

**L'imagerie thermique : une méthode innovatrice pour mesurer les
cinétiques d'assèchement dans les résidus miniers**

par

Josée Maurais

Mémoire présenté au Département de chimie en vue de l'obtention du
grade de Maître ès sciences (M. Sc.)
FACULTÉ DES SCIENCES, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2019

Le 17 Juillet 2019

Le jury a accepté le mémoire de Madame Josée Maurais dans sa version finale

Membres du jury

Professeur Patrick Ayotte
Directeur de recherche
Département de chimie

Professeur Serge Lacelle
Évaluateur interne
Département de chimie

Professeur Claude Y. Legault
Président-rapporteur
Département de chimie

Sommaire

Les emportements de poussières constituent une problématique d'envergure pour les industries minières. À la suite du traitement chimique d'extraction de minerai à partir des matières premières, soit le procédé Bayer, les résidus miniers doivent être entreposés à ciel ouvert à des fins d'assèchement jusqu'à l'atteinte d'un seuil maximal de teneur en eau d'au plus 25%. Cette étape incontournable, nécessaire pour revaloriser les résidus miniers, mène à un assèchement de surface accéléré et à des hauts risques d'emportements de poussières. La grande variabilité des conditions météorologiques, la compréhension incomplète des cinétiques d'assèchement et du mécanisme de transport limitant l'évaporation conspirent à rendre la prévision et la réduction des émissions fugitives de poussières ardues. De plus, ces phénomènes prennent une ampleur considérable en saison hivernale puisque les émissions fugitives de poussières modifient de manière significative les propriétés optiques de la neige. Comme le secteur de l'exploitation des ressources minières est voué à connaître un fort développement en régions nordiques, l'utilisation de meilleures méthodes de prévision et de mitigation des émissions fugitives de poussières est nécessaire.

Afin de mieux appréhender ce problème, une approche à trois volets a été mise en place en collaboration avec le site de disposition de résidus de bauxite (SDRB) de l'usine Vaudreuil de Rio Tinto à Jonquière. Premièrement, il a été question d'établir les conditions environnementales critiques menant aux emportements de poussières afin d'étudier les cinétiques d'assèchement dans des conditions expérimentales pertinentes pour l'industrie. Deuxièmement, les cinétiques d'évaporation ont été mesurées en laboratoire, dans des conditions expérimentales contrôlées, à l'aide d'une caméra thermique. Troisièmement, l'impact des propriétés morphologiques et

physico-chimiques des résidus de bauxite, notamment la minéralogie, la porosité, la tortuosité, et la surface spécifique sur leurs cinétiques d'évaporation, a été évalué.

En analysant les conditions météorologiques qui ont précédé les épisodes d'emportement recensés dans les dernières années, il a été déterminé que l'humidité relative est un paramètre environnemental déterminant. Ainsi, les cinétiques d'assèchement ont tout d'abord été étudiées en conditions ambiantes ($T=293$ K, humidité relative (HR)= 20%) dans le but de valider la pertinence d'utiliser une caméra thermique comme méthode de mesure. Ensuite, la dépendance de l'assèchement en fonction de l'humidité relative ($T = 313$ K, HR = 35-70 %) a été investiguée. L'analyse phénoménologique des vitesses d'assèchement en fonction de l'épaisseur des échantillons, de la température et de l'humidité relative a été effectuée en vue d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de transport de l'eau limitant l'assèchement des résidus miniers de même que leurs cinétiques. L'analyse des données expérimentales dans le stade tardif d'évaporation révèle que les cinétiques d'assèchement sont limitées par le transport de l'eau en phase vapeur dans l'air interstitiel au sein des microporosités et structures internes des résidus miniers. Les valeurs de coefficients de diffusion effectifs obtenues à partir des données expérimentales sont de l'ordre de 1×10^{-5} à $1 \times 10^{-4} \frac{cm^2}{s}$, soit quatre ordres de grandeur plus petits que les valeurs normalement retrouvées pour la diffusion des molécules d'eau en phase gaz dans l'air.

Une analyse détaillée des différents paramètres morphologiques et de la propension à l'adsorption de la vapeur d'eau sur les surfaces de résidus de bauxite permet d'interpréter leurs rôles respectifs sur le grand ralentissement du transport diffusif de l'eau dans les résidus miniers dans les stades tardifs d'assèchement. D'un côté, la grande porosité et la tortuosité des milieux poreux augmentent la distance à parcourir pour une molécule qui diffuse. D'un autre côté, les résidus miniers sont constitués principalement d'oxydes métalliques, composés ayant une forte affinité pour l'adsorption des molécules d'eau. La constante d'équilibre d'adsorption déduite expérimentalement, soit $(6 \pm 2) \times 10^{-3}$ cm, est plus élevée que celles normalement

retrouvées dans les sols naturels, mais proche de celles qui caractérisent l'adsorption sur les surfaces minérales. Ceci confirme que l'interaction eau/résidus de bauxite joue un rôle déterminant dans les cinétiques d'assèchement et est largement responsable de la petitesse du coefficient de diffusion effectif obtenu. Ainsi, lorsque les couches superficielles des résidus de bauxite sont proches de l'assèchement complet, et que l'eau liquide ne recouvre plus entièrement les particules, cette couche sèche agit comme une barrière à la diffusion qui cause une diminution dramatique des vitesses d'assèchement.

À terme, les connaissances acquises et le développement d'une méthode de suivi continu *in situ*, tels que ceux développés et mis au point dans ce projet, fourniront au SDRB des outils pour prévenir et/ou atténuer les emportements de poussières. Au-delà des problématiques d'émission de poussières du SDRB ciblées ici, ce projet procurera des connaissances fondamentales d'intérêt global sur les mécanismes de transport de l'eau dans les milieux poreux de même que leurs impacts sur les cinétiques d'assèchement. La portée des retombées du projet sur l'établissement de solutions innovantes de gestion des résidus miniers et des milieux naturels est donc très large.

Mots clés : cinétiques d'évaporation, imagerie thermique, résidus miniers, coefficients de diffusion effectifs, mécanismes de transport de l'eau, flux évaporatifs, émissions de poussières fugitives.

Remerciements

J'aimerais tout d'abord remercier le professeur Patrick Ayotte, mon superviseur de maîtrise, qui m'a accueilli dans son laboratoire de recherche. Ses encouragements et les discussions ont grandement enrichi mon expérience autant pendant mes stages, qu'au courant de ma maîtrise. Son support, sa patience légendaire et les remises en question m'ont permis de me dépasser, de développer mon sens critique scientifique, de prendre confiance en mes capacités et de clarifier mes ambitions. J'ai énormément appris et grandi en travaillant à ses côtés dans les dernières années.

Je ne peux passer sous silence l'aide et le soutien que j'ai reçus durant les dernières années des membres du laboratoire: Jonathan, Sarah, Isabelle, Clément, Olivier, Joanick, Emrik, Étienne, Francis et Jean-Claude. Vous avez fait de l'environnement de travail un milieu dynamique. Nos nombreuses discussions ont contribué à l'avancement de mon projet et je vous en remercie.

J'aimerais remercier le personnel de l'usine Vaudreuil de Rio Tinto, notamment Nicolas-Alexandre Bouchard, Simon Bergeron, Anderson Santos et Andrée Ledoux qui ont participé à l'encadrement et à la planification du projet. Leur contribution a permis d'orienter les objectifs, d'obtenir un point de vue pratique et d'accroître la pertinence des travaux en laboratoire pour l'industrie minière.

Je tiens à remercier mes parents, Daniel et France, ainsi que mes frères et sœurs, Jean, David, Joëlle, Esther, Rachel, Luc et Suzanne, qui ont su me supporter et avoir la patience d'écouter mes histoires sans fins pendant toute la durée de mes études.

Je tiens à remercier également les professeurs qui ont participé, de près et de loin, à mon éducation, mes évaluations et qui m'ont supportée dans mon cheminement au cours des dernières années. Je remercie également toutes les personnes qui font un travail exceptionnel pour faire fonctionner l'architecture de recherche et qui se

rendent toujours disponibles : Solange, Jean-Marc, Maurice, François, Philippe, Daniel, René et Benoît.

Je tiens à dire un merci bien spécial à mon fiancé Michael qui a joué un rôle important pendant la durée de mes études. Ses encouragements, ses conseils, son soutien et son écoute m'ont grandement aidé dans les moments plus difficiles.

Finalement, je souhaite remercier les organismes subventionnaires qui ont financé ma maîtrise de près ou de loin, le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et en Génie du Canada, les Fonds de la Recherche du Québec – Nature et Technologies, la Fondation de l'Université de Sherbrooke, Kruger inc., Rio Tinto, le Chapitre Saint-Laurent, Mitacs, le *Japan society for the promotion of Science* et la Fédération Canadienne des Femmes Diplômées des Universités.

Table des matières

Sommaire	iii
Remerciements	vi
Table des matières	viii
Liste des figures	x
Introduction	1
Chapitre 1 Mécanismes de transport dans les milieux poreux	6
1.1 Flux évaporatif	6
1.2 Dépendance des cinétiques d'assèchement sur la teneur en eau	8
1.2.1 Milieux poreux saturés en eau	8
1.2.2 Milieux poreux et transport capillaire	9
1.2.3 Milieux poreux et transport en phase gaz	11
1.2.4 Coefficient de diffusion effectif	13
Chapitre 2 Principes de fonctionnement de l'imagerie thermique et méthodes expérimentales	17
2.1. Préparation des échantillons	17
2.2. Caméra thermique	18
2.2.1 Rayonnement du corps noir	19
2.2.2 L'émissivité	20
2.2.3 Fonctionnement de la caméra thermique	22
2.2.4 Calibration de l'appareil	23
2.2.5 Causes d'erreur	24
2.2.6 Mesures expérimentales	24
Chapitre 3 Prévention et atténuation des émissions fugitives de résidus de bauxite : effet des conditions environnementales, prévision et évaluation des risques	26
Abstract	28
3.1 Introduction	29
3.2 Experimental	31

3.2.1	Environmental conditions.....	31
3.2.2	Drying kinetics measurements.....	32
3.2.3	Characterization of bauxite residues microstructures	33
3.3	Results and discussion	33
3.3.1	Drying kinetics measurements.....	33
3.3.2	Characterization of bauxite residues	41
3.4	Conclusion.....	46
3.5	Acknowledgements	47
	References.....	48
Chapitre 4 L'imagerie thermique : Une méthode innovatrice pour mesurer les		
cinétiques d'assèchements dans les milieux poreux.....		
	Abstract.....	50
4.1	Introduction.....	53
4.2	Materials and Methods.....	54
4.3	Results and Discussion.....	56
4.4	Conclusions.....	58
4.5	Acknowledgments.....	66
	References.....	67
Chapitre 5 Discussion générale		
	Conclusions et perspectives.....	72
	Bibliographie	75
		80

Liste des figures

Figure 1. Indice de risque pour les emportements de poussières en fonction des conditions environnementales et de l'état de surface des résidus miniers	3
Figure 2. Évaporation d'un échantillon de résidus miniers saturé en eau (A) avec une différence de température maximale et constante en fonction du temps dans les conditions de T et HR données (B)	9
Figure 3. Évaporation d'un échantillon de résidus miniers avec un apport d'eau à la surface maintenu par transport capillaire (A) qui démontre une différence de température maximale à des conditions de T et HR données en fonction du temps (B)	10
Figure 4. Gradient de concentration qui se développe au sein du profil vertical (B : axe x) d'un échantillon de résidus de bauxite en évaporation (A)	12
Figure 5. Évaporation d'un échantillon de résidus miniers avec un apport d'eau à la surface maintenu par transport diffusif (A) qui démontre une différence de température, à des conditions de T et HR fixes, qui diminue selon les propriétés physico-chimiques du milieu poreux et la profondeur du porte-échantillon en fonction du temps (B)	13
Figure 6. Parcours réel (L_e) d'une molécule qui diffuse et rectiligne (L_s) entre deux points dans un milieu poreux.....	14
Figure 7. Vue aérienne du site de disposition de résidus de bauxite (SDRB) illustrant les différents secteurs délimités correspondant aux différentes étapes d'assèchement.....	18
Figure 8. Porte-échantillons de différentes profondeurs ($d = 2, 4, 6, 8$ mm) utilisés pour étudier les cinétiques d'évaporation.	18
Figure 9. Radiance de corps noirs à des températures entre 400 et 1000 °C (a) et entre -20 et 400 °C (b) exprimée en unités arbitraires.....	20
Figure 10. Émissivité spectrale hémisphérique (a) et rayonnement thermique correspondant (b) pour un corps noir, un corps gris et un émetteur sélectif (53)....	21
Figure 11. Caméra thermique FLIR® Model A320.	22
Figure 13. Partially snow-covered bauxite residues in a BSRA with real colour (left) and thermal images (right).	30

Figure 14. Weather conditions leading to a significant scattering event on January 2013 in Jonquière, Québec.	34
Figure 15. (A) Integrated absorbance of the peak at 5260 cm ⁻¹ as a function of time for sample thickness of 2, 4, 6 et 8 mm (initial solid fraction: 69%). (B) Evaporation time (t_{evap}) as a function of sample thickness squared (d^2).	35
Figure 16. Evolution of the integrated absorbance (peak at 5260 cm ⁻¹) with time for the 6 mm thickness sample. Visual inspection highlights significant physical changes that coincide with changes in the drying kinetics regime (initial solid fraction: 59%).	37
Figure 17. Evolution of the integrated absorbance (peak at 5260 cm ⁻¹) with time for a 6 mm thick bauxite residue samples with initial solid fractions of 59% (green), 69% (blue) and 75% (red).	38
Figure 18. Snapshots from a time series showing thermal images of evaporating bauxite residue slurry from 2 mm (top left), 4 mm (top right), 6 mm (bottom left) and 8 mm (bottom right) thick samples: as prepared (A) , and upon complete drying of the 2 mm (B) , 4 mm (C) and 6 mm (D) thick sample.	39
Figure 19. (A) Evolution in the surface temperature during drying of bauxite residues with an initial solid fraction of 59% and sample thicknesses of 2, 4, 6 and 8 mm. (B) Evaporation time (t_{evap}) as a function of sample thickness squared (d^2). ...	40
Figure 20. The magnitude of capillary, wind drag and gravity forces, which depend on the diameter of the bauxite residue particles (A) , are compared with typical size distributions of bauxite residues obtained by DLS (B)	42
Figure 21. Relative abundances of the different crystalline phases found in bauxite residues for selected size fractions. The systematic variations in relative abundance for BPCS are highlighted.	43
Figure 22. Bauxite residues observed by SEM (A) : x 200. B and C : x 5000).	44
Figure 23. X-ray micro-tomography image of a compacted bauxite residue at 69% initial solid fraction.	45
Figure 24. Pore size distribution for a 69% initial solid fraction bauxite residue sample.	46
Figure 25. Snapshots from a time series showing thermal images of evaporating wet bauxite residue from 2 mm (top left), 4 mm (top right), 6 mm (bottom left) and 8 mm (bottom right) thick samples: as prepared (A) , and upon complete drying of the 2 mm (B) , 4 mm (C) and 6 mm (D) thick sample.	58
Figure 26. Evolution of the temperature difference (ΔT) between the sample and the reference surfaces during drying of bauxite residues prepared with an initial solid fraction of 70 % (m_b/m_t) at $T = 40$ °C.	60

Figure 27. Adsorption isotherm of initially dry bauxite residues at 40 °C..... 62

Figure 28. (A) Temperature difference in the initial stage of evaporation ($\Delta T_{\text{free evap.}}$) as a function of relative humidity (RH). **(B)** Dependence of the average evaporation fluxes (J_{evap}) for each sample thickness 62

Figure 29. Stage II evaporation half-time (t_{evap}) as a function of the sample thickness squared (d^2) for RH = 35% (green star), 40% (magenta diamond), 50% (black triangles), 60% (blue circles), 70% (red squares)..... 64

Figure 30. Dependence of the effective diffusion coefficient (D_{eff}) on the relative humidity (RH) at T = 40 °C..... 64

Figure 31. Contribution du présent travail à l'indice de risque d'emportement de poussières en fonction des conditions environnementales et de l'état de surface des résidus miniers. 73

Introduction

Les industries minières connaissent une croissance importante depuis le XX^{ème} siècle pour répondre à une demande toujours plus grande pour les matières premières (1,2). Au Canada, 48 millions de tonnes de minéraux métalliques ont été produits durant la seule année 2017 et une croissance mondiale de 4%/an est attendue dans les 5 prochaines années (3,4). Cette progression fulgurante de la production de l'industrie minière entraîne cependant des impacts environnementaux issus de l'entreposage et de la gestion des résidus miniers. En effet, le rendement d'extraction des minéraux d'intérêts à partir des ressources naturelles se retrouve couramment dans les environs de 50% (massique), ce qui signifie que le Canada a produit ~24 millions de tonnes de résidus miniers seulement en 2017. Ceux-ci se retrouvent fréquemment expulsés sous forme de boue sur un site de disposition de résidus miniers pour procéder à leur assèchement (5-7). Le temps de séchage est le cœur du problème : par exemple, entreposés à l'air libre, les résidus de bauxite sont traités, séchés et manipulés sur une période pouvant atteindre jusqu'à quatre ans afin d'amener les boues à la fraction solide requise pour leur disposition/valorisation/réutilisation (8). Lors des étapes d'assèchement, les couches superficielles sont exposées aux intempéries et, lorsqu'elles s'assèchent avec certaines conditions supplémentaires, sont à risque de générer des poussières qui sont parfois disséminées à l'extérieur des sites des raffineries incommodant ainsi les communautés riveraines (9). Ces emportements fugitifs de poussières hors des sites de disposition de résidus miniers sont donc la source de plusieurs enjeux sociaux, économiques et environnementaux auxquels les entreprises doivent faire face (10-13).

Les conséquences des emportements de poussières sont problématiques puisqu'elles peuvent entraîner la contamination des écosystèmes par des particules

potentiellement nocives, entraîner des troubles respiratoires dus à l'inhalation de particules fines, causer des désagréments importants aux communautés locales ainsi qu'une accélération de la fonte des bancs neigeux et des glaciers en diminuant leur albédo (10,14–18). De plus, les raffineries doivent respecter les règlements gouvernementaux en ce qui a trait à la qualité de l'air et de l'environnement, ce qui engendre des coûts élevés de gestion, de prévision et de mitigation d'emportement de poussières ou faire face à des amendes lorsqu'elles y contreviennent (19,20). La tendance semble se diriger vers un durcissement des lois régissant les taux d'émissions. Par exemple, la norme provinciale ontarienne pour l'émission de nickel a été resserrée à 0,002 mg/m³ en 2010 et le gouvernement canadien prévoit diminuer la limite permise pour l'émission des particules MP_{2.5} (particules atmosphériques de moins de 2.5 µm de diamètre) d'ici 2020 (21). Ainsi, à mesure que l'intensité des activités industrielles s'accroît, et que les normes environnementales se resserrent, les standards de gestion et de mitigation des résidus doivent s'adapter et connaître un développement continu afin de faire évoluer les meilleures pratiques.

Afin de diminuer l'empreinte environnementale des industries minières et de les aider à respecter les limites d'émissions fugitives de particules mises en place par le gouvernement, des outils de gestion *in situ* sont nécessaires afin d'établir un indice de risque d'emportement de poussières plus fiable et robuste en fonction des conditions environnementales (Figure 1). Les résidus humides étant peu susceptibles de générer des épisodes d'emportements fugitifs de poussières en présence de vents, une méthode rapide et mobile est souhaitée pour permettre de mesurer l'état et les vitesses d'assèchement de surface, en laboratoire, comme sur les sites de disposition des résidus miniers afin d'améliorer notre capacité à les prévoir et à le prévenir.

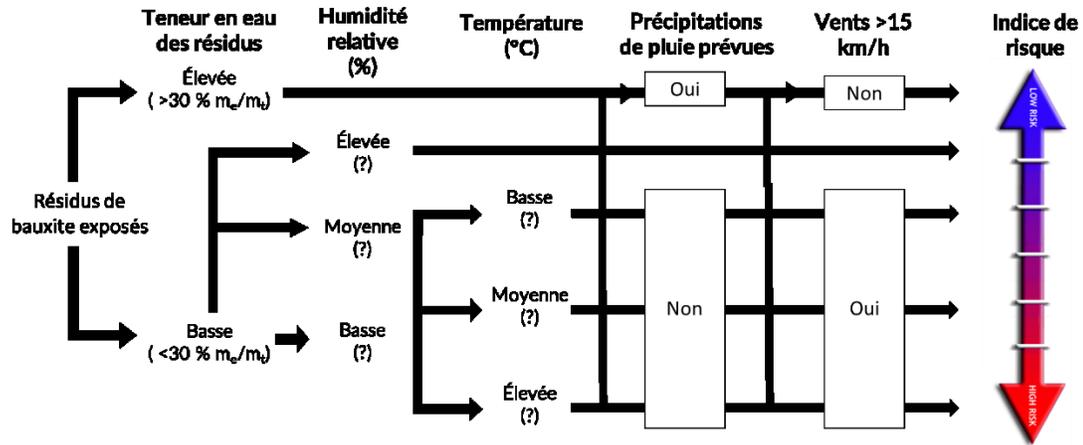


Figure 1. Indice de risque pour les emportements de poussières en fonction des conditions environnementales et de l'état de surface des résidus miniers

Des méthodes gravimétriques sont utilisées pour étudier les cinétiques d'évaporation et caractériser la teneur en eau des résidus miniers en laboratoire. Ces méthodes consistent à préparer un échantillon de résidus miniers mouillés, puis de suivre sa perte de masse durant le processus d'évaporation, sont donc efficaces pour caractériser les flux d'évaporation de manière précise en laboratoire. Elles ne sont donc malheureusement pas adaptées pour des mesures terrains, ni pour des mesures de surface. Alternativement, certains hygromètres, équipés de sondes physiques, sont utilisés dans le milieu de l'agriculture pour déterminer la teneur en eau dans les sols en mesurant leurs propriétés électriques (22–24). Cependant, l'hétérogénéité et la variabilité des concentrations en électrolytes dans les résidus miniers pourraient fausser les résultats obtenus pas des mesures de conductivité électrique. Comme ce sont les taux de siccité et les vitesses d'assèchement des couches superficielles des résidus miniers qui sont d'intérêts pour déterminer les risques d'emportements fugitifs de poussières, une méthode de mesure sensible et spécifique à ces propriétés de la surface, tout en étant portable et flexible, est nécessaire pour mener à bien ce projet.

