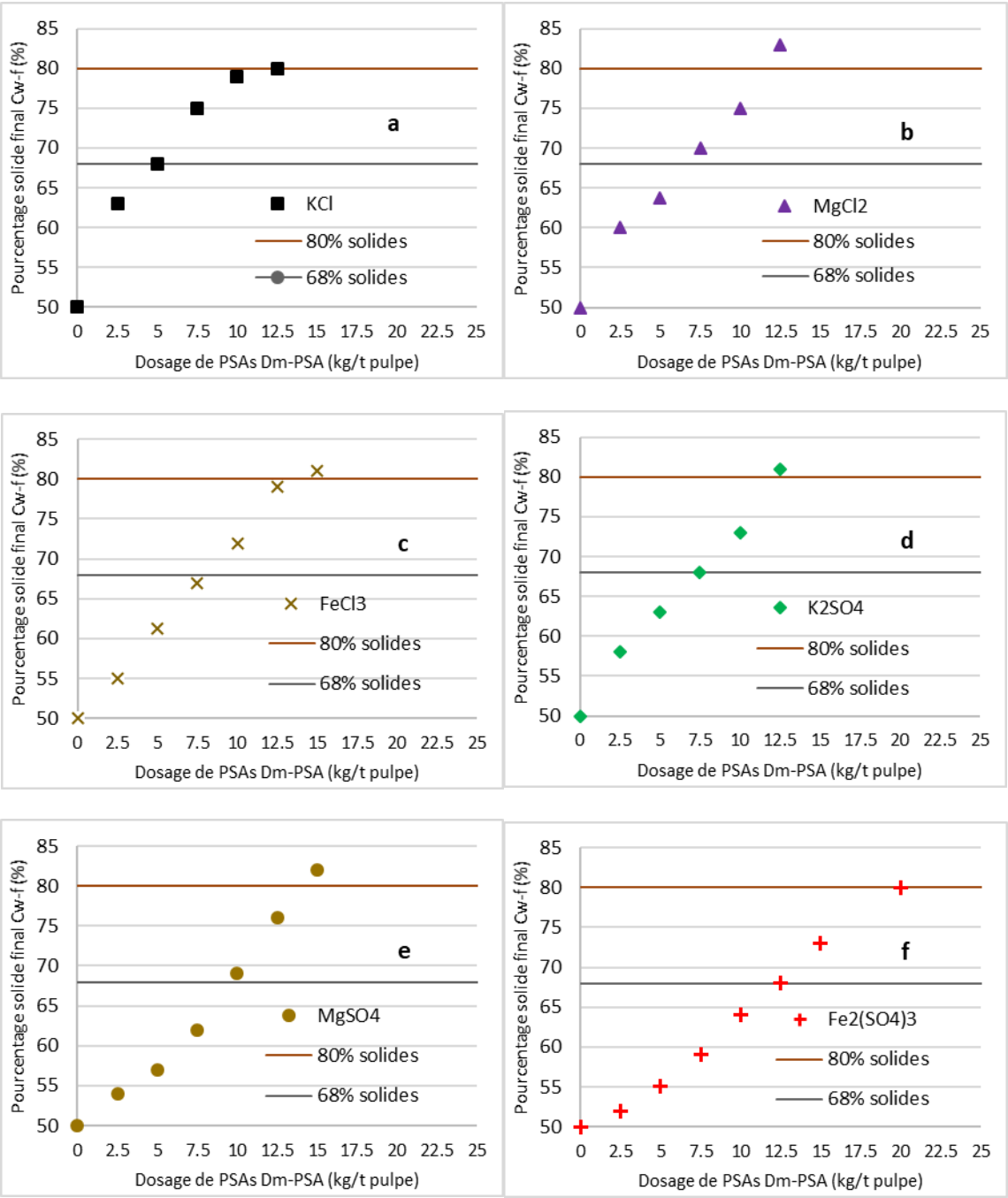


Figure 4.14 : Variation du pourcentage solide final en fonction du dosage en PSA avec un pourcentage solide de départ de 50%, une teneur de 5000 mg/l de chaque solution et après 72h de résidence.

Il serait intéressant de connaître le dosage en PSA nécessaire pour chaque solution afin d'atteindre une plage cible de pourcentage solide. Dans cette étude, des cibles de pourcentage solide final comprises entre 68% à 80% ont été choisies. La valeur de 68% a été choisie, car la mine A avait

pour objectif de densifier ses résidus jusqu'à un minimum de 68%. La valeur de 80% correspond à une valeur maximale probable qu'on peut atteindre pour des résidus hautement densifiés (qui peuvent aussi aller jusqu'à 85%). Les droites correspondant à ces valeurs sont aussi montrées dans la figure 4.14. Sur la figure 4.15, on présente les différentes valeurs de dosages massiques en PSA nécessaires afin d'atteindre le pourcentage solide final souhaité.

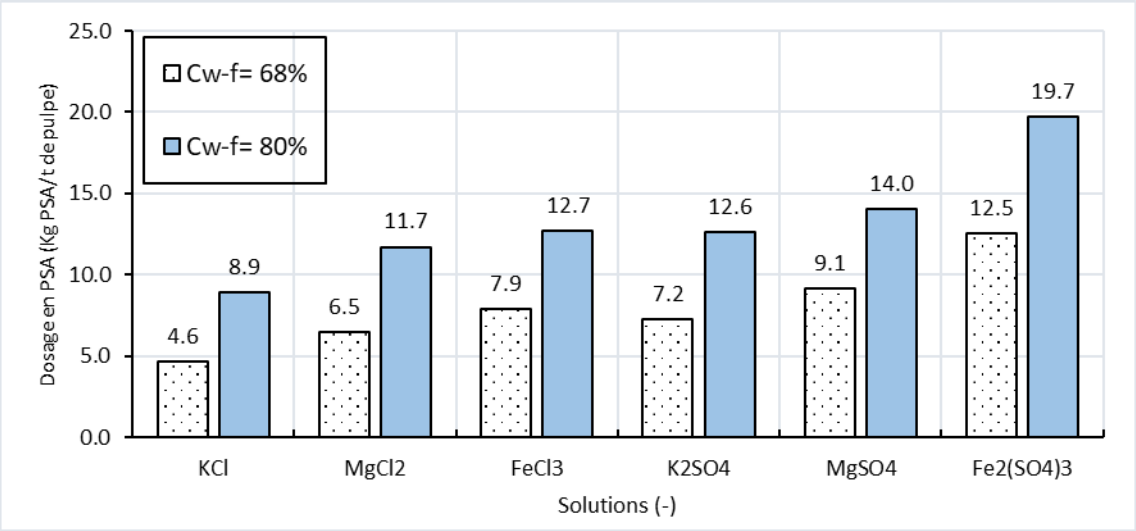


Figure 4.15 : Dosages en PSA nécessaires pour atteindre des pourcentages solides finaux $C_{w\text{-}f}$ de 68% et 80% pour un pourcentage solide de départ de 50%, des solutions ayant une concentration de 5000 mg/l et après 72 h de résidence.

On remarque sur les figures 4.16 que le dosage massique nécessaire $D_{m\text{-}PSA\text{-}s}$ pour atteindre le pourcentage solide compris entre 68 et 80% est différent pour chaque solution. Sur la figure 4.14(a); pour le KCl, on atteignait déjà un pourcentage solide final ($C_{w\text{-}f}$) d'environ 63% pour un dosage de 2,5 kg de PSA/t de pulpe. Par la suite, déjà pour un dosage de 10 kg de PSA/t de pulpe, la cible de 80% solide est déjà atteinte. Cette figure montre aussi que les solutions de KCl sont absorbées de manière plus efficace par les PSA. En effet, les dosages requis pour atteindre les valeurs cibles sont les plus bas : $D_{m\text{-}PSA(s)}$ = 5 kg de PSA/ t pour $C_{w\text{-}f}$ = 68% et $D_{m\text{-}PSA(s)}$ = 9 kg de PSA/ t pour $C_{w\text{-}f}$ = 80%. Cela peut être expliqué par la monovalence du cation potassium (K^+) et aussi par le pH de la solution qui est quasi proche de la neutralité (5,55 pour le KCl à 5000 mg/l).

Si on compare ces derniers résultats avec ceux du $MgCl_2$ (présence de cations divalents (Mg^{2+}) et du $FeCl_3$ (avec des cations trivalents (Fe^{3+}), on peut observer qu'il faut des dosages respectifs d'environ 7 et 8 kg de PSA/ t pour atteindre 68% et de 11,5 et 13 kg de PSA/ t de pulpe pour atteindre 80%. En procédant à une autre comparaison entre les solutions de KCl (pH = 5,55) et celle de K_2SO_4 (pH = 5,2), on remarque qu'il faut plus de PSA à la solution de sulfate avant d'atteindre les cibles de 68 et 80%. Les solutions de $Fe_2(SO_4)_3$ (pH = 2,16) ont eu besoin de la plus grande quantité de PSA : il a fallu par exemple 20 kg/t pour atteindre la cible de 80% alors qu'il fallait seulement 13 kg de PSA/t pour le $FeCl_3$ (pH= 4,8). Cela confirme l'influence du type de solution, de la valence des cations présents dans les différentes solutions, et de l'acidité de certaines solutions.

4.3 Influence de la température sur le pouvoir absorbant des polymères superabsorbant.

Tous les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus à la température ambiante du laboratoire (environ 23 ±1°C). D'autres essais complémentaires ont également été réalisés en faisant varier température du milieu afin de voir l'effet que la température pourrait avoir sur le taux d'absorption des PSA et donc sur le pourcentage solide final atteint. Une température de 4 °C a été utilisée du fait que c'est la température minimale qu'on atteignait avec le réfrigérateur disponible au moment des travaux (température moyenne de 4 ± 2 °C). Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau 4.1. D'autres test de températures ont été réalisés sur des solutions uniquement et les résultats sont présentés dans l'annexe C.

Tableau 4.1 : Comparaison des pourcentages solides finaux (C_{w-f}) obtenus à 4 et 23 ±1 °C pour différentes concentrations en solution des mélanges Sil-Co-Sil®-solutions, un temps de résidence de 24h, un pourcentage solide de départ de 50% et un dosage de 5 kg PSA 1 /t de pulpe

Température	**23±1°C**			**4** ±2**°C**		
Concentration en solutions (mg/l)	1000	2000	5000	1000	2000	5000
Solutions	Pourcentage solide final C_{w-f}					
KCl	69	66	65	72	70	68
$FeCl_3$	66	61	61	67	63	63
$MgCl_2$	64	64	62	71	70	66
K_2SO_4	67	60	60	70	65	64
$MgSO_4$	62	58	57	64	58	58
$Fe(SO_4)_3$	58	56	56	60	59	56

Les résultats de l'influence de la température montrent qu'il y a une diminution du pourcentage solide lorsque la température passe de 4 à 23 degrés. Les basses températures ont tendance à favoriser l'absorption des polymères superabsorbants. Ces mêmes observations ont été faites par plusieurs auteurs dont Bahaj et al. (2009). Ces derniers ont justifié ce phénomène par le fait que l'accroissement de la température peut affecter les propriétés élastiques des chaînes macromoléculaires. Ces dernières, sous l'effet de la température, peuvent se dilater et devenir incapables de retenir les molécules de l'eau entre elles.

Mais il est à noter que ce travail demeure préliminaire et doit être plus approfondi afin de comprendre le phénomène. Il serait pour cela intéressant de faire d'autres essais en utilisant des températures plus faibles et plus élevées afin de statuer sur l'influence de la température sur le pouvoir absorbant des PSA

4.4 Cinétique d'absorption des PSA dans les eaux surnageant

Des tests d'absorption ont été réalisés sur les eaux surnageant (T_W) provenant de trois mines différentes pour des fins de comparaison avec les résultats pour les différentes solutions synthétiques individuelles. La méthodologie expérimentale est détaillée dans la section 3.5. Les résultats obtenus sont respectivement montrés dans les figures 4.17, 4.18 et 4.19 pour le taux d'absorption dans les eaux surnageant, le taux d'absorption dans les pulpes de résidus et le

pourcentage solide final des résidus. Sur ces figures, une comparaison est effectuée entre les résultats obtenus dans les eaux surnageant et ceux obtenus dans l'eau distillée et les différentes solutions de sulfate et de chlorure.

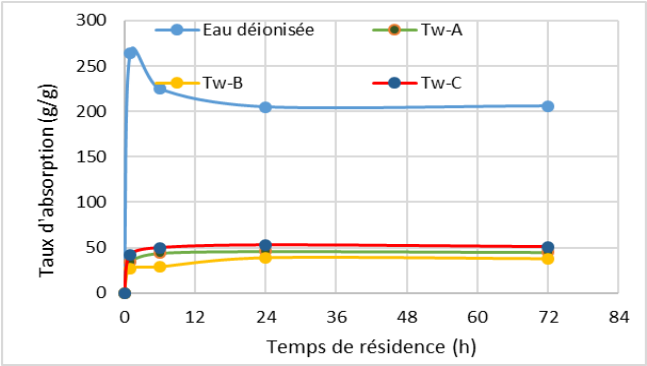


Figure 4.16 : Taux d'absorption dans les eaux surnageant (Tailings water Tw) des mines A, B et C pour un dosage volumique de 1,6 g de PSA 2/kg d'eau surnageant.

