

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI TÉMISCAMINGUE

VALORISATION DES REJETS MINIERS DANS LA FABRICATION DE BRIQUES CUITES : ÉVALUATIONS
TECHNIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ENVIRONNEMENT

PAR

YASSINE TAHA

EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITÉ CADI AYYAD, MAROC

JANVIER 2017



BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit purposes in order to put it in the open archives Depositum, which is free and accessible to all.

The author retains ownership of the copyright on this document. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

À mes parents, mes frères et ma soeur

«It's a waste to waste waste»

Mathias Tellenbach

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été réalisés en cotutelle entre l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT, Québec) et l'Université Cadi Ayyad (UCA, Maroc). Je remercie vivement mes directeurs de thèse, Mostafa Benzaazoua (UQAT) et Mohammed Mansori (UCA), ainsi que mon codirecteur Rachid Hakkou (UCA) de m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail de recherche dans les meilleures conditions possibles. Je tiens à les remercier pour leurs encouragements, disponibilité, implications et leurs conseils avisés tout au long de cette thèse. Sans leur précieuse aide, le travail n'aurait pas abouti.

J'adresse mes sincères remerciements à la chaire CRDI en gestion et stabilisation des rejets industriels et miniers pour le financement de la quasi-totalité de ce projet de thèse, ainsi que les Fonds de Recherche de Québec-Nature et Technologie (FRQNT) pour avoir financé mon stage de recherche au sein du Laboratoire de GeoRessources de l'Université de Lorraine (Nancy, France).

Je remercie chaleureusement l'équipe de l'URSTM de l'UQAT pour leur aide précieuse au cours des travaux de laboratoire et pour leur bonne humeur : Louise, Hassan, Marc, Patrick, Tony, Janie, Alain, Yvan, Mathieu, Mélinda, Mélanie, Sylvette, Olivier. Merci à Denis Bois qui a mis à ma disposition tout l'équipement de son laboratoire pour mes travaux de thèse. Je remercie également l'équipe du Laboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement (LCME, Maroc) (surtout M. Saadoune) ainsi que tous mes collègues de l'UQAT (Mohammed, Abdellatif, Abdeljalil, Aurélie, Koly, Marie-Pier, Bruno, Babacar, Jihane, Amel, Vincent,

Youssef, Ibrahima, Richard) et de l'UCA (Ilham, Nouredine, Rabei, Abdessamad, Ghizlane, les deux Siham, Abdelhak, Nouha, Ghita, Hasnae, Ilyas) pour leur soutien et les bons moments passés ensemble tout au long de ces années.

Enfin, je tiens à remercier Dr. Michel Rigaud, Dr. Redouane Moussa et Dr. Bruno Bussière, pour leur évaluation de ma thèse, ainsi que Dr. Benaissa Rhouta, pour présider le jury.

J'adresse également mes remerciements à M. Abderrahman Kaddami, Directeur du centre de recherche Reminex, pour nous avoir procuré une quantité suffisante des rejets de calamine pour la bonne conduite de ce projet de thèse. Je le remercie également pour sa collaboration et son suivi de ce projet de recherche. J'adresse également mes remerciements à M. Daniel Renaud, Directeur de production de Forterra Briques (Montréal, Canada), pour nous avoir fait visiter son usine de briqueterie et pour avoir fourni des échantillons de schistes utilisés pour la fabrication de briques de référence. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude et mon profond respect à M. Benaissa Rhouta pour avoir accepté de m'ouvrir une porte pour la poursuite de mes études au sein de la Faculté des Sciences et Techniques de Marrakech (Maroc).

Je remercie également de tout mon cœur ma famille pour avoir cru en moi et pour m'avoir soutenu pendant les moments difficiles. Enfin, un grand merci à toute personne ayant contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce travail.

AVANT PROPOS

Le présent projet de doctorat s'inscrit dans le cadre de la suite des travaux de la chaire de recherche CRDI en gestion et stabilisation des rejets industriels et miniers. Après plusieurs années de recherche dans le domaine de l'environnement minier, ce projet est venu pour proposer des solutions de gestion des rejets miniers en dehors de leur site minier de provenance. Cette recherche contribue aux à l'amélioration des connaissances scientifiques quant à l'application des principes de l'écologie industrielle dans un contexte minier.

Ce projet de recherche a fait l'objet de publication de quatre papiers scientifiques dans des revues de renommée internationale : chapitre IV et V dans Journal of Cleaner Production (IF : 4.96), chapitre VI dans Waste and Biomass Valorization (IF : 0.91) et finalement chapitre VII dans le journal Minerals Engineering (IF : 1.81). Le chapitre VIII est soumis dans le journal Minerals Engineering depuis le mois de Juillet 2016.

Je suis le principal auteur des différents chapitres de ce projet de mémoire où j'ai réalisé l'ensemble du travail depuis la collecte des données jusqu'à la rédaction. Mes directeurs M. Benzaazoua et M. Mansori ainsi que mon co-directeur R. Hakkou ont suivi de près chaque étape de ce travail et contribué à la révision de chaque chapitre. Au niveau du chapitre IV, M. Yvon et M. Kanari ont contribué à la supervision d'une partie de ce travail (étude des dégagements gazeux au cours de la cuisson) et sa révision.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	xvii
LISTE DES TABLEAUX	xxiii
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xxv
RÉSUMÉ	xxvii
ABSTRACT	xxix
CHAPITRE I	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE II	
REVUE DE LITTÉRATURE	9
2.1 Industrie minière et ses impacts sur l'environnement.....	9
2.1.1 Méthodes de gestion actuelles	12
2.1.2 Les couts de gestion et de réhabilitation des rejets miniers.....	15
2.1.3 Valorisation des rejets miniers.....	16
2.1.4 Défis de réutilisation des rejets miniers.....	18
2.2 Industrie de la fabrication de briques cuites.....	19
2.2.1 Matières premières.....	20
2.2.2 Procédé de fabrication de briques cuites	21
2.3 Utilisation des déchets comme matières alternatives dans la fabrication de briques cuites.....	23
2.3.1 Substituant d'argiles	25
2.3.2 Matériaux de charge	27
2.3.3 Agents formateurs de pores	28
2.3.4 Agents fluxants.....	28
2.3.5 Agents combustibles.....	29

2.3.6	Agents colorants.....	29
2.4	Caractéristiques des matières premières secondaires recherchées pour la fabrication de briques cuites	30
2.4.1	Composition chimique	30
2.4.2	Distribution granulométrique	31
2.4.3	Plasticité des mélanges.....	33
2.5	Conditions de fabrications de briques cuites à base de déchets	33
2.6	Transformations physico-chimiques et minéralogiques au cours de la cuisson	35
2.7	Les propriétés des briques cuites à base de déchets	37
2.7.1	Les propriétés technologiques et la durabilité des briques.....	38
2.7.2	Le comportement environnemental	40
2.7.3	Dégagements gazeux au cours de la cuisson.....	41
2.8	Références	43
CHAPITRE III		
MATÉRIEL ET MÉTHODES.....		
3.1	Matières premières étudiées	51
3.1.1	Les rejets de l'usine hydro-métallurgique de calamine – Marrakech	53
3.1.2	Les stériles de charbon de Jerada	54
3.1.3	Argiles et schistes.....	56
3.2	Caractérisation des matières premières	57
3.2.1	Caractérisation physico-chimique et minéralogique	57
3.2.2	Caractérisation environnementale	62
3.3	Prétraitement des rejets miniers.....	66
3.4	Fabrication des briques cuites	68
3.5	Caractérisation des briques cuites à base de rejets miniers	70
3.5.1	Propriétés physiques et mécaniques des briques.....	70
3.5.2	Caractérisation minéralogique et microstructure des briques	71
3.5.3	Durabilité et efflorescence des briques	72
3.5.4	Comportement environnemental des briques – tests de lixiviation	72

3.5.5 Dégagement gazeux au cours de la cuisson.....	76
3.6 Références	77
CHAPITRE IV	
MANUFACTURING OF CERAMIC PRODUCTS USING CALAMINE	
HYDROMETALLURGICAL PROCESSING WASTES	79
RÉSUMÉ DÉTAILLÉ.....	80
ABSTRACT	83
4.1 Introduction.....	84
4.2 Material and methods.....	86
4.2.1 Raw materials	86
4.2.2 Methods	88
4.3 Results.....	90
4.3.1 Physical properties of calamine tailings	90
4.3.2 Chemical composition of the raw and fired samples.....	91
4.3.3 Mineralogical composition of the unfired and fired samples	94
4.3.4 Thermal behavior of calamine tailings	100
4.3.5 Physical and mechanical properties of fired samples	101
4.3.6 Leaching behavior of raw and fired calamine tailings.....	104
4.3.7 Gas release during thermal treatment	105
4.4 Conclusion.....	106
4.5 Acknowledgements	107
4.6 Références	108
CHAPITRE V	
NATURAL CLAY SUBSTITUTION BY CALAMINE PROCESSING	
WASTES TO MANUFACTURE FIRED BRICKS	113
RÉSUMÉ DÉTAILLÉ.....	114
ABSTRACT	117
5.1 Introduction.....	118
5.2 Materials and methods	120
5.2.1 Raw materials characterization.....	121

5.2.2	Laboratory brick samples manufacturing.....	122
5.2.3	Fired brick samples characterization.....	123
5.3	Results and discussion.....	124
5.3.1	Raw materials properties.....	124
5.3.2	Sintered fired brick samples properties.....	127
5.4	Conclusion.....	144
5.5	Acknowledgements	145
5.6	Références	146
CHAPITRE VI		
RECYCLING FEASIBILITY OF GLASS WASTES AND CALAMINE		
PROCESSING TAILINGS IN FIRED BRICKS MAKING.....		
		151
RÉSUMÉ DÉTAILLÉ.....		
		152
ABSTRACT.....		
		155
6.2	Materials and methods.....	157
6.2.1	Raw materials characterization	158
6.2.2	Fired bricks manufacturing	159
6.2.3	Fired bricks characterization.....	160
6.3	Results and discussion.....	161
6.3.1	Raw materials properties.....	161
6.3.2	Fired brick samples properties	165
6.4	Conclusions	171
6.5	Acknowledgements	172
6.6	References	173
CHAPITRE VII		
COAL MINE WASTES RECYCLING FOR COAL RECOVERY AND		
ECO-FRIENDLY BRICKS PRODUCTION		
		175
ABSTRACT.....		
		179
7.1	Introduction	180
7.2	Materials and methods.....	184
7.2.1	Raw materials.....	184