L'objectif du présent travail est donc de développer des méthodologies expérimentales permettant de fournir une compréhension des cinétiques d'assèchement de la surface des résidus miniers, et des outils pour les mesurer, qui

sont adaptés aux opérations des sites de disposition de résidus des industries minières. Une approche à trois volets a été mise en place pour atteindre ces objectifs en collaboration avec le Site de Disposition des Résidus de Bauxite (SDRB) de l'usine d'alumine Vaudreuil de Rio Tinto. L'usine Vaudreuil produit annuellement 1.5 millions de tonnes d'alumine qui sont entièrement consommées par les alumineries régionales. Son activité génère ~1 million de tonnes de résidus (base sèche) qui doivent être séchés avant leur utilisation comme matériau de construction de remblais afin de maximiser le succès des efforts de restauration et de revégétalisation des sites de disposition de résidus. Dans les dernières années, les coûts de mitigation et de contrôle des emportements de poussières ont excédé 200k\$ par année alors que ces opérations sur 200 hectares du SDRB requièrent un investissement en argent et en personnel sur le terrain. En effet, le manque de compréhension envers la dépendance des cinétiques d'assèchement de surface avec les conditions environnementales a mené vers une utilisation préventive d'une grande quantité d'abat-poussières. Cette précaution pour ne pas enfreindre les limites d'émissions de poussières gouvernementales est une pratique courante au niveau mondial, où l'industrie de production d'alumine produit plus de 70 millions de tonnes de résidus miniers annuellement (25). L'usine Vaudreuil représente donc un banc d'essai idéal qui est représentatif de l'industrie de production d'alumine et comporte les ressources nécessaires pour atteindre les buts fixés dans le présent projet.

Dans le premier volet, il a été question d'établir les conditions environnementales critiques menant aux emportements de poussières, par l'observation en continu des paramètres environnementaux au SDRB avec une station météorologique autonome, de même que par l'analyse des conditions météorologiques ayant précédé les épisodes d'emportement documentés dans les archives, afin de guider l'étude des cinétiques d'assèchement vers les conditions expérimentales pertinentes pour l'industrie.

Dans le deuxième volet, comme les mécanismes de transport de l'eau dans les milieux poreux sont grandement modulés par la morphologie et l'interaction eau-particule,

une caractérisation de la granulométrie, de la minéralogie, et de la morphologie des résidus de bauxite a été effectuée.

Dans le troisième volet, les cinétiques d'évaporation ont été mesurées en laboratoire dans des conditions expérimentales contrôlées à l'aide d'une caméra thermique et par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier à Réflectance Diffuse (DRIFTS) afin d'établir un indice de risque d'emportement selon les conditions environnementales. L'imagerie thermique a été sélectionnée pour son fort potentiel pour les mesures terrain en continu de l'état de surface des résidus miniers au SDRB, ainsi que pour sa portabilité, sa facilité et sa rapidité d'utilisation *in situ* (i.e. sans avoir à effectuer de prélèvements) qui sont des caractéristiques avantageuses, voire essentielles, dans le cadre du projet. Cependant, l'aspect novateur découlant de l'utilisation de cette méthode inusitée pour mesurer les taux d'humidité de surface et les cinétiques d'évaporation requiert une validation expérimentale qui a été effectuée par DRIFTS. Par ailleurs, l'analyse des données obtenues en laboratoire par ces deux méthodes complémentaires a permis d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes de transport de l'eau limitant l'assèchement des résidus miniers, de caractériser les cinétiques d'évaporation et de ce fait prévoir l'évolution de l'état d'assèchement de surface des résidus. L'étude des différents processus d'assèchement a donc permis d'appréhender les paramètres physico-chimiques ayant une influence sur le processus.

À terme, les connaissances acquises et le développement d'une méthode de suivi continu *in situ* tels que décrits dans ce mémoire fourniront au SDRB des outils pour prévenir et/ou atténuer les emportements de poussières. Au-delà des problématiques d'émission de poussières du SDRB ciblées ici, ce projet procurera des connaissances fondamentales d'intérêt global sur les mécanismes de transport de l'eau dans les milieux poreux, de même que sur leur impact sur les processus d'assèchement et leurs cinétiques.

Chapitre 1

Mécanismes de transport dans les milieux poreux

Les cinétiques d'évaporation de l'eau liquide pure en équilibre thermodynamique avec le milieu ambiant sont déterminées par sa pression de vapeur saturante, propriété qui dépend de la température (T). Cependant, l'assèchement des milieux poreux fait appel à des paramètres supplémentaires qui influencent les cinétiques d'évaporation de l'eau de leurs surfaces (26,27). Les prochaines sections serviront à décrire l'influence des paramètres physico-chimiques et morphologiques des milieux poreux sur les mécanismes de transport de l'eau, en phase liquide comme en phase gazeuse, qui peuvent potentiellement limiter leurs cinétiques d'assèchement. Comme nous nous intéressons à l'assèchement de surface des résidus miniers, les hypothèses et notions théoriques sont présentées pour des milieux poreux en évaporation qui ont une épaisseur de l'ordre du millimètre.

1.1 Flux évaporatif

Le flux d'évaporation (J_{evap}) représente la quantité nette de molécules d'eau qui s'évaporent d'un milieu par unité de surface et de temps. Il s'agit du bilan entre le flux des molécules qui passent de la phase liquide vers la phase gazeuse, $J_{l \rightarrow g}$ (i.e. l'évaporation, dont le flux est fixé par la température), et celui des molécules qui passent de la phase gazeuse à la phase liquide (i.e. la condensation, dont le flux est principalement déterminé par l'humidité relative, HR), $J_{g \rightarrow l}$:

$$J_{evap} = J_{l \rightarrow g} - J_{g \rightarrow l} \quad [1.1]$$

Afin de caractériser les mécanismes de transport de l'eau limitant les cinétiques d'assèchement, le flux d'évaporation doit être quantifié expérimentalement. Pour parvenir à cette fin, la température de surface est mesurée dans le présent travail par imagerie thermique. En effet, la diminution de la température à la surface d'un échantillon en évaporation résulte d'un état quasi-stationnaire entre le flux de chaleur latente d'évaporation ($\Delta H_{evap}^o = 44 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) et le flux de chaleur engendré par conduction thermique qui est issue du gradient de température qui se forme au sein du profil vertical de l'échantillon par le biais du refroidissement évaporatif de sa surface (28):

$$K \times \nabla T = J_{evap} \times \Delta H_{evap} \quad [1.2]$$

K	Conductivité thermique du milieu poreux ($J/m \cdot s \cdot K$)
∇T	Gradient thermique au sein du milieu poreux (K/m)
J_{evap}	Flux d'évaporation ($mol/m^2 \cdot s$)
ΔH_{evap}	Enthalpie de vaporisation de l'eau (J/mol)

À cause de la faible conductivité thermique du milieu poreux, le flux évaporatif engendre une différence de température entre la surface en évaporation et le massif, ce dernier étant supposé maintenu en conditions isothermes avec le milieu ambiant. Cette différence de température ($\Delta T = T_{surface} - T_{ambient}$) est une observable mesurable expérimentalement à l'aide d'une caméra thermique. La variation de ΔT en fonction du temps, dans des conditions de T et HR fixes, peut donc être interprétée comme résultant d'un changement dans le flux d'évaporation permettant de potentiellement identifier les mécanismes de transport de l'eau limitant les vitesses d'assèchement de même que leurs cinétiques.

Quelques hypothèses peuvent être formulées pour expliquer la variation du flux évaporatif selon les stades d'assèchement de l'eau dans les milieux poreux. En effet, en l'absence d'un milieu poreux, une quantité d'eau qui s'évapore librement se comporte comme un milieu semi-infini où le flux évaporatif est constant en fonction du temps (i.e. cinétiques d'ordre zéro) et ne dépend pas de la taille du système. Cependant, dans un milieu poreux, le mécanisme de transport de l'eau peut ralentir le processus assèchement en limitant le flux évaporatif. Dans ce cas, il ne se comporte

plus comme un milieu semi-infini et l'épaisseur de l'échantillon (d), ainsi que la teneur en eau dans le milieu poreux, peuvent alors avoir un impact sur les cinétiques d'assèchement. Les différents mécanismes de transport de l'eau dans les milieux poreux, ainsi que leur influence attendue sur le ΔT mesuré, sont présentés et schématisés dans les prochaines sections avec les notions théoriques qui s'y rattachent.

1.2 Dépendance des cinétiques d'assèchement sur la teneur en eau

1.2.1 Milieux poreux saturés en eau

Lorsque les résidus miniers sont saturés en eau, les particules sédimentent par gravité et l'eau liquide se retrouve à leur surface, pouvant ainsi s'évaporer librement et indépendamment du milieu poreux sous-jacent. Le taux d'évaporation isotherme de l'eau est ainsi maximal à ce stade puisqu'il ne dépend seulement que de la température ambiante, qui fixe la pression de vapeur saturante, sans être ralenti ou limité par le transport de l'eau dans le milieu poreux. Le flux évaporatif, et de ce fait, le ΔT qui en découle, demeurent constants en fonction du temps, dans les conditions de T et HR ambiantes fixées, comme il est possible d'observer à la Figure 2.B. De plus, le processus d'évaporation à ce stade est indépendant de la profondeur (d) du porte-échantillon, ce qui explique que le ΔT est identique pour $d = 2, 4, 6$ et 8 mm.

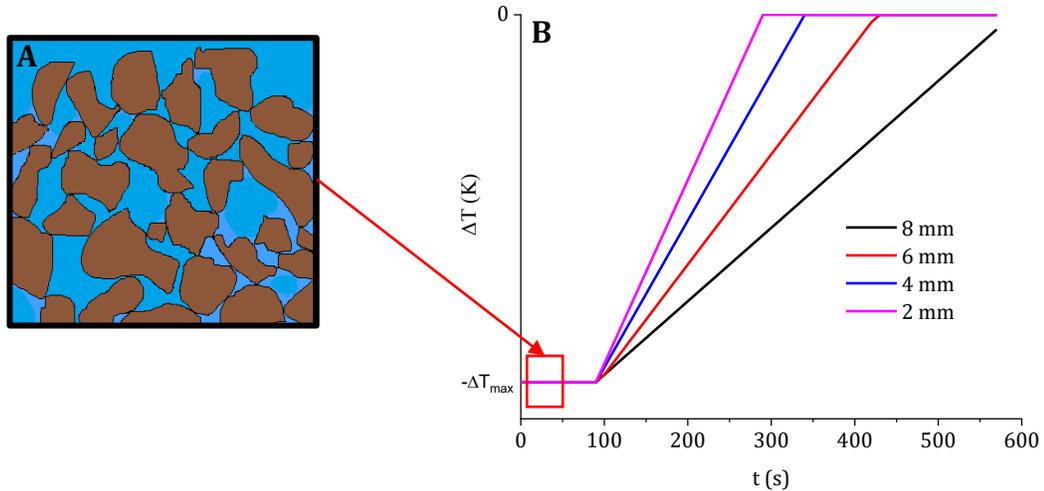


Figure 2. Évaporation d'un échantillon de résidus miniers saturé en eau **(A)** avec une différence de température maximale et constante en fonction du temps dans les conditions de T et HR données **(B)**.

1.2.2 Milieux poreux et transport capillaire

Une fois l'eau surnageante complètement évaporée, les propriétés physico-chimiques du milieu poreux entreront en jeu pour soutenir le flux d'eau liquide à la surface par pompage capillaire. En effet, l'évaporation à la surface et le mouillage des particules à l'interface milieu poreux/environnement, créent une dépressurisation (pression réduite découlant d'une courbure concave dans les zones interstitielles) qui entraîne une action capillaire qui permet d'alimenter la surface de l'échantillon en eau liquide qui soutient l'évaporation. Ce régime d'assèchement, couramment nommé le stade I dans la littérature (29), est rapide et opérant dans les résidus miniers et les sols naturels constitués de particules favorisant le mouillage (angle de contact $< 90^\circ$) dans lesquels la taille et la connectivité des pores est favorable au pompage capillaire vers la surface. Ce mécanisme de transport est possible lorsque la teneur en eau est suffisamment élevée puisqu'une continuité hydraulique dans le profil vertical du milieu poreux est nécessaire pour le maintenir. De plus, la profondeur maximale pour laquelle la force capillaire est supérieure à la force gravitationnelle peut être évaluée par la loi de Jurin (30):

$$h = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos(\theta)}{r \cdot \rho \cdot g} \quad [1.3]$$

- h Hauteur de la colonne de liquide (m)
- γ Tension de surface (N/m)
- θ Angle de contact entre le liquide et la paroi des résidus miniers (°)
- ρ Masse volumique de l'eau (kg/m³)
- r Dans le cas des résidus miniers, le rayon de courbure de l'interface est approximé par le rayon moyen des pores, ou le rayon moyen des particules (m)
- g Accélération gravitationnelle (m/s²)

Puisque le transport capillaire est rapide, les flux d'évaporation sont indépendants de d lorsque ce mécanisme de transport domine les cinétiques d'assèchement (29). Par conséquent, ces dernières demeurent constantes en fonction du temps (Figure 3.B), et le flux d'évaporation du stade I reste donc à sa valeur maximale dans les conditions ambiantes de T et HR données et ce, même lorsque le surnageant s'est totalement évaporé de la surface de l'échantillon.

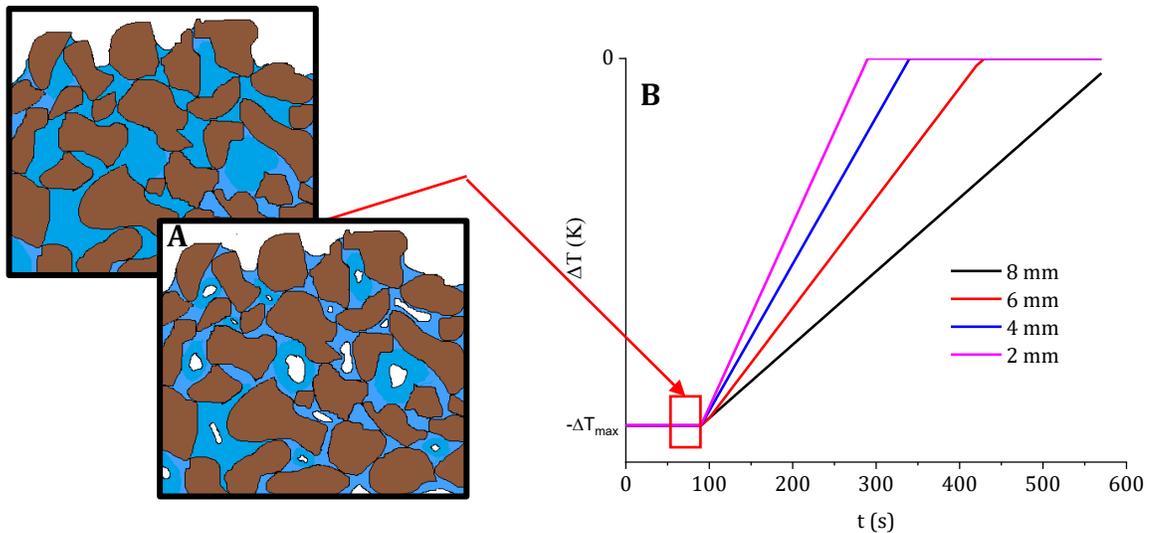


Figure 3. Évaporation d'un échantillon de résidus miniers avec un apport d'eau à la surface maintenu par transport capillaire (A) qui démontre une différence de température maximale à des conditions de T et HR données en fonction du temps (B).

Cependant, il existe une teneur en eau minimale nécessaire afin que le transport capillaire puisse être maintenu, teneur en eau qui dépend particulièrement de la surface spécifique (SSA) des milieux poreux (voir section 4.3. *Results and discussion* pour une description détaillée) (31). En effet, lorsque la SSA est élevée, une plus grande superficie est disponible par masse de particules et une plus grande quantité d'eau est nécessaire pour recouvrir d'un film continu le milieu poreux et ainsi se retrouver au-dessus du seuil de percolation nécessaire pour maintenir la continuité hydraulique au sein du film d'eau liquide mouillant la porosité interstitielle interne du milieu poreux.

1.2.3 Milieux poreux et transport en phase gaz

Lorsque le seuil de percolation est franchi, soit lorsqu'une discontinuité hydraulique survient dans le film liquide, le mécanisme de transport capillaire n'est plus possible et l'apport d'eau à la surface est maintenu par la diffusion de l'eau en phase vapeur au sein du milieu poreux. Ce mécanisme de transport est beaucoup plus lent que le transport par capillarité et dépend fortement des propriétés physico-chimiques et morphologiques du milieu poreux, ce qui signifie que le flux d'évaporation n'est plus seulement contrôlé par les conditions ambiantes (T et HR). La compréhension et la caractérisation de ce stade d'évaporation est particulièrement critique pour la gestion, mitigation et prévention des emportements de poussières puisque la surface des résidus est proche de l'assèchement complet. Les particules, à leur surface, qui sont exposées aux conditions environnementales, sont alors à haut risque d'emportement puisque leur cohésion n'est plus assurée par les forces capillaires.

Le mécanisme de transport diffusif en phase gazeuse obéit à la loi de Fick, qui souligne qu'il est possible de quantifier le flux d'évaporation selon un coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) et un gradient de concentration (∇C) de l'eau en phase gaz qui existe au sein de l'échantillon (32):

$$J_{evap} = -D_{eff} \times \nabla C \quad [1.4]$$

Lorsque le processus d'assèchement cause le détachement du front capillaire des premières couches de résidus miniers, une couche de particules sèches apparaît à la surface du milieu poreux. Un gradient de concentration (i.e., pression de vapeur d'eau) se forme alors entre le front d'évaporation (HR : 100%) jusqu'à la surface (HR ambiante) et constitue la force motrice de ce régime d'évaporation, limité par la diffusion de la vapeur d'eau, couramment nommé le stade II dans la littérature (33–35).

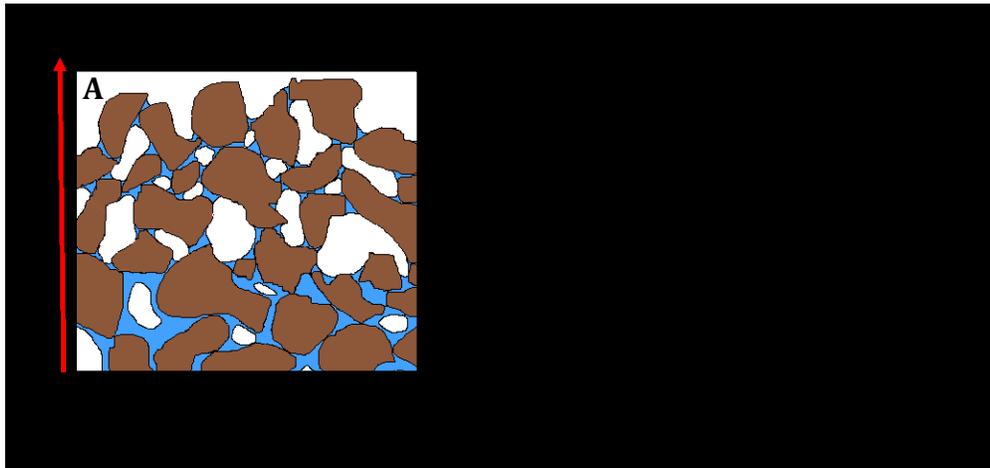


Figure 4. Gradient de concentration qui se développe au sein du profil vertical (**B** : axe x) d'un échantillon de résidus de bauxite en évaporation (**A**).

Dans ce régime d'évaporation, le processus de diffusion en phase gazeuse nécessite que les molécules se déplacent de la profondeur de l'échantillon vers sa surface (Figure 4.A). En considérant que la distance quadratique moyenne que parcourt une molécule qui diffuse en phase gazeuse ($\langle x^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$) est de l'ordre de d , la relation entre la profondeur de l'échantillon, D_{eff} et le temps de diffusion peut être décrit par la relation d'Einstein-Smoluchowski (en 1D) (32):

$$d^2 \propto \langle x^2 \rangle = 2D_{eff}t \quad [1.5]$$

Cette relation indique que le temps nécessaire pour qu'une molécule diffuse de la profondeur d'un échantillon dépendra de manière quadratique de son épaisseur. Ainsi, contrairement au stade I où l'évaporation est soutenue par pompage capillaire, et les cinétiques d'assèchement sont indépendantes de l'épaisseur de l'échantillon, les

taux d'évaporation (de même que les ΔT correspondants) dans les stades d'assèchement limités par la diffusion en phase vapeur devraient dépendre fortement de l'épaisseur des échantillons (Figure 5.B) et du D_{eff} . Ainsi, à T et HR constantes, la dépendance des cinétiques d'assèchement sur l'épaisseur des échantillons devrait révéler l'influence des caractéristiques physico-chimiques et morphologiques des milieux poreux sur D_{eff} .

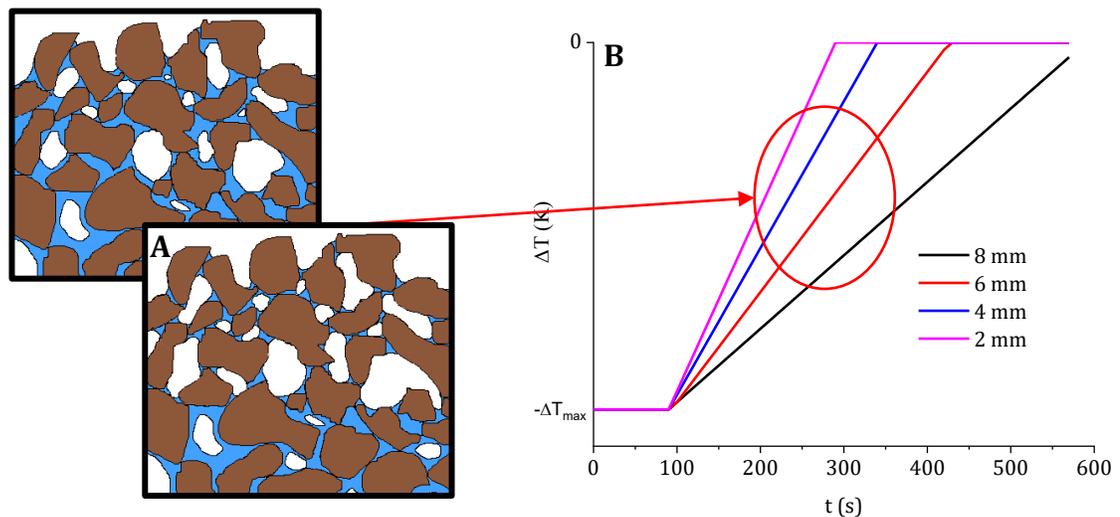


Figure 5. Évaporation d'un échantillon de résidus miniers avec un apport d'eau à la surface maintenu par transport diffusif **(A)** qui démontre une différence de température, à des conditions de T et HR fixes, qui diminue selon les propriétés physico-chimiques du milieu poreux et la profondeur du porte-échantillon en fonction du temps **(B)**.