Les résultats de la figure 4.16 montrent que l'absorption est considérablement réduite dans les eaux surnageant des différentes mines par rapport à celle obtenue dans l'eau déionisée considérée comme témoin. A un temps de résidence de 72h, l'on observe un taux d'absorption dans l'eau déionisée de 200 g/g tandis qu'il est de 38, 45 et 53 respectivement dans les eaux surnageant des mines A, B et C. En effet, l'eau déionisée étant considérée comme témoin et dépourvue de cations et d'anions dissouts, on peut alors attribuer cette diminution à la présence de sels dissouts dans ces eaux. En effet, les résultats de la caractérisation chimique des eaux surnageant ont révélé la présence de plusieurs espèces comme le sulfate (entre 2700 et 6000 mg/l), le sodium (entre 400 et 1000 mg/l), le calcium (entre 400 et 800 mg/l), le potassium (entre 80 et 200 mg/l) et d'une faible teneur en magnésium (entre 2000 et 10000 mg/l). Par ailleurs, on remarque également que les eaux surnageant de la mine B sont moins absorbées que les autres (A et C), en partie en raison l'influence du pH. En effet, des analyses de pH réalisées sur les différentes eaux révèlent que l'eau surnageant de la mine B a un pH plus faible (4,32) par rapport à celui des mines C (7,69) et A (8,73). Les différentes études réalisées sur les acides et bases ont révélé que la zone d'absorption maximale se trouve dans les solutions à pH proche de la neutralité (voir section 4.1.4). Ce qui pourrait justifier les valeurs de taux d'absorption élevés dans les eaux surnageant de la mine C.

4.5 Cinétique d'absorption des PSA dans les pulpes de résidus miniers

Des observations allant dans le même sens que celles présentées ci-haut ont été faites également sur les différents résidus miniers au regard des taux d'absorption et pourcentages solides finaux atteints en comparaison avec le mélange SIL-CO-SIL® -eau déionisée utilisée comme témoin (figure 4.17). Les résultats obtenus après 72h de résidence montrent que les pourcentages solides atteints dans les résidus de la mine C (pH = 7,69) sont plus élevés plus élevé par rapport à ceux des mines A (pH = 8,73) et B (pH = 4,32) selon cet ordre : $C_{w\text{-}f(C)} > C_{w\text{-}f(A)} > C_{w\text{-}f(B)}$. Les pourcentages solides finaux obtenus dans les résidus miniers A, B et C après un temps de résidence de 72h sont respectivement de 66%, 62% et 68%. Ces résultats confirment effectivement l'influence de la présence de métaux dans les eaux minières sur le pouvoir absorbant des PSA.

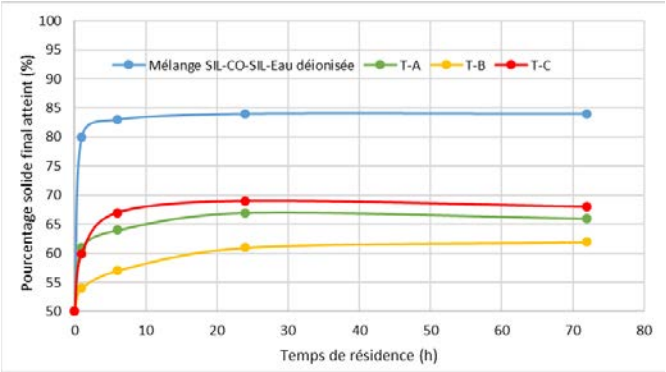


Figure 4.17 : Pourcentages solides atteints dans les résidus miniers A, B et C pour un dosage massique de 5 g PSA 2 /kg de pulpe.

CHAPITRE 5 DISCUSSION DES RÉSULTATS

Ce chapitre discute l'ensemble des résultats. La discussion portera notamment sur les différentes corrélations effectuées entre le pourcentage solide final des mélanges SIL-CO-SIL® - solutés et la concentration en sels dissouts, le pourcentage solide final des mélanges et le dosage en PSA et enfin le pourcentage solide final et le pourcentage solide initial des mélanges. Par la suite, les résultats d'influence de la présence de particules solide sur le pouvoir absorbant des PSA sont présentés. Enfin, quelques résultats complémentaires à savoir l'influence de la concentration en sels dissouts et du dosage en PSA sur le pouvoir absorbant pour un pourcentage solide initial fixé à 20 sont présentés.

5.1 Corrélation entre le pourcentage solide final des mélanges Sil-Co-Sil®-solutions et les différents paramètres étudiés

Les résultats d'influence de la concentration en sels dissous pour les différents temps de résidence et les différentes solutions ont permis d'établir quelques relations préliminaires avec la variation du pourcentage solide final atteint. Les premières observations faites montrent que la concentration ionique de la solution absorbée influence négativement la capacité d'absorption des PSA. Les résultats montrent que le pourcentage solide final atteint est une fonction du dosage en PSA, de la concentration en élément chimique des différentes solutions, du type de cations présent et aussi du pourcentage solide initial. Au regard de tous ces résultats, quelques équations de corrélations ont pu être établies afin de pouvoir prédire l'évolution de la capacité d'absorption et du pourcentage solide final, mais d'emblée il faut mentionner que ces corrélations demeurent préliminaires. Il n'y a pas eu de corrélations entre le pourcentage solide final et la concentration en éléments chimiques, car il était dû à la variabilité des différents résultats obtenus. Les différentes équations de corrélations proposées ici entre le pourcentage solide final et la concentration ionique permettront de mettre en évidence et aussi d'intégrer les variations individuelles de concentration en éléments chimiques des solutions absorbées et aussi le type de sel dissous.

5.1.1 Corrélation entre le pourcentage solide final des mélanges SIL-CO-SIL®-solutions et le dosage en PSA

Les résultats sur l'effet du dosage en PSA sur le pouvoir absorbant (Figure 4.15, section 4.2.4) ont également permis de faire ressortir quelques équations de corrélations linéaires (Tableau 5.1) permettant de prédire le pourcentage solide final que l'on peut atteindre lorsque le dosage en PSA varie. Le pourcentage initial des pulpes était de 50%. Les figures associées à ces équations sont présentées en Annexe D. La variable indépendante dans ces équations ci-dessous est le dosage en PSA noté $D_{m\text{-}PSA}$. Les pourcentages solides finaux obtenus sont également compris dans la plage de valeurs de 50% à 84%. En effet, à un dosage nul, le pourcentage solide final obtenu équivaut à celui considéré initialement.

Tableau 5.1 : Équations de corrélation entre le pourcentage solide final ($C_{w\text{-}f}$) atteint et le dosage en PSA ($D_{m\text{-}PSA}$) pour un pourcentage solide initial ($C_{w\text{-}i}$) de 50% et une concentration en solutions fixée à 5000 mg/l

Solutés	***Équation de la droite de régression***	***Coefficient de détermination (R2)***
KCl	$C_{w\text{-}f} = 2{,}84\ D_{m\text{-}PSA} + 50$	0,86
$MgCl_2$	$C_{w\text{-}f} = 2{,}64\ D_{m\text{-}PSA} + 50$	0,98
$FeCl_3$	$C_{w\text{-}f} = 2{,}19\ D_{m\text{-}PSA} + 50$	0,99
K_2SO_4	$C_{w\text{-}f} = 2{,}44\ D_{m\text{-}PSA} + 50$	0,99
$MgSO_4$	$C_{w\text{-}f} = 1{,}99\ D_{m\text{-}PSA} + 50$	0,97
$Fe_2(SO_4)_3$	$C_{w\text{-}f} = 1{,}45\ D_{m\text{-}PSA} + 50$	0,98

Ces équations demeurent toutefois très préliminaires du fait de la variabilité des différents métaux que l'on pourrait retrouver dans les résidus miniers. Mais, elles permettraient de prédire la tendance du pourcentage solide final en fonction du dosage et ce dépendamment de la valence des cations métalliques en présence.

5.1.2 Corrélation entre le pourcentage solide final des mélanges Sil-Co-Sil®-solutions et leur pourcentage solide initial

En ce qui concerne la variation du pourcentage solide initial prise comme variable indépendante, des corrélations linéaires ont pu également être réalisées au vu des résultats obtenus dans la section 4.2.3. A un pourcentage solide initial nul, le pourcentage solide final demeure également nul, car

l'on se retrouve dans un cas de test d'absorption dans les solutés uniquement. Les figures associées à ces équations sont présentées en Annexe E. Mais dans ce cas de figure, on ne peut pas déterminer le C_{w-f} que l'on pourrait atteindre, car les différents essais réalisés ont été limités à un dosage de 32,5 kg/t de pulpe. Les différentes équations obtenues, de forme $C_{w-f} = R_{cw}\ C_{w-i}$ où R_{cw} est une constante pour une solution donnée, sont présentées dans le tableau 5.2. Plus d'investigations restent requises pour trouver les facteurs (concentration, pourcentage initial, dosage de PSA, etc..) qui influencent le coefficient de proportionnalité R_{cw} qui est défini comme le rapport entre le pourcentage solide final atteint et le pourcentage solide initial ($R_{cw} = C_{w-f} / C_{w-i}$).

Tableau 5.2 : Équations de corrélation entre le pourcentage solide final (C_{w-f}) atteint et le pourcentage solide initial (C_{w-i}) de 50% pour un dosage fixe à 5 kg/t de PSA et une concentration en solutions fixée à 5000 mg/l (temps de résidence de 72h)

Solutés	***Équation de la droite de régression***	***Coefficient de détermination (R^2)***
KCl	$C_{w-f} = 1{,}34C_{w-i}$	0,80
$FeCl_3$	$C_{w-f} = 1{,}22C_{w-i}$	0,91
$MgCl_2$	$C_{w-f} = 1{,}22C_{w-i}$	0,80
K_2SO_4	$C_{w-f} = 1{,}27C_{w-i}$	0,63
$MgSO_4$	$C_{w-f} = 1{,}15C_{w-i}$	0,51
$Fe_2(SO_4)_3$	$C_{w-f} = 1{,}09C_{w-i}$	0,81

5.2 Influence de la présence des particules solides sur le pouvoir absorbant des PSA

Plusieurs études ont montré que les particules solides présentes dans le milieu d'absorption empêchent l'expansion des chaînes de réticulation des PSA, ce qui réduit considérablement la quantité d'eau emmagasinée dans les chaînes réticulées des PSA et donc leur pouvoir absorbant. Cette observation a été confirmée dans le cadre de cette étude comme présentée typiquement à la figure 5.1 qui compare le taux d'absorption des PSA après 24h de résidence (à l'équilibre) dans une solution de KCl uniquement pour un dosage massique de 5 g/kg de soluté et dans le mélange SIL-CO-SIL® et solution KCl pour un dosage massique de PSA 2 de 2.5 kg/t . Cette figure illustre le cas de solutions avec des concentrations de 500, 1000, 1500, 2000 et 5000 mg/l pour un dosage massique de PSA 2 de 2,5 kg/t. En rapportant ce dosage par rapport à la quantité de soluté, l'on se retrouve à un dosage massique de 5 g de PSA par kg de KCl. Ce qui rend cette comparaison valable.

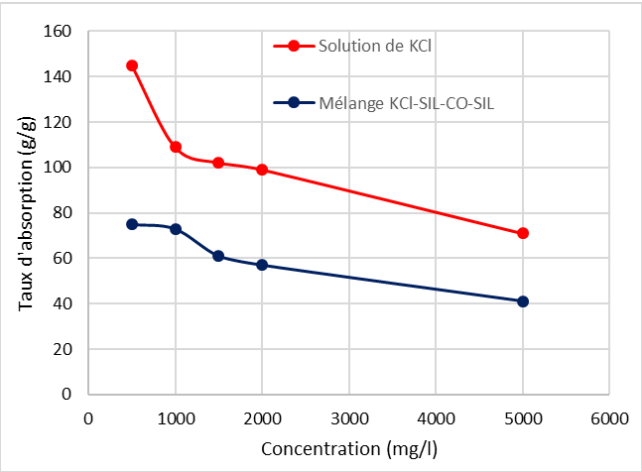


Figure 5.1 : Taux d'absorption obtenus pour un dosage massique de 5 g de PSA 2/kg de KCl dans les solutions de KCl et un dosage massique de 2,5 kg/t dans le mélange KCl-SIL-CO-SIL® (C_{w-i}=50%) pour des concentrations allant de 500 à 5000 ppm après 24 h de résidence

Il en ressort de ces différents résultats que pour des concentrations allant de 500 à 5000 mg/l, le taux d'absorption diminue lorsqu'on passe des solutés simples aux mélanges solutions et SIL-CO-SIL®. Pour une concentration de 500 ppm l'on passe de 142 à 75 g/g, c'est-à-dire une diminution d'environ 48%, tandis que pour une concentration de 5000 ppm l'on passe de 115 à 41 g/g, c'est-à-dire une diminution d'environ 65%. On observe alors une diminution plus accentuée pour les solutions ayant une concentration en ions plus élevée. Ceci vient alors confirmer l'effet des particules solides sur le pouvoir absorbant des PSA.

5.3 Cinétique d'absorption des PSA dans les différents mélanges pour un pourcentage solide initial de 20%.

Afin de se mettre dans les conditions d'une nouvelle mine qui souhaite densifier ses résidus miniers (directement sortis du concentrateur) jusqu'à un pourcentage optimal compris entre 68% et 80%, différents tests ont été réalisés en considérant un pourcentage solide initial C_{w-i} de 20%. La figure 4.13 montre le pourcentage solide final de la pulpe SIL-CO-SIL® en fonction du pourcentage solide initial pour un dosage de 5 kg de PSA / t de pulpe après 72 h de résidence de PSA dans les solutions à 5000 ppm. Il serait intéressant d'examiner la cinétique d'absorption au plus faible pourcentage solide étudié (20%) pour différentes concentrations de chaque solution. La figure 5.2 montre les résultats obtenus. L'évolution du pourcentage solide d'une pulpe SIL-CO-SIL® -eau déionisée à C_{w-i} = 20% est aussi présentée sur cette figure.