7.2.2	Raw materials characterization.....	184
7.2.3	Coal recovery and characterization	185
7.2.4	Laboratory brick samples manufacturing	186
7.2.5	Fired brick samples characterization	187
7.3	Results and discussion.....	189
7.3.1	Raw materials characterization.....	189
7.3.2	Recovered anthracite coal properties.....	196
7.3.3	Sintered brick samples properties	196
7.3.4	Economic, social, and environmental spin-offs.....	211
7.4	Conclusion.....	213
7.5	Acknowledgements	214
7.6	References	215
CHAPITRE VIII		
LEACHING BEHAVIOR OF HEAVY METALS FROM FIRED BRICKS CONTAINING COAL MINE WASTES		
		219
RÉSUMÉ DÉTAILLÉ.....		
		220
ABSTRACT		
		222
8.1	Introduction.....	223
8.2	Materials and Methods	224
8.2.1	Raw materials characteristics	224
8.2.2	Fired bricks manufacturing and characteristics	227
8.2.3	Mineralogical characterization of fired bricks.....	228
8.2.4	Leaching behavior of raw materials and fired bricks	229
8.3	Results and discussion.....	233
8.3.1	Leaching behavior of mine wastes and reference materials	233
8.3.2	Leaching behavior of mine waste based fired bricks: Tank leaching test (TLT)	234
8.3.3	pH dependence test.....	238
8.4	Conclusions	242

8.5 Acknowledgements	243
8.6 References	243
CHAPITRE IX	
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES.....	245
9.1 Réalisation des objectifs	245
9.2 Retombées du projet de thèse	250
9.3 Perspectives	251
DIFFUSION DES RÉSULTATS	255
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	259

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
2.1 Procédé de fabrication de briques cuites (source: http://www.monomur.com/) .23	23
2.2 Classification des types de déchets selon EWC (2002) et selon leur rôle potentiel dans la fabrication de briques cuites (Coronado, 2014).26	26
2.3 Diagramme ternaire illustrant les compositions chimiques des argiles adéquates pour la fabrication des briques d'argile.32	32
2.4 Diagramme de Winkler et Niesper (Kornmann, 2009).32	32
2.5 Classification des sols argileux (Kornmann, 2009).33	33
2.6 Transformations minéralogiques des matières premières pour la fabrication de briques cuites au cours de la cuisson (Dunham, 1992).37	37
3.1 Méthodologie simplifiée du projet de thèse.52	52
3.2 Situation de l'usine hydrométallurgique de Calamine (Managem, Maroc).53	53
3.3 Le parc de stockage des rejets de l'usine hydrométallurgique de Calamine.54	54
3.4 Quelques photos des travailleurs en train d'extraire de charbon et du site abandonné de Jerada.56	56
3.5 Méthodologie utilisée pour la réalisation du test TCLP.64	64
3.6 Méthodologie suivie lors du test CTEU-9.65	65
3.7 Méthodologie suivie lors du test SPLP.66	66
3.8 Quelques images pour illustrer les différentes étapes de flottation du charbon au niveau du laboratoire.67	67
3.9 Les différentes étapes de préparation de matières premières et des rejets miniers.69	69

3.10	Un dessin 3D et une image réelle du moule utilisé pour la fabrication de briques cuites : (a) base supérieure, (b) squelette du moule et (c) base inférieure.	69
3.12	Schéma et photos du montage du Test de Lixiviation en Monolithe TLM.	74
3.13	Échantillons en agitation lors du test de dépendance au pH.	76
3.14	Système de récupération des gaz émis lors de la cuisson.	77
4.1	Calamine hydrometallurgical processing simplified flowsheet.	88
4.2	Particle size distribution of the calamine tailings.	91
4.3	Chemical characteristics of ceramic raw materials and calamine tailings.	94
4.4	Crystalline phases present in: (a) raw calamine tailings, (b) CPMT and (c) TCPMT treated at different temperatures (500, 800, 1050°C).	96
4.5	Lead, zinc and iron bearing mineral phases in the studied calamine tailings.	97
4.6	Crystalline and amorphous phase transformations during firing process; (a) Raw calamine mine tailings (CPMT) and (b) Treated calamine mine tailings (TCPMT).	99
4.7	Lead and zinc occurrences in fired calamine mine tailings samples (950-1050°C).	100
4.8	Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of CPMT and TCPMT.	101
4.9	Physical and mechanical properties evolution during thermal treatment at 950, 1000 and 1050°C.	103
4.10	SEM secondary electron images of CPMT and TCPMT samples fired at different temperatures.	103
4.11	SEM backscattered electron image and elemental composition of released condensed gas during thermal treatment.	106
5.1	Sintered bricks production and characterization methodology.	124
5.2	Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of TCPMT. ..	127
5.3	Sintering shrinkage and loss on ignition results of sintered bricks (Error bars are plotted but do not appear due to their small range).	129

5.4	Water absorption and open porosity variation of sintered bricks.....	131
5.5	Flexural strength and apparent density results of sintered bricks.....	133
5.6	Evolution of flexural strength, apparent density, open porosity and firing shrinkage with sintering temperature for calamine wastes based fired bricks.	134
5.7	Linear regression and correlation between different bricks properties fired at 1050°C.	135
5.8	Color variation with the addition of 40 wt.% of TCPMT.	136
5.9	Main crystalline phases in (a) mixes M_0 and M_{30} fired at 1050°C and (b) in mix M_{30} fired at different temperatures.	138
5.10	Microstructure evolution of M_0 and M_{30} fired bricks as a function of sintering temperature.	139
5.11	SEM micrographs of M_0 (a) M_{30} (b) brick samples fired at 1050°C.....	140
5.12	FTIR spectra of (a) fired brick samples at 1050°C and (b) M_{30} fired brick samples at different temperatures.	142
6.1	Calamine hydrometallurgical plant location.....	159
6.2	The experimental approach diagram for the manufacture of fired bricks.	161
6.3	The mineralogical composition of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) and shales for brick (ShB).	164
6.4	Thermal behavior of treated calamine processing mine tailings (TCPMT), shales for brick (ShB) and glass wastes (GW).	164
6.5	Physical and mechanical properties evolution with the addition of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) and glass wastes (GW).	166
6.6	Entrapped gas pockets at the surface of bricks containing 15% of glass wastes (GW).	167
6.7	SEM pictures of entrapped pores in the structure of the reference brick M_0 and M_{30} bricks containing 15% of glass wastes (GW).	167
6.8	Combined BSE SEM and X-mapping images of crystals formed with the addition of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) to brick structure.	169

6.9	SE SEM images of microstructural properties of fracture surface of fired bricks containing different amounts of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) and glass wastes (GW).	170
6.10	SEM-EDS analysis of the sodium sulfate observed on the surface of bricks containing 15 wt% of glass wastes (GW).	171
7.1	Evolution of coal production, consumption and total imports in Morocco between 1980 and 2012 (EIA, 2012).	182
7.2	Coal mine waste rocks dumps in Jerada city, Morocco; (a) old coal waste rocks, (b and c) recent coal waste crocks, (d) white salts deposits in the proximity of coal wastes.	183
7.3	Coal recovery and eco-friendly bricks production and characterization scheme.....	189
7.4	Particle size distribution of coal waste rocks (CMWR), treated coal mine tailings (TCMT) and shales for brick as reference material (ShB).	190
7.5	Optical microscopy observations of coal mine waste rock (CMWR) sample.	194
7.6	The TG/dTG analysis of CMWR, TCMT and ShB samples.	195
7.7	Evolution of physical and mechanical properties of fired bricks containing up to 100% coal wastes.	200
7.8	Porosity distribution in the studied brick samples.	201
7.9	3D Imaging by X-ray tomography of (a) porous media in CMWR sample fired at 1020°C and (b) its pores network connectivity.	202
7.10	Quantification of crystalline phase minerals in fired CMWR, TCMT and ShB samples.	203
7.11	SEM micrographes of coal mine waste rock (CMWR) (a to d) and treated coal mine tailings (TCMT) (e and f) bricks.	205
7.12	FTIR spectra of (a) unfired and (b) fired samples.	207
8.1	The experimental approach diagram followed in this study.	230
8.2	Evolution of pH, conductivity and Ca, S, K, Na, Zn and Si release during the tank leaching test.....	237

8.3	The cumulative amounts of released metals during the whole period of tank leaching test.	238
8.4	Final pH evolution as a function of (a) initial pH and (b) time.	239
8.5	The release of metals as a function of pH.	240

LISTE DES TABLEAUX

Tableau		Page
2.1	Méthodes de gestion de différents rejets de l'industrie minière.	14
3.1	Méthodes de caractérisation des matériaux étudiés.....	57
3.2	Essais de qualification des briques et exigences de la norme de la construction.	71
4.1	Chemical composition of the calamine tailings.	93
4.2	Leaching concentration of metals ($\mu\text{g/l}$) from unfired and fired calamine tailings.....	105
5.1	Mixes prepared to produce laboratory brick samples.	122
5.2	Raw materials major oxides (%) and trace elements (ppm) compositions.....	126
5.3	Raw materials leaching test (TCLP) results.	127
5.4	Total results of the soluble salts, Dutch test NEN 7375 and TCLP test of M_0 and M_{30} fired bricks at 1050°C	143
6.1	Mixes prepared for the production of laboratory brick samples.	160
6.2	Main characteristics of raw materials: physical properties, major oxides (%), trace elements (ppm) compositions and leaching results properties. ...	163
7.1	Mixes realized to prepare fired bricks.....	186
7.2	Physical, chemical, mineralogical compositions and metals leaching behavior (TCLP) of CMWR, TCMT and ShB.....	192
7.3	Physical, chemical and petrographic properties of concentrated coal.....	196
7.4	Environmental and durability properties of selected fired bricks at 1020°C	209