1.2.4 Coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion effectif (D_{eff}) pour une molécule d'eau qui diffuse dans un milieu poreux peut être quantifié expérimentalement (voir section 4.3. *Results and discussion* pour une description détaillée). Il est possible d'observer l'influence des propriétés physico-chimiques et morphologiques du milieu poreux sur la valeur de D_{eff} pour la vapeur d'eau en la comparant au coefficient de diffusion de la molécule d'eau dans l'air (D_{air}). En effet, une molécule d'eau qui diffuse dans un milieu poreux

verra son parcours être allongé et modulé selon la morphologie du milieu et selon l'interaction eau-particules, des phénomènes pris en considération dans la relation suivante (36–39):

$$D_{eff} = D_{air} \times \left(\frac{\varphi}{\tau}\right) \times \left(\frac{1}{1+r_{sp} \cdot K_{ads} \cdot SSA}\right) \quad [1.6]$$

- D_{air} Coefficient de diffusion de la molécule d'eau dans l'air
- φ Porosité
- τ Tortuosité
- r_{sp} Rapport de la masse totale des particules constituant le milieu poreux sur le volume total des pores (g/cm³)
- K_{ads} Coefficient d'adsorption de l'eau sur la surface des particules constituant le milieu poreux (cm)
- SSA Surface spécifique des particules constituant le milieu poreux (cm²/g)

La première parenthèse dans la relation [1.6] décrit l'impact de la porosité (φ) et de la tortuosité (τ) du milieu poreux, des variables permettant de prendre en considération les effets de morphologie sur le coefficient de diffusion effectif. La porosité permet de quantifier le ratio du volume des pores sur le volume total de l'échantillon (V_{pores}/V_{total}) alors que la tortuosité décrit l'accroissement du parcours effectué par une molécule qui diffuse dans un milieu poreux imposé par la connectivité du milieu interstitiel. Par exemple, la tortuosité est définie comme le ratio de la

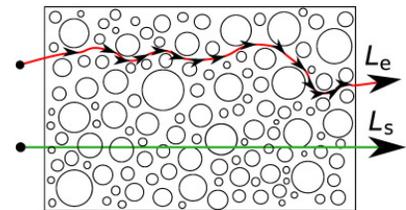


Figure 6. Parcours réel (L_e) d'une molécule qui diffuse et rectiligne (L_s) entre deux points dans un milieu poreux en 2D.

distance réelle à parcourir dans le milieu poreux (L_e), entre un point initial et un point final, et de la distance rectiligne (L_s), entre les mêmes deux points (L_e/L_s ; Figure 6). Pour des résidus miniers et des sols naturels, φ se retrouve dans la plage 0.25-0.70 alors que les τ correspondantes se situent dans la plage de 1.95-1.3, ce qui diminue le coefficient de diffusion effectif par un facteur maximal de 0.1 à 0.5 (20,40–43).

La deuxième parenthèse dans la relation [1.6], quant à elle, décrit l'impact de l'adsorption des molécules d'eau sur la surface des particules constituant le milieu

poreux. Le produit de la surface spécifique (SSA: cm²/g) et du ratio entre la masse de résidus de bauxite et le volume des pores (r_{sp} : g/cm³) décrit la densité surfacique du milieu poreux (i.e., le nombre de cm² de surface interstitielle par unité de volume total du milieu en cm³). La constante d'équilibre d'adsorption (K_{ads} : cm) est définie par le ratio de la densité surfacique des molécules adsorbées et de la densité volumique des molécules en phase gazeuse :

$$H_2O_{(g)} \leftrightarrow H_2O_{(ads)} ; K_{ads} = \frac{n_{(ads)}/S_{bauxite}}{n_{(g)}/V_{pores}} \quad [1.7]$$

On trouve alors que la deuxième parenthèse permet de décrire le ratio du nombre de molécules adsorbées à la surface des particules par rapport au nombre total de molécules d'eau.

Normalement, les valeurs de K_{ads} sont très petites pour les sols naturels, dû à la faible affinité de la vapeur d'eau pour les composés organiques hydrophobes qui s'y retrouvent (44). De plus, les magnitudes du r_{sp} et de la SSA ne sont pas suffisamment élevées pour que le terme décrivant l'adsorption diminue significativement D_{eff} par rapport au coefficient de diffusion dans l'air. En revanche, les résidus miniers contiennent une quantité négligeable de composés organiques suite aux procédés chimiques auxquels ils sont soumis (25,45). Il est donc attendu que la valeur de K_{ads} décrivant l'adsorption de la vapeur d'eau sur les résidus de bauxite soit beaucoup plus élevée que celle sur les sols naturels, diminuant ainsi considérablement D_{eff} par rapport au coefficient de diffusion dans l'air. La composition cristalline des milieux poreux naturels est très variable (20,43), ce qui signifie que les coefficients d'adsorption trouvés dans la littérature pour certains matériaux spécifiques, par exemple constitués que d'une seule phase cristalline pure, ne peuvent pas être utilisés dans le présent travail. Les K_{ads} doivent donc être déterminés expérimentalement spécifiquement pour chaque matériau. Les valeurs caractéristiques des paramètres physico-chimiques utilisées dans le présent travail pour les résidus de bauxite sont rapportées au Tableau 1. La SSA utilisée est une moyenne des valeurs retrouvées dans la littérature pour les résidus de bauxite alors que les valeurs de densité et de porosité

ont été mesurées expérimentalement et calculées respectivement (46–48). Des relations empiriques tirées de la littérature ont permis d’obtenir la tortuosité à partir de la porosité. En effet, la tortuosité est un paramètre difficilement mesurable expérimentalement, mais fortement corrélé à la porosité du milieu. Des mesures des propriétés des résidus de bauxite par micro-tomographie des rayons X ont été tentées afin de déterminer expérimentalement la tortuosité du milieu poreux. Ces analyses ont révélé une grande variabilité et une certaine incohérence des valeurs obtenues par rapport à celles qui sont communément retrouvées dans la littérature et par conséquent, ont été jugées peu fiables. Quant aux relations empiriques rapportées dans la littérature, elles ont été établies et validées pour différents types de sols et elles se sont avérées plus adéquates et robustes pour déterminer la tortuosité des résidus miniers. Parmi les différentes relations empiriques rapportées, une analyse de sensibilité a été effectuée afin de déterminer la variabilité des valeurs de tortuosité obtenues par l’utilisation des diverses relations proposées dans la littérature. L’incertitude sur la valeur de tortuosité, qui provient de la propagation de l’erreur sur la valeur de porosité, ainsi que la faible variabilité sur les valeurs de tortuosité obtenues, révèle une faible sensibilité face à la relation empirique utilisée. La valeur de tortuosité rapportée dans le tableau 1 a ainsi été obtenue avec la relation empirique suivante (49):

$$\tau = \sqrt{1 - \ln(\varphi^2)} \quad [1.8]$$

L’ordre de grandeur de ces caractéristiques physico-chimiques et morphologiques permettent d’évaluer leur importance sur les cinétiques d’assèchement dans le stade II. La diminution de D_{eff} due à l’adsorption de la vapeur d’eau sur les surfaces des particules est beaucoup plus prononcée que l’effet de la morphologie (voir section 4.3. *Results and discussion* pour une description détaillée).

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des résidus de bauxite

φ	τ	r_{sp} g/cm ³	SSA cm ² /g	ρ_{bulk} g/cm ³	D_{air} (40 °C) cm ² /s
0.64 ± 0.04	1.38 ± 0.04	0.7 ± 0.1	7E+05 ± 1E+05	1.2 ± 0.1	0.28 ± 0.01

Chapitre 2

Principes de fonctionnement de l'imagerie thermique et méthodes expérimentales

2.1. Préparation des échantillons

Les résidus de bauxite sont répartis et distribués dans les différents secteurs du SDRB selon leur stade d'assèchement (Figure 7). Ainsi, leur temps d'entreposage, nécessaire pour atteindre les niveaux d'assèchement voulus, peut s'échelonner jusqu'à quatre ans. Plusieurs processus d'étalement, de compactage et de hersage (couramment appelé « mud farming ») sont appliqués sur les résidus miniers et varient selon le stade d'assèchement. Ces manipulations mécaniques ont possiblement un impact sur les caractéristiques physiques des résidus miniers, ce qui modifie potentiellement les cinétiques d'assèchement (50,51). De plus, certains additifs hygroscopiques sont parfois ajoutés au courant du processus d'assèchement pour l'accélérer, ce qui impacte également les vitesses d'assèchement (50). Les échantillons de résidus de bauxite utilisés dans cette étude ont donc été prélevés dans les différents secteurs du SDRB dans le but d'étudier l'impact des processus mécaniques et des additifs sur les cinétiques d'assèchement.



Figure 7. Vue aérienne du site de disposition de résidus de bauxite (SDRB) illustrant les différents secteurs délimités correspondant aux différentes étapes d'assèchement.

Une fois les échantillons recueillis, les résidus miniers ont été rincés, séchés et ensuite une quantité d'eau connue a été ajoutée afin de connaître exactement la teneur massique initiale en eau. Les résidus de bauxite humides étaient ensuite placés dans des porte-échantillons de différentes profondeurs ($d = 2, 4, 6, 8$ mm; Figure 8), de

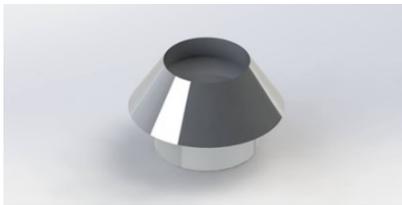


Figure 8. Porte-échantillons de différentes profondeurs ($d = 2, 4, 6, 8$ mm) utilisés pour étudier les cinétiques d'évaporation.

même diamètre interne (3.91 mm) et recouverts de paraffine pour éviter que l'évaporation ne débute avant la prise de mesures. Par la suite, les échantillons étaient placés côte à côte et observée à incidence normale à l'aide d'une caméra thermique. L'acquisition de données s'effectuait simultanément pour les quatre échantillons par l'entremise d'un logiciel de traitement de données

thermographiques, en communication avec la caméra thermique. La calibration ainsi que les notions théoriques pour comprendre le fonctionnement de la caméra thermique sont présentées dans les sections suivantes. Les méthodologies expérimentales spécifiques élaborées pour chaque expérience sont présentées dans le chapitre 3 et 4 dans la section *Materials and Methods*.

2.2. Caméra thermique

La caméra thermique est un dispositif qui a la capacité de former des images avec un contraste de couleur donné par la variation temporelle et spatiale de l'intensité de

rayonnement infrarouge (IR) émis par un objet. Selon la loi du rayonnement d'un corps noir (un objet opaque et non réfléchissant idéalisé), un rayonnement est émis par tous les objets, et son spectre dépend de leur température (32). La caméra thermique permet ainsi d'observer le rayonnement émis par un objet plutôt que la lumière réfléchie normalement et observée à l'œil nu dans la plage visible du spectre électromagnétique (400-700 nm). Les principes fondamentaux nécessaires à la compréhension de la méthode utilisée pour sonder les cinétiques d'assèchement, par le biais de mesure de température de surface, seront présentés dans les prochaines sections.

2.2.1 Rayonnement du corps noir

Le rayonnement du corps noir est une radiation électromagnétique émise par un objet dans son environnement. Tout objet se trouvant à une température absolue de plus de 0 K émet un rayonnement thermique dont la quantité par la caméra thermique est la radiance (Figure 9). Cette grandeur physique décrit l'émission de photons d'un objet telle qu'exprimée par la puissance par unité de surface du rayonnement émis dans une direction donnée, par unité d'angle solide ($W \cdot m^{-2} \cdot sr^{-1}$). La longueur d'onde à laquelle un corps noir atteint une radiance maximale dépend seulement de sa température et peut être exprimée selon la loi du déplacement de Wien, déduit de la loi de Planck du rayonnement du corps noir (52):

$$\lambda_{max} = \frac{h \times c}{4.965 \times k \times T} = \frac{2.898 \times 10^{-3} m \cdot K}{T} \quad [2.1]$$

λ_{max}	Longueur d'onde à laquelle un corps noir atteint une radiance maximale (m)
c	Vitesse de la lumière : $3 \times 10^8 \frac{m}{s}$
h	Constante de Planck : $6.626 \times 10^{-34} J \cdot s$
k	Constante de Boltzmann : $1.38 \times 10^{-23} \frac{J}{K}$
T	Température (K)

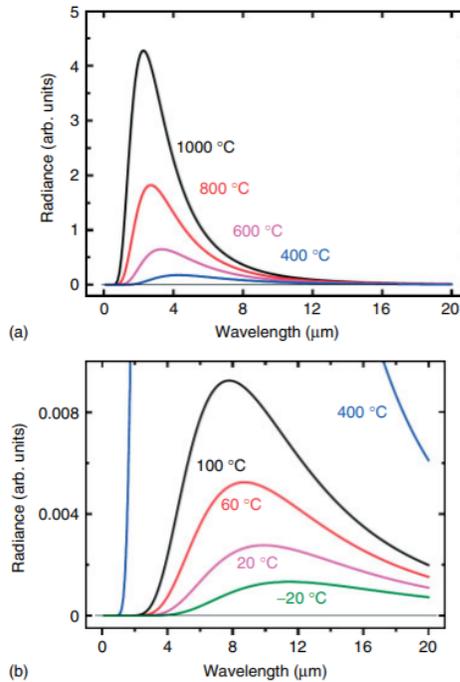


Figure 9. Radiance de corps noirs à des températures entre 400 et 1000 °C (a) et entre -20 et 400 °C (b) exprimée en unités arbitraires.

Un émetteur parfait de rayonnement thermique, c'est-à-dire un corps noir, doit avoir les propriétés suivantes (53):

- Absorber toute la radiation incidente, peu importe sa longueur d'onde et sa direction;
- Pour une température et longueur d'onde donnée, aucun objet ne peut émettre plus d'énergie qu'un corps noir;
- La radiation émise par un corps noir dépend de la longueur d'onde. Cependant, elle ne dépend pas de sa direction.

2.2.2 L'émissivité

Dans le cas d'échantillons réels, comme les résidus de bauxite étudiés dans le présent travail, qui n'ont pas les propriétés d'un corps noir, leur radiance est modulée selon différentes caractéristiques physiques de l'échantillon (53). Un corps noir est une

idéalisation, ce qui signifie qu'un objet réel ne peut pas émettre un rayonnement thermique aussi important à une température donnée. La radiance réelle d'un objet quelconque peut, cependant, être facilement calculée en multipliant celle d'un corps noir par une quantité qui décrit l'influence des propriétés d'émission du matériau à l'étude. Ce facteur correctif, l'émissivité (ϵ), est le ratio entre le rayonnement qui est émis par une surface réelle par rapport à celle émise par un corps noir parfait à la même température. Ainsi, par définition, ϵ prend une valeur entre 0 et 1 et peut varier avec la longueur d'onde dépendamment des caractéristiques de l'objet à l'étude (54). La valeur de ϵ dépend de plusieurs paramètres, soit la composition chimique et la structure du matériau, la morphologie de la surface, la direction dans laquelle le rayonnement est émis, la géométrie des structures à la surface, la longueur d'onde et la température. En effet, les matériaux qui ont une émissivité indépendante de la longueur d'onde se nomment des corps gris, alors que ceux qui démontrent une dépendance de ϵ avec la longueur d'onde se nomment des émetteurs sélectifs telle qu'illustrée à la Figure 10 (53).

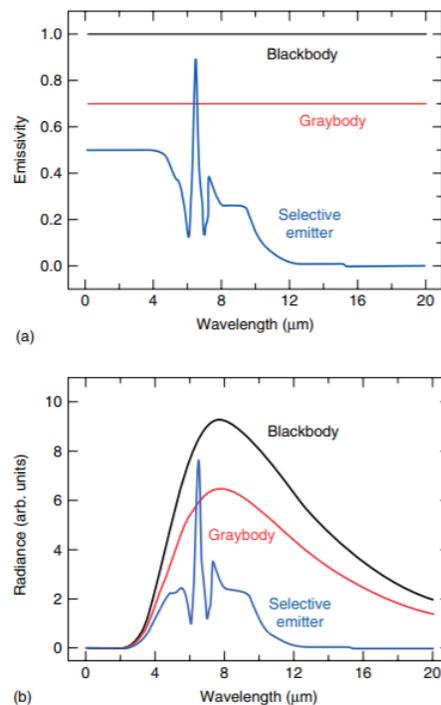


Figure 10. Émissivité spectrale hémisphérique (a) et rayonnement thermique correspondant (b) pour un corps noir, un corps gris et un émetteur sélectif (53).

2.2.3 Fonctionnement de la caméra thermique

La caméra thermique (FLIR® Model A320) utilisée dans cette étude mesure le rayonnement thermique dans la plage 7.5-13 μm . En effet, l'intervalle spectral détecté par l'appareil ne couvre pas la plage entière de rayonnement d'un objet, mais plutôt une qui dépend des propriétés du détecteur, de celles des matériaux avec laquelle elle est construite et de celles de l'atmosphère.



La fenêtre en germanium a une transmission maximale (~50%) dans la plage de 2-13 μm , ce qui permet au rayonnement thermique incident de s'introduire dans la caméra thermique, mais au rayonnement visible d'être filtré avant d'atteindre le détecteur.

Figure 11. Caméra thermique FLIR® Model A320.

Le détecteur utilisé dans ce modèle est un micro-bolomètre qui contient à la surface de chaque pixel un matériau semi-conducteur qui absorbe le rayonnement incident (plage spectrale de 7.5-15 μm). Un réflecteur est placé en-dessous du matériau absorbant en IR puisqu'une fraction du rayonnement incident n'est pas absorbée par ce dernier lors d'un premier passage (Figure 12). Ainsi, le réflecteur sert à rediriger le rayonnement vers le matériau absorbant et d'assurer ainsi une plus grande absorption et d'augmenter l'intensité du signal. La résistance électrique du semi-conducteur est modifiée selon l'intensité du rayonnement incident et un circuit intégré de lecture (ROIC) permet de mesurer la résistance de chaque micro-bolomètre (i.e. pixel) par l'entremise d'électrodes et de le convertir en signal électrique (55). Un algorithme dans le logiciel sert ensuite à traduire l'intensité du signal en température permettant ainsi de constituer une image thermique de 320 x 240 pixels.

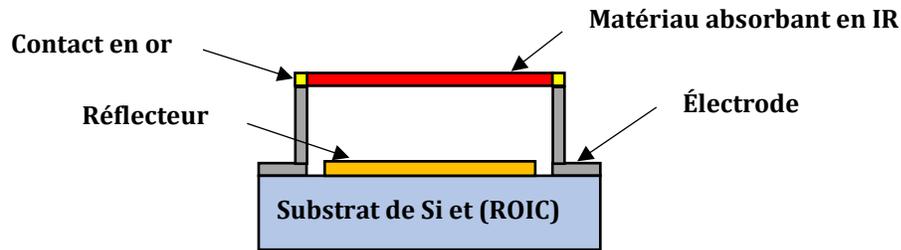


Figure 12. Schéma en coupe transversale d'un micro-bolomètre typique utilisé dans la caméra thermique.

Puisque le détecteur n'est pas sensible à une seule longueur d'onde, la radiance intégrée entre 7.5 et 13 μm est prise en considération lors de la mesure. Les différentes composantes de la caméra thermique utilisée permettent d'obtenir une sensibilité thermique de 50 mK @ 303 K, une résolution angulaire de 1.36 mrad et un angle solide de 25 x 18.8 °. Ces caractéristiques techniques de l'appareil font de la caméra thermique un outil idéal pour mesurer la température de surface des échantillons de bauxite pour les études en laboratoire. D'autre part, la rapidité d'acquisition des données, la portabilité de la méthode ainsi que la facilité d'utilisation sont des particularités qui rendent l'imagerie thermique une méthode attrayante pour des mesures terrains au SDRB.

2.2.4 Calibration de l'appareil

Comme tout corps réel, les résidus de bauxite n'ont pas le comportement d'un corps noir. Ainsi, l'émissivité des résidus miniers doit être déterminée pour obtenir la valeur exacte de température par caméra thermique. Pour ce faire, des lectures concomitantes de température à l'aide d'un thermocouple calibré et de la caméra thermique ont été effectuées dans les résidus miniers secs à différentes températures. La valeur d'émissivité utilisée dans l'algorithme du logiciel traitant les mesures de la caméra thermique était ensuite modifiée jusqu'à ce que la lecture de température obtenue par imagerie thermique soit la même que celle lue avec le thermocouple. De ce fait, l'émissivité moyenne pour les résidus de bauxite a été déterminée sur la plage

de température explorée dans cette expérience et utilisée pour les mesures expérimentales.

2.2.5 Causes d'erreur

L'approximation que les résidus miniers se comportent comme un corps gris a été utilisée, ce qui signifie que la valeur d'émissivité introduite dans l'algorithme est la même pour toute la plage de longueur d'onde. Cependant, l'émissivité dépend étroitement du coefficient d'absorption des composés à l'étude, qui est rarement constant sur une grande plage de longueurs d'onde. En effet, l'eau et les résidus de bauxite sont des matériaux qui n'ont pas des coefficients d'absorption et ainsi, une émissivité, constantes sur la plage de 7.5-13 μm . Bien que la variabilité de l'émissivité pour l'eau soit faible, elle est beaucoup plus élevée pour certains oxydes qui se retrouvent dans les résidus de bauxite comme le quartz qui a une émissivité qui varie entre 0.65 et 0.98 sur la plage spectrale en question (56). De plus, il est approximé que l'émissivité des résidus miniers est indépendante de la teneur en eau et reste ainsi constante pendant l'assèchement. Ces dernières approximations sont une cause d'erreur sur les lectures de température absolue puisque l'émissivité de l'eau est différente de celle des résidus de bauxite. Ainsi, les résidus de bauxite mouillés n'ont pas exactement la même émissivité que lorsqu'ils sont secs. Cependant, il est important de noter que la valeur moyenne d'émissivité pour l'eau se retrouve entre 0.95-0.963 alors qu'elle est typiquement entre 0.90-0.95 pour des sols typiques, ce qui justifie partiellement l'utilisation de cette approximation (57).