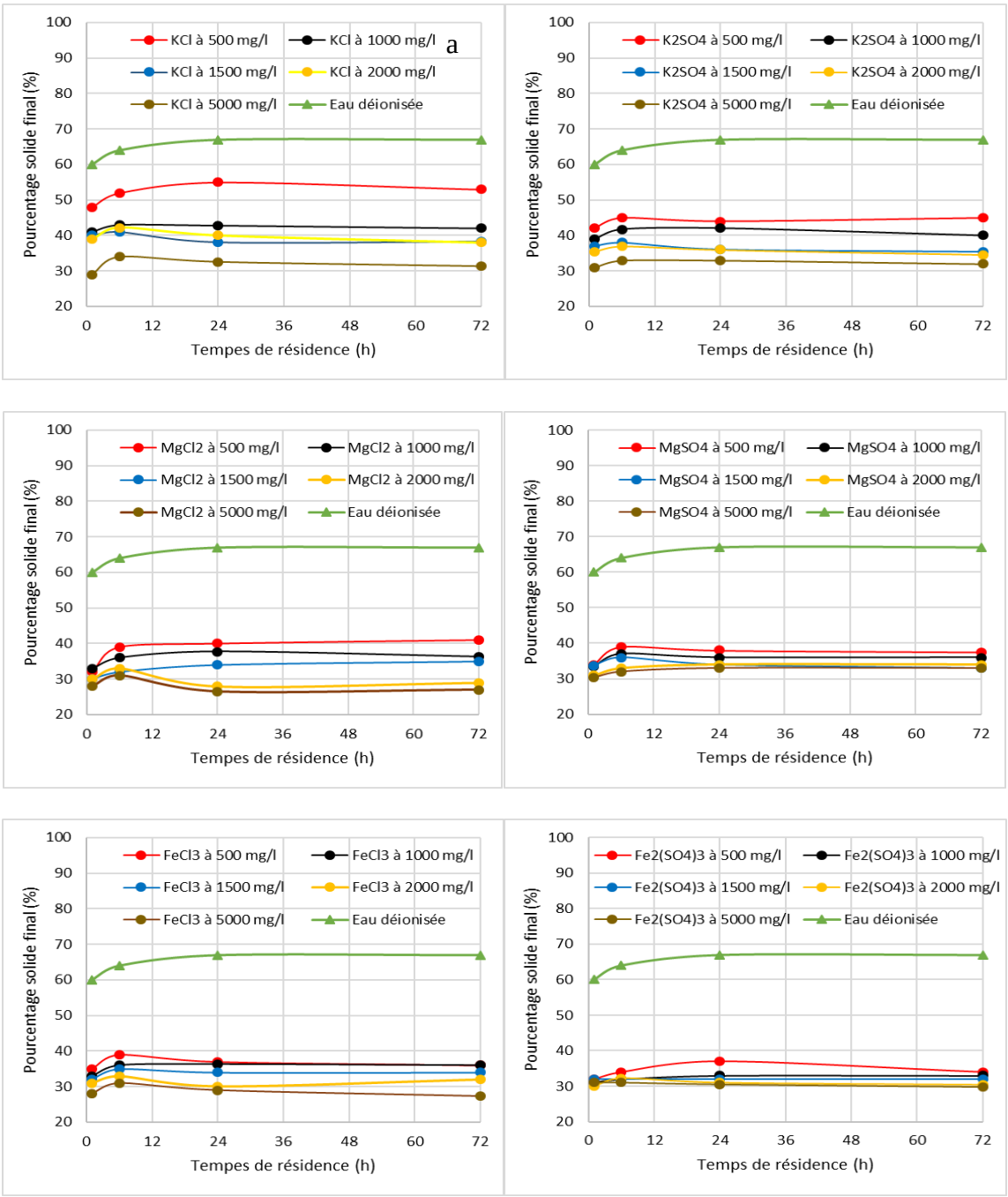


Figure 5.2 : Évolution du pourcentage solide atteint dans les différentes solutions de chlorure (a, c et e) et de sulfates (b, d et f) à différentes concentrations (de 500 à 5000 ppm) pour un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ de 20% et un dosage de 5 kg/t de PSA 2.

Sur ces différentes figures, l'on note une légère augmentation du pourcentage solide entre 1 h et 24 h. L'équilibre est ensuite atteint entre 24h et 72h. En comparant les résultats présentés à dans la figure ci-dessus et ceux obtenus pour un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ de 50% (voir figures 4.9 et

4.10), on observe que le pourcentage solide final C_{w-f} pour le même dosage en PSA et même temps de résidence est relativement plus bas pour C_{w-i} =20% que C_{w-i} =50%. Cela est tout à fait normal, mais la question est de savoir s'il existerait une proportionnalité entre ce pourcentage solide final atteint et le pourcentage solide initial. Le facteur de proportionnalité R_{cw} (= C_{w-f} /C_{w-i}) utilisé à la section 5.1.3 a été calculé afin de faciliter la comparaison. Ces calculs ont été réalisés pour un temps de résidence de 72 h. Le tableau 5.3 montre un récapitulatif des différents résultats obtenus.

Tableau 5.3 : Comparaison des valeurs du ratio R_{cw} entre les pourcentages solides final et initial obtenus pour un C_{w-i} de 20% et 50%, pour un dosage de 5 kg de PSA 2 /t de pulpe et un temps de résidence de 72h .

Concentration	500 mg/l		1000 mg/l		1500 mg/l		2000 mg/l		5000 mg/l	
C_{w-i}	20%	50%	20%	50%	20%	50%	20%	50%	20%	50%
KCl	2,6	1,5	2,2	1,5	2,1	1,4	2,1	1,4	1,7	1,3
$FeCl_3$	2	1,3	1,8	1,3	1,6	1,3	1,7	1,3	1,6	1,2
$MgCl_2$	2	1,4	1,8	1,4	1,8	1,3	1,7	1,3	1,6	1,2
K_2SO_4	2,3	1,4	2,1	1,4	1,9	1,3	1,9	1,3	1,7	1,3
$MgSO_4$	2	1,4	1,9	1,3	1,8	1,2	1,7	1,2	1,6	1,2
$Fe_2(SO_4)_3$	1,7	1,3	1,6	1,2	1,6	1,2	1,6	1,2	1,6	1,1

Au regard de ce tableau, l'on remarque en premier lieu que les ratios R_{cw} sont plus élevés pour C_{w-i} = 20% que C_{w-i} = 50%. On pourrait attribuer cela à l'augmentation de la quantité de particules solides lorsqu'on passe d'un pourcentage solide de 20 à 50% comme expliqué à la section précédente (voir aussi section 4.2.3).

5.4 Dosages nécessaires pour atteindre les pourcentages solides souhaité et maximal stables pour $C_{w\text{-}i}$ = 20%

Les résultats présentés dans cette étude ont montré que le pourcentage solide final $C_{w\text{-}f}$ est lié au dosage en PSA et aussi à la concentration en sels dissous dans les solutions (voir Figures 4.10 et 4.14). Mais, l'on remarque que pour chaque solution, avec l'augmentation de dosage en PSA, $C_{w\text{-}f}$ augmente jusqu'à atteindre un pourcentage solide stable. Afin d'approfondir les différentes conclusions tirées de cette étude, d'autres tests ont été réalisés tout en optant pour un pourcentage solide de départ de 20%. Au vu des résultats obtenus pour un dosage de 5kg/t de PSA et afin de limiter le nombre d'essais réalisés, les différents dosages utilisés sont compris entre 12,5 kg/t et 32,5 kg/t de PSA pour une concentration de 5000 mg/l de soluté et un temps de résidence de 72h. Cette section a pour objectif de présenter les différents dosages nécessaires pour chacune des solutions afin d'atteindre un pourcentage solide compris entre 68% et 80%. La figure 5.4 montre les résultats obtenus.

L'on peut remarquer au regard de ces résultats que pour chacune de ces solutions, le pourcentage solide augmente avec le dosage jusqu'à atteindre une valeur maximale qui est autour de 84%. Mais le dosage nécessaire afin d'atteindre le pourcentage solide maximal varie en fonction de chaque solution. Dans les solutions de KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ et K_2SO_4 l'atteinte d'une valeur maximale stable est plus observée par rapport à celle $Fe_2(SO_4)_3$ et $FeCl_3$. Le tableau 5.4 présente un récapitulatif des différents résultats obtenus en comparaison avec ceux obtenus pour un pourcentage solide initial de 50.

Les résultats de ce tableau montrent que les solutions de sulfates nécessitent de plus grandes quantités de PSA pour atteindre les pourcentages solides souhaités. Cependant, ces différentes valeurs croissent avec la valence du cation métallique présent dans les solutions. Cela vient confirmer les résultats obtenus précédemment. La comparaison entre les résultats obtenus dans les deux cas montre une diminution du dosage lorsque le pourcentage solide initiale de la pulpe passe de $C_{w\text{-}i}$ de 20% à 50%.

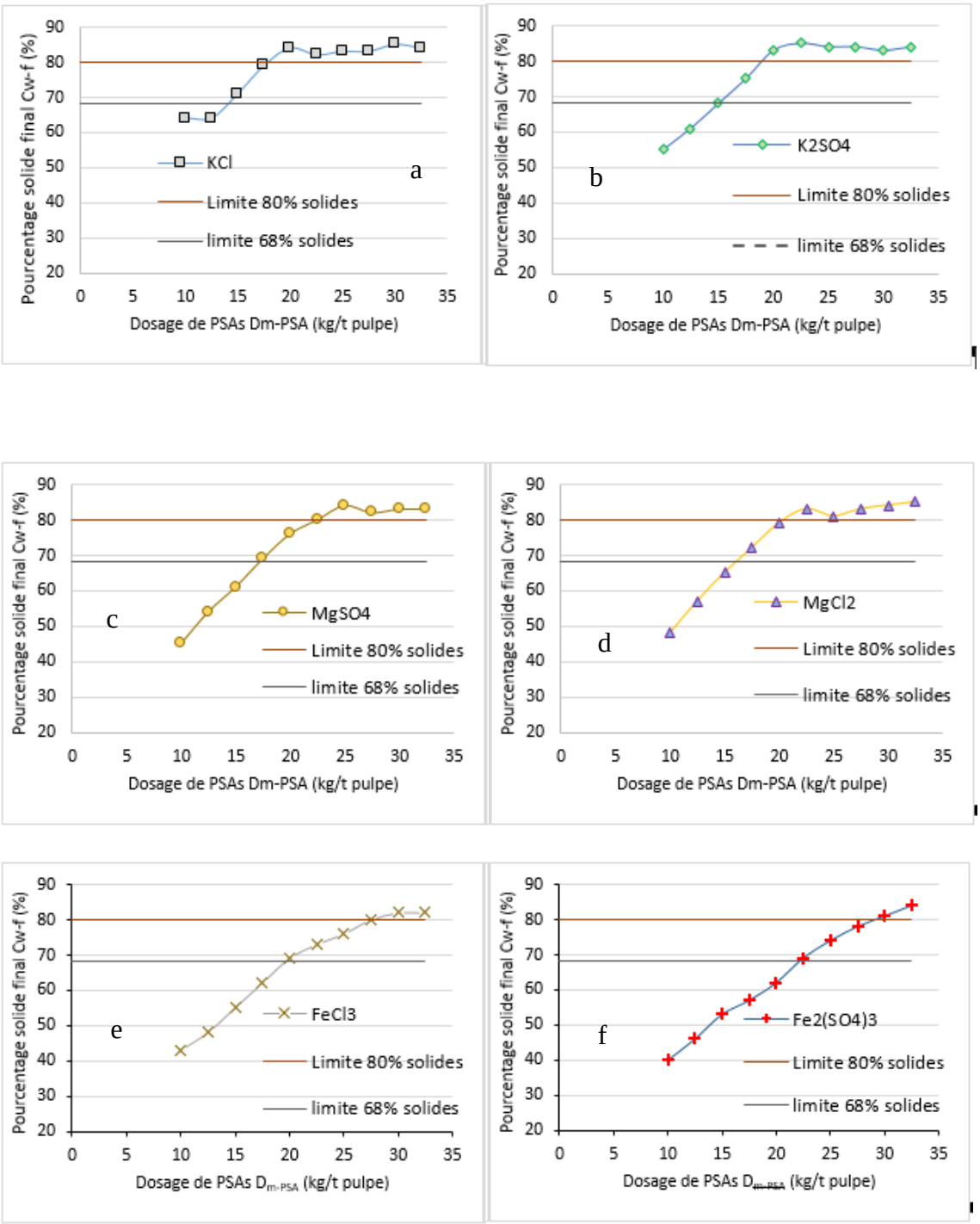


Figure 5.3 : Influence de la variation du dosage en PSA (entre 10 et 32.5 kg/t) sur le pourcentage solide final $C_{w\text{-}f}$ pour des mélanges SIL-CO-SIL® – solutions à un pourcentage solide initial $C_{w\text{-}i}$ de 20%, une concentration des différentes solutions de 5000 ppm.

5.5 Dernières remarques

La réalisation des différents essais permet de déterminer l'influence de plusieurs paramètres à savoir la présence des cations ainsi que la valence de ces derniers, la température et le pH des différentes solutions. Les différentes solutions utilisées dans cette étude ont été choisies en fonction des différentes espèces que l'on pourrait retrouver dans les résidus miniers, mais il est important de noter que les résidus contiennent également d'autres espèces qui n'ont pas été prises en compte. Les conclusions tirées de cette étude permettront de connaître le dosage nécessaire pour atteindre un pourcentage solide final optimal en s'adaptant à la chimie des différentes eaux minières.