7.5	Gas emissions during the firing process of selected samples (CMWR, TCMT and ShB).	211
8.1	Physical, chemical and mineralogical properties of raw samples.	226
8.2	Mixes realized to prepare fired bricks.	227
8.3	The engineering properties of fired bricks.....	228
8.4	The mineralogical composition of the studied bricks.	229
8.5	CTEU-9 and TCLP tests results	234

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

BMD	Building Material Decree
CMWR	Coal Mine Waste Rock
CPMT	Calamine Processing Mine Tailings
DL	Detection Limit
DMA	Drainage Minier Acide
DNC	Drainage Neutre Contaminé
EPA	Environmental Protection Agency.
GHG	Greenhouse Gas
Gs	Specific Gravity
GW	Glass Wastes
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission Spectroscopy
NNP	Net neutralization potential
NP	Neutralization potential
OM	Optical microscopy
RM	Reference Material
SEM	Scanning Electron Microscopy
ShB	Shales for Brick
Ss	Specific Surface Area
TCLP	Toxicity Characteristic Leaching Procedure
TCMT	Treated Coal Mine Tailings
TCPMT	Treated Calamine Processing Mine Tailings
TGA	Thermogravimetric Analysis
UCA	Université Cadi Ayyad
UQAT	Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue
URSTM	Unité de recherché et de service en technologie minérale
XRD	X-ray Diffraction
XRF	X-ray Fluorescence

RÉSUMÉ

L'industrie minière est mondialement critiquée pour la génération de grandes quantités de rejets miniers solides ayant souvent un impact négatif sur l'environnement. Leur réutilisation comme matière première alternative dans les matériaux de construction est une solution environnementale prometteuse. L'objectif de la thèse est de proposer des solutions fiables et faisables pour la fabrication de briques cuites à partir de deux types de rejets miniers: les rejets de calamine et les stériles de charbon. Cette voie de valorisation permet de figer les éléments polluants dans la phase vitreuse de la brique cuite à hautes températures (900-1100°C). Ces matériaux sont mélangés avec des argiles et d'autres additifs pour produire des briques cuites. Ces dernières sont évaluées par la suite en analysant leurs propriétés physiques (absorption d'eau, porosité ouverte, densité, retrait de cuisson), mécaniques (résistance à la compression) et environnementales (relargage des métaux lourds). Les résultats de cette étude ont permis de déterminer des optimums de substitution de l'argile naturelle par chaque rejet minier et de suivre le comportement des polluants au cours du cycle de vie global d'une brique : (i) lors du procédé de fabrication (émissions gazeuses), (ii) durant l'utilisation de la brique dans une construction et (iii) à la fin de sa vie (déchet de construction). En effet, des briques cuites peuvent être fabriquées en substituant jusqu'à 30% de l'argile naturelle par les rejets de calamine et les stériles de phosphates et jusqu'à 100% par les stériles de charbon. Selon les exigences environnementales (européenne et américaine) en vigueur, ces briques ne présentent presque aucun risque potentiel (relargage de métaux) sur l'environnement. De plus, cette voie de valorisation permet de réduire les quantités des rejets miniers et donc leur impact environnemental ainsi que de préserver les ressources naturelles non renouvelables (argiles, sable) exploitées intensivement dans la construction.

Mots clés : Écologie industrielle, valorisation, recyclage de déchets, rejets hydro-métallurgiques de calamine, stériles de charbon, briques cuites, environnement, émissions de gaz, lixiviation, métaux lourds.

ABSTRACT

The mining industry is globally criticized for generating large amounts of solid wastes with a potential negative impact on the environment. The reuse of these wastes as alternative raw material in construction and building materials field is a promising environmental solution. The aim of the thesis is to offer reliable and feasible solutions for the production of fired bricks from two types of mine wastes: calamine processing mine tailings (Calamine hydrometallurgical plant, Marrakech-Morocco) and coal waste rocks (old mine society; Charbonnages du Maroc, Jerada-Morocco). The thermal treatment of these wastes during brick making presents several advantages, amongst them the freezing of inorganic pollutants in the glassy phase of the brick fired at high temperatures (900-1100 ° C). The mine wastes are mixed with clays and other additives to produce fired bricks. These latter are further evaluated by analyzing their physical properties (water absorption, porosity, density, firing shrinkage), mechanical (compressive strength) and environmental (leaching of heavy metals). The results of this study were evaluated to determine the optimum substitution proportion of natural clay by each mine waste and to assess the behavior of pollutants in the overall life cycle of a brick: (i) during the manufacturing process (gaseous emissions), (ii) during the life service of bricks in construction and (iii) at the end of its service life (construction waste). Indeed, fired bricks can be manufactured by substituting up to 30% of natural clay by calamine processing wastes and up to 100% by coal wastes. According to the results of the environmental properties of mine wastes based bricks; these latter will have almost no potential risk (leaching of metals) on the environment. Moreover, this recovery method reduces the amount of mining wastes and thus their environmental impact and to preserve non-renewable natural resources (clay, sand) used extensively in construction.

Key words : Industrial ecology, valorization, wastes recycling, calamine processing mine tailings, coal wastes, fired bricks, environment, gaz emissions, leaching, heavy metals.

CHAPITRE I

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'un des grands problèmes actuels, d'un point de vue économique et environnemental, est le traitement des volumes importants de déchets produits continuellement par les activités industrielles et urbaines. Il est estimé que la quantité de déchets produits à l'échelle mondiale peut aller jusqu'à des centaines de milliards de tonnes. La grande partie de ses déchets est produite par les industries des pays développés (États-Unis, Canada, Chine, pays de l'Union Européen, etc.). Ces quantités de déchets sont en augmentation continue et vont atteindre des niveaux supérieurs dans les prochaines années.

Parmi ces activités productrices de déchets, on cite l'industrie minière critiquée pour les grandes quantités de rejets miniers produits lors des opérations d'exploitation des gisements de minerais. Ces rejets miniers sont stockés en général dans des haldes pour les stériles et dans des parcs de confinement pour les résidus de concentrateurs, et ce à même le site minier. En fonction des conditions climatiques locales et de la nature physico-chimique et minéralogique des rejets, ces derniers peuvent relarguer des polluants inorganiques nocifs pour l'écosystème dans lequel ils se déversent. Durant ces dernières décennies, la restauration des sites miniers et la gestion adéquate de ces rejets revêt de plus en plus d'une grande importance pour faire oublier le passif environnemental, malheureusement catastrophique, dans de nombreux pays à travers le monde. Plusieurs méthodes de décontamination et de gestion des effluents sont

proposées dans la littérature pour le contrôle des facteurs à l'origine de la pollution minière sous la forme de drainages miniers acide (DMA) ou neutre contaminé (DNC). Le remblayage des cavités souterraines en stabilisant les rejets avec du ciment devient une pratique très courante dans les mines souterraines. D'autres méthodes sont développées pour la restauration des sites miniers contaminés. Or, ces méthodes de gestion actuelles sont critiquées pour leurs coûts dispendieux et leur incapacité à absorber la totalité de déchets produite.

Parallèlement à ces grands tonnages produits en continu, les besoins en méthodes de gestion économiquement viable et environnementalement possible s'est accrue ces dernières décennies. Cet intérêt est en croissance continue sachant les différents incitatifs liés essentiellement à la rareté des espaces valables pour le stockage de déchets et le développement de nouvelles lois pour la protection de l'environnement de plus en plus strictes dans un grand nombre de pays. Plusieurs méthodes de stabilisation/solidification, réutilisation/recyclage et/ou de valorisation des déchets ont été développées. Ces dernières méthodes ont été développées dans le cadre de ce qu'on appelle l'ingénierie écologique ou l'écologie industrielle. Elle a pour objectif de rompre avec l'approche linéaire industrielle qui n'intègre ni la finitude des ressources, ni l'incapacité de la planète à absorber la totalité des déchets produits (Frosch, 1995). En d'autres termes, elle vise l'optimisation des consommations énergétiques et la réduction des consommations des matières premières non renouvelables. Cette approche est considérée comme un vecteur du développement durable qui vise le développement de nouvelles recommandations aux industriels. Dans ce sens, des recommandations, parmi d'autres, de réutilisation des rejets pour servir comme matière première secondaire (matières alternatives) à d'autres processus de production sont proposées.

Les rejets industriels ne peuvent être considérés seulement comme un déchet mais plutôt comme un sous-produit ou des gisements d'un ou plusieurs éléments de valeur commerciale. Les méthodes de gestion de déchets actuelles sont inadéquates et mènent vers des impacts négatifs sur l'environnement et une consommation abusive des ressources naturelles non-renouvelables. En effet, la réutilisation des rejets miniers peut se faire également en dehors du site minier; dépendamment de leur composition physico-chimique et minéralogique. Ainsi, le domaine de la construction peut constituer une filière attractive pour absorber des sous-produits minéraux industriels et miniers. Cette alternative revêt de nos jours une solution environnementale très prometteuse, et connaît un engouement important sachant les différents incitatifs en termes de la diminution de l'utilisation exhaustive des ressources naturelles non renouvelables (argiles, sable...) dans le domaine des matériaux de construction, et la réduction des coûts de stockage et d'entretiens des rejets industriels et miniers stockés dans des parcs à résidus. Plusieurs voies de valorisation avec des prétraitements plus ou moins complexes des rejets solides ont été évaluées. Pour ne citer que les plus importantes : le béton, le mortier, les routes, la céramique et le ciment.