2.2.6 Mesures expérimentales

Puisque le refroidissement dû à l'évaporation de l'eau dans les résidus miniers est le paramètre qui était à déterminer dans l'expérience, un échantillon de référence en équilibre thermique avec les conditions ambiantes était nécessaire à titre de comparaison pour obtenir ΔT . La température de surface des échantillons de résidus de bauxite mouillés en évaporation et de la référence sèche était donc mesurée

simultanément. La méthode utilisée pour mesurer la température de surface était de sélectionner plusieurs pixels à la surface de chaque échantillon et d'effectuer une moyenne. Par la suite, la température moyenne de référence était soustraite de la valeur moyenne des échantillons de résidus de bauxite en évaporation pour obtenir ΔT . Une image thermique acquise à chaque 60 secondes permettait de suivre l'évolution de ΔT en fonction du temps.

Chapitre 3

Prévention et atténuation des émissions fugitives de résidus de bauxite : effet des conditions environnementales, prévision et évaluation des risques

Résumé

Les épisodes d'emportement provenant des résidus de bauxite sont une préoccupation environnementale importante pour les sites de gestion de résidus miniers. Ces phénomènes prennent une ampleur problématique en saison hivernale, puisque les emportements de poussières modifient de manière significative les propriétés optiques de la neige. De plus, la grande variabilité des conditions météorologiques rend la prévision et la réduction des poussières fugitives ardues. Afin de mieux appréhender ce problème, une approche à trois volets a été mise en place. Premièrement, les données météorologiques précédant les épisodes d'emportement de poussières ont été examinées afin d'identifier les conditions environnementales propices aux épisodes d'emportement. Deuxièmement, une meilleure compréhension des cinétiques d'assèchement de l'eau dans les résidus mouillés à différentes étapes dans le processus d'étalement, de compactage et de hersage a été établie. Troisièmement, une étude approfondie des propriétés physico-chimiques des résidus de bauxite à différents taux de siccité a été entreprise afin de mieux comprendre leur incidence sur les cinétiques d'assèchement et sur le processus de génération de poussières. À terme, les efforts déployés conjointement dans les différentes facettes du projet pourraient mener à améliorer la capacité du SDRB à

prévoir et/ou atténuer les emportements de poussières en fournissant des outils pour évaluer les risques d'émissions fugitives de poussières.

Contributions de l'auteur

L'article « Prevention and mitigation of fugitive dust emission from bauxite residues: aggravating environmental effects, forecasting and risk assessment » a été soumis aux organisateurs de l'*Alumina Quality Workshop* (AQW) le 21 juin 2018 et rapporte des travaux effectués au cours de ma maîtrise. La revue de la littérature, le développement des méthodes de caractérisation, les manipulations en laboratoire (DLS, DRIFTS, SEM), l'interprétation des résultats et la rédaction de l'article ont été effectués par l'auteur. Les co-auteurs Joanick Bourret et Étienne Morin ont contribué aux manipulations en laboratoire avec la caméra thermique et le traitement des données météorologiques, respectivement. Emrik Dauphinais, Céline Larivière-Loiselle et Étienne Beaumont ont contribué aux discussions scientifiques pour faire avancer le projet. Nicolas-Alexandre Bouchard et Patrick Ayotte ont participé à la réalisation des travaux tout au long de ma maîtrise à titre de conseillers et à la rédaction de l'article.

PREVENTION AND MITIGATION OF FUGITIVE DUST EMISSION FROM BAUXITE RESIDUES: AGGRAVATING ENVIRONMENTAL EFFECTS, FORECASTING AND RISK ASSESSMENT

J. Maurais¹, J. Bourret¹, E. Dauphinais¹, C. Larivière-Loiselle¹, E. Beaumont¹, E. Morin², A. Royer², N.-A. Bouchard³ and P. Ayotte¹

¹*Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, J1K 2R1, CANADA*

²*Département de géomatique appliquée, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, J1K 2R1, CANADA*

³*Rio Tinto Alcan International Limited, 1955 boul. Mellon, Jonquière, G7S 4L2, CANADA*

Corresponding author: Josee.Maurais@USherbrooke.ca

Référence: Maurais, J.; Bourret, J.; Dauphinais, E.; Larivière-Loiselle, C.; Beaumont, É.; Morin, É.; Royer, A.; Bouchard, N.-A.; Ayotte, P. In Alumina Quality Workshop (AQW) 2018; Alumina Quality Workshop (AQW): Gladstone, 2018.

Abstract

Bauxite residue management is facing a plethora of environmental challenges, several of which arising from dust lift-off events. Unfortunately, our poor understanding of drying processes, and of their dependence on environmental conditions, require prevention and mitigation efforts that may unnecessarily exceed the risks of fugitive dust emissions. In this work, new tools are brought to bear on the drying kinetics of bauxite residues and highlight their dependence on their microstructural and morphological properties. These preliminary investigations constitute a methodological validation for further systematic studies of the effect of mud farming operations on their microstructure, and incidentally, on their drying kinetics with straightforward extension to Winter conditions. Along with efforts devoted to

identifying aggravating environmental conditions based on detailed analyses of historical meteorological records that preceded past dust emission events, these enquiries will help develop predictive analytical and management tools that may improve forecasting of fugitive dust emissions. Furthermore, they may also contribute to establishing accurate risk assessment protocols, support interventions and mitigation strategies, and underpin optimisation efforts for bauxite residue management.

3.1 Introduction

Fugitive dust emissions emanating from bauxite residues can be a significant environmental concern facing tailing storage facilities resulting in prevention and mitigation efforts that are costly and labour intensive. Forecasting and risk assessment efforts are hampered by our limited understanding of the drying rates and poor knowledge of aggravating meteorological conditions leading to fugitive dust emission events. These challenges are specifically compounded during winter conditions causing acute environmental consequences when dust emanating from bauxite residues storage areas (BRSA) scatters over snow-covered neighbouring urban communities.

A three-pronged approach is devised to tackle this problem. First, historical records are scrutinised in order to pinpoint aggravating environmental effects that trigger fugitive emissions, analyses which are expected to help with forecasting efforts based on continuous in-situ monitoring of meteorological conditions at BRSA. Second, drying kinetics are investigated using complementary optical methods relying on spectroscopic and thermal imaging techniques. As can be gleaned in the real colour (left) and thermal images (right) provided below, while thermal imaging is a potentially powerful management tool that may enable evaluation of residue surfaces drying stages by remote sensing techniques, it needs to be recognized that validation of the thermal imaging contrast levels under seasonally specific conditions is required for proper interpretation of thermal images of BRSA.

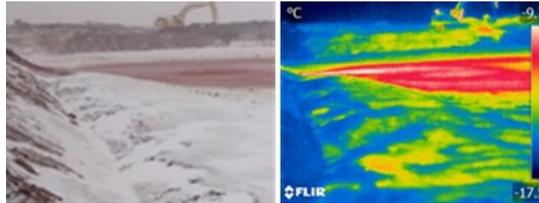


Figure 13. Partially snow-covered bauxite residues in a BSRA with real colour (left) and thermal images (right).

Third, fundamental mechanistic investigations into microscopic aspects of dust emissions from bauxite residues slurries through their various drying stages are also brought to bear on this problem. Morphological and physicochemical properties of mining residues (granulometry, mineralogy, porosity) are reported revealing a correlation between the different populations of the size distributions and the chemical composition of the bauxite residues. The 3D porous structure of bauxite residues is investigated using X-ray tomographic analysis to evaluate the impact of mud farming activities and bauxite residues handling strategies on their drying kinetics and thus, on the potential risks of the fugitive dust emission.

The results presented herein are a preliminary account of ongoing efforts towards improving our description of the complex evaporation/sublimation kinetics of water/ice from wet/frozen residues, and their dependence on representative environmental conditions. A strategy is presented that relies on the microstructural characterisation of bauxite residues that underwent different mud farming treatments outlining a systematic approach aimed at providing quantitative tools to help describe, understand, probe and predict the evolution in bauxite residues surfaces drying stages. Collectively, these investigations should improve our ability to forecast and prevent the occurrence of fugitive emissions as well as devise efficient risk assessment and monitoring tools to assist in mining residue management and environmental mitigation efforts.

3.2 Experimental

These preliminary investigations aim to validate a systematic quantitative methodology to elucidate the drying kinetics of tailings and their dependence on environmental conditions as well as on their microstructure. Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS) along with thermal imaging results are compared to assess evaporation rates from bauxite residues. Samples collected on various sectors of the BSRA, corresponding to different storage times (i.e., 1, 2, and 3 years), enables investigations of the drying mechanisms at different initial solid fractions (i.e., 59%, 69%, 75%) allowing the effect of mud farming activities on residues morphology and drying rates to be apprehended (Fuller et al., 1982). Mechanical stress, pH fluctuations and hygroscopic additives used to accelerate the drying process through the stacking of mine tailings are expected to alter the microstructure of the residues, their physicochemical properties and thus, impact their drying kinetics. Accordingly, the morphology and physicochemical properties of bauxite residues evolve in a very complex manner along the ageing/weathering process and as the solid fraction of the bauxite residues increases upon drying. In this work, the characteristics of the porous media are investigated by granulometric, chemical and morphologic analyses. Methods including Dynamic Light Scattering (DLS), X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray microtomography are exploited to correlate the bauxite residue morphological and microstructural properties to their evaporation kinetics.

3.2.1 Environmental conditions

A Campbell Scientific CR1000 unit deployed at the weather station onsite allows the meteorological conditions at the BRSA to be continuously monitored in situ enabling parameters that render bauxite residues prone to dust scattering events to be identified. Wind speed and direction, temperature, relative humidity, the occurrence and phase (i.e., liquid or solid) of precipitations is measured with a Lufft WS600 sensor, while the snow cover height is determined using a SR50 (Campbell Scientific)

sensor. A permanent weather station near the BRSA (Environment Canada; located ~ 100 m from the site) also provides detailed archived and live meteorological conditions.

3.2.2 Drying kinetics measurements

Water content in bauxite residues was evaluated using Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy (DRIFTS). The decrease of the absorption peak associated with the $\nu_2+\nu_1/\nu_3$ (bending + stretching vibrations combination band) spectral feature of condensed water at 5260 cm^{-1} allowed probing of the time-dependent water content at the sample's surface.

In addition to DRIFTS, thermal imaging (infrared camera; FLIR® Model A320) was used to measure the temperature at the surface of bauxite residues. Water evaporation involves a positive latent heat, thereby lowering the temperature of the evaporating medium. Such temperature differences can be captured with an infrared camera, a methodology which complements DRIFTS measurements in the study of drying rates and associated mechanisms (Ebrahim and Dani, 2010).

Portability and ease of use render the thermal imaging technique a promising and attractive tool for real-time monitoring of water content at the surface of bauxite residue disposal areas in the field. To analyse whether the diffusive and/or capillary processes limit water transport to the surface and thus, the evaporation rate, sample holders with various depths (2, 4, 6, and 8 mm) were used. Analyses were performed using compacted samples of bauxite residues at different initial solid fractions until the complete evaporation of water. Both experiments were conducted under ambient conditions (294 K, 1 atm) for method validation purposes.

3.2.3 Characterization of bauxite residues microstructures

DLS and XRD analyses were performed on bauxite residues to evaluate their granulometry and crystallography at various stages in the mud farming process. Residues were sieved and analysed with both methods allowing the crystalline composition to be determined for individual fractions in the size distributions. Characteristic crystalline phases known to be found in bauxite residues enabled their identification (Sparks, 2003) (Frimmel Fritz, 2006) (Hu et al., 2003). Analyses of contaminated snow samples collected in the vicinities of, and within the confines of the bauxite residue management site (not shown), have been carried out with these two methods allowing the particles prone to dust scattering events and their source to be identified.

The porosity and morphology of bauxite residue samples at 69% and 75% solid fraction were studied using SEM and X-ray microtomography. Analyses of the porosity of compacted bauxite residue were performed using contrast enhancement of the micrographs allowing pore size distributions to be obtained.

3.3 Results and discussion

3.3.1 Drying kinetics measurements

Analysis of meteorological data gathered by the weather stations provides invaluable information regarding the environmental conditions that trigger fugitive dust emissions at the BRSA. Empirical data indicate that dust scattering events depend on multiple environmental factors, such as cumulative short-term meteorological conditions (i.e., liquid or solid precipitations) and concurrent environmental parameters (temperature, relative humidity and wind speed). Therefore, critical patterns in the meteorological conditions could potentially be identified through a thorough analysis of archived meteorological data.

A significant fugitive dust emission event that occurred on January 2013 in Jonquière, Québec is used as a case study to illustrate how a complex interplay between

meteorological conditions can lead to dust scattering from a BRSA under winter conditions (Figure 14). Firstly, it can be observed that several days of warmer temperatures preceding the event (January 8-14: $T \geq 0^{\circ}\text{C}$) caused liquid precipitations and snowmelt leaving bauxite residues surfaces bare and exposed to environmental conditions. The extended period of very low relative humidity (January 14-18: $\text{RH} < 70\%$), even at temperatures as low as -30°C , that followed soon thereafter, compounded with unusually low levels of (solid) precipitations, resulted in an acceleration in the evaporation/sublimation kinetics (i.e., increased drying rate) thereby exposing dry bauxite residues to elevated wind conditions on January 19-20 that triggered fugitive dust emissions. Out of the numerous interrelated meteorological conditions that led to the occurrence of dust particles being scattered in the neighbouring communities through snowfall and/or dispersion on snow, those that impacted the drying state at the surface of the BRSA, namely high temperatures and low relative humidity, appear to be the most aggravating parameters.

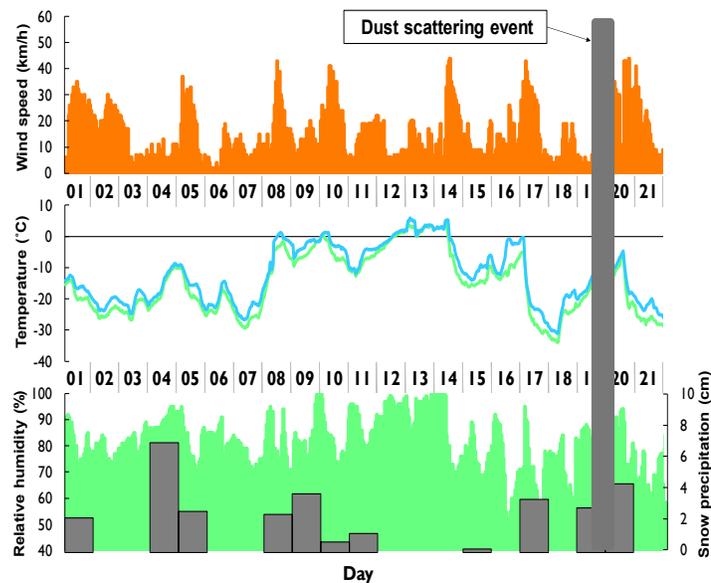


Figure 14. Weather conditions leading to a significant scattering event on January 2013 in Jonquière, Québec.

Therefore, a methodology that enables systematic studies of the dependence of bauxite residues drying rates on temperature and relative humidity is needed to accurately predict, prevent and mitigate fugitive dust emissions at BRSA yielding to

improved risk assessment tools and help better forecast dust scattering events. DRIFTS and thermal imaging are two powerful optical techniques that can potentially provide continuous in-situ monitoring of bauxite residues surfaces drying state by remote sensing techniques.

3.3.1.1 DRIFT

The integrated absorbance measured by DRIFTS for sample thicknesses of 2, 4, 6, and 8 mm are shown in Figure 15A revealing the very complex nature of bauxite residues drying kinetics. As expected, the evaporation rates depend strongly on sample thickness indicating long-range transport through the bauxite residues porous microstructure must play an essential role in the drying process.

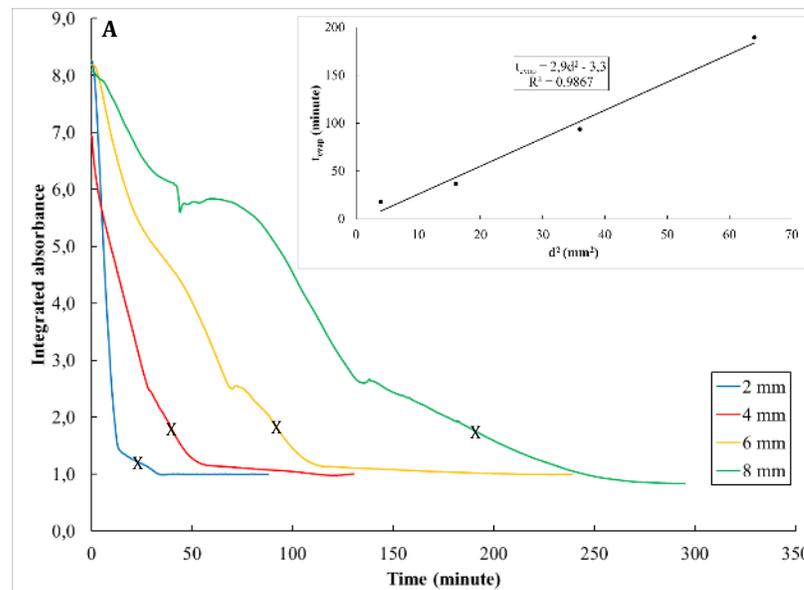


Figure 15. (A) Integrated absorbance of the peak at 5260 cm^{-1} as a function of time for sample thickness of 2, 4, 6 et 8 mm (initial solid fraction: 69%). **(B)** Evaporation time (t_{evap}) as a function of sample thickness squared (d^2).

Following the large initial drying rates that appear to be due to free water evaporation from the sample surface (i.e., initial absorbance from 8,0 to $\sim 2,5$), a discontinuous change in the evaporation rates appears at 17, 27, 65 and 137 minutes, for the 2, 4, 6 and 8 mm thick sample respectively. This seems to indicate a transition toward drying

rates becoming limited by bulk transport of water towards the sample's surface where free evaporation occurs. Indeed, water concentration and temperature gradients throughout the evaporating medium depth profile must exist, providing a driving force for long-range transport of water either by capillary forces and/or molecular diffusion and/or convection (Grifoll et al., 2005) (Cox and Chapman, 2001). The transport mechanisms that control the drying kinetics in these more advanced stages of the drying process must depend on ambient temperature and relative humidity as well as the permeability, microstructure and chemical composition of bauxite residues.

To determine whether the dominant water transport mechanism is diffusive in nature, the relationship between evaporation half-time in the latter drying regime (t_{evap}) and the sample thickness squared (d^2) was established. Indeed, if we consider that the sample holder depth is related to the root-mean-squared displacement of a diffusing molecule, the relation between d^2 and the effective diffusion coefficient (D_{eff}) should follow:

$$d^2 \propto D_{eff} \times t_{evap} \quad [1]$$

Figure 15B shows this linear relationship is obeyed thereby suggesting the possible limiting process in water evaporation to be diffusive.

A 6 mm thick bauxite residue sample was filmed throughout the drying process in order to elucidate any morphological change that might accompany the intriguing and ubiquitous transient steady states in the drying mechanism (i.e., that appears in the range of 5,0-6,0 integrated absorbance). A sample of bauxite residue having 59% initial solid fraction was used as these samples displayed the most pronounced transient steady-state regime (i.e., between 100 and 150 min, Figure 16).

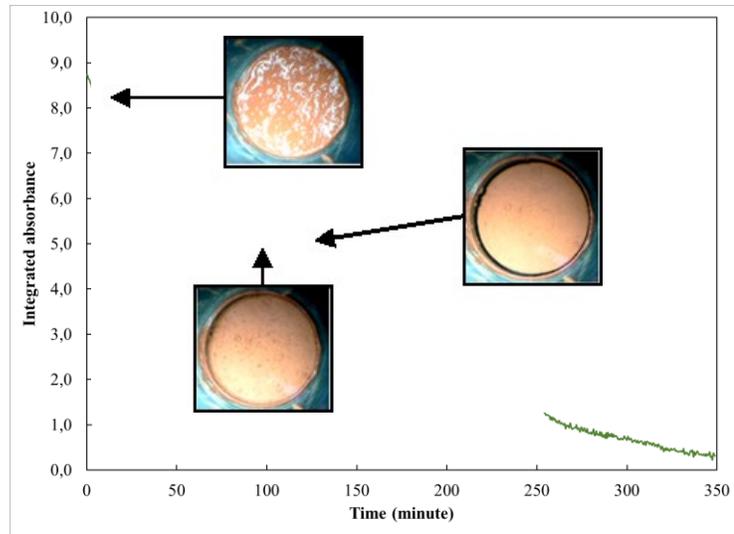


Figure 16. Evolution of the integrated absorbance (peak at 5260 cm^{-1}) with time for the 6 mm thickness sample. Visual inspection highlights significant physical changes that coincide with changes in the drying kinetics regime (initial solid fraction: 59%).

With the images collected throughout the drying process, conclusions can be drawn about the shift in drying kinetics. The initial drying rates (up to ~ 80 minutes) supports the hypothesis that bauxite residues sediment, leaving the supernatant water to evaporate freely from the bauxite residue surface. One notes that this kinetic regime is only observed for bauxite residues with the highest water content. Once supernatant water has evaporated completely (beyond ~ 80 min.), drying rates appear to become limited by bulk transport kinetics. In addition to this phenomenon, a contraction of the bauxite residue sample occurs due to the considerable mass loss yielding an increase in the surface area exposed for evaporation impacting drying kinetics beyond 150 minutes.

To pinpoint any changes in the drying kinetics according to the ageing/weathering of the bauxite residues, samples at different stages in the mud farming process were analysed (initial solid fraction of 59%, 69% and 75%, corresponding to 1, 2, and 3 years storage time, respectively). The experiment was carried out with a 6 mm thick sample (Figure 17). As expected, the time necessary for complete evaporation is shorter for samples with higher initial solid fractions. Qualitatively, however, evaporation rates display several similarities in all three samples.

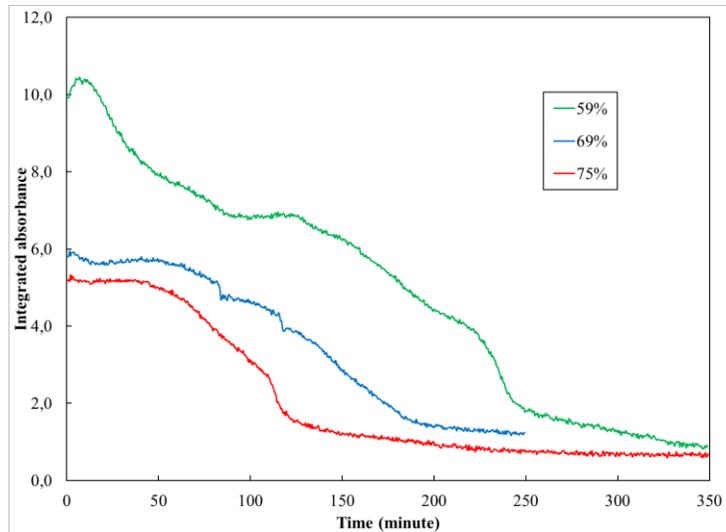


Figure 17. Evolution of the integrated absorbance (peak at 5260 cm^{-1}) with time for a 6 mm thick bauxite residue samples with initial solid fractions of 59% (green), 69% (blue) and 75% (red).