Au cours de la réalisation de cette étude, quelques problèmes ont aussi été décelés à savoir :

- Les concentrations théoriques utilisées dans les figures au lieu des concentrations mesurées. Les concentrations réelles devraient être utilisées.
- Toutes les solutions préparées n'ont pas été caractérisées. Seules les solutions utilisées dans les mélanges solides et solutions ont été caractérisées.
- Tous les résultats présentés ne sont pas tripliqués afin de connaître la précision des mesures. Seulement quelques résultats obtenus dans les solutions simples ont été tripliqués et la précision obtenue est de ±10 g/g sur les valeurs de taux d'absorption.
- Le SIL-CO-SIL® utilisé dans cette étude a une granulométrie presque similaire à celui des résidus miniers, mais ils n'ont pas la même texture.
- L'effet des différentes solutions a été étudié distinctement, mais pas celui de leur mélange dans une seule solution afin de comparer avec les eaux des résidus qui peuvent contenir plusieurs espèces.
- Les éléments chimiques étudiés ne représentent pas tous ce que l'on pourrait retrouver dans les eaux des résidus miniers.
- Les différentes corrélations obtenues entre le pourcentage solide final et les différents paramètres étudiés permettent de prédire l'évolution du $C_{w\text{-}f}$ dans chaque solution, mais ne sont valables que dans une plage de valeurs très déterminée.

CHAPITRE 6 CONCLUSION GÉNÉRALE ET RECOMMANDATIONS

6.1 Conclusion

La densification des résidus miniers avant leur déposition est une alternative prometteuse de plus en plus appliquée par l'industrie minière à cause des avantages que cette technique présente. Vu la capacité d'emmagasinement de grandes quantités d'eau sur de longues périodes par les polymères superabsorbants (PSA), ces derniers pourraient constituer une alternative aux équipements d'épaississement et de filtration des résidus. Du fait des études réalisées par différents auteurs sur efficacité des PSA dans différents domaines, certains paramètres physiques ou chimiques pourraient avoir une influence sur le pouvoir absorbant des PSA. L'objectif principal de cette étude était d'étudier l'influence de la chimie de l'eau des résidus sur le pouvoir absorbant des PSA utilisés pour la densification des rejets miniers.

Dans un premier temps, le pouvoir absorbant de PSA en contact avec différentes solutions (ne contenant pas de particules solides) a été étudié en mettant l'emphase sur l'effet de la force ionique c'est-à-dire la concentration en sels dissouts dans les solutions à absorber, la valence des ions métalliques des solutions, le pH de la solution, le dosage en PSA et la température du milieu d'absorption sur le taux d'absorption. L'eau déionisée et 8 solutions au total (NaCl, KCl, $MgCl_2$, $FeCl_3$, K_2SO_4, $MgSO_4$, $FeCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Al_2(SO_4)_3$) ont été utilisées. Les concentrations en sels dissouts de ces solutions variaient entre 500 et 10000 mg/l. Alors que deux types de PSA (PSA 1 et PSA 2) étaient visés au départ, les tests préliminaires réalisés dans l'eau déionisée ont montré que le PSA le plus grossier PSA 2 (taille maximale des grains de 1050 µm, D_{10} de 297 µm) avait une plus grande capacité d'absorption que le plus fin (taille maximale des grains de 400 µm, D_{10} de 127 µm). Les travaux se sont alors poursuivis avec le PSA le plus grossier PSA 2. Des solutions acides HCl (pH de 1,39; 2,31 et 4,34) et basiques NaOH (pH de 8,87; 10,6 et 11,71) ont servi à étudier l'effet du pH. La composition chimique de ces solutions a été vérifiée grâce à la caractérisation par ICP-AES. Parmi ces solutions, l'on retrouve des solutions plus ou moins acides et basiques. Les taux d'absorption du PSA 2 à des températures de 4°C et 23°C ont été comparés. Il a été observé que :

- Le taux d'absorption dans les solutions utilisées est nettement plus faible que celui obtenu dans l'eau déionisée qui est considérée comme témoin. Plus la concentration en éléments chimiques augmente, plus le taux d'absorption diminue.
- Le taux d'absorption final est influencé par le type de solution utilisé. Dans cette étude, les solutions de sulfate sont moins absorbées que celles de chlorures, et ce indépendamment de la concentration utilisée.
- La valence du cation métallique a une influence également sur le taux d'absorption final des PSA. Les solutions à cations monovalents sont mieux absorbées que ceux à cations divalents et trivalents.
- Le pH des solutions influe également sur le pouvoir absorbant des PSA. Les solutions à pH très acide et très basique sont moins absorbées par rapport aux solutions dont le pH est proche de la neutralité. Mais, les solutions basiques sont mieux absorbées par rapport aux solutions acides. Ceci vient expliquer alors le faible taux d'absorption obtenu dans les solutions de sulfates ayant un faible pH par rapport aux solutions de chlorure de même valence du cation.

Dans un 2e temps, le pouvoir absorbant du PSA 2 en contact avec différentes pulpes artificielles (présence de particules solides dans les solutions a été étudié. Le but ultime était de connaître comment les paramètres mentionnés ci-dessus influençaient le pourcentage solide final $C_{w\text{-}f}$ des pulpes préparées à divers pourcentages solides initiaux $C_{w\text{-}i}$. Afin d'avoir un contrôle sur les paramètres étudiés, à savoir la concentration en sels dissouts et le pH des solutions, une poudre artificielle de silice (SIL-CO-SIL®) a été le matériau de base utilisé en substitution aux particules solides des résidus miniers, étant donné que le SIL-CO-SIL® est une matière inerte et ayant des caractéristiques physiques se rapprochant de celles des résidus miniers réels. Le SIL-CO-SIL® à l'état de sec a alors été mélangé avec les différentes solutions aqueuses ayant des concentrations en sels dissouts qui varient entre 500 et 5000 mg/l. Au total, 6 solutions aqueuses ont été utilisées incluant des solutions de chlorure à savoir KCl, $MgCl_2$ et $FeCl_3$ et des solutions de sulfates $Fe_2(SO_4)_3$, K_2SO_4 et $MgSO_4$. En premier lieu, les cinétiques d'absorption du PSA 2 ont été étudiées pour ces différents types de pulpes SIL-CO-SIL®-solutions. Dans une première phase, un dosage de 5 kg de PSA 2/t de pulpe à $C_{w\text{-}i\%}$ de 50% a été utilisé et des temps de résidence de 1, 6, 24 et 72h considérés. Les résultats ont montré que le pourcentage solide final obtenu augmentait avec le

temps de résidence dans les premières heures, mais se stabilisait entre 24h et 72h. Du point de vue de la variation des concentrations en sels dissouts, les différentes solutions montraient pratiquement les mêmes tendances. On note une diminution de pourcentage solide final lorsque la concentration en sels dissouts augmentait. Pour un pourcentage solide initial de 50% et un dosage en PSA de 5 kg de PSA2/t de pulpe, les pourcentages solides finaux atteints C_{w-f} pour les concentrations de 500, 1000, 1500, 2000 et 5000 mg/l sont respectivement de 75%; 72%; 71%; 70%; et 68% dans du KCl. Mais cette valeur diminue pour les solutions à cations trivalents, ce qui est le cas des solutions de $FeCl_3$ par exemple où l'on a respectivement des valeurs C_{w-f} de 62%; 60%; 59%; 59% et 56 % pour les différentes solutions. Ces résultats montrent que la valence métallique des différents cations présents dans les solutions a également une influence sur le pouvoir absorbant des PSA. Par la suite, plusieurs dosages en PSA ont été utilisés afin de connaître la quantité de PSA nécessaire d'utiliser pour atteindre un pourcentage solide final compris entre 68% et 80%. Les résultats obtenus montrent qu'il faudrait entre 4,6 et 12,5 kg/t pour l'atteinte d'un pourcentage solide final de 68% et 8,9 à 19,7 kg/t pour 80% dépendamment de la solution utilisée. Pour un C_{w-i} de 20% les dosages nécessaires pour ces mêmes objectifs de pourcentage solide final sont plus élevés. Plusieurs observations ont été également faites au regard du pH des différentes solutions utilisées. L'on a remarqué que le pourcentage solide est plus faible dans les solutions acides comme c'est le cas du sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3$) où les pourcentages solides finaux observés sont environ de 60%. En faisant une comparaison entre les différents résultats obtenus dans ces différentes solutions avec ceux obtenus dans l'eau déionisée, l'on remarque que la force ionique de ces solutions influe considérablement sur le pouvoir absorbant des PSA.

Dans un dernier temps, les différents résultats obtenus sur les eaux surnageant et les résidus miniers montrent que les résidus de la Mine Westwood sont mieux densifiés par les polymères superabsorbants par rapport à ceux des mines LaRonde et Canadian Malartic. Avec un dosage en PSA de 5 kg de PSA par tonnes de pulpe, il a été possible de densifier les résidus de la mine Westwood (notée T-C dans le document) jusqu'à un pourcentage solide de 68% contre 62% pour la mine LaRonde et 66% pour la mine Canadian Malartic. Ces résultats viennent confirmer que la présence de métaux dans les différents résidus ainsi que le pH de ces derniers influent sur le pouvoir absorbant des PSA, mais dépendamment du dosage en PSA utilisé, il est possible de les densifier jusqu'à un pourcentage solide souhaitable.

En conclusion les polymères superabsorbant pourraient constituer une solution intéressante à l'industrie minière pour la possible densification des résidus miniers. Il est très important de souligner le fait que les eaux des résidus chargées d'une forte quantité d'ions pourraient rendre difficile le processus d'absorption. À travers cette étude, il en découle plusieurs remarques parmi lesquelles les plus importantes sont :

- Plus la concentration en sels dissouts dans des solutions augmente, plus le pourcentage solide final atteint diminue.
- Le pouvoir absorbant des PSA est influencé par le pH de la solution absorbé
- Le pouvoir absorbant des PSA n'est pas influencé par la température du milieu d'absorption.
- Les solutions qui contiennent du chlorure sont mieux absorbées que celles qui contiennent des sulfates.
- Le pourcentage solide de départ $C_{w\text{-}i}$ a une influence sur le pouvoir absorbant : plus $C_{w\text{-}i}$ est élevé, plus la quantité d'eau libre disponible pour absorption est faible, et en conséquence, le taux d'absorption ainsi que la variation du pourcentage solide diminuent.
- Le pourcentage solide final $C_{w\text{-}f}$ augmente avec les dosages de PSA en fonction du type de solution et aussi de la concentration, mais atteint une valeur maximale pour laquelle les variations sont quasi nulles. Les dosages nécessaires afin d'atteindre ce $C_{w\text{-}f}$ varient en fonction du type de solution, de la concentration et du pourcentage solide initial ($C_{w\text{-}i}$).
- Le temps de résidence n'a pas de très grande influence sur le pouvoir absorbant des PSA.

6.2 Recommandations

Au regard de ces différents résultats obtenus dans cette étude, plusieurs recommandations peuvent être formulées pour les études à venir.

- Il serait intéressant de réaliser des tests sur un mélange de solutions préparées contenant toutes les espèces d'inions que l'on pourrait retrouver dans les eaux des résidus miniers avec

le SIL-CO-SIL® afin de faire une comparaison plus adéquate des différents résultats obtenus dans les vraies pulpes de résidus miniers.

- Des modélisations géochimiques devraient chaque fois être réalisées pour évaluer les indices de saturation de différentes solutions susceptibles à précipiter.
- Il reste d'approfondir l'étude de l'effet de la température sur le pouvoir absorbant des PSA en réalisant des essais à plusieurs températures représentatives des conditions sur le terrain et de tenter de comprendre les phénomènes justificatifs des résultats obtenus.
- Pour compléter les travaux de laboratoire en cours à l'IRME, incluant ceux de la présente étude, il serait important de réaliser des essais à plus grande échelle (dans un parc à résidus) afin de se mettre dans les conditions réelles de terrain. Afin d'atteindre cet objectif, deux principaux modes d'ajout des PSA sont disponibles : le mode d'ajout direct qui consisterait à ajouter directement les PSA dans les parcs à résidus pour les densifier. L'avantage de cette méthode est la rapidité de sa mise en œuvre et le fait qu'elle nécessiterait moins de main d'œuvre, mais elle présente plusieurs désavantages : i) probable augmentation du volume des résidus du fait du gonflement des PSA, ce qui demanderait d'augmenter considérablement les dimensions des parcs à résidus; ii) comportement à très long terme de ces PSA mélangés aux résidus non encore connu et iii) impossibilité de réutiliser les PSA, ce qui augmenterait considérablement les coûts. Le second mode est le mode indirect qui consisterait à introduire des quantités bien déterminées de PSA dans des sacs, les introduire dans les parcs à résidus selon un maillage bien déterminé, récupérer les sacs contenants les PSA gonflés après le temps de résidence fixé; procéder à la désorption en vue de la réutilisation de l'eau (si pas contaminée) ou des PSA. Cette dernière méthode serait très appropriée pour les zones arides où il y a manque d'eau, mais demeure plus couteuse, car elle nécessite beaucoup plus de travail (pose et retraits des sacs), surtout pour les parcs à résidus de grande envergure.
- Pour les travaux futurs, il serait pertinent de faire des mesures de pH avant les PSA et après l'absorption afin de connaître la variation de pH à l'ajout des PSA. Ceci permettrait d'éviter au mieux les erreurs d'interprétation.