Entre autres, les techniques de traitement thermique sont considérées actuellement comme une alternative prometteuse de traitement et/ou de valorisation des déchets. Cette voie permet une réduction importante des volumes de déchets, une stabilisation physique et chimique des polluants toxiques et/ou une valorisation de déchets en matériaux utiles. Parmi ces méthodes de traitement thermique, on a choisi de valoriser les rejets miniers dans le domaine de briques cuites. Dans cette étude, plusieurs rejets miniers ont été examinés pour leur potentiel de valorisation dans la brique d'argile. Ces rejets proviennent essentiellement de l'industrie de zinc (les rejets de l'usine hydrométallurgique de calamine, Marrakech-Maroc) et de l'industrie de charbon (les stériles de Charbon de l'ancienne mine des charbonnages de Maroc, Jerada-Maroc).

HYPOTHÈSES, OBJECTIFS ET STRUCTURE DE LA THÈSE

Ce projet de recherche s'inscrit dans le cadre d'une gestion écologique et rationnelle des rejets miniers en prenant en compte les contraintes économiques, techniques et environnementales de valorisation de déchets n'ayant normalement aucune valeur ajoutée. Ces travaux rejoignent les objectifs de l'ingénierie écologique qui vise à rompre avec l'approche linéaire classique des activités industrielles qui n'intègre ni le caractère non-renouvelable des ressources, ni l'incapacité de la planète à absorber la totalité des déchets produits. Ce projet vise non seulement la réduction des volumes de rejets miniers présentant un risque potentiel pour l'environnement mais aussi la diminution de la consommation abusive des ressources naturelles non renouvelables en construction comme l'argile. Aussi, qui dit argile dit sols agricoles pour produire des denrées alimentaires ou des fourrages. Une diminution de ces sols affecte la survie d'une grande partie de la population rurale et de l'économie locale. Il vise à augmenter la valeur ajoutée des rejets afin de trouver des solutions fiables pour leur réutilisation comme matières premières secondaires à d'autres processus de production. Ainsi, un investissement éventuel suite à des résultats prometteurs pourrait être une source potentielle de création d'entreprise de fabrication de briques à base de rejets miniers. Celle-ci permettrait la création d'emplois et le développement économique et durable des régions rurales concernées.

En reconnaissance de la tendance vers une utilisation accrue des rejets solides inorganiques comme matériaux de construction, l'hypothèse de ce projet consiste en la fixation des métaux lourds contenus dans les rejets miniers dans la matrice cuite des briques d'argile. Deux types de rejets miniers sont étudiés dans le cadre de ce projet de

doctorat : les rejets de calamine provenant de l'usine hydrométallurgique de calamine (Marrakech, Maroc) et les stériles de charbon (Jerada, Maroc). L'idée serait d'utiliser ces rejets comme une source de matière première secondaire (MPS) ou comme matière alternative pour la fabrication des briques d'argile. Le présent projet vise l'étude des propriétés des briques cuites à base des rejets miniers. Il sera donc question de bien caractériser cette typologie de rejets et ensuite comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'introduction de ces rejets dans la matrice des matériaux pour la fabrication de la brique cuite. Pour atteindre cet objectif principal, une étude plus détaillée visant plusieurs objectifs spécifiques est réalisée :

1. Caractérisation physique, chimique, minéralogique et environnementale des matériaux de l'étude (rejets de calamine, stériles de charbon, argiles et schistes),
2. Fabrication de briques cuites à base de rejets miniers; la vitesse et la durée de cuisson optimales sont fixés préalablement selon des études préliminaires pour chaque type de rejets,
3. Évaluation des propriétés physiques et mécaniques des briques fabriquées, à savoir le retrait de cuisson, la densité, l'absorption d'eau, la porosité, les pertes au feu, la résistance à la compression et/ou à la flexion,
4. Étude de l'influence de la température de cuisson et de la substitution des argiles par des rejets miniers sur les propriétés des briques cuites,
5. Évaluation du comportement environnemental (lixiviation des polluants) et des performances de durabilité des briques confectionnées,
6. Évaluation du comportement environnemental du procédé de cuisson : quantification et détermination des polluants gazeux qui peuvent se dégager au cours de la cuisson.

L'objectif général est de créer et de contribuer au développement des connaissances d'ordre scientifique, technique et environnemental sur la valorisation des déchets industriels dans la fabrication de briques cuites. Le projet de thèse est structuré en neuf chapitres.

Après une introduction générale et la présentation des objectifs de la thèse, le deuxième chapitre est consacré à une revue de littérature sur l'industrie minière, ses impacts sur l'environnement ainsi que des recherches sur la fabrication de briques cuites à partir de déchets industriels. Le troisième chapitre est réservé à la description des déchets industriels étudiés dans ce projet de doctorat, leur origine et leur problématique. Les étapes principales de la méthodologie suivie pour atteindre les objectifs fixés dans le premier chapitre sont également développées dans ce chapitre. Aussi, une description de toutes les méthodes de caractérisation physique, chimique, minéralogique, environnementale des matières premières ainsi que les méthodes de caractérisation de briques cuites à base de déchets y sont présentées. Le quatrième chapitre est consacré à la présentation des résultats de caractérisation physico-chimique et minéralogique des rejets de calamines, les transformations minéralogiques au cours de la cuisson ainsi que les propriétés physiques et mécaniques des produits de céramiques. Le cinquième chapitre est réservé à l'étude de faisabilité de substitution de l'argile naturelle par les rejets de calamine traités en évaluant l'aspect technique et environnemental des briques cuites. L'influence de la température de cuisson et du taux de substitution des argiles par les rejets de calamine sont étudiés. Le sixième chapitre présente les résultats de caractérisation de briques à base des rejets de calamine et du verre recyclé. Le verre recyclé est utilisé pour améliorer les propriétés techniques des briques cuites à base de rejets de calamine. Le septième chapitre est consacré à l'étude de la faisabilité de (i) récupération du charbon à partir de stériles de charbon en utilisant un procédé de flottation et (ii) de fabrication de briques cuites à partir de ces stériles. Le huitième chapitre présente les résultats du comportement environnemental des briques cuites à

base de stériles et résidus de charbon pendant leur durée de vie, à la fin de leur vie (déchet de construction) ainsi que l'influence du pH sur le relargage des contaminants. Par la suite, on finira par une présentation des contributions générales de ce projet de recherche, des propositions et des recommandations pour les travaux de futur dans le neuvième chapitre.

CHAPITRE II

REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Industrie minière et ses impacts sur l'environnement

L'industrie minière contribue d'une manière très significative au développement socio-économique de chaque pays ayant des ressources minières exploitables. Elle permet de mettre en valeur les ressources minérales selon toute une succession des étapes de prospection, d'exploration, de mise en valeur, de construction de l'usine d'exploitation et de production de l'élément de valeur commerciale. Une fois l'exploitation terminée, l'entreprise minière doit entamer des plans de restauration et de réaménagement du site minier d'une façon à limiter leur empreinte écologique. Cette tradition est connue seulement dans les pays développés ou le gouvernement incite, selon des réglementations sévères, les entreprises minières à accorder toute une attention exceptionnelle à la fermeture d'un site qu'à son ouverture. Actuellement, au Canada, tout projet d'exploitation minière doit passer par une audience du Bureau d'audiences publiques sur l'environnement (BAPE) pour obtenir une acceptabilité sociale avant d'entamer l'exploitation des ressources minérales d'un territoire donné. Cette procédure permet aux citoyens du territoire qui sera exploité de connaître, entre autres, les plans de la future entreprise minière en termes de protection de l'environnement et de restauration du site minier après sa fermeture. Cependant, cette manière de faire n'est pas une tradition dans tous les pays ayant une tradition minière. Aussi, il est à

signaler que même avec l'amélioration des réglementations en termes d'exploitation minières, les risques pour l'environnement sont toujours présents.

Au Maroc, l'industrie minière a contribué depuis longtemps au développement économique du pays. Ce secteur qui emploie près de 39000 personnes, produit 29,42 millions de tonnes de minerais par an pour une contre-valeur de 41,02 milliards de DH et contribue à environs 4,5% du produit intérieur brut (PIB) (ONHYM, 2014). Bien entendu, le secteur des phosphates représente la plus grande partie des minerais exploités (près de 90%). Les autres gisements de fer, plomb, zinc, cuivre, argent, or, nickel, baryum, manganèse et fluor sont également exploités. Tout récemment, un nouveau projet de loi relatif à la législation minière vient d'être adopté par le gouvernement marocain (Projet de loi N° 33-13). Ce projet de loi vise à permettre au secteur minier de jouer un rôle efficace dans l'économie nationale et de contribuer au développement durable des régions minières. Aussi, il permis l'exploitation des haldes et terrils pour la valorisation des déchets miniers ainsi que l'introduction de dispositions concernant l'étude d'impact sur l'environnement et les plans de fermeture des mines en activité. Cela dans le but d'un développement durable des mines et une protection de l'environnement. Cependant, des améliorations sont encore nécessaires pour l'application réelle de cette nouvelle loi.

En général, l'industrie minière partout dans le monde est critiquée pour la génération de quantités importantes des rejets ayant un impact potentiellement négatif sur l'environnement. Ainsi, l'exploitation minière, qu'elle soit en galerie souterraine ou à ciel ouvert, génère principalement trois types de déchets solides; (i) des stériles sous forme de fragments de roches représentant la partie sans valeur commerciale de la roche extraite; elles sont généralement stockées dans des haldes à stériles (Deschamps, 2009), (ii) des résidus de concentrateur composés de la gangue, d'eau et parfois

d'additifs chimiques utilisés lors de la phase de traitement du minerai (Aubertin et al., 2002a) et finalement (iii) les boues de traitement des eaux contaminées.