From these spectroscopic observations and concomitant visual inspection, it is concluded that macroscopic changes in the evaporating bauxite residue sample only occur when there is a sufficient proportion of mass lost in the drying process. This surely results from mechanical stress arising from capillary forces. To assess the cause of the slight differences of the evaporation rates, further investigations are underway to elucidate the influence of mud farming on the microstructure and consequently, on the drying kinetics of bauxite residues.

3.3.1.2 Thermal imaging

Similar experimental conditions and sample preparation protocols to those explored with DRIFTS were also used during thermal imaging experiments. The thermal images display a significant temperature contrast resulting from evaporative cooling thereby enabling evaporation kinetics to be monitored experimentally as shown in Figure 18.

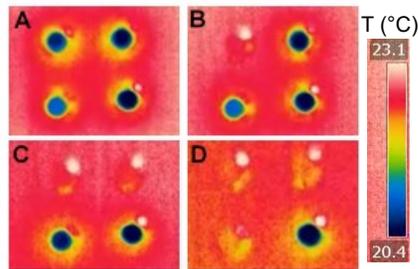


Figure 18. Snapshots from a time series showing thermal images of evaporating bauxite residue slurry from 2 mm (top left), 4 mm (top right), 6 mm (bottom left) and 8 mm (bottom right) thick samples: as prepared **(A)**, and upon complete drying of the 2 mm **(B)**, 4 mm **(C)** and 6 mm **(D)** thick sample.

Evolution in the samples surfaces temperature (blue: 2 mm, red: 4 mm, yellow: 6 mm, green: 8mm) are compared with the ambient temperature (black trace) in Figure 19A. As for DRIFTS measurements, drying times increase with sample thickness. Lower surface temperatures are measured in the initial stages of the drying process suggesting free evaporation of the supernatant water. Then, the surface temperature is observed to increase indicating a significant decrease in the evaporation rate. Providing further evidence for the water transport mechanism suggested by analysis of the DRIFTS data, the linear relationship between evaporation half-time, t_{evap} , (i.e., displayed by X in Figure 19A) and the sample thickness squared, d^2 , was also observed in thermal imaging experiments (Figure 19B) suggests drying rates are limited by diffusion of water through the bauxite residue samples.

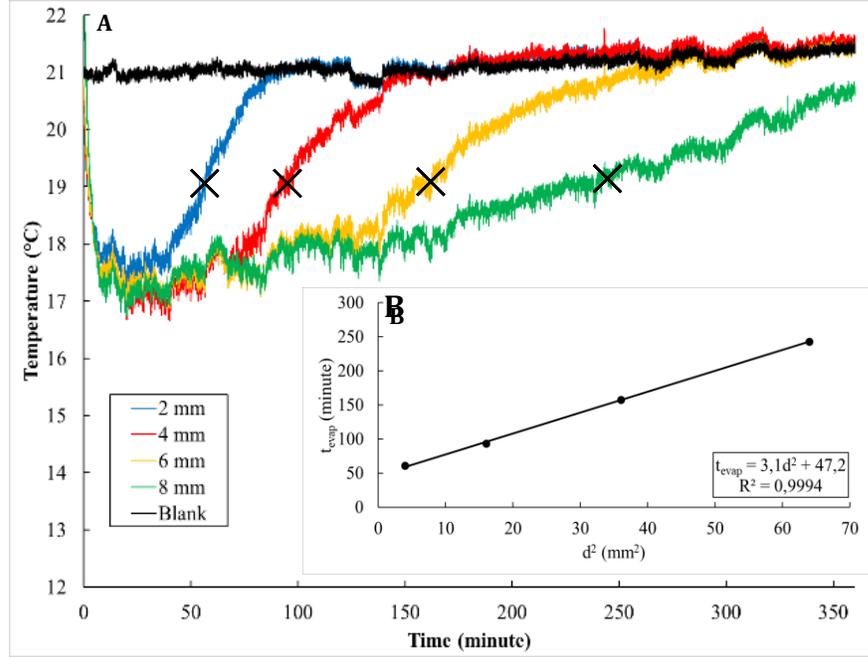


Figure 19. (A) Evolution in the surface temperature during drying of bauxite residues with an initial solid fraction of 59% and sample thicknesses of 2, 4, 6 and 8 mm. **(B)** Evaporation time (t_{evap}) as a function of sample thickness squared (d^2).

The slopes in figure 15B and 19B provide apparent diffusion coefficients for water in bauxite residues of $(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-5}$ and $(2.72 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, respectively. These experimental values, lower than commonly measured gas phase diffusion coefficients (Jabro, 2009), could be explained by the microstructure of the medium that diminishes the effective diffusion coefficient through the interstitial air within the bauxite residues pore structure. Indeed, when diffusive transport occurs in porous media, an effective diffusion coefficient (D_{eff}) can be described using the molecular diffusion coefficient in air (D_{air}), the porosity of the sample (Gommes et al., 2009) (φ) and the tortuosity of its pore structure (τ). Contributions arising from adsorption of water on pore surfaces are described using parameters that account for the water/bauxite residues interactions namely, a partitioning coefficient (K_i), the bauxite residue/air volume ratio (r_{sp}) and the specific surface area (SSA), (Bartels-Rausch et al., 2013):

$$D_{\text{eff}} = D_{\text{air}} \times \frac{\varphi}{\tau} \times \frac{1}{1 + r_{\text{sp}} \times K_i \times \text{SSA}} \quad [2]$$

The greater the tortuosity compared to the porosity, and the more favourable the water-bauxite residues interactions, the greater the SSA, and the larger the bauxite residue/air volume ratio, the smaller D_{eff} compared to D_{air} . Clearly, accounting for these effects on the gas phase diffusive transport properties in bauxite residues requires detailed investigations of their microstructure, mineralogy and surface chemistry. For instance, as Kaolinite shows a higher K_i than iron oxides, a greater Kaolinite content could result in a decrease in D_{eff} (Ho and Webb, 2006). To understand how drying rates are limited by gas phase bulk diffusive transport kinetics, characterisation of bauxite residues granulometry and morphology were thus performed using DLS, XRD, SEM and X-ray tomography.

3.3.2 Characterization of bauxite residues

3.3.2.1 *Dynamic light scattering (DLS)*

Lift off occurs when the wind drag force surpasses cohesion (i.e., capillary) and gravitational forces. These vary strongly with particle size. Data acquired with the weather station reveals that the average wind speed value is ~ 15 km/h with gusts occasionally reaching up to 40 km/h at the BRSA.

Figure 20A demonstrates capillary forces (black trace) dominate wind drag force (yellow and blue traces) and ensure particles adherence to wet bauxite tailings. When bauxite residues dry off, wind drag force can overcome gravitational force (red trace) for particles smaller than 140(225) μm when wind speed in excess of 15(40) km/h are encountered.

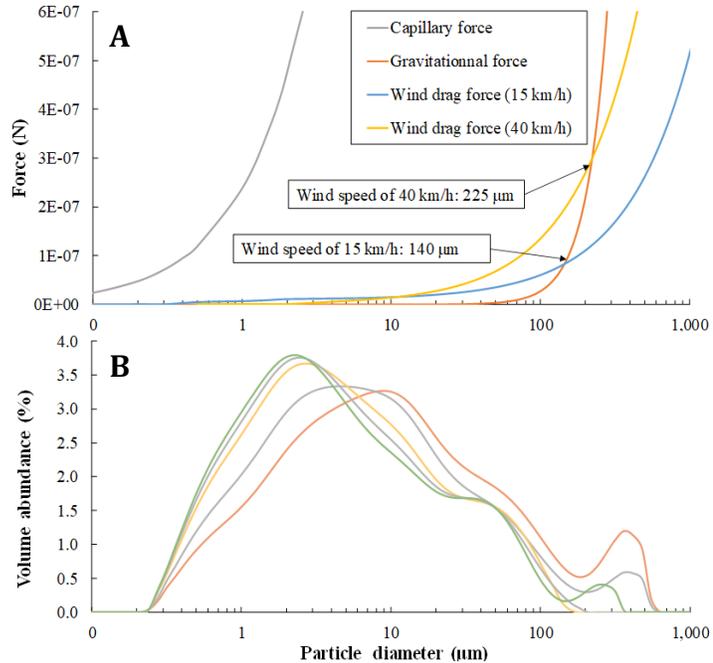


Figure 20. The magnitude of capillary, wind drag and gravity forces, which depend on the diameter of the bauxite residue particles **(A)**, are compared with typical size distributions of bauxite residues obtained by DLS **(B)**.

Measurements of the size distribution of bauxite residues (Figure 20B) reveal that 90% (volume abundance) of dry bauxite residues are smaller than the transition size and are thus prone to be wind-borne to neighbouring urban areas (Roach et al., 2016). Also, DLS analyses reveal the heterogeneity of bauxite residues which can vary depending on parameters such as the initial bauxite chemical composition or/and the conditions of the Bayer process.

The size, structure, wetting angle and density used to evaluate the different forces acting on dust particles were approximated considering bauxite residues to be spherical iron oxide particles. Hence, a thorough analysis of the morphology and crystalline composition of bauxite residues could improve our description of the residues inclined to fugitive lift-off events.

3.3.2.2 X-Ray Diffraction (XRD)

Crystalline phases were identified with XRD and display variations in relative abundances amongst the different fractions of the size distributions (Figure 21). More precisely, Bayer Process Characteristic Solids (BPCSs) including Sodalite, Whewellite and Cancrinite (highlighted in Figure 21) are more abundant in smaller particles. The BPCSs are formed mostly by precipitation on the bauxite particles surface during pre-desilication. This process is not selective according to the particles size. Thus, surface-to-volume ratio of small particles being larger, they show higher proportions of BPCSs. Furthermore, Kaolinite normally dissolves in the pre-desilication process, transforming into sodalite and cancrinite which explains their opposite trend with particle size.

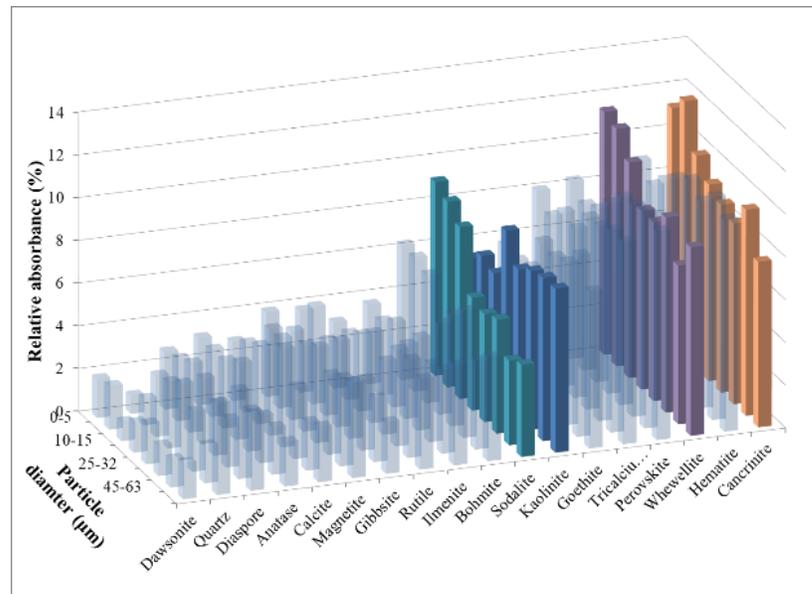


Figure 21. Relative abundances of the different crystalline phases found in bauxite residues for selected size fractions. The systematic variations in relative abundance for BPCS are highlighted.

DRX results underline the complexity of the bauxite residues crystalline composition which may impact their water vapour diffusive transport properties. Adsorption isotherms could help quantify the water-bauxite residues surface partition coefficient

and hence, its impact on the transport kinetics according to specific interactions of water vapour with the various crystalline phases present.

3.3.2.3 Scanning Electron Microscopy (SEM)

The morphology of the bauxite residues influences water vapour transport properties and was thus investigated using SEM. The broad distribution of particle size found in bauxite residues revealed by DLS is confirmed in Figure 22A.

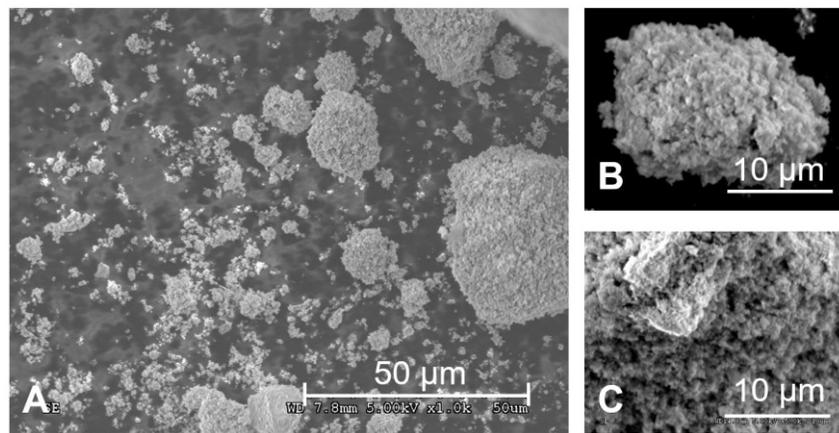


Figure 22. Bauxite residues observed by SEM (A: x 200. B and C: x 5000).

Interestingly, the SEM micrographs (Figure 22B and 22C) reveal a qualitatively significant surface roughness and nanoporosity which may impact wetting behaviour, transport properties as well as capillary condensation while lowering particle density and increasing SSA. Thermodynamically, the convex surfaces have a higher vapour pressure and thus, evaporate more rapidly than concave surfaces such as pores. Indeed, nanopores can thus significantly impact drying rates according to the so-called Kelvin effect. In this case, the slowly decreasing drying rates observed by DRIFTS and thermal imaging at the end of the evaporation process could be due to capillary condensation in the samples nanoporosity. Therefore, while interstitial water evaporates first, leaving the particles with a wetting layer, the evaporation becomes selective to the morphology and porosity of the sample later in the drying

process as the effects of the sample nanoporosity manifest themselves. All these phenomena may contribute to decreasing the effective diffusion coefficient that characterises water transport in bauxite residues (Thiery et al. 2017; Xu, L et al. 2008).

3.3.2.4 X-ray microtomography

As the microstructure of the bauxite residues is impacted by mud farming activities and evolves with storage time, their micron scale porosity was probed using X-ray tomography. In the 3-D micrograph reported in Figure 23, denser areas are displayed in grayscale highlighting the tortuosity and the porosity of bauxite residues at 69% initial solid fraction.

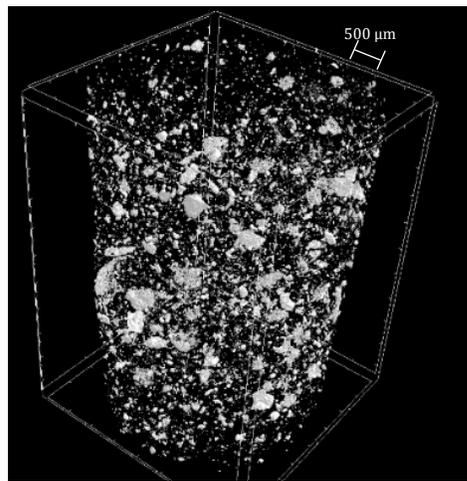


Figure 23. X-ray micro-tomography image of a compacted bauxite residue at 69% initial solid fraction.

Through image processing, the pore size distribution was acquired (Figure 24) from which an average pore diameter of $\sim 14 \mu\text{m}$ was calculated. Ongoing work will provide samples' tortuosity enabling, along with partition coefficients measurements, to assess the validity of Eq. 2 to describe the rate-limiting step that controls tailing drying rates, namely diffusive transport of water vapor in the interstitial air within bauxite residues. Also, further microtomography measurements with different

compaction conditions will inform us on the influence of mechanical stress (i.e. mud farming) on the porosity and therefore, the drying rates of the bauxite residues.

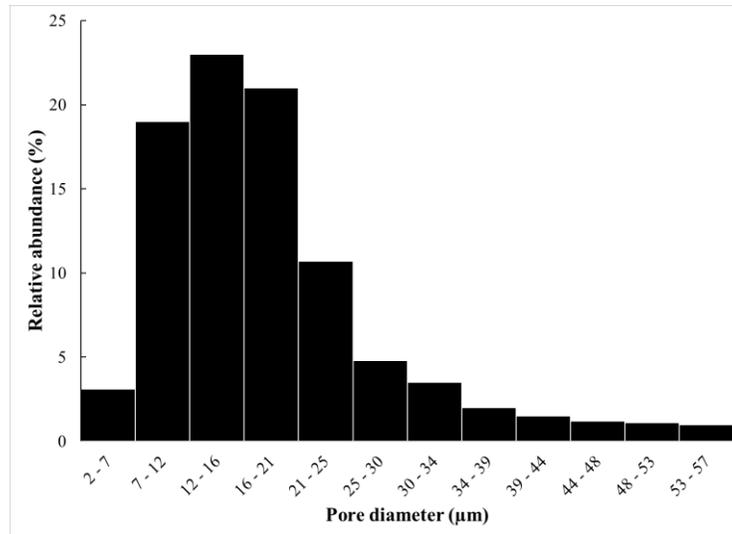


Figure 24. Pore size distribution for a 69% initial solid fraction bauxite residue sample.

3.4 Conclusion

Though preliminary, this study suggests that the limiting step towards the drying process of bauxite residues is gas phase diffusion through interstitial air within the bauxite residues internal microporosity. The micro-scale morphology and granulometry, the complex mineralogy and numerous crystalline phases displayed by bauxite residues must be better characterised and understood to describe their impact on water transport mechanism and therefore, on the resulting drying kinetics. Better account for the dependence of all relevant physicochemical properties on the ageing/weathering processes and mud farming activities should also improve predictions in their drying kinetics. Therefore, further investigations on the dust particles sampled in-situ will enable the particles most prone to be scattered away to be identified, providing deeper insights into the lift-off mechanism to be garnered.

While fugitive dust emissions from residue management facilities are not a seasonal phenomenon, their impact on neighbouring communities presents important

specificities during Winter conditions resulting from qualitative alterations of snow optical properties such as its albedo and its reflectivity. Furthermore, while mineral dust content impacts these radiative properties of snow, it can also enhance snow metamorphism and sublimation, increase the occurrence of melting and thus, affect the hydraulic budget of management facilities. Hence, extension of this work for studies relevant to Winter conditions is underway. In order to reach those particular experimental conditions, a prototypical environmental cell has been developed to access a broader range of temperature (-30 to +50 °C) and relative humidity. The phase change from liquid to solid water in Winter conditions will impact transport kinetics and thus, drying rates. The study of evaporation/sublimation kinetics as a function of temperature will therefore enable us to pinpoint essential changes in the (gas or liquid/solid phase) transport phenomena that control the drying process during Winter.

Complementary field work involving thermal imaging monitoring of drying rates, along with studies of the impact of bauxite residue dust scattering on the snowpack should improve forecasting efforts and the development of risk assessment tools appropriate for bauxite residues management areas in Winter conditions. While current tools are already very successful at reducing the occurrence scattering events, strategies towards prevention and mitigation of fugitive dust emissions must continuously improve to reduce the impact of mining activities on surrounding urban communities.

3.5 Acknowledgements

We thank the Fond de recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT), Rio Tinto Alcan Inc., Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles (MERN) for grants supporting this work. We also thank an anonymous referee for valuable suggestions to improve the manuscript. We gratefully acknowledge Rio Tinto Alcan

Inc. in Vaudreuil, Canada for providing bauxite residue samples, access to the BRSA and technical support.

References

Bartels-Rausch, T., Wren, S.N., Schreiber, S., Riche, F., Schneebeli, M., Ammann, M., 2013. Diffusion of volatile organics through porous snow: impact of surface adsorption and grain boundaries. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 6727–6739.

Cox, K.R., Chapman, W.G., 2001. *The Properties of Gases and Liquids*, 5th Edition By Bruce E. Poling, John M. Prausnitz, and John P. O'Connell. McGraw-Hill: New York. 2001. 768 pp., *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society.

Ebrahim, S., Dani, O., 2010. Thermo-evaporative fluxes from heterogeneous porous surfaces resolved by infrared thermography. *Water Resour. Res.* 46.

Frimmel Fritz, H., 2006. *Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems*. Von W. Stumm. Wiley, Chichester, *Angew. Chemie* 105, 800.

Fuller, R.D., Nelson, E.D.P., Richardson, C.J., 1982. Reclamation of Red Mud (Bauxite Residues) Using Alkaline-Tolerant Grasses with Organic Amendments¹. *J. Environ. Qual.* 11, 533–539.

Gommes, C.J., Bons, A., Blacher, S., Dunsmuir, J.H., Tsou, A.H., 2009. Practical methods for measuring the tortuosity of porous materials from binary or gray-tone tomographic reconstructions. *AIChE J.* 55, 2000–2012.

Grifoll, J., Gastó, J.M., Cohen, Y., 2005. Non-isothermal soil water transport and evaporation. *Adv. Water Resour.* 28, 1254–1266.

Ho, C.K., Webb, S.W., 2006. *Gas Transport in Porous Media, Theory and Applications of Transport in Porous Media*. Springer Netherlands.

Hu, Y., Liu, X., Xu, Z., 2003. Role of crystal structure in flotation separation of diasporite from kaolinite, pyrophyllite and illite. *Miner. Eng.* 16, 219–227.

Jabro, J.D., 2009. Water Vapor Diffusion Through Soil as Affected by Temperature and Aggregate Size. *Transp. Porous Media* 77, 417–428.

Roach, G.I.D., Jamieson, E., Pearson, N., Yu, A.B., 2016. Effect of Particle Characteristics on the Solids Density of Bayer Mud Slurries BT - Essential Readings in Light Metals:

Volume 1 Alumina and Bauxite, in: Donaldson, D., Raahauge, B.E. (Eds.). Springer International Publishing, Cham, pp. 417–424.