- Une étude technico-économique reste requise pour évaluer les avantages à utiliser les PSA en tenant compte des possibilités de réutilisation après désorption du liquide absorbé (méthode indirecte).
- Ultimement, il serait pertinent de faire ressortir une équation de corrélation pouvant intégrer simultanément tous les paramètres à savoir : le type de solution, la concentration en éléments chimiques, le pourcentage solide initial, le dosage et PSA et la température du milieu d'absorption. Cette équation pourrait servir à prédire le dosage en PSA requis pour atteindre un pourcentage final donné.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Addi, N.E.H. Maqsoud, A., Mbonimpa, M., Belem T., Mahboub K.E., Kabamba C.N. and Poudama, E.L. 2019. Évaluation du potentiel de séquestration des métaux lourds contenus dans des pulpes de résidus miniers par les polymères superabsorbants (PSA) Géo St-John 2019, Terre-Neuve-et-Labrador (29 septembre au 02 octobre 2019), Canada.

Addi, N.E.H. 2020. Évaluation de la stabilité chimique et physique des PSAs avec l ’eau absorbée et le potentiel de séquestration des métaux lourds. Mémoire de maîtrise, Département des génies civil, géologique et des mines, Polytechnique Montréal/UQAT, Canada.

Al-Nasra, M. 2013. Optimizing the use of sodium polyacrylate in plain concrete. International Journal of Engineering Research and Applications, **3**(3), 1058-1062.

Aoki, T., Kawashima, M., Katono, H., Sanui, K., Ogata, N., Okano, T., et Sakurai, Y. 1994. Temperature-responsive interpenetrating polymer networks constructed with poly (acrylic acid) and poly (N, N-dimethylacrylamide). Macromolecules **27**(4): 947-952.

Athawale, V., et Lele, V. 2000. Syntheses and characterisation of graft copolymers of maize starch and methacrylonitrile. Carbohydrate Polymers **41**(4): 407-416.

Aubertin, M., et Chapuis, R. 1991. Considérations hydro-géotechniques pour l'entreposage des résidus miniers dans le nord-ouest du Québec. *Dans* Proceedings of the Second International Conference on the Abatement of Acidic Drainage, Montreal, MEND/Canmet, pp. 1-22.

Aubertin M, Bussière B, Chapuis RP. 1996. Hydraulic conductivity of homogenized tailings from hard rock mines. Canadian Geotechnical Journal 33: 470-482.

Aubertin, M., Bussière, B., Joanes, A.-M., and Monzon, M., Gagnon, D., Barbera, J.M., Bédard, C., Chapuis, R.P., and Bernier, L. 1999. Projet sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers, Phase II: essais en place. Mine Environment Neutral Drainage (MEND) 2.22.2c, Secretariat CANMET, Ottawa, Ont.

Aubertin, M., Fala, O., Molson, J., Gamache-Rochette, A., Lahmira, B., Martin, V., Lefebvre, R., Bussière, B., Chapuis, R.P., Chouteau, M., and Wilson, G.W. 2005. Evaluation du comportement hydrogéologique et géochimique des haldes à stériles [CD-ROM]. In Symposium 2005 on Mining and the Environment, Rouyn-Noranda, Que., 15–18 May 2005. Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum.

Aubertin, M., Bussière, B, et Bernier, L. (2002a). Environnement et gestion des rejets miniers. Manuel sur CD-Rom, Presses Internationales Polytechnique

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.

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

Bae, Y.H., Okano, T., et Kim, S.W. 1990b. Temperature dependence of swelling of crosslinked poly (N, N′-alkyl substituted acrylamides) in water. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics **28**(6): 923-936.

Bahaj, H., Benaddi, R., Bakass, M., Bayane, C., et Bellat, J. 2009. Comportement du gonflement d'un polymère superabsorbant vis-à-vis de l'eau dans un sol sableux. *Dans* JEEP–Journées d'Etude des Equilibres entre Phases, EDP Sciences, p. 00018.

Bajpai, S., et 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.

Bajpai, S. K., et Singh, S. 2006. Analysis of swelling behavior of poly (methacrylamide-co-methacrylic acid) hydrogels and effect of synthesis conditions on water uptake. Reactive and Functional Polymers, **66**(4), 431-440.

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

Bao, Y., Ma, J., et 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 SL, Wilson GW, St-Arnaud LC. 1993. Evaluation of the saturated-unsaturated groundwater conditions of a thickened tailings deposit. Canadian Geotechnical Journal 30: 935-946

Bassaid, S., Chaib, M., Bouguelia, A., et Trari, M. 2008. Elaboration and characterization of poly (acrylic acid-co-crotonic acid) copolymers: Application to extraction of metal cations Pb

(II), Cd (II) and Hg (II) by complexation in aqueous media. Reactive and Functional Polymers **68**(2): 483-491.

Belem, T., Benzaazoua, M., et Bussière, B. 2003. Utilisation du remblai en pâte comme support de terrain. Partie I: De sa fabrication à sa mise en place sous terre. In Symp. int. Apres-mines, GISOS, Gisos ed., Nancy, France (pp. 5-7).

Belem, T., et Benzaazoua, M. 2008. Design and application of underground mine paste backfill technology. Geotechnical and Geological Engineering **26**(2): 147-174.

Benzaazoua, M., Pérez, P., Belem, T., and Fall, M. 2004a. A laboratory study of the behaviour of surface paste disposal. In Proceedings of the 8th International Symposium on Mining with Backfill, The Nonferrous Metals Society of China, Beijing, September 2004. pp. 180–192.

Benzaazoua, M., Marion, P., Picquet, I., . Bussière, B. 2004b. The use of pastefill as a solidification and stabilization process for the control of acid mine drainage. Minerals Engineering **17** : 233–243

Blight, G. E. 2010. Geotechnical engineering for mine waste storage facilities. CRC Press.

Blight, G. E. 2003. Quantified comparisons of disposal of thickened and unthickened tailings. in Proceedings 10th Annual Tailings and Mine Waste Conference, Swets et Zeitlinger, Lisse, The Netherlands, pp. 63–71.

Blight, G. E., et Steffen, O. K. H. 1979. Geotechnics of gold mining waste disposal. In Current Geotechnical Practice in Mine Waste Disposal, American Society of Civil Engineering, pp. 1-53.

Blight, G. E. 1969. Shear stability of dumps and dams of gold mining waste. Civil Engineering= Siviele Ingenieurswese, 1969(v11i3), 49-54.

Brawner, C.O., and Campbell, D.B. 1973. The tailings structure and its characteristics—a soils engineer's viewpoint. In Proceeding of Tailings Disposal Today, Tucson, Ariz., 31 October – 3 November 1973. Edited by C.L. Aplin and G.O. Argall, Jr. Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, Calif. pp. 59–101.

Buchholz, F.L. 2006. Model of liquid permeability in swollen composites of superabsorbent polymer and fiber. Journal of Applied Polymer Science **102**(4): 4075-4084.

Buchholz, F.L., et Graham, A.T. 1998. Modern superabsorbent polymer technology. John! Wiley & Sons, Inc, 605 Third Ave, New York, NY 10016, USA, 1998. 279.

Bussière, B. 1993. Évaluation des propriétés hydorogéologiques de rejets miniers utilisés comme barrières de recouvrement. M.Sc. thesis, Department of Mineral Engineering, École Polytechnique de Montréal, Montréal, Quebec.

Bussière, 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.

Campbell, D. B., et Eng, P. (1973). CO Brawner, P. Eng. Principal. Tailing Disposal Today: Proceedings, 1, 59.

Castel, D., Ricard, A., & Audebert, R. (1990). Swelling of anionic and cationic starch-based superabsorbents in water and saline solution. Journal of applied polymer science, 39(1), 11-29

Chen, J., et Shen, J. 2000. Swelling behaviors of polyacrylate superabsorbent in the mixtures of water and hydrophilic solvents. Journal of Applied Polymer Science, **75**(11), 1331-1338.

Chen, Y., et Tan, H.-M. 2006. Crosslinked carboxymethylchitosan-g-poly (acrylic acid) copolymer as a novel superabsorbent polymer. Carbohydrate Research **341**(7): 887-896.

Cincilla, W.A., Landriault, D.A., and Verburg, R. 1997. Application of paste technology to surface disposal of mineral wastes. In Proceeding of Proceedings of the 4th International Conference on Tailings and Mine Waste '97, Fort Collins, Colo., 13–17 January 1997. A.A. Balkema, Rotterdam, the Netherlands. pp. 343–356.

Davies, M.P., and Rice, S. 2001. An alternative to conventional tailings management – “dry stack” filtered tailings. In Proceedings of the 8th International Conference on Tailings and Mine Waste '01, Fort Collins, Colo., 15–18 January 2001. A.A. Balkema, Rotterdam, the Netherlands. pp. 411–420.

Demers, I., Molson, J., Bussière, B., et Laflamme, D. 2013. Numerical modeling of contaminated neutral drainage from a waste-rock field test cell. Applied Geochemistry, **33 :** 346-356.

Dobry R, Alvarez L. 1967. Seismic failures of Chilean tailings dams. Journal of Soil Mechanics and Foundations Division, ASCE 93((6)): 237-260

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

El-Rehim, H.A., Hegazy, E.S.A., et El-Mohdy, H.A. 2004. Radiation synthesis of hydrogels to enhance sandy soils water retention and increase plant performance. Journal of Applied Polymer Science **93**(3): 1360-1371.

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

Elyashevich, G., Bel'nikevich, N., et Vesnebolotskaya, S. 2009. Swelling-contraction of sodium polyacrylate hydrogels in media with various pH values. Polymer Science Series A **51**(5): 550-553.

Esteves, L.P. 2010. On the absorption kinetics of superabsorbent polymers. *Sous la direction de*. *Dans* International RILEM Conference on Use of Superabsorbent Polymers and Other New Additives in Concrete, RILEM Publications SARL, pp. 77-84.

Evangelou, V.P. 1995. Pyrite oxidation and its control. CRC Press Inc., Boca Raton, Fla.

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

Feng, X., Liu, L., Wang, S., et Zhu, D. 2010. Water-soluble fluorescent conjugated polymers and their interactions with biomacromolecules for sensitive biosensors. Chemical Society Reviews **39**(7): 2411-2419.

Flory, P.J. 1953. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press.

Fourie, A.B. 2006. Liquefaction potential of surface deposits of high-density thickened tailings. In Proceedings of the 9th International Seminar on Paste and Thickened Tailings, Paste 2006, Limerick, Ireland, 3–7 April 2006. Edited by R. Jewell, S. Lawson, and P. Newman. Australian Centre for Geomechanics, Perth, Australia. pp. 107–116.

Gao D. 2002. Superabsorbent polymer composite (SAPC) materials and their industrial and high-tech applications.Green P. 1981. De-watering coal refuse. Coal Age 86: 145-157

Haraguchi, K. 2007. Nanocomposite hydrogels. Current Opinion in Solid State and Materials Science **11**(3-4): 47-54.

Hassani, F.P., and Archibald, J. 1998. Mine backfill. Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum [CD-ROM], Montréal, Quebec.

Hassouna, F. 2006. Etude des mécanismes de phototransformation de polymères hydrosolubles en milieux aqueux. Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, France.

Hmamouchi, M., Es-Safi, N., et Essassi, E. 1997. Oligomeric and polymeric proanthocyanidins from Moroccan grapewine (Vitis vinifera) leaves. Fitoterapia **68**(4): 332-337.

Huynh, W.U., Dittmer, J.J., Libby, W.C., Whiting, G.L., et Alivisatos, A.P. 2003. Controlling the morphology of nanocrystal–polymer composites for solar cells. Advanced Functional Materials **13**(1): 73-79.

Ismi, I., Rifi, E., Lebkiri, A., et Oudda, H. 2015. Spectral characterization of PA-Cu under two polymeric forms and their complex PA-Cu. J. Mater. Environ. Sci **6**(2): 343-348.

Jensen, O.M., et Hansen, P.F. 2001. Water-entrained cement-based materials: I. Principles and theoretical background. Cement and Concrete Research **31**(4): 647-654.

Jhon, M.S., et Andrade, J.D. 1973. Water and hydrogels. Journal of Biomedical Materials Research **7**(6): 509-522.

Kabamba, C.N. Optimisation du dosage des polymères superabsorbants (PSAs) dans le processus de densification des résidus miniers fins en pulpe: application au cas de la mine Canadian Malartic. Mémoire de maitrise, Département des génies civils, géologiques et mines, Polytechnqiue Montréal /UQAT, Canada.

Kabamba, C.N., Belem T., Mbonimpa, M., Maqsoud, Mahboub K.E., Addi, N.E.H. and Poudama, E.L. 2019. Optimization of superabsorbent polymers (SAPs) dosage for dewatering mine tailings slurry, Géo St-John 2019, Terre-Neuve-et Labrador, Canada.

Kabiri, K., Omidian, H., Zohourian-Mehr, M., et Doroudiani, S. 2011. Superabsorbent hydrogel composites and nanocomposites: a review. Polymer Composites **32**(2): 277-289.

Kesimal, A., Yilmaz, E., et Ercikdi, B. 2004. Evaluation of paste backfill mixtures consisting of sulphide-rich mill tailings and varying cement contents. Cement and Concrete Research **34**(10): 1817-1822.

Kipcak, A. S., Ismail, O., Doymaz, I., et Piskin, S. 2014. Modeling and investigation of the swelling kinetics of acrylamide-sodium acrylate hydrogel. Journal of Chemistry, Volume 2014, |Article ID 281063, 9 pages.