Dans le cas du Maroc, on distingue plusieurs sites miniers abandonnés et d'autres qui sont en cours d'exploitation. On compte actuellement au Maroc plus de 200 sites miniers abandonnés (Hakkou et al., 2008a). Après l'arrêt de l'exploitation, des quantités importantes de rejets miniers, évaluées statistiquement par des millions de tonnes, sont entreposés dans des empilements de stériles d'exploitation et dans des parcs à résidus. Les sites miniers abandonnés comme celui de Zeida et Mibladen dans la région de la haute Moulouya, du Touissit, de Boubker ou de Jerada dans la région de l'Oriental ou celui de Kettara dans la région de Tensift sont laissés sans aucun plan de restauration ou de réhabilitation. Sous l'effet des conditions climatiques et du contact avec les facteurs naturels de l'eau, de l'air et de température, ces rejets miniers ont produit une contamination des ressources en eau et de la faune et de la flore. Les principaux impacts rencontrés souvent dans la littérature peuvent être liés à des risques d'ordre physique, chimique ou esthétique:

- Rupture des digues : plusieurs ruptures de digues ont eu lieu dans pas mal pays du monde à cause de certain problèmes d'instabilité géotechniques. Les raisons de rupture de digues ont été toujours liées soit à (i) une teneur en eau élevée dans les rejets de concentrateur qui génère des pressions interstitielles importantes dans les digues de rétention soit à cause (ii) des problèmes de fuites, de liquéfaction ou une mauvaise conception des sites d'entreposage (Aubertin et al., 2002b). Tout récemment, deux ruptures de digue ont eu lieu à Rio-Doce au Brésil (2015) et une autre à Colorado aux États-Unis (2015). Les rejets de concentrateurs, provenant de digues, contiennent souvent plusieurs contaminants potentiellement toxiques (ex. métaux lourds et métalloïdes) et peuvent présenter un risque potentiel sur l'environnement.

- Drainage minier acide (DMA) : Ce phénomène constitue l'un des plus importants problèmes auquel fait face l'industrie minière. Le drainage minier acide (DMA) résulte de l'oxydation naturelle de minéraux sulfureux, que l'on retrouve dans les matériaux rocheux, lorsque ceux-ci sont exposés à l'air et à l'eau. La réaction entre ces éléments provoque une génération d'acide qui favorise la mise en solution de divers éléments potentiellement solubles à des pH acides. L'acidité, combinée à la présence de contaminants potentiellement toxiques (ex. : Zn, Cu, Cd, Hg, Pb, Co, Ni, Ta, As, etc.), peut affecter sérieusement les écosystèmes, qui reçoivent les effluents contaminés (Ripley et al., 1996; Ritcey, 1989).

- Drainage neutre contaminé (DNC) : Comme nous l'avons mentionné précédemment, la baisse du pH causée par l'oxydation des minéraux sulfureux crée des conditions géochimiques favorables à la mise en solution des différents métaux composant le rejet minier. Cependant, certains de ces métaux sont solubles même à des pH près de la neutralité. Le DNC est donc défini comme étant un drainage minier dont la qualité chimique est affectée par le passage à travers le rejet minier, mais qui n'est pas acide (Stantec, 2004). En effet lorsqu'une quantité suffisante de minéraux neutralisants (carbonates et silicates) est présente dans les rejets ou lorsque les minéraux sulfureux ne sont pas générateurs d'acidité, on peut avoir une lixiviation des métaux contenus dans les rejets sans génération d'acide (Villeneuve, 2004).

Il est à signaler que les risques de contamination chimique peuvent être intensifiés, en particulier, par la présence de bactéries qui accélèrent ces réactions par un facteur de 103 à 106 (Nordstrom and Alpers, 1999; Singer and Stumm, 1970).

2.1.1 Méthodes de gestion actuelles

Compte tenu des altérations causées par les rejets miniers, il est indispensable de remédier à cette problématique, et procéder par une gestion contrôlée, afin de limiter les impacts environnementaux engendrés. En raison des différents incitatifs

réglementaires et économiques, il est devenu de première importance de trouver des solutions pour la réutilisation et la valorisation des rejets miniers. Dans cette perspective, leur réutilisation, quand ils s'y prêtent, comme matière première secondaire est une solution environnementale prometteuse. En effet, on distingue des méthodes de gestion des rejets miniers qui se font sur même le site minier et d'autres en dehors du site minier dépendamment des propriétés de chaque type de rejet.

- Sur le site minier

La gestion des rejets sur site peut se traduire par quelques mesures de prévention et des méthodes de gestion adoptées par les compagnies minières dans l'espoir de réduire les impacts environnementaux des rejets miniers. Il est important de distinguer entre les méthodes de gestions de stériles miniers, des rejets de concentrateurs et des boues de traitement des eaux acides. Les différentes méthodes de gestion de ces différents types de rejets miniers sont présentées dans le Tableau 2.1. Les stériles miniers sont généralement utilisés pour la construction de digues, de chemins, de parcs à résidus, des remblais de chantiers, de remplissage des excavations souterraines et des fosses à ciel ouvert (Benzaazoua et al., 2006; Ritcey, 2005). En ce qui concerne les rejets provenant des usines de concentration, on distingue des méthodes qui consistent en la désulfuration environnementale (Benzaazoua et al., 2008) pour enlever les sulfures (générateurs d'acidité), leur utilisation pour la préparation des remblais en pate cimentée, comme composante de recouvrements (barrière d'oxygène, géo membranes ou géo composite bentonitique) pour empêcher l'infiltration des facteurs qui favorisent le drainage minier acide (DMA) (eau et oxygène). Ils sont également retraités et valorisés pour l'extraction des éléments de valeur commerciale demeurant dans ces résidus. D'autres méthodes sont également développées pour la gestion des boues qui proviennent des unités de traitement des eaux acide (UTAE). On distingue à ce niveau des méthodes de leur valorisation et leur réutilisation comme amendements dans les

recouvrements ou dans les remblais. Elles peuvent aussi être retraitées pour l'extraction des métaux de valeur commerciale. Cependant, il est à signaler qu'une grande partie de ces méthodes de gestion des boues sont encore à un niveau expérimental (Aubé and Zinck, 1999; Zinck and Aubé, 2000; Zinck and Griffith, 2013). Plus de recherches dans ce sens sont en développement et en amélioration continue avant de passer à une échelle industrielle.

Tableau 2.1 Méthodes de gestion de différents rejets de l'industrie minière.

Stériles	Rejets de concentrateur	Boues UTAE
- Construction de digues et de chemins	- Désulfuration environnementale	- Valorisation dans les recouvrements (amendements)
- Inclusion de stériles dans les parcs à résidus	- Remblais hydrauliques	- Recyclage dans le remblai en pate
- Remblai rocheux des chantiers souterrains	- Remblais en pate cimentée	- Extraction de métaux
- Restauration de sites miniers	- Composante de recouvrements	
- Comblement des fosses à ciel ouvert	- Déposition dans les fosses	
	- Composante de béton	
	- Retraitement et récupération des valeurs économiques	

- En dehors du site minier

Jusqu'à date, les rejets miniers sont surtout utilisés sur le site même. Les exemples de leur réutilisation en dehors du site minier sont très parcimonieux. L'utilisation réelle des rejets ont été reportés dans la littérature. Au Maroc par exemple, des résidus de concentrateurs de la mine de Zeida et de Mibladen, ayant l'apparence du sable naturel, sont utilisés clandestinement par les riverains pour la confection de mortier de finition et de surfacage des murs d'habitations sans se rendre compte des dangers que pourraient présenter cette utilisation (Argane, 2015). Cependant, Argane et al. (2015) ont montré que l'utilisation de ces résidus pour la confection du mortier présente une

alternative durable de gestion de ce type de déchets et que la lixiviation de métaux lourds à partir du mortier présente des risques mineurs. Une autre utilisation réelle des stériles miniers est reportée au Canada où des stériles de la mine Sigma Lamaque sont utilisés dans le domaine de génie civil. En général, l'utilisation des rejets miniers en dehors du site minier est un concept qui devient de plus en plus intéressant surtout avec l'apparition de nouvelles réglementations à travers le monde qui insistent sur une gestion efficace et durable de tous types de déchets.

2.1.2 Les coûts de gestion et de réhabilitation des rejets miniers

Plusieurs méthodes de gestion de rejets miniers ont été développées récemment permettant de limiter l'impact potentiel des rejets miniers. La plupart de ces méthodes sont appliquées généralement sur même le site minier et ont pour objectif de réduire à des niveaux très faibles la contribution des facteurs favorisant les mécanismes de drainage minier (eau, air, sulfures, etc.) ou de rupture de digues. Dans ce sens, des techniques de recouvrement (matériaux synthétiques, couverture à effet de barrière capillaire, couverture subaquatique, etc.), de désulfuration environnementale et de construction de digues et de parcs à résidus ont été développées récemment surtout dans les pays développés où les réglementations environnementales sont très sévères. Ces techniques sont généralement dispendieuses à mettre en œuvre et leurs performances à long terme sont encore imprécises (Bussière, 2007). Les coûts unitaires varient de 17 k\$/ha, pour les cas les moins complexes, à une fourchette de 30 à 100 k\$/ha pour les cas de barrière à l'oxygène, et jusqu'à plus de 200 k\$ pour les cas d'encapsulation (recouvrements étanches à l'aide de géomembranes). Les coûts associés à la restauration des sites générateurs de DNC sont de l'ordre de 70 k\$/ha (Bussière et al., 2005). C'est dans ce sens qu'une valorisation potentielle de ces rejets miniers en dehors du site minier présente une solution incontournable pour contribuer à une gestion durable et respectueuse de l'environnement.