Sparks, D.L., 2003. 2 - Inorganic Soil Components BT - Environmental Soil Chemistry (Second Edition). Academic Press, Burlington, pp. 43–73.

Thiery, J.; Rodts, S.; Weitz, D. A.; Coussot, P., 2017. Drying regimes in homogeneous porous media from macro- to nanoscale. *Phys. Rev. Fluids*, 2 (7), 74201.

Xu, L.; Davies, S.; Schofield, A. B.; Weitz, D. A., 2008. Dynamics of Drying in 3D Porous Media. *Phys. Rev. Lett.*, 101 (9), 94502.

Chapitre 4

L'imagerie thermique : Une méthode innovatrice pour mesurer les cinétiques d'assèchements dans les milieux poreux

Résumé

Les épisodes d'emportement de poussières provenant des sites de gestion de résidus miniers sont une préoccupation environnementale importante pour les industries minières. De plus, la grande variabilité des conditions météorologiques et notre faible compréhension des cinétiques d'assèchement rend la prévision et la réduction des émissions fugitives de poussières ardues. Afin de mieux appréhender ce problème, l'imagerie thermique a été utilisée pour étudier les cinétiques d'évaporation des résidus de bauxite en fonction de l'épaisseur des échantillons et de l'humidité relative. La dépendance des cinétiques d'assèchement et des flux d'évaporation avec la profondeur des portes-échantillons observée expérimentalement dans le stade d'évaporation tardif illustre un processus qui est limité par la diffusion de l'eau en phase gaz dans les microporosités internes des résidus de bauxite. Quant aux coefficients de diffusion effectifs obtenus, leur valeur largement inférieure à celles normalement retrouvées pour une molécule qui diffuse dans l'air libre est la conséquence d'une forte adsorption de l'eau sur la surface des résidus de bauxite. Ces résultats préliminaires constituent une validation méthodologique pour de futures études systématiques des cinétiques d'assèchement en fonction de différentes conditions environnementales (e.g. température, vent) et ainsi étendre l'application de l'imagerie thermique pour des mesures terrain. Il est présentement question

d'acquérir une meilleure compréhension et description des cinétiques complexes en conditions hivernales et selon les différentes étapes dans le processus d'étalement, de compactage et de hersage des résidus miniers. À terme, les efforts déployés conjointement dans les différentes facettes du projet pourraient mener à améliorer la capacité des sites de résidus miniers à prévoir et/ou atténuer les emportements de poussières en fournissant des outils pour évaluer les risques d'émissions fugitives de poussières et les prévenir.

Contributions de l'auteure

L'article « Thermal Imaging: A Novel Approach To Study Evaporation Kinetics From Mine Tailings » a été soumis au périodique Water Resources Research (WRR) le 1^{er} mai 2019 et rapporte des travaux effectués au cours de ma maîtrise. La revue de la littérature, le développement des méthodes de caractérisation, la conception de l'expérience, l'interprétation des résultats et la rédaction de l'article ont été effectués par l'auteure. Le co-auteur Étienne Beaumont a participé aux manipulations en laboratoire avec la caméra thermique. Emrik Dauphinais a contribué aux discussions scientifiques pour faire avancer le projet et Joanick Bourret, au développement de la méthodologie expérimentale. Patrick Ayotte et Nicolas-Alexandre Bouchard ont participé à la réalisation des travaux tout au long de ma maîtrise à titre de conseillers et à la rédaction de l'article.

Thermal Imaging: A Novel Approach To Study Evaporation Kinetics From Mine Tailings

J. Maurais¹, E. Beaumont¹, J. Bourret¹, E. Dauphinais¹, N.-A. Bouchard² and P. Ayotte¹

¹Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, J1K 2R1, CANADA

²Rio Tinto Alcan International Limited, 1955 boul. Mellon, Jonquière, G7S 4L2, CANADA

Corresponding author: Josée Maurais (Josée.Maurais@USherbrooke.ca)

Key Points:

- Thermal imaging provides quantitative data for the dependence of water drying rates of wet mine tailings on relative humidity.
- Late stage drying kinetics of wet mine tailings are limited by water vapour diffusion from the evaporation front to the sample's surface.
- Water adsorption on bauxite residues surfaces is responsible for the smallness of the effective diffusion coefficient.

Référence : Maurais, J., Beaumont, É., Bourret, J., Bouchard, N.-A. et P. Ayotte. Thermal Imaging: A Novel Approach To Study Evaporation Kinetics From Mine Tailings, *Submitted in Water Resour. Res.* 2019.

Abstract

Predicting when mine tailings disposal sites become prone to dust scattering events is hampered by our limited understanding of the drying rates of their surface layers. Thermal imaging was used to investigate the drying kinetics of bauxite residues as a function of sample thickness and relative humidity. Late stage drying behavior, namely the thickness dependence of drying kinetics and average fluxes, reveals that evaporation kinetics are limited by gas phase diffusion through interstitial air within the bauxite residues internal microporosity. The smallness of the effective diffusion coefficient suggests that water adsorption on particle surfaces is the dominant phenomenon responsible for the slow transport kinetics that controls the drying rates of bauxite tailings. These preliminary results constitute a methodological validation for further systematic studies of the effect of mud farming operations on the microstructure of bauxite residues, and incidentally, on their drying kinetics with straightforward extension to Winter conditions. Along with efforts devoted to identifying aggravating environmental conditions based on detailed analyses of historical meteorological records that preceded past dust emission events, these enquiries will help develop predictive analytical and management tools that may improve forecasting of fugitive dust emissions. Furthermore, they may also contribute to improve accuracy of risk assessment protocols, support intervention and mitigation strategies, and underpin optimisation efforts for mining residues management.

Keywords: evaporation kinetics, thermal imaging, mine tailings, effective diffusion coefficient, water transport mechanisms, evaporative fluxes, fugitive dust emissions, water adsorption on mineral surfaces, vapour diffusion in porous media, capillary flow in bauxite residues

4.1 Introduction

Fugitive dust emissions emanating from mining residues can be a significant environmental concern facing tailing storage facilities resulting in prevention and mitigation efforts that are costly and labour intensive (Allan, 1995; Power, Gräfe, & Klauber, 2011). Forecasting and risk assessment efforts are hampered by our limited understanding of the drying rates and poor knowledge of aggravating meteorological conditions leading to fugitive dust emission events. These challenges are especially compounded during Winter conditions causing acute environmental consequences when dust particles emanating from bauxite residues storage areas (BRSA) scatter over snow-covered neighbouring urban communities (Aoki et al., 2006; Warren & Wiscombe, 1980).

To tackle this problem, historical meteorological records have been scrutinized in order to highlight the aggravating environmental effects that lead to, and trigger fugitive dust emissions, surveys which guide the investigation of drying kinetics towards the most critical and relevant experimental conditions for laboratory studies. Among the environmental parameters and meteorological conditions that are continuously monitored on site by a weather station nearby the BRSA namely, wind speed and direction, precipitations, as well as atmospheric temperature and relative humidity (RH), this latter was shown to be the most aggravating environmental parameter leading to dust particles scattering events (Maurais et al., 2018). Therefore, the dependence of the drying kinetics of bauxite residues on RH and sample thickness, at a fixed temperature of 310 K, using thermal imaging techniques is described in this work allowing invaluable insight into the water transport mechanisms limiting the evaporation process to be garnered.

Previously reported methods for measuring water content, drying rates and evaporative fluxes include time-domain reflectometry (Topp & Davis, 1985; Wang, Xia, Wang, & Lu, 2012; Yu & Drnevich, 2004), dielectric constant measurements (Van Dam, 2014; Wang et al., 2012), electrical conductivity or resistivity (Brevik, Fenton, & Lazari, 2006; Sheets & Hendrickx, 1995), visual inspection of the evolution of the

drying front within the sample (Shokri, Lehmann, & Or, 2009; Shokri & Or, 2011), heat-pulse probes (Bristow, 1998; Bristow, Campbell, & Calissendorff, 1993; Hopmans, Šimunek, & Bristow, 2002), to name a few. Unfortunately, these methods lack sensitivity and selectivity for the surface and/or cannot be easily deployed for continuous in-situ monitoring and field applications. Thermal imaging techniques possess those attributes and may be equally effective to probe drying kinetics under controlled conditions in the laboratory as well as providing a potentially powerful management tool to characterize evaporation from bauxite tailing surfaces at BRSA. However, it needs to be recognized that validation of the thermal imaging contrast levels under environmentally and seasonally specific conditions is required for proper interpretation of observations performed in the field.

Drying kinetics of porous materials are very complex, displaying contributions from a number of different water transport mechanisms resulting in distinctive regimes and stages that depend all sensitively on water content as well as environmental conditions (McKenna Neuman, Boulton, & Sanderson, 2009). Indeed, when the water content is elevated, as in the early stages of drying, capillary flow dominates water transport to the surface (stage I) allowing large evaporation fluxes to be sustained (Teng, Zhang, Zhang, Zhao, & Sheng, 2019). Eventually, rupture of the wetting layer at the percolation threshold causes an hydraulic discontinuity which shifts the limiting water transport mechanism from capillary flow to gas phase diffusion causing a significant slowing down of the evaporation rates (stage II) (Griend & Owe, 1994; Or, Lehmann, Shahraeni, & Shokri, 2006; Saravanapavan & Salvucci, 2000). The water content at which the transition from stage I to stage II occurs can be correlated to the microstructural features of the porous media (Shokri & Or, 2011). Therefore, it is expected that the drying kinetics of bauxite tailings should not only depend strongly on their water content, but also on their composition, as well as on their morphological and physico-chemical properties, attributes that determine the dominant water transport mechanism. Clearly, forecasting abilities depend critically on a detailed understanding of the bauxite tailings evaporation kinetics.

The results presented herein are a preliminary account of ongoing efforts towards improving our description of the complex evaporation/sublimation kinetics of water/ice from wet/frozen residues, and their dependencies on environmental conditions. We strive to provide quantitative rates data that are essential to predict the evolution of the drying process, and its dependence on meteorological conditions representative of those found at BRSA (Ben Neria, Assouline, Shavit, & Weisbrod, 2014). A methodology is described that exploits thermal imaging techniques as quantitative tools to help describe, understand, probe and predict the evolution of bauxite residues surfaces drying kinetics. Collectively, these investigations should improve our ability to forecast and prevent the occurrence of fugitive dust emissions as well as devise efficient risk assessment and monitoring tools to assist in mining residues management and environmental mitigation efforts.

4.2 Materials and Methods

These investigations aim to validate a systematic methodology to quantify the drying kinetics, their dependence on the relative humidity and temperature, as well as revealing contributions from the microstructure and water adsorption properties of bauxite tailings. Portability and ease of use render thermal imaging techniques promising and attractive tools for real-time monitoring of the evaporation process from the surface of BRSA in the field. The elucidation of the drying mechanisms and rates using surface-sensitive and selective optical methods such as thermal imaging (infrared camera; FLIR® Model A320) is demonstrated here through surface temperature measurements of evaporating bauxite residues. Indeed, the evaporating media displays lower temperatures than those of the reference samples due to evaporative cooling. The decrease in surface temperature of evaporating bauxite residues results from the quasi-steady state between the latent heat flux of evaporation from the samples surface and the heat flux sustained by their thermal conductivity and the gradient in their temperature depth-profile. The evolution of the temperature difference between the samples' surface and of the reference sample

(ΔT) throughout the evaporation process therefore highlights changes in their drying rates and enables the quantification of their evaporation kinetics (Monteith, 1981).

The bauxite residue samples collected at the BSRA on various sites, and at different drying stages, were rinsed, dried and prepared with an initial solid fraction of 70% (m_b/m_t , where m_b is the mass of dry bauxite residues and m_t the total mass of wet bauxite residues) allowing a systematic study of the evaporation processes in the later stages of drying where fugitive dust emissions are most likely to occur. In order to provide insight into whether the diffusive and/or capillary processes limit water transport to the surface and thus, the evaporation rate, sample holders with various depths, $d = 2, 4, 6, \text{ and } 8 \text{ mm}$, were used. Surface temperature measurements were performed using compacted samples of wet bauxite residues until completion of water evaporation. Samples and references were introduced in a controlled environmental chamber (Humidity test chamber; VWR® Model 9005L) and maintained under fixed temperature and ambient pressure (310 K and 1 atm) and exposed to controlled relative humidity (RH) conditions of 35%, 40%, 50%, 60% and 70%. The thermal camera was placed in the experimental chamber and connected to a data processing software, allowing continuous and simultaneous measurements of the reference sample and bauxite residues' surface temperatures to be performed for each sample thickness, as can be gleaned from representative snapshots of a typical experimental time series reported in Figure 25.

Water adsorption isotherms were also performed using initially dry bauxite residue samples under the same conditions (i.e., $T = 310 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, and selected RHs). Once thermodynamic equilibrium is reached between the bauxite residue sample and the selected environmental conditions, the gain in mass of the sample due to the adsorbed water mass (m_w) was determined using a high precision analytical balance enabling their water content to be measured.

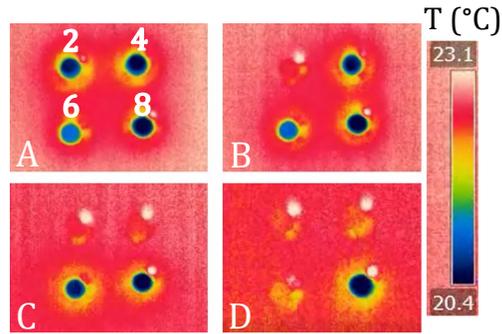


Figure 25. Snapshots from a time series showing thermal images of evaporating wet bauxite residue from 2 mm (top left), 4 mm (top right), 6 mm (bottom left) and 8 mm (bottom right) thick samples: as prepared **(A)**, and upon complete drying of the 2 mm **(B)**, 4 mm **(C)** and 6 mm **(D)** thick sample.

4.3 Results and Discussion

Evaporation kinetics from porous media depend strongly on their water content along with their physicochemical and morphological properties. At water contents above a critical threshold value, capillary flow supplies the evaporating surface with water and is the dominant water transport mechanism that controls drying rates. The specific threshold volumetric water content, θ_{thr} , is defined by the minimal water content for which long-range transport by solute diffusion in the liquid phase is possible. Below θ_{thr} , the hydraulic continuity is disrupted, and the evaporation kinetics become increasingly limited by water vapour diffusion from the vaporisation front to the sample's surface. Therefore, θ_{thr} informs us on the dominant transport mechanism likely to limit the evaporation of water and can be evaluated using a non-linear empirical relationship that relates θ_{thr} with the specific surface area (SSA) of the porous medium (Moldrup, Olesen, Komatsu, Schjønning, & Rolston, 2001):

$$\theta_{thr} = 0.039 \cdot SSA_{vol}^{0.52} \quad [1]$$

Equation [1] indicates that materials with high SSAs, such as bauxite residue (44-87 cm^2/g) (Li, 1998, 2001; Li & Rutherford, 1996), yield in a higher value of θ_{thr} . This suggests that the range of percent volumetric water content (V_w/V_t , where V_w is the

volume of water and V_t the total volume of wet bauxite residues) under which capillary flow can sustain elevated drying rates is limited to the very early stages of the drying process in bauxite residues.

Using the SSAs reported in the literature (Li, 1998, 2001; Li & Rutherford, 1996) and the densities measured for the bauxite residue used in this study ($\rho_{\text{bulk}} = 1.2 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$), θ_{thr} is found to vary between 31 % and 44 %, with an average value of 38 ± 4 % (V_w/V_t). The bauxite residue samples were thus prepared with an initial dry fraction of 70 % (m_b/m_t), which corresponds to an initial volumetric water content of 37 %. Therefore, a contribution from capillary flow driven evaporation (i.e. stage I) is expected in the early stages of the drying process for the experimental conditions explored in this work. Subsequently, gas phase water diffusion and adsorption are expected to be the dominant mechanisms that should limit water transport from the vaporisation plane to the evaporating samples' surface (i.e. stage II).

The evolution of the temperature difference between the bauxite residues and reference surfaces (ΔT) as a function of time for sample thicknesses, $d = 2, 4, 6,$ and 8 mm (black squares, red circles, green triangle, and blue diamonds, respectively), at selected relative humidities (RH = 35, 40, 50, 60, and 70 %, reported in Figure 26A, 26B, 26C, 26D, and 26E, respectively), reveals the complex nature of the drying kinetics for bauxite residues. As expected, the evaporation time depends strongly, and in a non-linear way, on d indicating that long-range transport through the bauxite residues porous microstructure must play an essential role in the drying process. The slower drying kinetics that occur at higher RH (e.g. RH = 70%, Figure 26E) show the distinct evaporation regimes most clearly, allowing conclusions on the limiting bulk transport mechanism for water

to be drawn. Lower initial ΔT values in Figure 26 for each RH reveal faster initial

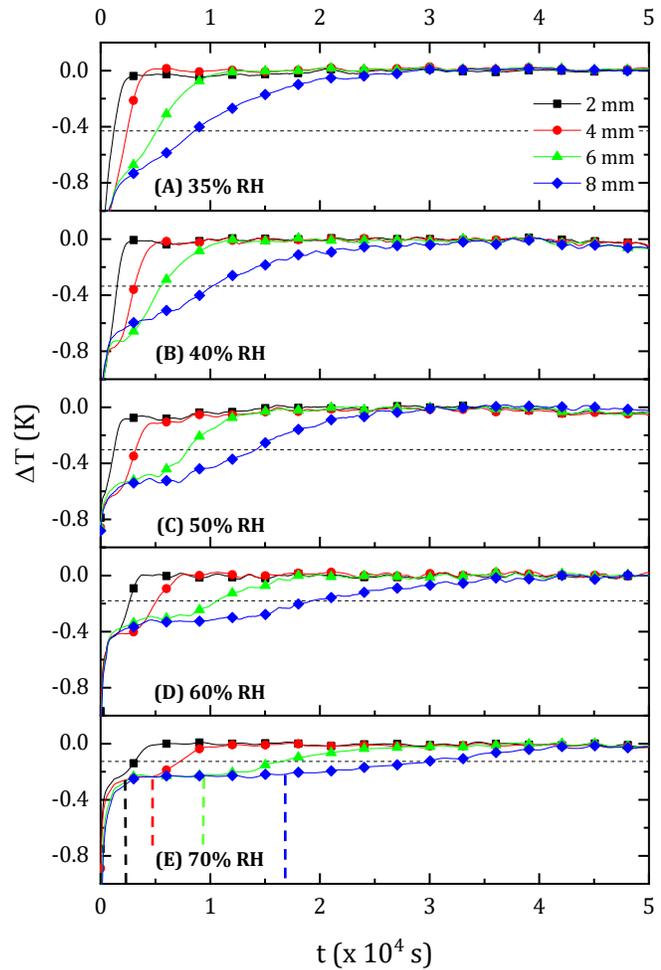


Figure 26. Evolution of the temperature difference (ΔT) between the sample and the reference surfaces during drying of bauxite residues prepared with an initial solid fraction of 70 % (m_b/m_t) at $T = 40$ °C. Sample thicknesses of 2 mm (black squares), 4 mm (red circles), 6 mm (green triangles) and 8 mm (blue diamonds) were monitored at relative humidities of 35% (A), 40% (B), 50% (C), 60% (D) and 70% (E). The dashed horizontal lines at $\frac{\Delta T_{free\ evap}}{2}$ in A, B, C, D, and E are used to identify stage II half-evaporation time (t_{evap}). The dotted vertical lines in (E) highlight the onset of the transition from stage I to stage II evaporation.

drying rates, that appear to be conspicuously independent of d . This is most likely due to free water evaporation in the early stages of drying which is sustained by rapid capillary flow to the surface (stage I), followed by an evaporation regime that becomes increasingly limited by the much slower diffusion of water vapour towards the samples surface as their thickness increases (stage II). Water vapour concentration and temperature gradients must establish quickly in the superficial layers of the evaporating medium depth profile, and evolve continuously throughout the experiment, maintaining a quasi-stationary state through the evaporating sample interfacial region that is determined by the environmental conditions (i.e., ambient T and RH). These gradients provide a driving force for long-range diffusive/convective transport of the heat and water vapour required to sustain evaporation from the samples surface, processes that explain the strong dependency of the drying kinetics and surface temperatures on the relative humidity (Grifoll, Gastó, & Cohen, 2005). These observations strongly suggest that the dominant mechanism and rate-limiting process that sustains the evaporation flux from the samples surface shifts from capillary flow to diffusive water vapour transport as the decreasing water content in evaporating bauxite residues compromises the hydraulic continuity between the vaporisation plane and the sample surface.

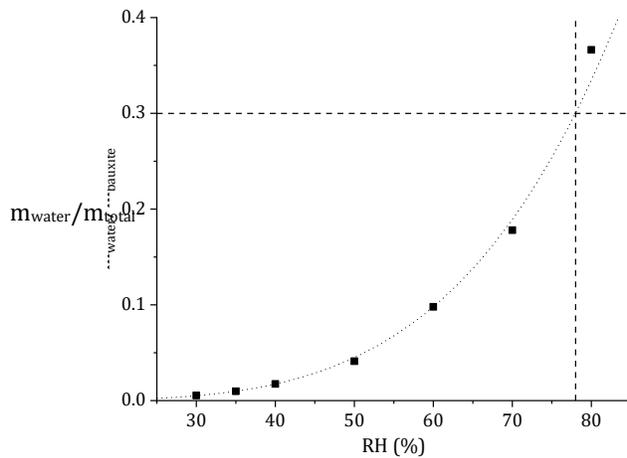


Figure 27. Adsorption isotherm of initially dry bauxite residues at 40 °C. The dotted line is a guide to the eye. The dashed lines highlight the fact that the equilibrium water content reaches 30% (mw/mt) at RH = 78 %.