Klohn, E.J., et Maartman, C.H. 1973. Construction of sound tailings dams by spigotting. In Proceeding of Tailings Disposal Today, Tucson, Ariz., 31 October 3 November 1973. Edited by C.L. Aplin and G.O. Argall, Jr. Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, Calif. pp.232-267.

Ladhari, N., Hassen, M. B., Saieb, S., & Palet, D. (2009). Etude de l'effet d'un ensemble de paramètres sur la performance des couches bébés.

Landriault, D., Verburg, R., Cincilla, W., et Welch, D. 1997. Paste technology for underground backfill and surface tailings disposal applications. Short Course Notes, Canadian Institute of Mineral and Metal.

Lee, H.B., Jhon, M.S., et 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., Aitomäki, Y., Berglund, L. A., Oksman, K., & Bismarck, A. (2014). On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. Composites Science and Technology, 105, 15-27.

Lee, W.F., et Tu, Y.M. 1999. Superabsorbent polymeric materials. VI. Effect of sulfobetaine structure on swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate-co-sulfobetaines) in aqueous salt solutions. Journal of Applied Polymer Science **72**(9): 1221-1232.

Lee, W.F., et Wu, R.J. 1997. Superabsorbent polymeric materials. II. Swelling behavior of crosslinked poly [sodium acrylate-co-3-dimethyl (methacryloyloxyethyl) ammonium propane sulfonate] in aqueous salt solution. Journal of Applied Polymer Science **64**(9): 1701-1712.

Lee, W. F., et Wu, R. J. 1996. Superabsorbent polymeric materials. I. Swelling behaviors of crosslinked poly (sodium acrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) in aqueous salt solution. Journal of Applied Polymer Acience, **62**(7): 1099-1114.

Lee, W. F., et Yang, L. G. 2004. Superabsorbent polymeric materials. XII. Effect of montmorillonite on water absorbency for poly (sodium acrylate) and montmorillonite nanocomposite superabsorbents. Journal of Applied Polymer Science, **92**(5): 3422-3429.

Lee, W. F., et Yeh, P. L. 1997. Superabsorbent polymeric materials III. Effect of initial total monomer concentration on the swelling behavior of crosslinked poly (sodium acrylate) in aqueous salt solution. Journal of Applied Polymer Science, **64**(12) : 2371-2380.

Li, P., Kim, N.H., et Lee, J.H. 2009. Swelling behavior of polyacrylamide/laponite clay nanocomposite hydrogels: pH-sensitive property. Composites Part B: Engineering **40**(4): 275-283.

Li, Q., He, R., Jensen, J., et Bjerrum, N. 2004. PBI-based polymer membranes for high temperature fuel cells–preparation, characterization and fuel cell demonstration. Fuel cells **4**(3): 147-159.

Lin, J., Wu, J., Yang, Z., et Pu, M. (2001). Synthesis and properties of poly (acrylic acid)/mica superabsorbent nanocomposite. Macromolecular Rapid Communications, 22(6), 422-424.

Lura, P., Durand, F., Loukili, A., Kovler, K., et Jensen, O.M. 2006. Compressive strength of cement pastes and mortars with superabsorbent polymers. Proceedings of the International RILEM Conference on Volume Changes of Hardening Concrete: Testing and Mitigation, Rilem Publications SARL Lyngby, pp. 117-125.

Lyu, Z., Chai, J., Xu, Z., Qin, Y., et Cao, J. 2019. A comprehensive review on reasons for tailings dam failures based on case history. Advances in Civil Engineering, Volume 2019, Article ID 4159306, 18 pages.

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

Masuda, K., et Iwata, H. 1990. Dewatering of particulate materials utilizing highly water-absorptive polymer. Powder Technology **63**(2): 113-119.

McCarthy, D.F. 1998. Essentials of soil mechanics and foundations. 5th ed. Prentice Hall, Eaglewood Cliffs, N.J.

McConville, P., Whittaker, M.K., et Pope, J.M. 2002. Water and polymer mobility in hydrogel biomaterials quantified by 1H NMR: a simple model describing both T 1 and T 2 relaxation. Macromolecules **35**(18): 6961-6969.

McMahon, B., Philips, J.T., et Hutton, W.A. 1996. The evaluation of thickened tailings in a seismic area. In Proceedings of the 3rd International Conference on Tailings and Mine Waste '96, Fort Collins, Colo., 16–19 January 1996. A.A. Balkema, Rotterdam, the Netherlands. pp. 133–143.

Mechtcherine, V., et Reinhardt, H.-W. 2012. Application of super absorbent polymers (SAP) in concrete construction: state-of-the-art report prepared by Technical Committee 225-SAP. Springer Science & Business Media.

Mittal, H.K., et Morgenstern, N.R. 1975. Parameters for the design of tailings dams. Canadian Geotechnical Journal, **12**: 235-261.

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.

Neville, A. (1995). Attaque du beton arme par les chlorures: Une revue generale. Materials and structures, 28(176).

Omidian, H., Hashemi, S., Sammes, P., et Meldrum, I. 1998. A model for the swelling of superabsorbent polymers. Polymer **39**(26): 6697-6704.

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

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.

Plante, B., Benzaazoua, M. et Bussière, B. 2011. Predicting geochemical behaviour of waste rock with low acid generating potential using laboratory kinetic tests. Mine Water Environ **30**: 2–21.

Poudama, E.L., Mbonimpa, M., Belem T., Maqsoud, A., Mahboub K.E., Kabamba C.N. et 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 (29 septembre au 02 octobre 2019), Canada.

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

Pourjavadi, A., Farhadpour, B., et Seidi, F. 2008. Synthesis and investigation of swelling behavior of grafted alginate/alumina superabsorbent composite. Starch-Stärke **60**(9): 457-466.

Pourjavadi, A., Harzandi, A., et Hosseinzadeh, H. 2004. Modified carrageenan 3. Synthesis of a novel polysaccharide-based superabsorbent hydrogel via graft copolymerization of acrylic acid onto kappa-carrageenan in air. European Polymer Journal **40**(7): 1363-1370.

Qui, Y.J., et Sego, D.C. 2001. Laboratory properties of mine tailings, Canadian Geotechnical Journal **38:** 183-190.

Ramazani-Harandi, M., Zohourian-Mehr, M., Yousefi, A., Ershad-Langroudi, A., et Kabiri, K. 2006. Rheological determination of the swollen gel strength of superabsorbent polymer hydrogels. Polymer Testing **25**(4): 470-474.

Rassam, D. W., et Cook, F. 2002. Predicting the shear strength envelope of unsaturated soils. Geotechnical Testing Journal, **25**(2): 215-220.

Robinsky, E. 1975. Thickened Discharge-New Approach To Tailings Disposal. CIM bulletin **68**(764): 47-53.

Robinsky, EI (1999). Élimination des résidus épaissis dans l'industrie minière . Associés EI Robinsky.Ritchie, A.I.M. 1994. Sulphide oxidation mechanisms: Controls and rates of oxygen transport. Chap. 8: short course handbook on environmental geochemistry of sulfide mine-waste. Edited by J.L. Jambor, and D.W. Blowes. Mineralogical Association of Canada. pp. 201–245.

Sahi, A., Belem, T., Maqsoud, A. et Mbonimpa M. 2017. Preliminary assessment of tailings pulp thickening using super absorbent polymers, Canadian Geotechnical Conference, GeoOttawa2017, Ottawa, Canada (paper 832), 8 p.

Santiago, F., Mucientes, A. E., Osorio, M., et Poblete, F. J. 2006. Synthesis and swelling behaviour of poly (sodium acrylate)/sepiolite superabsorbent composites and nanocomposites. Polymer International, **55**(8) : 843-848.

Schexnailder, P., et Schmidt, G. 2009. Nanocomposite polymer hydrogels. Colloid and Polymer Science **287**(1): 1-11.

Shi, X.-N., Wang, W.-B., et Wang, A.-Q. 2011. Effect of surfactant on porosity and swelling behaviors of guar gum-g-poly (sodium acrylate-co-styrene)/attapulgite superabsorbent hydrogels. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, **88**(1): 279-286.

Smith, S.J., et Lind, E.J. 1995. Superabsorbent polymer having improved absorption rate and absorption under pressure. Google Patents.

Staples, T.L., et Chatterjee, P.K. 2002. Synthetic superabsorbents. *Dans* Textile Science and Technology. Elsevier. pp. 283-322.

Tanaka, T., Nishio, I., Sun, S.-T., et Ueno-Nishio, S. 1982. Collapse of gels in an electric field. Science **218**(4571): 467-469.

Theriault, J.A., Frostiak, J., et Welch, D. 2003. Surface disposal of paste tailings at the Bulyanhulu gold mine, Tanzania [CD-ROM]. In Proceedings of Sudbury 2003, Mining and the Environment III, Session 2D Tailings Disposal, Sudbury, Ont., 25–28 May 2003. Edited by G. Spiers, P. Beckett, and H. Conroy. pp. 1–8.

Tomaszewska, M., et Jarosiewicz, A. 2002. Use of polysulfone in controlled-release NPK fertilizer formulations. Journal of Agricultural and Food Chemistry **50**(16): 4634-4639.

Verburg, P. H., Kok, K., Pontius, R. G., et Veldkamp, A. 2006. Modeling land-use and land-cover change. In Land-use and land-cover change (pp. 117-135). Springer, Berlin, Heidelberg.

Vick, S.G. 1990. Planning, design, and analysis of tailings dams. BiTech.

Vincent, J.D. 1973. The tailings structure and its characteristics from the metallurgist's viewpoint. In Proceeding of Tailings Disposal Today, Tucson, Ariz., 31 October – 3 November 1973. Edited by C.L. Aplin and G.O. Argall, Jr. Miller Freeman Publications Inc., San Francisco, Calif. pp. 54–58.

Volpe, R.L. 1979. Physical and engineering properties of copper tailings. In Proceedings of Current Geotechnical Practice in Mine Waste Disposal. Edited by The Committee on Embankment Dams and Slopes of the Geotechnical Engineering Division. American Society of Civil Engineering, New York. pp. 242–260

Wang, X., Feng, X., Xu, Z., et Masliyah, J.H. 2010. Polymer aids for settling and filtration of oil sands tailings. Canadian Journal of Chemical Engineering **88**(3): 403-410.

Wijewickreme, D., Sanin, M. V., et Greenaway, G. R. 2005. Cyclic shear response of fine-grained mine tailings. Canadian Geotechnical Journal, **42**(5): 1408-1421.

Wu, J., Lin, W., Wang, Z., Chen, S., et Chang, Y. 2012a. Investigation of the hydration of nonfouling material poly (sulfobetaine methacrylate) by low-field nuclear magnetic resonance. Langmuir **28**(19): 7436-7441.

Wu, F., Zhang, Y., Liu, L., & Yao, J. (2012). Synthesis and characterization of a novel cellulose-g-poly (acrylic acid-co-acrylamide) superabsorbent composite based on flax yarn waste. Carbohydrate Polymers, 87(4), 2519-2525.

Wu, J., Lin, J., Zhou, M., et Wei, C. 2000. Synthesis and properties of starch-graft-polyacrylamide/clay superabsorbent composite. Macromolecular Rapid Communications, **21**(15): 1032-1034

Zhao, Y., et Schiraldi, D.A. 2005. Thermal and mechanical properties of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)/polycarbonate composites. Polymer **46**(25): 11640-11647.

Zhang, J., Chen, H., et Wang, A. 2005. Study on superabsorbent composite. III. Swelling behaviors of polyacrylamide/attapulgite composite based on acidified attapulgite and organo-attapulgite. European Polymer Journal, **41**(10): 2434-2442.

Zhang, J., Li, A., et 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.