2.1.3 Valorisation des rejets miniers

L'utilisation des rejets miniers en dehors du site minier est l'une des méthodes qui pourrait résoudre leur impact sur l'environnement tout réduisant leur volume. L'idée est de trouver des voies de valorisation de ces rejets qui peuvent consommer ces grandes quantités. En effet, cela revient à trouver des clients potentiels qui seront intéressés par les propriétés physiques, chimiques et minéralogiques de ces rejets. Il est certain qu'il est impossible de trouver une solution magique de gestion de ces déchets comme chaque déchet présente des propriétés intrinsèques et qui ne sont pas forcément les mêmes dans chaque type de rejet. Souvent, les solutions proposées par les chercheurs pour gérer un type de déchet restent adéquates seulement au type de déchet étudié. Ces solutions peuvent certainement être utilisées par d'autres entreprises minières si leur déchet présente des propriétés similaires. Par contre, il est démontré dans la littérature que grâce à leurs caractéristiques en termes de matière minérale et de granulométrie, les rejets miniers peuvent être utilisés avec succès dans le domaine des matériaux de construction. Cette voie de valorisation pourrait être une solution environnementale prometteuse. Il est possible en effet non seulement de réduire les quantités de rejets miniers mais aussi de conserver les ressources naturelles (argiles, sables, granulats, etc.) consommées dans les constructions. Certes, tous les rejets miniers ne sont pas réutilisables, une caractérisation approfondie est généralement utilisée pour statuer sur la méthode de gestion appropriée des rejets miniers. Cela dans le but de classer préalablement ces rejets en se basant sur une estimation du potentiel de génération d'acidité. Des essais statiques, cinétiques et des modèles numériques de prédiction sont souvent utilisés. Plus de renseignements sur ces méthodes peuvent être consultés dans la littérature (Bouzahzah, 2013; Villeneuve, 2004). Dans le cadre de l'écologie industrielle et du développement durable, une bonne volonté de symbiose et de synergie entre les différents producteurs de déchets et de consommateurs potentiels est

requis pour trouver des embauches réelles d'utilisation des rejets miniers. Ces derniers présentent certainement tout un potentiel à découvrir et à explorer. Ils peuvent être utilisés comme matière première secondaire ou matière alternative pour la fabrication des matériaux de construction écologiques. Dans ce cadre, une multitude d'études toutes récentes ont porté un intérêt majeur aux modes de réutilisation des rejets miniers dans la construction. En général, ces études sont développées à une échelle de laboratoire et une application réelle de ces études n'a pas encore vu la lumière du jour. Des études ont porté sur la valorisation des rejets du procédé de cuivre comme substituant au sable naturel pour la confection du béton normal (Thomas et al., 2013). Un taux de substitution de 60% a été jugé optimal et les matériaux du béton dérivés présentent des propriétés de résistance mécanique et de durabilité satisfaisante. Dans une autre étude en Turquie (Onuaguluchi and Eren, 2012), des résidus de cuivre ont été incorporés dans des produits de mortiers et ont montré que de meilleures propriétés de résistance à la compression, d'abrasion et de durabilité peuvent être obtenues. En Chine, des briques de bonne qualité ont été confectionnées en utilisant jusqu'à 84% des résidus d'hématite (Chen et al., 2011b). D'autres études proposent la production de briques à base de rejets miniers en passant par une étape préalable de géopolymérisation (Ahmari and Zhang, 2012). Des résidus du minerai de fer ont été également étudiés pour la faisabilité de leur utilisation, après récupération du fer, comme matière première secondaire pour la préparation d'un matériau cimentaire (Li et al., 2010). Les résultats de cette étude ont montré que le mélange de 30% de ces résidus de fer avec 34% de laitier de haut-fourneau, 30% de clinker et 6% de gypse offrent une pâte cimentaire avec des propriétés mécaniques comparables à celles d'un ciment Portland ordinaire. Wong et al. (2004) ont étudié la faisabilité d'utilisation des résidus miniers de sables bitumineux calcinés (Canada) comme ajout cimentaire (similaire au metakaolin) pour la confection de béton haute performance. Il a été constaté que ces rejets calcinés ont une excellente activité pouzzolanique dans les

bétons, rendant leur utilisation potentiellement rentable et respectueuse de l'environnement. D'autres études ont montrés la faisabilité d'utilisation des boues d'ilmenite pour la fabrication des matériaux céramiques (Contreras et al., 2014). Il a été montré dans cette étude que l'utilisation de la boue comme additif (3-10%) permet d'améliorer les propriétés de frittage tout en augmentant la résistance mécanique (jusqu'à 15%) et en réduisant la porosité apparente et l'absorption d'eau (jusqu'à 50%). Des rejets de l'industrie du bore ont été utilisés aussi pour la préparation des agrégats légers (Kavas et al., 2011a).

2.1.4 Défis de réutilisation des rejets miniers

On distingue en général deux grands défis majeurs, le premier est lié à l'acceptabilité sociétale de l'idée d'utilisation des rejets miniers et le deuxième est surtout lié aux défis techniques. Dans un premier lieu, il est à signaler qu'un long trajet est à parcourir pour la réutilisation des rejets miniers dans la construction. On est encore loin pour que les gouvernements et les citoyens acceptent l'idée d'avoir des rejets miniers dans leur maison. Les gens ont toujours tendance à coller cette étiquette noire quand il s'agit de rejets miniers. Avec un recul d'expérience, à chaque fois qu'on parle de rejets miniers, les gens pensent automatiquement au terme risque au lieu du terme opportunité à saisir. C'est un contrat volontaire qu'il va falloir développer entre les porteurs de projets et les populations avoisinantes dans le but de trouver un compromis entre ces deux parties prenantes, et prendre en considération les craintes des populations vis-à-vis l'activité minière. Le défi majeur à surmonter pour atteindre l'acceptabilité sociétale est lié surtout à un manque de communication entre les exploitants et les collectivités locales.

Dans un second lieu, la collecte, le transport, le tri et la nécessité des fois d'un prétraitement des rejets font également partie des défis majeurs en raison des grands volumes produits. Il est certain qu'il serait impossible d'utiliser la totalité des déchets dans la construction à cause de leur grande quantité évaluée à des millions de tonnes

au Maroc et des milliards de tonnes dans d'autres pays comme le Canada, l'Australie, les États Unis, etc. Aussi, la faisabilité de transport entre les producteurs (industrie minière) et les consommateurs de déchets (ex. construction) pose généralement un grand défi. Les mines sont généralement loin des zones où une grande consommation de matières premières est présente. En outre, l'hétérogénéité des caractéristiques des rejets influence leur traitement et le comportement de leurs produits finis une fois recyclés. Les industriels miniers ont généralement tendance à mélanger les différents types de rejets miniers (stériles et résidus de concentrateurs) et ne pensent pas vraiment à des possibilités de valorisation. Il est des fois impossible de réaliser un tas de rejets miniers qui ont les mêmes propriétés physiques, chimiques ou minéralogiques. Aussi, le caractère toxique d'un certain type de rejets miniers à cause de leur teneur en métaux lourds et métalloïdes pourrait poser un défi. En effet, d'autres charges de prétraitement peuvent s'ajouter pour enlever les éléments pénalisants (métaux lourds, métalloïdes, sulfures, etc.).

L'industrie de la construction a traditionnellement utilisé depuis des siècles des matières premières naturelles telles que l'argile, le sable et les agrégats pour la fabrication des matériaux de construction. Cependant, les ressources naturelles sont consommées abusivement et d'une manière très rapide que le système naturel n'arrive pas les remplacer avec la même vitesse. Cela provoquera ainsi tôt ou tard une rareté des matières premières et commence déjà à laisser beaucoup d'inquiétudes quant à la sécurité et la fourniture de ces ressources non renouvelables. Dans le cadre de ce projet de doctorat, l'utilisation/la valorisation des rejets miniers pour la fabrication de briques cuites sera étudié. En effet, un accent spécial sera accordé dans les parties suivantes au procédé de fabrication de briques cuites ainsi qu'à l'utilisation des déchets industriels dans ce domaine prometteur.

2.2 Industrie de la fabrication de briques cuites

La production des briques cuites est en expansion permanente, grâce aux caractéristiques thermiques et mécaniques qui leur permettent de jouer un double rôle, celui de la structure en plus de l'isolation thermique. L'homme a utilisé des briques cuites depuis environ 3000 ans AJ (Lynch, 1994). Les ziggourats assyriens, les remparts de Babylone, les thermes romains, le musée de Cluny à Paris, Sainte Sophie et sa coupole à Istanbul, et d'autres monuments historiques ont été construits à base de matériaux de terre cuite (Kornmann, 2005). Depuis, la fabrication de briques cuites n'a cessé d'évoluer pour développer à nos jours des produits qui combinent les fonctions de structure, d'isolation thermique et phonique, de remplissage, de durabilité à l'altération, de qualité de confort, de résistance contre le feu et de respect de l'environnement. D'ailleurs, ce sont ces facteurs clés qui ont favorisé l'utilisation de briques cuites depuis des millénaires.

2.2.1 Matières premières

Les briques cuites sont fabriquées en grande partie à partir de matières premières naturelles :

- les argiles permettent de faciliter le façonnage grâce à leur plasticité. Les argiles sont des matériaux sédimentaires constitués essentiellement des particules fines (moins $2 \mu\text{m}$) et caractérisés par la présence de minéraux argileux dont les plus importants, pour ne pas en citer d'autres, sont : les kaolinites, l'illite, les smectites et les chlorites. En pratique, on distingue les argiles selon leur plasticité (grasses ou maigres), leur couleur (rouges, verdâtres, colorées), leur comportement à la cuisson (grésantes ou réfractaires). Ces propriétés dépendent essentiellement de la composition chimique et minéralogique des argiles utilisées. L'influence et le comportement de ces deux paramètres au cours de la cuisson sont décrits dans les recherches de (Kornmann, 2005; Kornmann, 2009).