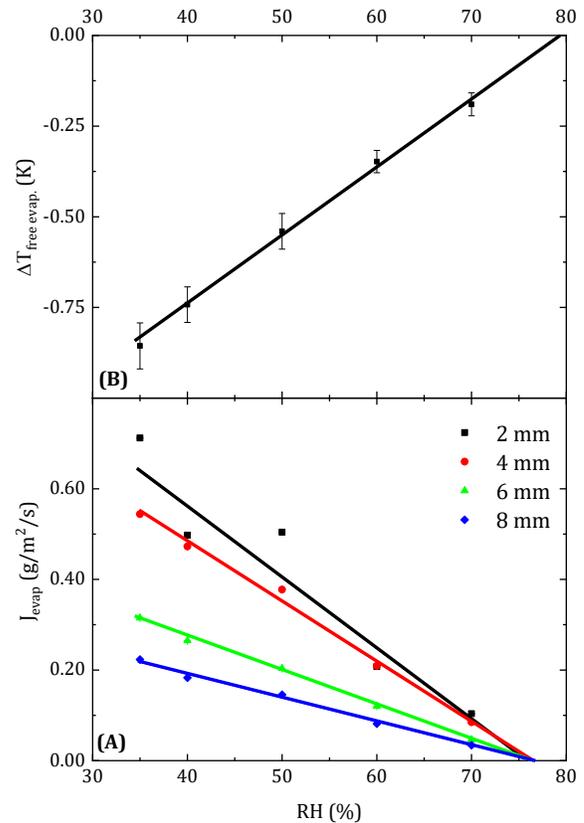


Figure 28. (A) Temperature difference in the initial stage of evaporation ($\Delta T_{\text{free evap.}}$) as a function of relative humidity (RH). **(B)** Dependence of the average evaporation fluxes (J_{evap}) for each sample thickness [$d = 2\text{mm}$ (black squares), 4mm (red circles), 6mm (green triangles), 8mm (blue diamonds)] as a function of relative RH.

In order to evaluate the average evaporation fluxes (J_{evap}) from the bauxite residue samples, the total mass of water evaporated from the sample had to be determined. To this end, adsorption isotherm measurements were performed at each relative humidity yielding the equilibrium water content within bauxite residues (Figure 27). With the initial water mass and the sample holder surface area well established, the total evaporation time (defined as the time when the samples and reference surface temperature differences are within 50 mK of each other as determined by thermal

imaging) allows the average evaporation flux to be calculated at the specific RH and d of each experiment (Figure 28A). Inspection of the dependence of J_{evap} on RH for each sample thickness (i.e., $d = 2, 4, 6,$ and 8 mm labeled by black squares, red circles, green triangle, and blue diamonds, respectively) provides important phenomenological information. J_{evap} decreases linearly with increasing RH, and intercepts the x-axis at $\text{RH} = 76 \pm 4 \%$ and that, irrespective of the sample thickness. This indicates that the surface boundary conditions imposed by the RH controls the evaporative flux. In addition, the temperature difference due to free water evaporation in drying stage I ($\Delta T_{\text{free evap.}}$), reported in Figure 28B, follows a linear relationship with RH and approaches zero when $\text{RH} = 79 \pm 4 \%$. The x-intercept values for Figure 28A and 28B are consistent with the adsorption isotherm of Figure 27, where the dashed lines indicate that an equilibrium water content of 30% (m_w/m_t) is reached at $\text{RH} = 78\%$. The large water uptake by the porous media under these equilibrium conditions is inherent to the nano/micro-porosity and large SSA of the bauxite residues. Interestingly data from Figure 28A also reveals that J_{evap} increases with decreasing d which can be explained by the fact that a larger fraction of the water content lies at, or near, the surface of the thinner samples where free water evaporation occurs, resulting in higher average drying rates. This dependence indicates that J_{evap} is not only controlled by the boundary conditions, which depend on RH, but also that long-range vapour phase diffusion which inhibits water transport from the vaporisation plane to the samples' surface, through the depleted evaporated zone.

As stage II of the drying process is interpreted as being diffusion-limited, it can be described by Fick's law using an effective diffusion coefficient (D_{eff}). Therefore, diffusive transport would require that the stage II evaporation half-time (t_{evap} , defined here as the time where the surface temperature reaches $(\frac{\Delta T_{\text{free evap.}}}{2})$ as displayed with dashed horizontal lines in Figure 26) and the sample thickness squared (d^2) follow a linear relationship. If we consider that d is proportional to the root-mean-squared displacement of a diffusing molecule, the correlation between t_{evap} , d^2 , and the effective diffusion coefficient (D_{eff}) should follow:

$$t_{evap} = \frac{d^2}{2D_{eff}} \quad [2]$$

Figure 29 shows that this linear relationship is obeyed, corroborating the diffusive nature of the rate limiting process for water evaporation in late stage drying. The effective diffusion coefficients for water in bauxite residues are reported in Figure 30 and, interestingly, they dependent strongly on RH.

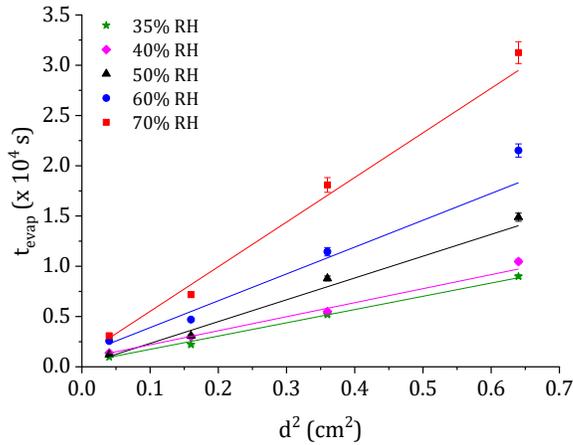


Figure 29. Stage II evaporation half-time (t_{evap}) as a function of the sample thickness squared (d^2) for RH = 35% (green star), 40% (magenta diamond), 50% (black triangles), 60% (blue circles), 70% (red squares).

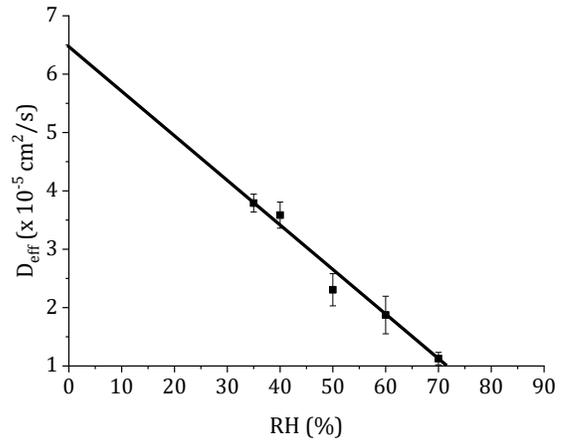


Figure 30. Dependence of the effective diffusion coefficient (D_{eff}) on the relative humidity (RH) at $T = 40$ °C.

Furthermore, these effective diffusion coefficients are four orders of magnitude smaller than those commonly measured for gas phase diffusion (Jabro, 2009). This must therefore reflect the fact that water diffusion is hindered by the microstructure and adsorption propensity of the medium, properties that diminish the effective diffusion coefficient through the interstitial air within the bauxite residues interconnected porous microstructure. Indeed, when diffusive transport occurs in porous media, D_{eff} can be described using the molecular diffusion coefficient in air (D_{air}), the porosity of the sample ($\varphi = 0.64 \pm 0.06$) and the tortuosity of its pore structure ($\tau = 1.38 \pm 0.07$) (Ho & Webb, 2006). Contributions arising from adsorption

of water on pore surfaces are described using parameters that account for the water/bauxite residues interactions, namely an adsorption coefficient (K_{ads}), the bauxite residue mass-to-pore volume ratio ($r_{sp} = 0.7 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$) and the specific surface area [$SSA = (5 \pm 1) \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}$] (Bartels-Rausch et al., 2013; Fabre, Barnola, Arnaud, & Chappellaz, 2000; Schwander et al., 1993; Seok et al., 2009):

$$D_{eff} = D_{air} \cdot \left(\frac{\phi}{\tau}\right) \cdot \left(\frac{1}{1 + r_{sp} \times K_{ads} \times SSA}\right) \quad [3]$$

Equation [3] provides a framework to understand the dependence of D_{eff} with RH. As the vaporisation plane leaves the bauxite residue surface, the overlying dry zone, which remains in a quasi-steady state with the environmental conditions, acts as a diffusion barrier. When the RH increases, the water content in the evaporated interfacial layer, which is in a dynamic equilibrium with ambient air temperature and relative humidity, also increases. Thereby, the air-filled porosity decreases, and the tortuosity increases, yielding a smaller D_{eff} and slower drying kinetics as shown in Figure 30.

Given that the morphological parameters, ϕ and τ , can only account for an utmost factor of $\phi/\tau \sim 0.5$ reduction in D_{eff} compared to D_{air} , adsorption of water on bauxite residue surfaces appears to be crucial in order to explain the smallness of D_{eff} . While SSA , r_{sp} , ϕ , and τ values are well established for dry bauxite residues (i.e., 0 % m_w/m_t), the adsorption coefficient, K_{ads} , for water for this material is unfortunately still unknown. The dependence of D_{eff} with RH enables the diffusion coefficient of water in dry bauxite residues to be evaluated from an extrapolation of D_{eff} to 0% RH [$D_{eff}(\text{RH}=0\%) = (6.5 \pm 0.2) \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$]. Using Equation [3] with the known morphological parameters of dry bauxite residues yields a K_{ads} value of $(6 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ cm}$. The magnitude of the K_{ads} value for bauxite tailings is greater than those found for loam soils and alumina active F-200 for example, that is $(6 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ cm}$ (Gary, Kohl, & Taylor, 1964) and $(6.6 \pm 0.9) \times 10^{-5} \text{ cm}$ (Serbezov, 2003), respectively. Therefore, water vapour strong adsorption propensity to bauxite residues pore surfaces, along with their large SSA , are suggested to be the dominant contributors to the large

decrease of D_{eff} compared to D_{air} , and the slow drying kinetics in stage II evaporation regime.

4.4 Conclusions

Thermal imaging has proven to be an efficient and innovative tool for monitoring surface evaporation from bauxite residues and establishing the drying mechanisms. A thorough analysis of the experimental data enabled a deeper understanding of the evaporation kinetics and the effective diffusion coefficients to be quantified. Water adsorption on bauxite residues is strongly suspected as the dominant phenomenon in the rate-limiting mechanism of the later evaporation stage and to be responsible for the smallness of the effective diffusion coefficient. The evaporated interfacial layers therefore act as a diffusion barrier to water transport from the vaporization plane in the deeper layers of the bauxite residues to the surface, inhibiting considerably the drying rates.

A limitation of the thermal imaging approach is that it can only provide average evaporation fluxes. Indeed, as soon as the vaporization plane leaves the sample's surface, contributions from the thermal gradient through the bauxite residues temperature depth profile arise, preventing instantaneous drying rates to be established and finer details in the evolution of the dominant water transport mechanisms to be elucidated. Concomitant gravimetric and thermal imaging measurements will provide us with further valuable mechanistic insight. This methodology could be expanded to environmental conditions relevant to field applications, namely the temperature dependence of the drying kinetics, especially those encountered in Winter season where capillary transport will be strongly suppressed (Feddes, Kabat, Van Bakel, Bronswijk, & Halbertsma, 1988). Detailed mechanistic insight and quantitative kinetics data will also enable thermal imaging techniques to be used as diagnostics tools in the field. Collectively, these investigations should improve our ability to forecast and prevent the occurrence of

fugitive dust emissions as well as to devise efficient risk assessment and monitoring tools to assist in mining residue management and environmental mitigation efforts.

4.5 Acknowledgments

We thank the Fonds de recherche du Québec – Nature et Technologies (FRQNT), Rio Tinto Alcan Inc., Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Université de Sherbrooke – Faculté des sciences, ECO Canada and the Ministère de l'Énergie et des Ressources Naturelles (MERN) for grants supporting this work. We gratefully acknowledge Rio Tinto Alcan Inc. in Vaudreuil, Canada for providing bauxite residue samples, access to the BRSA and technical support. Data available from authors.

References

- Allan, R. J. (1995). Impact of Mining Activities on the Terrestrial and Aquatic Environment with Emphasis on Mitigation and Remedial Measures. In U. Förstner, W. Salomons, & P. Mader (Eds.), *Heavy Metals* (pp. 119–140). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-79316-5_8
- Aoki, T., Motoyoshi, H., Kodama, Y., Yasunari, T. J., Sugiura, K., & Kobayashi, H. (2006). Atmospheric Aerosol Deposition on Snow Surfaces and Its Effect on Albedo. *SOLA*, 2, 13–16. <https://doi.org/10.2151/sola.2006-004>
- Bartels-Rausch, T., Wren, S. N., Schreiber, S., Riche, F., Schneebeli, M., & Ammann, M. (2013). Diffusion of volatile organics through porous snow: impact of surface adsorption and grain boundaries. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(14), 6727–6739. <https://doi.org/10.5194/acp-13-6727-2013>
- Ben Neriah, A., Assouline, S., Shavit, U., & Weisbrod, N. (2014). Impact of ambient conditions on evaporation from porous media. *Water Resources Research*, 50(8), 6696–6712. <https://doi.org/10.1002/2014WR015523>
- Brevik, E. C., Fenton, T. E., & Lazari, A. (2006). Soil electrical conductivity as a function of soil water content and implications for soil mapping. *Precision Agriculture*, 7(6), 393–404. <https://doi.org/10.1007/s11119-006-9021-x>
- Bristow, K. L. (1998). Measurement of thermal properties and water content of unsaturated sandy soil using dual-probe heat-pulse probes. *Agricultural and Forest Meteorology*, 89(2), 75–84. [https://doi.org/10.1016/S0168-1923\(97\)00065-8](https://doi.org/10.1016/S0168-1923(97)00065-8)
- Bristow, K. L., Campbell, G. S., & Calissendorff, K. (1993). Test of a Heat-Pulse Probe for Measuring Changes in Soil Water Content. *Soil Science Society of America Journal*, 57, 930–934. <https://doi.org/10.2136/sssaj1993.03615995005700040008x>
- Fabre, A., Barnola, J.-M., Arnaud, L., & Chappellaz, J. (2000). Determination of gas diffusivity in polar firn: Comparison between experimental measurements and inverse modeling. *Geophysical Research Letters*, 27(4), 557–560. <https://doi.org/10.1029/1999GL010780>
- Feddes, R. A., Kabat, P., Van Bakel, P. J. T., Bronswijk, J. J. B., & Halbertsma, J. (1988). Modelling soil water dynamics in the unsaturated zone — State of the art. *Journal of Hydrology*, 100(1), 69–111. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(88\)90182-5](https://doi.org/10.1016/0022-1694(88)90182-5)
- Gary, J. W., Kohl, R. A., & Taylor, S. A. (1964). Water Adsorption by Dry Soil and Its Thermodynamic Functions. *Soil Science Society Proceedings*, 28(3), 309–314. <https://doi.org/doi:10.2136/sssaj1964.03615995002800030007x>

- Griend, A. A., & Owe, M. (1994). Bare soil surface resistance to evaporation by vapor diffusion under semiarid conditions. *Water Resources Research*, 30(2), 181–188. <https://doi.org/10.1029/93WR02747>
- Grifoll, J., Gastó, J. M., & Cohen, Y. (2005). Non-isothermal soil water transport and evaporation. *Advances in Water Resources*, 28(11), 1254–1266. <https://doi.org/10.1016/j.advwatres.2005.04.008>
- Ho, C. K., & Webb, S. W. (2006). *Gas Transport in Porous Media*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3962-X>
- Hopmans, J. W., Šimunek, J., & Bristow, K. L. (2002). Indirect estimation of soil thermal properties and water flux using heat pulse probe measurements: Geometry and dispersion effects. *Water Resources Research*, 38(1), 7–14. <https://doi.org/10.1029/2000WR000071>
- Jabro, J. D. (2009). Water Vapor Diffusion Through Soil as Affected by Temperature and Aggregate Size. *Transport in Porous Media*, 77(3), 417–428. <https://doi.org/10.1007/s11242-008-9267-z>
- Li, L. Y. (1998). Properties of red mud tailings produced under varying process conditions. *Journal of Environmental Engineering*, 124(3), 254–264. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1998\)124:3\(254\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1998)124:3(254))
- Li, L. Y. (2001). A study of iron mineral transformation to reduce red mud tailings. *Waste Management*, 21(6), 525–534. [https://doi.org/10.1016/S0956-053X\(00\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0956-053X(00)00107-0)
- Li, L. Y., & Rutherford, G. K. (1996). Effect of bauxite properties on the settling of red mud. *International Journal of Mineral Processing*, 48(3–4), 169–182. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(96\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(96)00024-5)
- Maurais, J., Bourret, J., Dauphinais, E., Larivière-Loiselle, C., Beaumont, É., Morin, É., ... Ayotte, P. (2018). Prevention And Mitigation Of Fugitive Dust Emission From Bauxite Residue: Aggravating Environmental Effects, Forecasting And Risk Assessment. In *Alumina Quality Workshop (AQW) 2018*. Gladstone: Alumina Quality Workshop (AQW).
- McKenna Neuman, C., Boulton, J. W., & Sanderson, S. (2009). Wind tunnel simulation of environmental controls on fugitive dust emissions from mine tailings. *Atmospheric Environment*, 43(3), 520–529. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.10.011>
- Moldrup, P., Olesen, T., Komatsu, T., Schjønning, O., & Rolston, D. (2001). Tortuosity, Diffusivity, and Permeability in the Soil Liquid and Gaseous Phases. *Soil Science*

- Society of America Journal, 65(3), 613–623.
<https://doi.org/10.2136/sssaj2001.653613x>
- Monteith, J. L. (1981). Evaporation and surface temperature. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 107(451), 1–27.
<https://doi.org/10.1002/qj.49710745102>
- Or, D., Lehmann, P., Shahraeeni, E., & Shokri, N. (2006). Advances in Soil Evaporation Physics — A Review. *Vadose Zone Journal*, 12(4).
<https://doi.org/10.2136/vzj2012.0163>
- Power, G., Gräfe, M., & Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy*, 108(1–2), 33–45.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.02.006>
- Saravanapavan, T., & Salvucci, G. D. (2000). Analysis of rate-limiting processes in soil evaporation with implications for soil resistance models. *Advances in Water Resources*, 23, 493–502. [https://doi.org/10.1016/S0309-1708\(99\)00045-7](https://doi.org/10.1016/S0309-1708(99)00045-7)
- Schwander, J., Barnola, J.-M., Andrié, C., Leuenberger, M., Ludin, A., Raynaud, D., & Stauffer, B. (1993). The age of the air in the firn and the ice at Summit, Greenland. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 98(D2), 2831–2838.
<https://doi.org/10.1029/92JD02383>
- Seok, B., Helmig, D., Williams, M. W., Liptzin, D., Chowanski, K., & Hueber, J. (2009). An automated system for continuous measurements of trace gas fluxes through snow: an evaluation of the gas diffusion method at a subalpine forest site, Niwot Ridge, Colorado. *Biogeochemistry*, 95(1), 95–113. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9302-3>
- Serbezov, A. (2003). Adsorption Equilibrium of Water Vapor on F-200 Activated Alumina. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 48(2), 421–425.
<https://doi.org/10.1021/je025616d>
- Sheets, K. R., & Hendrickx, J. M. H. (1995). Noninvasive Soil Water Content Measurement Using Electromagnetic Induction. *Water Resources Research*, 31(10), 2401–2409. <https://doi.org/10.1029/95WR01949>
- Shokri, N., Lehmann, P., & Or, D. (2009). Critical evaluation of enhancement factors for vapor transport through unsaturated porous media, 45(July), 1–9.
<https://doi.org/10.1029/2009WR007769>
- Shokri, N., & Or, D. (2011). What determines drying rates at the onset of diffusion controlled stage-2 evaporation from porous media ?, 47(November 2010), 1–8.
<https://doi.org/10.1029/2010WR010284>

Teng, J., Zhang, X., Zhang, S., Zhao, C., & Sheng, D. (2019). An analytical model for evaporation from unsaturated soil. *Computers and Geotechnics*, 108, 107–116. <https://doi.org/10.1016/j.compgeo.2018.12.005>

Topp, G. C., & Davis, J. L. (1985). Measurement of Soil Water Content using Time-domain Reflectometry (TDR): A Field Evaluation. *Soil Science Society of America Journal*, 49, 19–24. <https://doi.org/10.2136/sssaj1985.03615995004900010003x>

Van Dam, R. L. (2014). Calibration Functions for Estimating Soil Moisture from GPR Dielectric Constant Measurements. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 45(3), 392–413. <https://doi.org/10.1080/00103624.2013.854805>

Wang, J. C., Xia, Z. Q., Wang, J. X., & Lu, Z. H. (2012). Field Evaluation of 12 Soil Moisture Sensors on a Sandy Loam Soil in Lu'an, Subtropical Monsoon Climate Region, China. *Advanced Materials Research*, 482–484, 372–375. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.482-484.372>

Warren, S. G., & Wiscombe, W. J. (1980). A Model for the Spectral Albedo of Snow. II: Snow Containing Atmospheric Aerosols. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 37(12), 2734–2745. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(1980\)037<2734:AMFTSA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(1980)037<2734:AMFTSA>2.0.CO;2)

Yu, X., & Drnevich, V. P. (2004). Soil Water Content and Dry Density by Time Domain Reflectometry. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 130(9), 922–934. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)1090-0241\(2004\)130:9\(922\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)1090-0241(2004)130:9(922))

Chapitre 5

Discussion générale

Le développement de méthodologies innovantes pour l'atténuation et le contrôle des émissions fugitives de poussières est nécessaire pour améliorer la gestion des résidus et ainsi, améliorer la performance environnementale de l'industrie minière de même que l'acceptabilité sociale de ses activités. Les émissions fugitives de poussières se produisent lorsque les résidus miniers sont secs, c'est-à-dire lorsque les forces capillaires relâchent leur emprise sur les particules compromettant ainsi la cohésion des amas de résidus les rendant alors vulnérables à l'emportement. Des connaissances fondamentales et quantitatives pourraient permettre de prédire l'évolution de l'assèchement de la surface des résidus et ainsi, l'élaboration d'un indice de risque d'emportement de poussières plus robuste.

Cet indice de risque doit prendre en considération les conditions environnementales typiquement rencontrées au Site de Disposition de Résidus de Bauxite (SDRB) de l'usine Vaudreuil de Rio Tinto (Jonquière, Qc). D'une part, cela nécessite notamment de paramétrer la dépendance des vitesses d'évaporation de l'eau, en fonction de la température, de l'humidité relative, de l'irradiation solaire et de la vitesse du vent. Cependant, une compréhension fondamentale des mécanismes sous-jacents, de même qu'une connaissance quantitative de leurs cinétiques, amélioreraient encore davantage la prévision des emportements de poussières permettant ainsi d'élaborer de meilleurs outils de gestion des résidus pour les industries minières. D'autre part, le développement de méthodes flexibles et portables pourrait permettre de transposer les méthodologies développées en laboratoire sur le terrain et d'offrir une

méthode de caractérisation accessible au personnel technique pour les assister dans la gestion du SDRB.