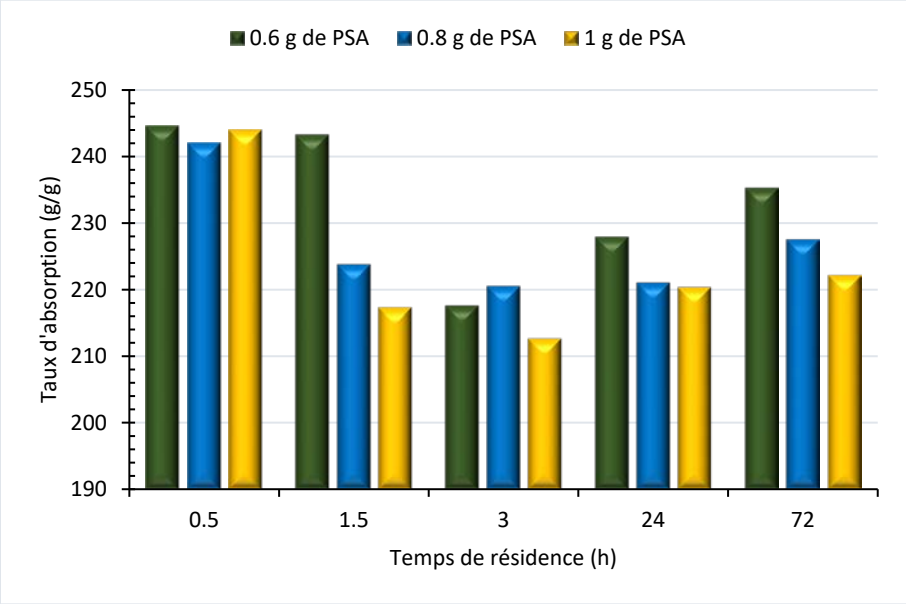
Zhang, J., et Wang, A. 2007. Study on superabsorbent composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays. Reactive and Functional Polymers, **67**(8): 737-745

Zheng, Y., Li, P., Zhang, J., et Wang, A. 2007. Study on superabsorbent composite XVI. Synthesis, characterization and swelling behaviors of poly (sodium acrylate)/vermiculite

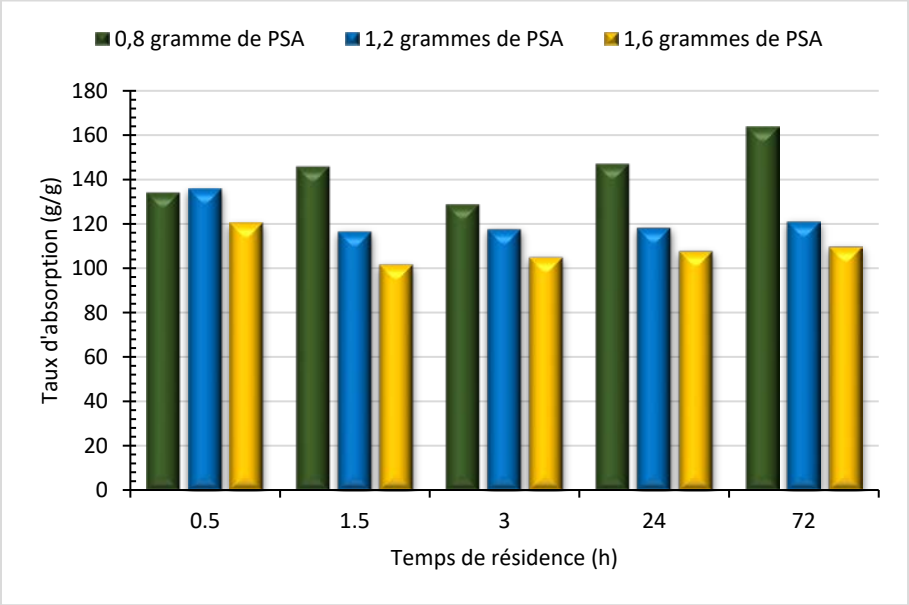
Zohourian-Mehr, M.J., et Kabiri, K. 2008. Superabsorbent polymer materials: a review. Iranian Polymer Journal, **17**(6): 451.

ANNEXES

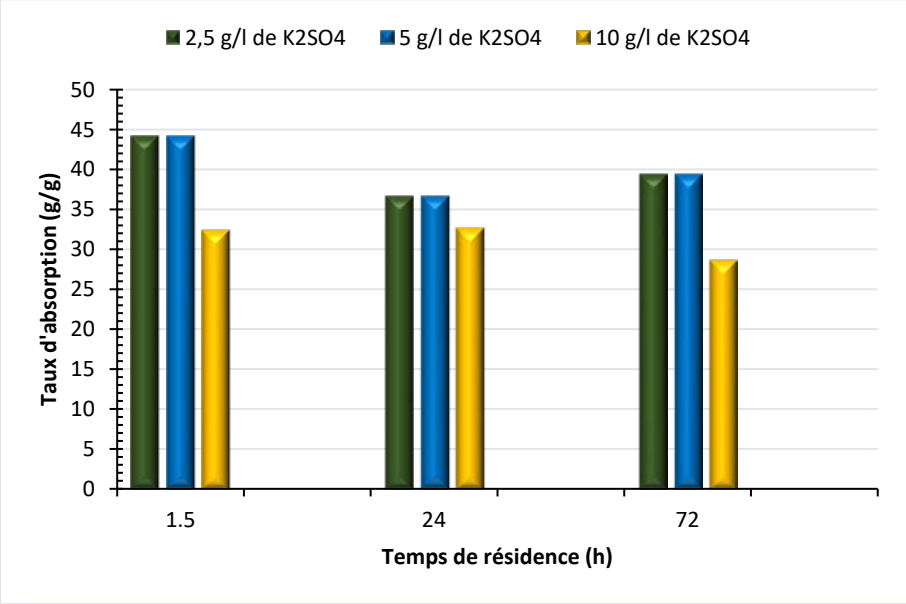
ANNEXE A : Absorption des PSA dans les solutions simples



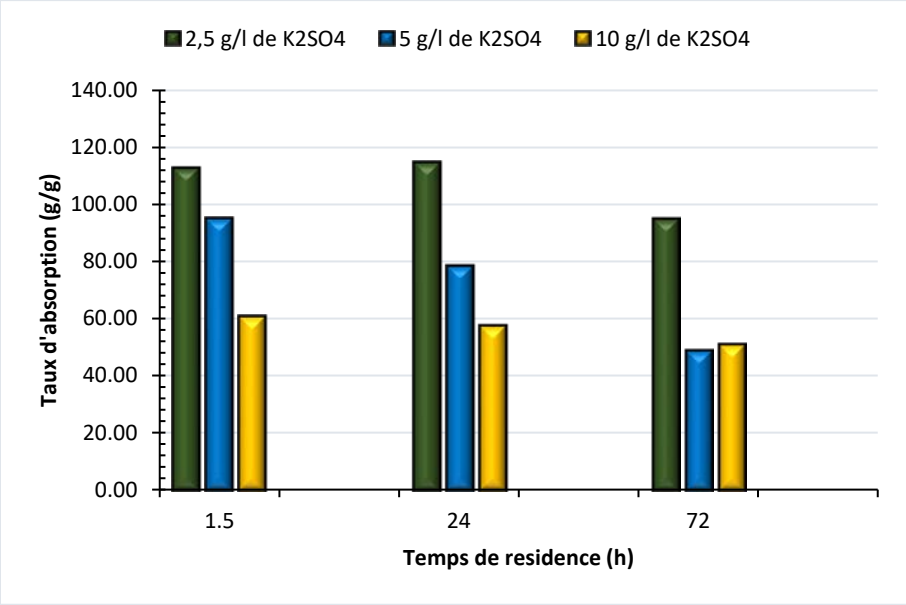
a. Taux d'absorption dans 500 ml d'eau déionisée pour 0,6; 0,8 et 1g de PSA grossiers c'est-à-dire un dosage de 1,2; 1,6 et 2 g/ml de PSA



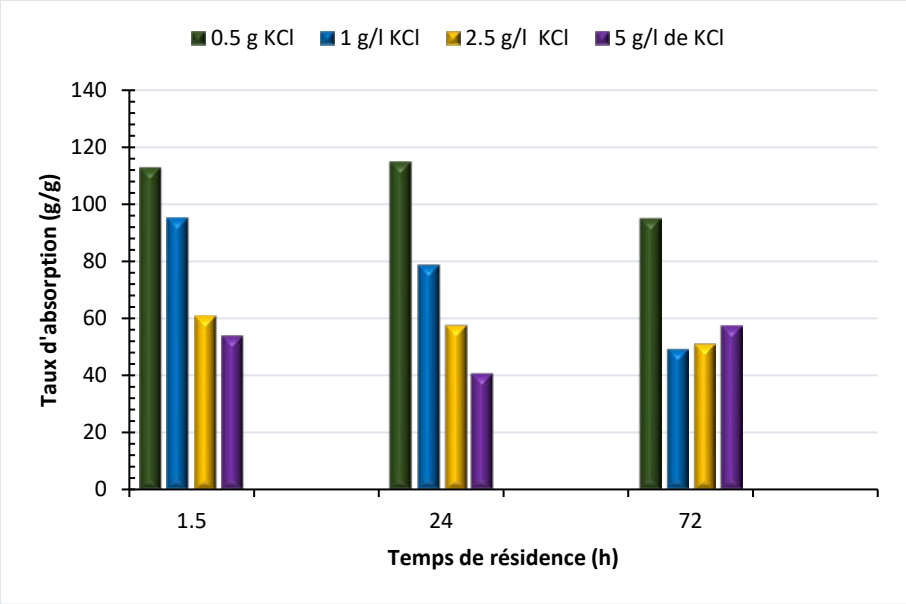
b. Taux d'absorption dans 500 ml d'eau déionisée pour 0,6; 0,8 et 1g de PSA fins c'est-à-dire un dosage de 1,2; 1,6 et 2 g/ml de PSA



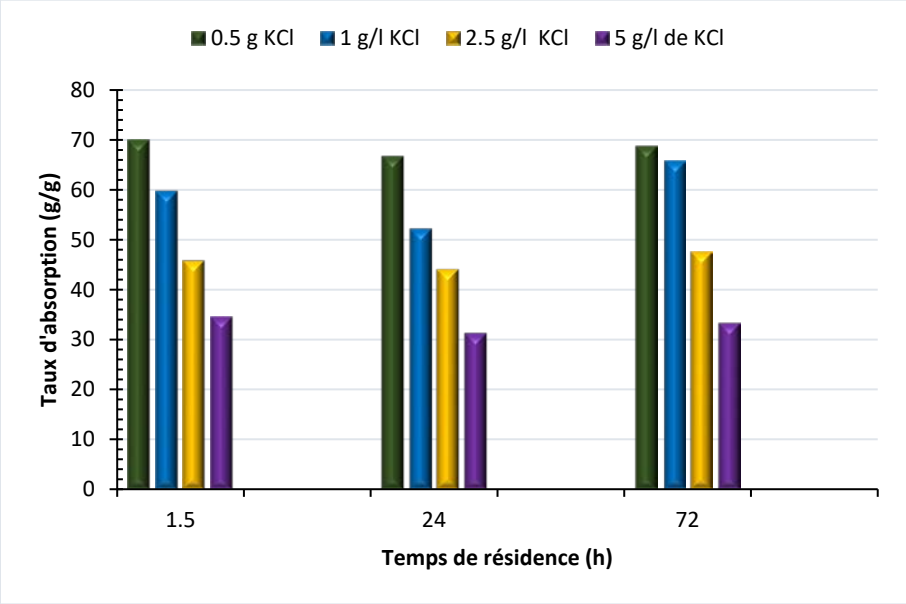
a. Taux d'absorption dans 500 ml de sulfate de potassium pour 0,8 g de PSA grossiers c'est-à-dire un dosage de 1,6 g/ml de PSA



b. Taux d'absorption dans 500 ml de sulfate de potassium pour 0,8 g de PSA fins c'est-à-dire un dosage de 1,6 g/ml de PSA.



c. Taux d'absorption dans 500 ml de KCl pour 0,8 g de PSA grossiers c'est-à-dire un dosage de 1,6 g de PSA/ml de PSA.



d. Taux d'absorption dans 500 ml de sulfate de potassium pour 0,8 g de PSA fins c'est-à-dire un dosage de 1,6 g/ml de PSA.

ANNEXE B : CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUE DU SILCOSIL

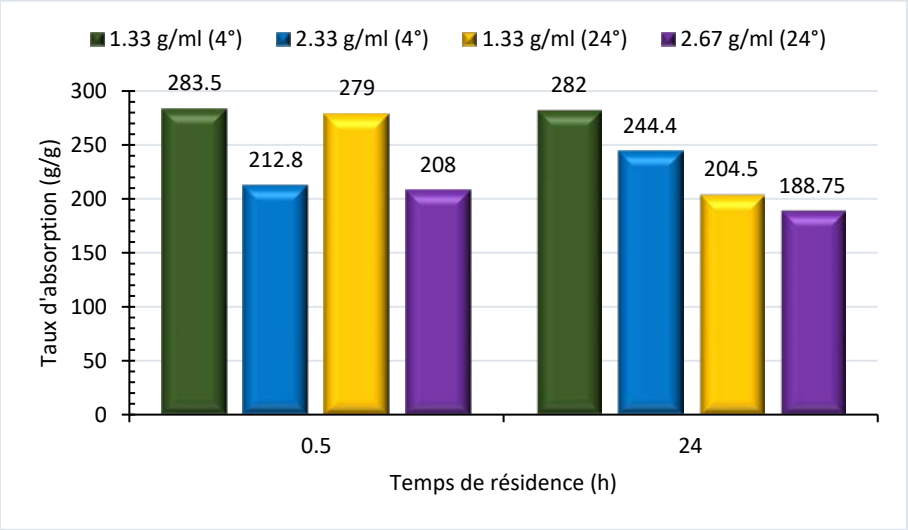
a. Caractéristiques physiques du silcosil

Dureté	7
pH	7
Reflectance	89.4
Indice de jaunissement	3.63
Gravité spécifique	2.65
Contenu SiO_2	99.7
Minéral	Quartz

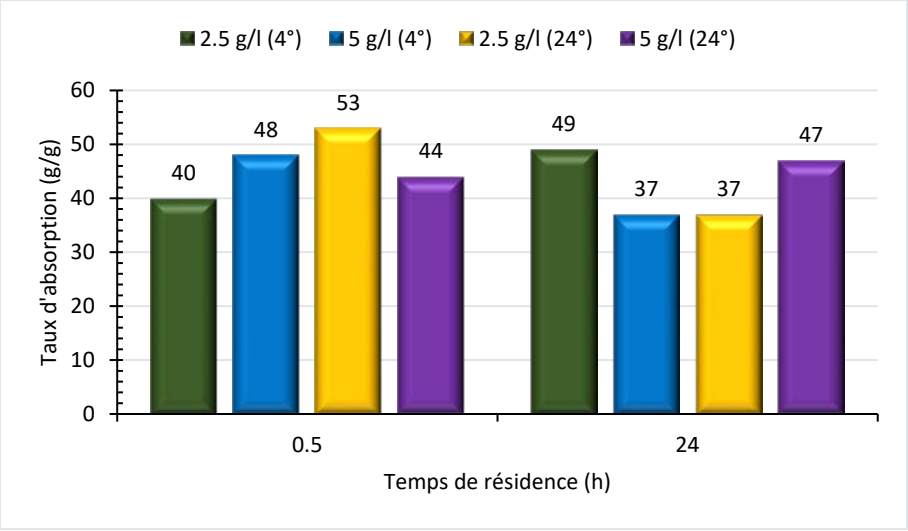
b. Caractéristiques physiques du silcosil