- les matériaux de charge (matériaux de charge) sont généralement utilisés pour diminuer la plasticité excessive de certaines argiles. Une plasticité importante provoque souvent des difficultés de fabrication (quantité importante d'eau de façonnage, séchage lent et retrait de séchage important). Ils comprennent le sable, la chamotte, les cendres volantes, les dures roches broyées, etc. Au contraire des argiles, les matériaux de charge sont utilisés pour leur caractère non plastique. Ils permettent de donner une structure moins compacte et de favoriser l'évacuation des gaz au cours des procédés de séchage et de cuisson. ils permettent aussi de baisser la plasticité des céramiques, de baisser la quantité d'eau de façonnage et de réduire le retrait de séchage.

- les agents formateurs de pores (agents formateurs de pores) pour certains types de briques pour améliorer leur résistance thermique et par conséquent leur pouvoir d'isolation thermique et phonique. Cela est expliqué par la capacité des agents formateurs de pores à augmenter la porosité des produits de briques. Les calcaires et les carbonates naturels sont le plus souvent utilisés. Par contre, l'ajout des agents formateurs de pores est accompagné souvent par l'augmentation de la porosité et donc automatiquement la chute des résistances mécaniques. C'est dans ce sens qu'il est très important de bien définir la concentration maximale en agents formateurs de pores pour obtenir la qualité désirée de briques.

2.2.2 Procédé de fabrication de briques cuites

Les étapes de fabrication de briques cuites sont généralement les mêmes, mais le procédé de façonnage peut changer selon la qualité et la nature de brique recherchée. Les étapes principales sont illustrées dans la Figure 2.1 et peuvent être présumées comme suit :

- Extraction et préparation des matières premières : Les matières premières sont extraites généralement des carrières subissent une préparation préliminaire avant

incorporation dans le mélange (enlèvement d'impuretés, concassage, broyage, dosage, etc.).

- Mélange : Après l'étape de préparation, les ingrédients sont mélangés dans un procédé sec, semi-humide ou humide selon la qualité du produit recherché. La préparation humide est souvent la plus utilisée. L'eau est ajoutée dans le but d'obtenir une pâte homogène et facile à modeler. Les matières premières sont mélangées et homogénéisées dans le but de contrôler au maximum possible la qualité finale des briques cuites.

- Façonnage : les briques cuites peuvent être obtenues soit par un procédé d'extrusion (filage) ou par compactage (pressage) des matières premières. La qualité des produits de briques obtenues n'est pas forcément la même. On distingue divers qualités de briques selon la manière avec laquelle elles étaient produites. Le lecteur peut consulter les références (Acme-Brick, 2009; Alviset and Kornmann, 2009; Lourenço and Vasconcelos, 2015; Mathy, 2000) pour plus de renseignements.

- Séchage : Une fois la forme souhaitée est obtenue, la brique subit un séchage pour évaporer l'eau de façonnage avant d'être introduite dans le four de cuisson. Cette opération doit se faire sous le contrôle de température et d'humidité afin de limiter les risques de fissuration ou de retrait qui peuvent survenir.

- Cuisson : Après le séchage, les céramiques sont cuites à des températures variant entre 800 et 1150°C, la cuisson donne les caractéristiques finales du produit qui doivent respecter les normes et les exigences technico-économiques prédéfinis. La vitesse, la température et la durée de cuisson doivent être contrôlées au cours du procédé de cuisson.



Figure 2.1 Procédé de fabrication de briques cuites (source : <http://www.monomur.com/>)

2.3 Utilisation des déchets comme matières alternatives dans la fabrication de briques cuites

Dans le cadre du développement durable et de l'écologie industrielle, plusieurs déchets industriels deviennent de plus en plus utilisés dans l'industrie de fabrication de matériaux de construction (briques, bétons, mortier, etc.). Dans cette étude, un accent spécial sera accordé à l'utilisation de déchets dans la fabrication de briques cuites. La fabrication de briques cuites à base de déchets industriels présentent un exemple concret de la symbiose industrielle (Coronado et al., 2015; Quijorna and Andrés, 2013). Différentes catégories de déchets sont utilisées pour la substitution des matières

premières ou des sources d'énergie fossile. Dans cette étude, seulement le volet de substitution des matières premières est traité. Le lecteur pourrait consulter le mémoire de thèse de Moedinger (2010) pour plus de renseignements sur les types de déchets utilisés pour substituer les sources d'énergie fossile.

Plusieurs revues de littérature sont disponibles sur les différentes qualités et sources de déchets industriels utilisés dans la fabrication des briques cuites (Bories et al., 2014; Coronado, 2014; Coronado et al., 2015; Moedinger, 2010; Muñoz Velasco et al., 2014; Phonphuak and Chindapasirt, 2015; Zhang, 2013). Une classification de déchets selon leurs propriétés et leur origine a été réalisée selon le catalogue européen de déchets (EWC, 2002) et selon leur rôle comme matière alternative pour la fabrication de briques cuites (Coronado et al., 2015). En général, les déchets classés selon EWC (2002) dans les catégories EWC; codes 01, 10 et 19 sont les plus utilisés la fabrication de briques cuites. Les déchets classés dans le code EWC 01 sont des déchets résultant de l'exploration, l'extraction ou le traitement physique et chimique des minéraux. Ces déchets proviennent généralement des procédés de transformation physique et chimique des roches ornementales, d'extraction et de production d'alumine. Les déchets appartenant au code EWC 10 sont des déchets provenant de procédés thermiques : les centrales électriques et d'autres installations de combustion utilisées pour la production d'aluminium, de fer et d'acier, de plomb et de zinc (pyrométallurgie). Dans cette catégorie sont inclus entre autres les cendres volantes des procédés de charbon ou de biomasse, les boues métalliques, les scories et les sables de fonderie. Les déchets classés dans le code EWC 19 sont des déchets provenant des installations de gestion de déchets, des usines de traitement des eaux usées et de la préparation de l'eau destinée à la consommation humaine et de l'eau à usage industriel tels que les boues d'épuration ou les cendres de l'incinération des boues d'épuration. En outre, une bonne partie des déchets utilisés dans la fabrication des produits

céramiques provient du secteur de l'agriculture (EWC 02) et de la construction et de démolition.

Une deuxième classification est réalisée également dans la littérature en présentant cette fois-ci le rôle que pourrait jouer chaque déchet une fois utilisé dans la fabrication des produits cuits en général (Petavratzi and Barton, 2007). En effet, selon ses propriétés physico-chimiques et minéralogiques, chaque type de déchet pourrait un rôle différent et peut être utilisé comme : substituant d'argile (clay substitutes), matériaux de charge (fillers), agent formateur de pores (pores formers), agent de fluxage (fluxing agent), agent combustible (body fuels), colorant ou comme ajouts spéciaux. Une classification selon le rôle de chaque type de déchet et selon sa classification dans le catalogue EWC (2002) est illustrée dans la Figure 2.2 (Coronado, 2014).

2.3.1 Substituant d'argiles

Les déchets substituants d'argiles sont généralement caractérisés par leur contenu en minéraux argileux qui peuvent améliorer la plasticité des mélanges de tesson pour la fabrication de briques cuites. Les minéraux argileux recherchés pour la terre cuite sont généralement : la kaolinite ($[\text{Si}_2\text{O}_5]\text{Al}_2(\text{OH})_4$ ou sous une autre forme $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), l'illite ($\text{KAl}_2(\text{OH})_2[\text{AlSi}_3(\text{O},\text{OH})_{10}]$), les smectites (ex. montmorillonite) ou les chlorites ($\text{Mg}_5(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_8(\text{Al},\text{Si})_4\text{O}_{10}$). Ces différents minéraux présentent des propriétés différentes et se comportent justement différemment une fois utilisés dans les mélanges de tesson. Les smectites par exemple possèdent une très grande plasticité et assurent une grande cohésion que les minéraux kaolinitiques et illitiques peuvent assurer.