L'amélioration des outils de prévision et d'atténuation des émissions fugitives de poussières nécessite donc, en premier lieu, d'identifier les conditions environnementales les plus susceptibles de mener à l'assèchement des résidus miniers et d'engendrer l'émission fugitive de poussières. Une analyse détaillée des paramètres environnementaux ayant précédé les emportements de poussières au SDRB a permis d'identifier ces paramètres clé qui devront être considérés lors de l'élaboration de l'indice de risque. Ils sont illustrés sous forme d'organigramme à la Figure 31.

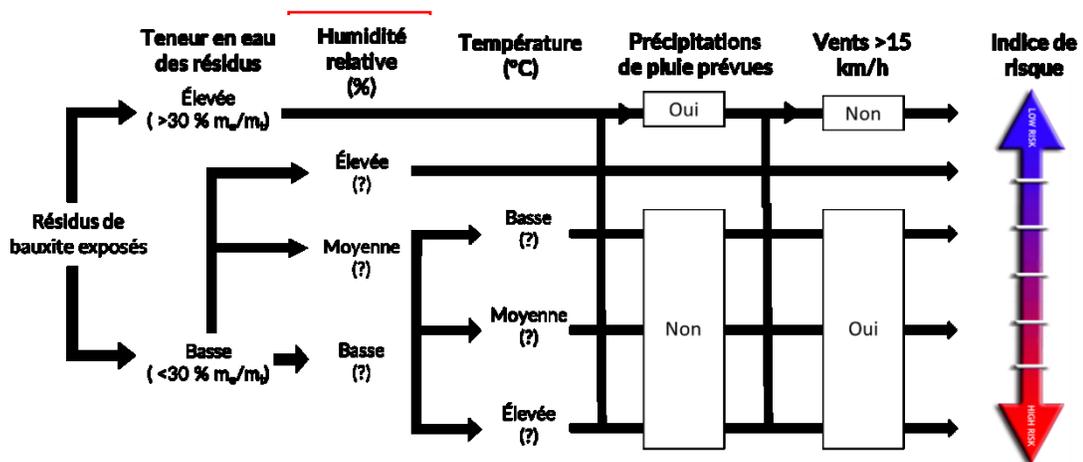


Figure 31. Contribution du présent travail à l'indice de risque d'emportement de poussières en fonction des conditions environnementales et de l'état de surface des résidus miniers.

Cette analyse a permis de souligner que l'humidité relative est un paramètre aggravant prépondérant malgré que la température, la vitesse du vent et l'historique des précipitations jouent aussi des rôles importants. Le présent travail a donc porté principalement sur l'étude de son incidence sur les cinétiques d'assèchement. L'imagerie thermique s'est avérée être une technique prometteuse et originale permettant de mesurer les vitesses d'évaporation à la surface des résidus miniers, de même que leur dépendance sur l'humidité relative. Les mécanismes de transport qui

contrôlent les stades tardifs d'assèchement des résidus ont ainsi pu être investigués. L'influence des autres paramètres environnementaux identifiés dans le volet 1, tels que la température (notamment les cinétiques d'assèchement des résidus de bauxite gelés), la vitesse du vent (dans des conditions contrôlées à l'aide d'un tunnel à vent), l'historique des précipitations (permettant d'évaluer si l'application d'abat-poussières liquides pourrait accélérer les vitesses d'assèchement en permettant de maintenir la continuité hydraulique) et l'irradiation solaire (qui pourrait accélérer l'assèchement de la surface des résidus et ainsi, la formation de la barrière à la diffusion), doit être établie afin de fournir un indice de risque plus souple et fonctionnel aux industries minières. En effet, lorsque la dépendance des cinétiques d'évaporation sur les différents facteurs de risque sera bien établie, un algorithme pourra être élaboré permettant de prévoir le niveau de risque d'emportement de manière précise et fiable. L'indice de risque servira à alerter les gestionnaires des sites de dispositions de résidus miniers qu'une intervention est nécessaire pour prévenir un épisode d'emportement. Le système d'intervention visé pour la finalité de ce projet serait une méthode automatisée avec des gicleurs pour l'application d'abat-poussières. Ainsi, lorsque la valeur de l'indice de risque augmente au-dessus d'une valeur critique, c'est-à-dire lorsque la surface est proche de l'assèchement complet, une action immédiate pourrait être prise permettant un contrôle total des émissions fugitives de poussières.

Conclusions et perspectives

Dans ce projet de recherche, l'objectif général était d'élaborer une méthode pour mesurer l'état et les cinétiques d'assèchement de surface de résidus miniers dans le but de fournir un outil de gestion pour les sites de disposition.

Pour commencer, un nouvel outil de mesure devait être développé, et les protocoles expérimentaux optimisés, afin de répondre à certains besoins spécifiques de l'industrie minière, soit la portabilité et la spécificité pour mesurer l'état et les cinétiques d'évaporation à la surface des résidus en évitant, le plus possible, les étapes de prélèvement et de préparation des échantillons. L'imagerie thermique, méthodologie validée par des mesures complémentaires de spectroscopie de réflectance diffuse infrarouge à transformée de Fourier (DRIFTS), a permis de démontrer que cette technique présente les vertus souhaitées et qu'elle correspond aux critères recherchés en plus de fournir de l'information sur les mécanismes de transport de l'eau limitant son évaporation des résidus miniers. En effet, les cinétiques d'assèchement en conditions ambiantes ($T = 293 \text{ K}$, $HR = 20\%$) et leur dépendance sur l'humidité relative ($T = 313 \text{ K}$, $HR = 35-70 \%$) ont été mesurées expérimentalement pour des échantillons de résidus de bauxite avec une teneur initiale en eau de 30% ($m_{\text{eau}}/m_{\text{totale}}$). Au début de l'évaporation, il a été observé que le transport capillaire, mécanisme efficace et rapide, maintient l'apport d'eau à la surface et ne limite pas les vitesses d'assèchement (stade I). Cette conclusion découle du fait que les flux d'évaporation (déduits des ΔT) qui ont été obtenus à ce stade précoce d'assèchement sont constants dans le temps, et indépendant de l'épaisseur des échantillons et ce, jusqu'à ce qu'il y ait rupture de la continuité hydraulique dans l'échantillon. ·

Par la suite, un changement de régime d'évaporation a été observé, dans lequel une forte dépendance des vitesses d'assèchement avec la profondeur du porte-échantillon a été constatée, indiquant que les cinétiques d'assèchement deviennent fortement limitées par le mécanisme de transport de l'eau dans les résidus miniers. En effet, le changement de régime d'évaporation semblait correspondre au moment où il n'y a plus de continuité hydraulique, suggérant que le transport de l'eau vers le front d'évaporation à la surface des résidus miniers devient limité par la diffusion de la vapeur d'eau au sein de la microporosité des résidus de bauxite (stade II).

La dépendance des flux moyens d'évaporation avec la profondeur des porte-échantillons (d) a permis de confirmer que la vitesse du processus limitant l'évaporation dépend du carré de la distance parcourue par les molécules d'eau jusqu'à la surface, supportant l'hypothèse que le mécanisme de transport limitant l'évaporation du stade II est de nature diffusif. En se basant sur ces hypothèses, les flux d'évaporation moyens (J_{evap}) et les coefficients de diffusion effectifs (D_{eff}) ont pu être déterminés dans les différentes conditions expérimentales (T , HR) pour obtenir des valeurs qui sont de l'ordre de 0.03 à 0.70 g/cm²·s, et de 10⁻⁵ à 10⁻⁴ cm²/s, respectivement, à $T = 313\text{K}$ et HR dans la plage entre 30 et 70%. Il est observé que les coefficients de diffusion effectifs obtenus expérimentalement sont quatre ordres de grandeur plus petits que les valeurs normalement retrouvées pour la diffusion de l'eau dans l'air, ce qui explique le ralentissement important des cinétiques d'évaporation dans les stades tardifs d'assèchement. Une analyse des paramètres physico-chimiques et morphologiques qui influencent D_{eff} a révélé que la morphologie du milieu poreux, soit sa porosité et sa tortuosité, ralentissent peu le transport diffusif. Cependant, cette analyse suggère plutôt que le grand ralentissement des vitesses d'assèchement dans le stade II est principalement dû à la forte propension des molécules d'eau à l'adsorption sur la surface des résidus miniers. En effet, la grande surface spécifique (SSA: 7×10^5 cm²/g) et la constante d'équilibre d'adsorption élevée [K_{ads} : $(6 \pm 4) \times 10^{-3}$ cm] ont révélé que c'était l'adsorption de la vapeur d'eau sur la surface des résidus de bauxite qui causait le ralentissement des cinétiques d'assèchement. Ainsi, dans le stade II d'évaporation, c'est-à-dire lorsque

l'eau liquide ne recouvre plus entièrement les particules, les couches superficielles sèches agissent comme une barrière à la diffusion et à l'évaporation ce qui inhibe fortement l'assèchement des résidus de bauxite.

Puisque la discontinuité hydraulique, entre l'eau des couches en surface des résidus miniers et celles au sein du massif, ralentit considérablement les cinétiques d'assèchement, quelques solutions potentielles peuvent être proposées pour diminuer le temps d'évaporation. Effectivement, l'objectif au SDRB est normalement d'atteindre un taux d'humidité de 25% ($m_{\text{eau}}/m_{\text{totale}}$) dans le volume total des résidus miniers afin de les utiliser comme matériau de remblai ou à d'autres fins de revalorisation. La solution d'utiliser les gicleurs d'abat-poussières liquides pourrait être envisagée et servirait ainsi non seulement à contraindre les résidus au sol par capillarité, mais aussi à assurer une continuité hydraulique entre les couches superficielles et le massif, maintenant ainsi le transport capillaire de l'eau vers la surface et ainsi diminuer les temps d'assèchement. Cette solution innovante pourrait être applicable jusqu'à ce que les résidus miniers atteignent une teneur en eau de 31% $m_{\text{eau}}/m_{\text{total}}$ (38% $V_{\text{eau}}/V_{\text{total}}$), qui correspond à la teneur critique pour avoir une continuité hydraulique dans les résidus miniers (déterminée empiriquement dans la section *4.3 Results and Discussion*). L'applicabilité de cette solution est particulièrement pertinente pour les sites de disposition de résidus miniers qui sont soumis à une forte irradiation solaire continue et à des températures élevées (comme c'est le cas notamment pour les sites de disposition de bauxite situés en Jamaïque ou en Australie). Dans ces conditions, l'assèchement de surface s'effectue très rapidement, ce qui signifie que la barrière à l'évaporation survient à une teneur en eau considérablement plus élevée dans le volume des résidus miniers, ce qui augmente de manière significative les temps d'assèchement.

Les conclusions générales sur les mécanismes de transport limitant l'évaporation de l'eau dans les résidus miniers permettent également de poser des hypothèses pour leur assèchement en conditions hivernales. Le transport capillaire de l'eau est complètement inhibé en phase solide malgré une teneur en eau élevée. Il serait donc

attendu que le mécanisme de transport diffusif (stade II) soit prédominant sur l'ensemble de la durée de l'assèchement et qu'ainsi le processus soit davantage ralenti. Cependant, les risques d'emportement pourraient être exacerbés par l'inhibition des forces capillaires qui libèreraient les particules lorsque la glace se sera sublimée. De plus, les cinétiques ne sont plus contrôlées par l'évaporation, mais par la sublimation, ce qui signifie que la chaleur latente impliquée dans le processus d'assèchement sera plus importante ($\Delta H_{sub}^{273.15K} = 51.1 \text{ kJ/mol}$ vs $\Delta H_{evap}^o = 44 \text{ kJ/mol}$). Cette différence énergétique dans le processus pourrait entraîner une valeur de ΔT mesurée plus élevée pour la sublimation que pour l'évaporation à des flux égaux ($J_{evap} = J_{sub}$). Il est également important de prendre en considération que le coefficient de diffusion effectif et que la constante d'équilibre d'adsorption dépendent tous deux de la température. De ce fait, la transition de phase de l'eau liquide à solide modifie plusieurs paramètres qui influencent notamment le flux d'assèchement et le refroidissement évaporatif. Ces deux phénomènes auront un impact sur la température de surface des résidus, paramètre qui sera toutefois révélé par la technique d'imagerie thermique. Il sera ainsi possible d'examiner expérimentalement les changements dans les mécanismes d'assèchement des résidus gelés de même que leurs cinétiques.

Les retombées socio-environnementales et économiques de ce projet de recherche sont importantes pour l'industrie minière. Premièrement, l'indice de risque d'emportements de poussières et les outils terrains qui seront développés dans le cadre de nos recherches permettront d'utiliser des abat-poussières de manière plus judicieuse et stratégique. Deuxièmement, l'utilisation de l'indice de risque avec un système automatisé d'abat-poussières liquide (gicleurs automatiques) diminuerait considérablement les émissions de gaz à effets de serre reliées aux déplacements de machineries lourdes et d'hélicoptères pour les déposer. Troisièmement, la mise en place d'outils de gestion et d'un indice de risque permettra de diminuer les émissions fugitives de poussières dans les communautés environnantes, réduisant ainsi les impacts environnementaux des industries minières. L'acceptabilité sociale est également critique pour la croissance du secteur minier et elle est souvent amoindrie

par les emportements de poussières, l'utilisation de sites à ciel ouvert et la pollution sonore. L'application des solutions proposées dans ce projet permettrait de contribuer à certains objectifs des compagnies minières canadiennes relativement à la réduction de l'empreinte écologique laissée par leurs activités.

Les émissions fugitives de poussières ne sont pas propres aux industries minières seulement, mais constituent une réalité dans plusieurs domaines et phénomènes naturels (p. ex. routes non pavées (58,59), érosion de sols (60)). La portée de la méthodologie développée et les connaissances acquises dans ce projet sont donc potentiellement très larges.

Bibliographie

- (1) Connolly, E.; Orsmond, D. **2005**, No. 2002, 111.
- (2) Krausmann, F.; Gingrich, S.; Eisenmenger, N.; Erb, K.; Haberl, H.; Fischer-kowalski, M. **2009**, *68* (10), 2696.
- (3) Canadian Mineral Production, [<https://www.nrcan.gc.ca/mining-materials/publications/17722#fn1>] (accessed May 10, 2019).
- (4) PWC. *Mine 2018 - Tempting times*; 2018.
- (5) Jones, B. E. H.; Haynes, R. J. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2011**, *41* (3), 271.
- (6) Ritcey, G. M. *Hydrometallurgy* **2005**, *78* (1), 3.
- (7) Edraki, M.; Baumgartl, T.; Manlapig, E.; Bradshaw, D.; Franks, D. M.; Moran, C. J. *J. Clean. Prod.* **2014**, *84*, 411.
- (8) Ritcey, G. M. *Tailings management: problems and solutions in the mining industry*; Elsevier Science Publishers BV: Netherlands, 1989.
- (9) El Amari, K.; Valera, P.; Hibti, M.; Pretti, S.; Marcello, A.; Essarraaj, S. *J. African Earth Sci.* **2014**, *100*, 437.
- (10) Dudka, S.; Adriano, D. C. *J. Environ. Qual.* **1997**, *26*, 590.
- (11) Wray, D. S. *Environ. Geochem. Health* **1998**, *20* (1), 29.
- (12) Moreno, T.; Oldroyd, A.; McDonald, I.; Gibbons, W. *Water. Air. Soil Pollut.* **2007**, *179* (1), 93.
- (13) van Straaten, P. *Sci. Total Environ.* **2000**, *259* (1), 105.
- (14) Mayes, W. M.; Jarvis, A. P.; Burke, I. T.; Walton, M.; Feigl, V.; Klebercz, O.; Gruiz, K. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45* (12), 5147.
- (15) Csavina, J.; Field, J.; Félix, O.; Corral-Avitia, A. Y.; Sáez, A. E.; Betterton, E. A. *Sci. Total Environ.* **2014**, *487*, 82.
- (16) Csavina, J.; Field, J.; Taylor, M. P.; Gao, S.; Landázuri, A.; Betterton, E. A.; Sáez, A. E. *Sci. Total Environ.* **2012**, *433*, 58.
- (17) Aoki, T.; Motoyoshi, H.; Kodama, Y.; Yasunari, T. J.; Sugiura, K.; Kobayashi, H. *SOLA* **2006**, *2*, 13.
- (18) Warren, S. G.; Wiscombe, W. J. *J. Atmos. Sci.* **1980**, *37* (12), 2734.

- (19) Allan, R. J. In *Heavy Metals*; Förstner, U., Salomons, W., Mader, P., Eds.; Springer, Berlin, Heidelberg, 1995; pp 119–140.
- (20) Grafe, M.; Power, G.; Klauber, C. *CSIRO Doc. DMR-3610. Proj. ATF-06-3 Manag. Bauxite Residues* **2009**, No. May, 51.
- (21) Normes nationales de qualité de l'air ambiant, [<http://www.ec.gc.ca/default.asp?lang=Fr&n=56D4043B-1&news=A4B2C28A-2DFB-4BF4-8777-ADF29B4360BD>] (accessed May 10, 2019).
- (22) Balugani, E.; Lubczynski, M. W.; Tol, C. Van Der; Metselaar, K. *J. Hydrol.* **2018**, *567* (April), 405.
- (23) Van Dam, R. L. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* **2014**, *45* (3), 392.
- (24) Wang, J. C.; Xia, Z. Q.; Wang, J. X.; Lu, Z. H. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *482–484*, 372.
- (25) Courtney, R.; Mullen, G.; Harrington, T. *Restor. Ecol.* **2009**, *17* (3), 350.
- (26) Penman, H. L. .
- (27) Takahashi, H.; Tachi, Y.; Kim, Y.; Gostick, J. T. **1960**.
- (28) Kosky, P.; Balmer, R.; Keat, W.; Wise, G. Kosky, P., Balmer, R., Keat, W., Wise, G. B. T.-E. E. (Third E., Eds.; Academic Press: Boston, 2013; pp 259–281.
- (29) Teng, J.; Zhang, X.; Zhang, S.; Zhao, C.; Sheng, D. *Comput. Geotech.* **2019**, *108*, 107.
- (30) de Gennes, P.-G.; Brochard-Wyart, F.; Quéré, D. de Gennes, P.-G., Brochard-Wyart, F., Quéré, D., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2004; pp 33–67.
- (31) Shokri, N.; Or, D. **2011**, *47*, 1.
- (32) Levine, I. N. *Physical Chemistry*; McGraw-Hill international edition; McGraw-Hill, 2009.
- (33) Griend, A. A.; Owe, M. *Water Resour. Res.* **1994**, *30* (2), 181.
- (34) Or, D.; Lehmann, P.; Shakraeni, E.; Shokri, N. *Vadose Zo. J.* **2006**, *12* (4).
- (35) Saravanapavan, T.; Salvucci, G. D. *Adv. Water Resour.* **2000**, *23*, 493.
- (36) Bartels-Rausch, T.; Wren, S. N.; Schreiber, S.; Riche, F.; Schneebeli, M.; Ammann, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2013**, *13* (14), 6727.
- (37) Fabre, A.; Barnola, J.-M.; Arnaud, L.; Chappellaz, J. *Geophys. Res. Lett.* **2000**, *27* (4), 557.
- (38) Schwander, J.; Barnola, J.-M.; Andrié, C.; Leuenberger, M.; Ludin, A.; Raynaud, D.; Stauffer, B. *J. Geophys. Res. Atmos.* **1993**, *98* (D2), 2831.
- (39) Seok, B.; Helmig, D.; Williams, M. W.; Liptzin, D.; Chowanski, K.; Hueber, J.

- Biogeochemistry* **2009**, 95 (1), 95.
- (40) Moldrup, P.; Olesen, T.; Komatsu, T.; Schjønning, P.; Rolston, D. E. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2001**, 65, 613.
- (41) Kristensen, A. H.; Thorbjørn, A.; Jensen, M. P.; Pedersen, M.; Moldrup, P. *J. Contam. Hydrol.* **2010**, 115 (1), 26.
- (42) Roach, G. I. D.; Jamieson, E.; Pearson, N.; Yu, A. B. Donaldson, D., Raahauge, B. E., Eds.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 417–424.
- (43) Pradhan, J.; Das, S. N.; Das, J.; Rao, S. B.; Thakur Bhubaneswar (India)], R. S. [Regional R. L. *Characterization of Indian red muds and recovery of their metal values*; Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA (United States): United States, 1996.
- (44) Gary, J. W.; Kohl, R. A.; Taylor, S. A. *Soil Sci. Soc. Proc.* **1964**, 28 (3), 309.
- (45) Final, I.; Section, E. **1991**, No. 8, 678.
- (46) Li, L. Y. *J. Environ. Eng.* **1998**, 124 (3), 254.
- (47) Li, L. Y.; Rutherford, G. K. *Int. J. Miner. Process.* **1996**, 48 (3–4), 169.
- (48) Ho, C. K.; Webb, S. W. *Gas Transport in Porous Media; Theory and Applications of Transport in Porous Media*; Springer Netherlands, 2006.
- (49) Coutelieiris, F. A.; Delgado, J. M. P. Q. Coutelieiris, F. A., Delgado, J. M. P. Q., Eds.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012; pp 39–85.
- (50) Power, G.; Gräfe, M.; Klauber, C. *Hydrometallurgy* **2011**, 108 (1–2), 33.
- (51) Gräfe, M.; Klauber, C. *Hydrometallurgy* **2011**, 108 (1), 46.
- (52) McQuarrie, D. A. *Quantum Chemistry*; University Science Books, 2008.
- (53) Vollmer, M.; Möllmann, K. In *Infrared Thermal Imaging*; Wiley Online Books; 2017.
- (54) Siegel, R. *Thermal Radiation Heat Transfer, Fourth Edition*; Taylor & Francis, 2001.
- (55) Neikirk, D. P.; Lam, W. W.; Rutledge, D. B. *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **1984**, 5 (3), 245.
- (56) Salisbury, J. W.; D’Aria, D. M. *Remote Sens. Environ.* **1992**, 42 (2), 83.
- (57) Sobrino, J. A.; Mattar, C.; Pardo, P.; Jiménez-Muñoz, J. C.; Hook, S. J.; Baldrige, A.; Ibañez, R. *Appl. Opt.* **2009**, 48 (19), 3664.
- (58) Gillies, J. A.; Etyemezian, V.; Kuhns, H.; Nikolic, D.; Gillette, D. A. *Atmos. Environ.* **2005**, 39 (13), 2341.
- (59) Veranth, J. M.; Pardyjak, E. R.; Seshadri, G. *Atmos. Environ.* **2003**, 37 (16), 2295.

(60) Li, H.; Tatarko, J.; Kucharski, M.; Dong, Z. *Aeolian Res.* **2015**, *19*, 171.