SiO_2 (Dioxyde de silice)	99.8
$Fe_2 O_3$ (Oxyde ferrique)	0.012
Al_2O_3 (Oxyde d'Aluminium)	0.16
TiO_2 (Dioxyde de Titatium)	0.01
CaO (Oxyde de Calcium)	0.02
MgO (Oxyde de Magnesium)	<0.01
Na_2O (Oxyde de sodium)	<0.01
K_2O (Oxyde de potassium)	0.01

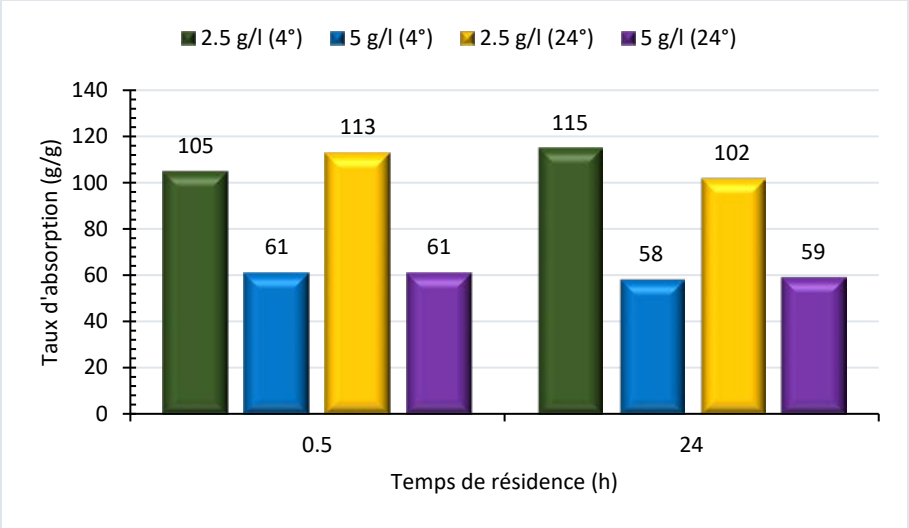
ANNEXE C : INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LE POUVOIR ABSORBANT DES PSA DANS LES SOLUTIONS SALINES



a. Comparaison entre les taux d'absorptions à une basse température (4^0C) et à une température ambiante (24^0C) dans 500 ml d'eau dé-ionisée pour les dosages volumiques de 1.33 et 2.67 g/ml de PSA.

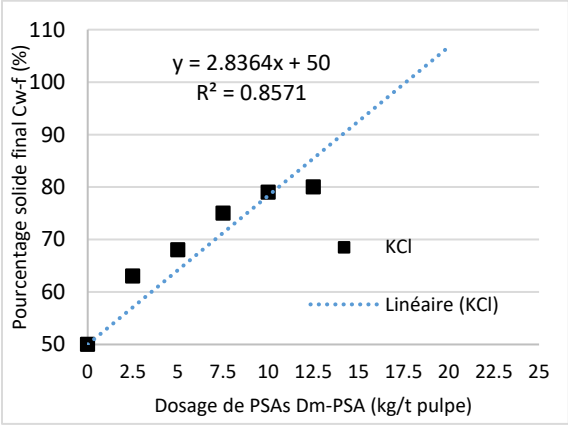


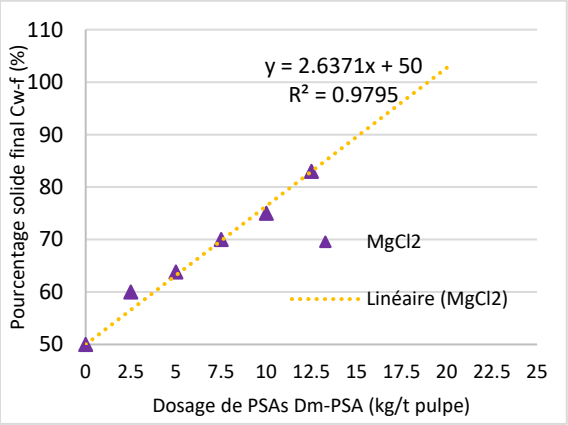
b. Comparaison entre les taux d'absorptions de 0.8 grammes de PSA grossiers dans 300 ml de solution de sulfates de Potassium de concentration (2.5 g/l et 5 g/l) à une basse température (4^0C) et à une température ambiante (24^0C).

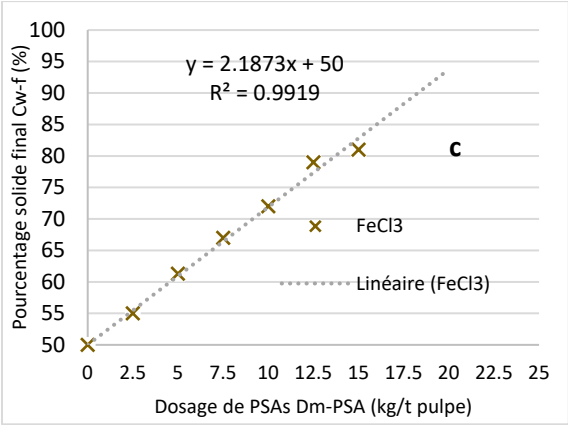


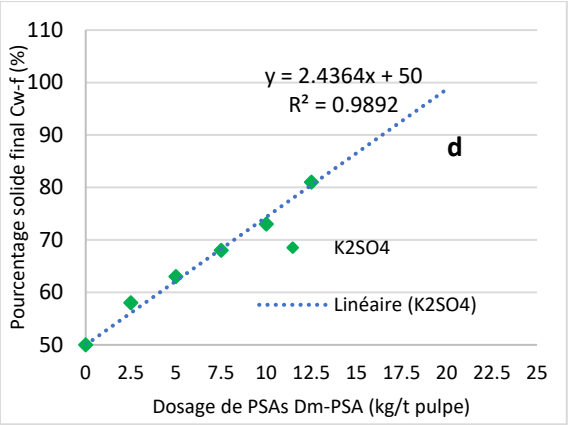
c. Comparaison entre les taux d'absorptions de 0,8 grammes de PSA grossiers dans 300 ml de solution de KCl de concentration (2,5 g/l et 5 g/l) à une basse température (4^0C) et à une température ambiante (24^0C).

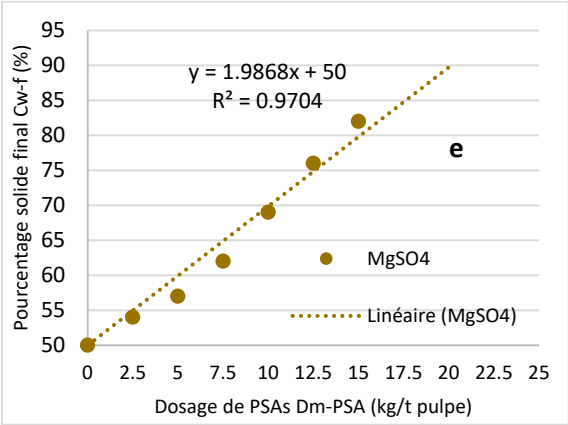
ANNEXE D : EQUATIONS DE CORRELATION DU POURCENTAGE SOLIDE FINAL EN FONCTION DU DOSAGE EN PSA

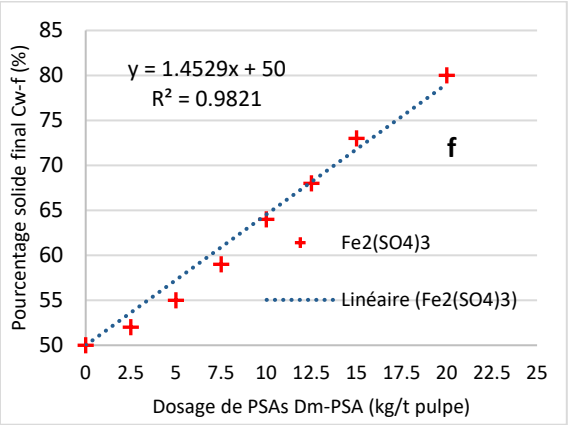
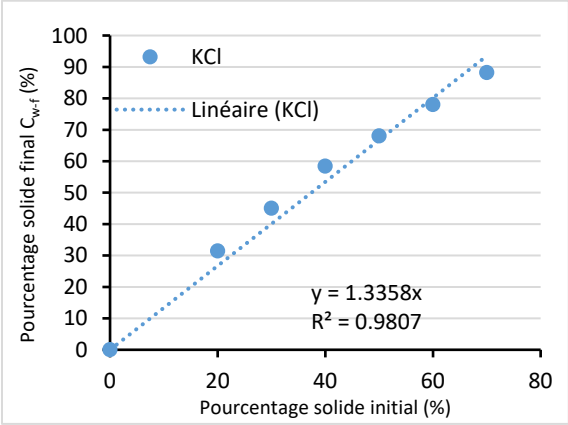
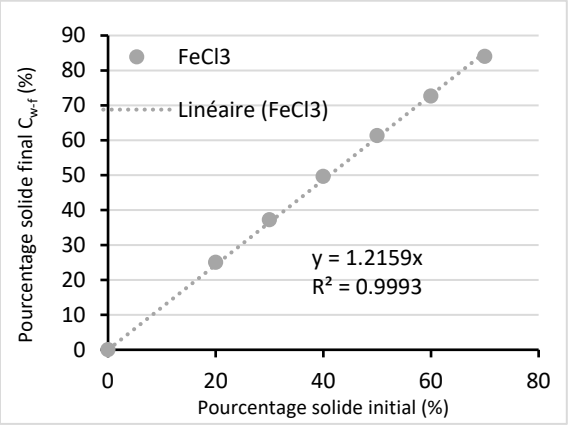
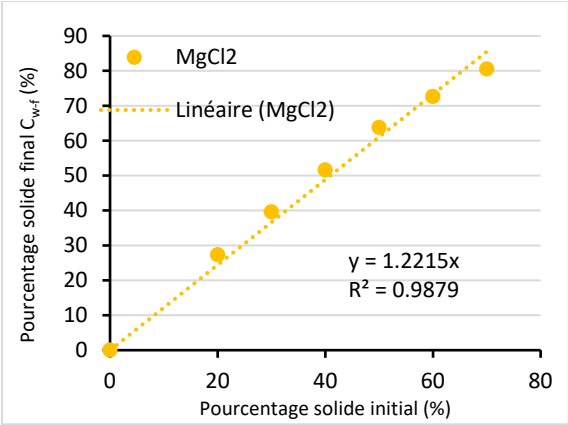
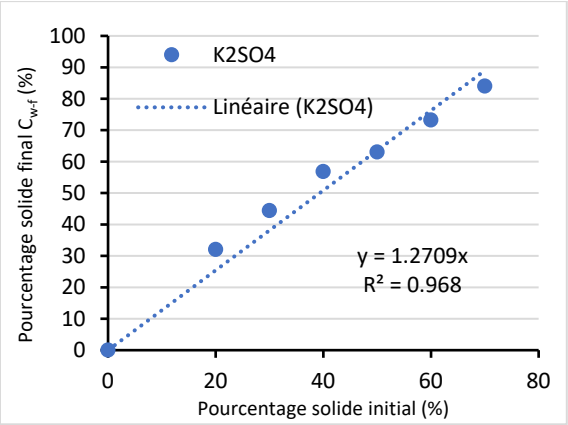
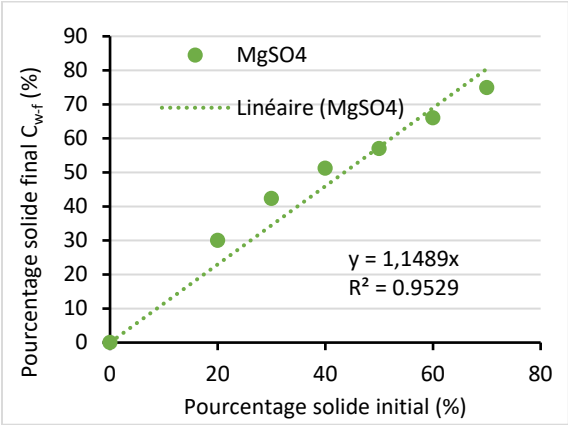
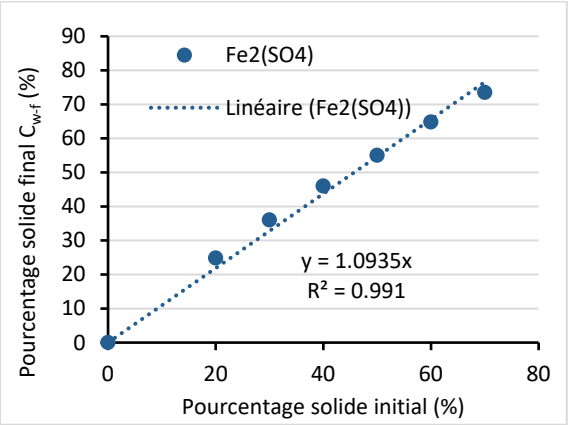












ANNEXE E : EQUATIONS DE CORRELATION DU POURCENTAGE SOLIDE FINAL EN FONCTION DU POURCENTAGE SOLIDE INITIAL