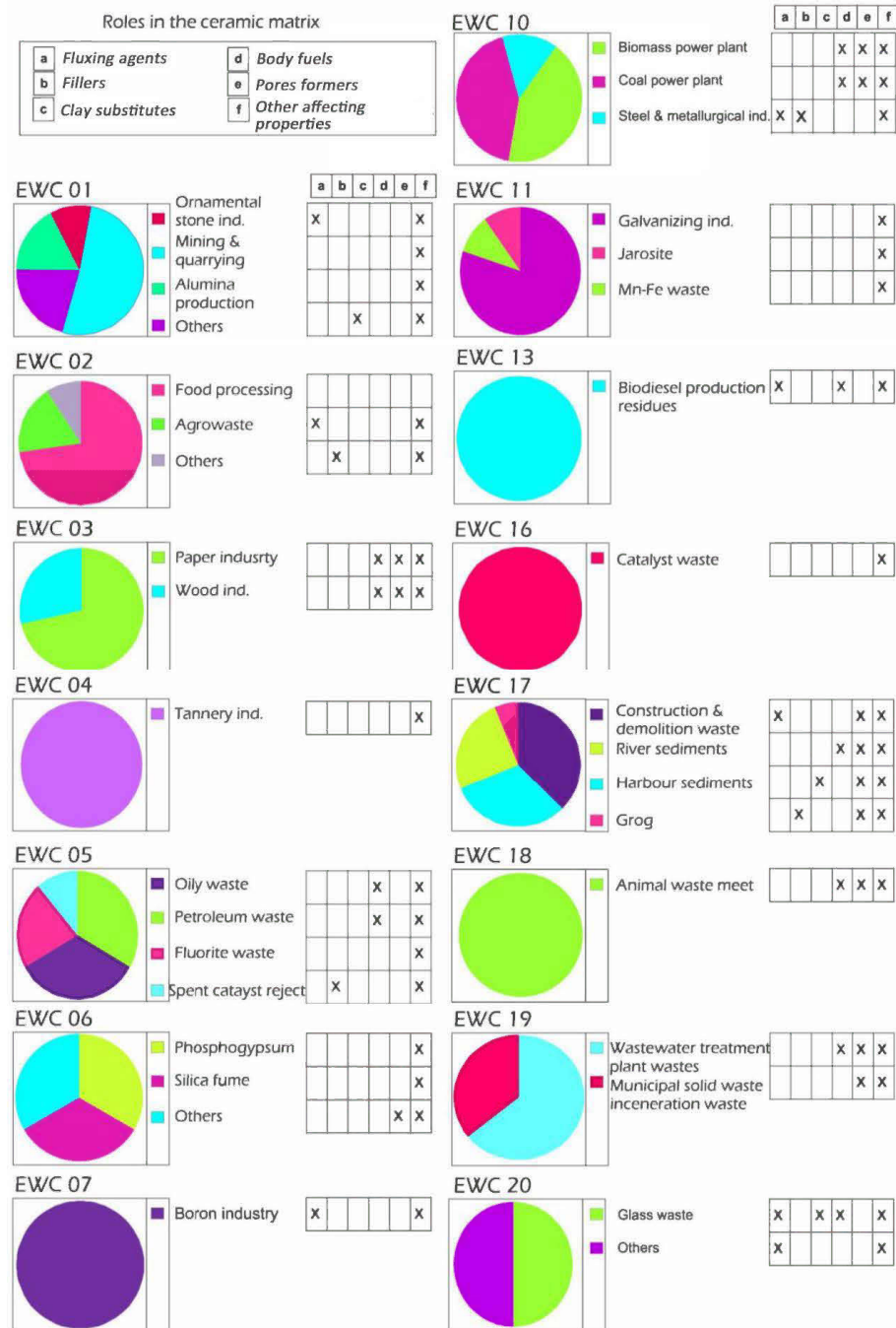


Figure 2.2 Classification des types de déchets selon EWC (2002) et selon leur rôle potentiel dans la fabrication de briques cuites (Coronado, 2014).

Cependant, il est à signaler que des difficultés de séchage de briques cuites sont généralement associées avec les minéraux argileux très plastiques. Plus de détails sur les propriétés des minéraux argileux et les difficultés associées à leurs utilisation dans la briques cuites sont décrites dans le mémoire de thèse de Samara (2007). Une multitude de déchets sont déjà utilisés dans l'industrie et d'autres sont encore au niveau recherche et développements. Les résidus de traitement des eaux usées, les cendres d'incinération des déchets solides urbains et d'autres déchets sont utilisés (Cusido et al., 2003; Cusido and Soriano, 2011; Lin, 2006b). Dans une autre étude, qui est d'ailleurs un exemple réel de valorisation de déchets industriels, celui de la fabrication de briques cuites à partir des déchets de l'extraction de charbon en Pologne (Ciesielczuk, 2015; Ryncarz and Białas, 1995). Ces déchets sont constitués essentiellement de schistes carbonatés et sont utilisés pour la production de briques cuites commercialisées en Pologne.

2.3.2 Matériaux de charge

Les matériaux de charge sont généralement utilisés dans la fabrication de briques cuites pour réduire la forte plasticité de certaines argiles naturelles. Une forte plasticité entraîne des difficultés de fabrication de briques liées essentiellement à une humidité de façonnage importante, un séchage lent et un retrait de séchage important. C'est dans ce sens que les éléments de nature non plastique « matériaux de charge » sont utilisés pour remédier à ces problèmes de nature technique. L'utilisation des matériaux de charge permet en effet d'améliorer les rendements de séchage, de dégagements de gaz et d'oxydation à cœur des produits au cours de la cuisson de briques. Les sables et les roches broyées sont les matériaux de charge naturels les plus utilisés. En ce qui concerne les déchets industriels utilisés comme matières alternatives aux matériaux naturels, on distingue les cendres volantes (Chou et al., 2004; de la Casa and Castro, 2014; Fernández-Pereira et al., 2011a; Liu, 2009; Shakir et al., 2013), les sables de fonderie (Alonso-Santurde et al., 2011; Quijorna et al., 2012), les sédiments de rivières

(Lafhaj et al., 2008; Samara et al., 2009) et d'autres déchets (Muñoz Velasco et al., 2014).

2.3.3 Agents formateurs de pores

Les industriels utilisent souvent ce qu'on appelle des agents formateurs de pores afin de réduire la conductivité thermique de la brique et par conséquent augmenter la résistance thermique des murs de briques. Récemment, l'utilisation de déchets riches en matières organiques comme agents formateurs de pores commence à prendre de l'ampleur. Les déchets de l'industrie de bois, de papeterie, de tabac, de canne à sucre et de biomasse sont de plus en plus utilisés (Bories et al., 2014; Sutcu and Akkurt, 2009). La décomposition de ces matières organiques au cours de la cuisson provoque un dégagement de CO₂ et permet une augmentation de la porosité et donc une amélioration des propriétés d'isolation thermique.

2.3.4 Agents fluxants

Certains déchets sont utilisés dans la fabrication de briques cuites grâce à leur teneur en oxydes alcalins particulièrement K₂O et Na₂O. Ces éléments sont appelés des agents fluxants ou des promoteurs de fusion et permettent de baisser les températures de cuisson et d'améliorer la formation de la phase liquide qui contribue à l'amélioration des mécanismes de frittage et de densification des produits cuits. Généralement, ces oxydes sont contenus les feldspaths et les micas naturels. Plusieurs types de déchets industriels sont connus pour leur teneur en éléments fluxants comme la poudre de verre recyclé (Demir, 2009; Loryuenyong et al., 2009), résidus riches en bore (Kavas, 2006; Kavas et al., 2011b), les scories d'acier (Shih et al., 2004), les scories du procédé Waelz (Quijorna et al., 2012; Quijorna et al., 2014; Quijorna et al., 2011) et les cendres des procédés de gazéification de la biomasse et de charbon (Chou et al., 2004; Fernández-Pereira et al., 2011b). D'autres types de déchets sont effectivement utilisés et sont

rapportés dans les recherches de (Acchar et al., 2013; Coronado et al., 2015; Menezes et al., 2005; Tucci et al., 2004).

2.3.5 Agents combustibles

Un type de déchet est considéré comme un agent combustible s'il contient des matières ayant un pouvoir calorifique important qui pourraient réduire la consommation d'énergie au cours de la cuisson. Les matières combustibles permettent généralement de réaliser des économies d'énergie importante. Parmi les déchets utilisés sont les résidus huileux, les boues de gaz des hauts-fourneaux, les boues de l'industrie de papier, les cendres ayant une teneur considérable en carbone (Moedinger, 2010; Schilderman and Mason, 2009). L'utilisation de ce type de déchet provoque, comme c'est le cas des éléments formateurs de poress, à une augmentation de la porosité et une diminution de la densité.

2.3.6 Agents colorants

Outre tous les agents évoqués précédemment, il est souvent nécessaire d'ajouter aux mélanges des agents colorants pour avoir des produits finis ayant une belle couleur qui soient vendables facilement. L'oxyde de titane est utilisé avec certaines argiles pour obtenir des briques ayant une couleur orangée, jaune ou crème. Le bioxyde de manganèse est utilisé donner aspect vieilli aux produits finis. La chaux permet un éclaircissement de la couleur de la brique finale. En effet, les déchets contenant du titane ou de la chaux, les résidus de plastiques, les mâchefers, les fines de charbon, les résidus de peintures et d'autres sont utilisés (Kreimeyer, 1987; Petavratzi and Barton, 2007).

2.4 Caractéristiques des matières premières secondaires recherchées pour la fabrication de briques cuites

Les propriétés physiques et chimiques des argiles utilisées pour la fabrication de briques cuites sont considérées dans un premier temps pour des fins de comparaison et d'orientation. Ces données sont primordiales et permettent de prédire le comportement de briques contenant des déchets à partir de leurs propriétés physico-chimiques.

2.4.1 Composition chimique

La Figure 2.3 présente un diagramme ternaire réalisé à base d'une synthèse de littérature des compositions chimiques des argiles utilisées pour la fabrication des briques cuites. Il permet de visualiser la différence de composition chimique entre un déchet et les argiles naturelles. C'est aussi un outil d'aide à la décision pour le choix de différents additifs à rajouter pour corriger les dosages de matières premières selon le manque en éléments chimiques. Il est présumé que les déchets qui peuvent être utilisés avec succès dans la fabrication de briques cuites sont les déchets ayant une composition chimique pas si loin de celle des argiles naturelles.

Il est bien observé que les matières premières utilisées pour la fabrication de briques cuites sont composées essentiellement, d'un point de vue chimique, de la SiO_2 (50-80%) et d' Al_2O_3 (0-30%). Les autres oxydes présentent jusqu'à 30% de la masse totale des matières premières. C'est en effet la composition en ces éléments qui détermine les propriétés de ces matières. La silice, sous forme de quartz, joue généralement le rôle de matériaux de charge lorsqu'elle est grossière et présente le squelette de la brique. L'alumine quant à elle permet d'améliorer la plasticité des mélanges et d'obtenir des produits pressés à reliefs importants. Les oxydes et hydroxydes de fer agissent au cours de la cuisson comme fluxant (ou flux) au cours de la cuisson et permettent de communiquer une couleur rouge aux produits cuits. Par contre, il est à signaler que la couleur finale du produit fini dépend de la nature de l'oxyde de fer, l'hématite tend à

donner un aspect rouge alors que la magnétite favorise plutôt une coloration grisâtre. Les oxydes de chaux et de magnésie, provenant des carbonates de chaux et de magnésie, sont également considérés comme des éléments fluxants et tendent à se combiner aux silicates au cours de la cuisson. Les oxydes alcalins (Na_2O et K_2O) peuvent jouer également le rôle de fluxants et contribuent aux réactions de grésage et de formation de la phase vitreuse qui sont responsables des propriétés finales de produits cuits (ex. résistance mécanique, porosité, etc.).

L'utilisation des diagrammes ternaires est aussi d'une importance primordiale dans le domaine des terres cuites en général. Quand il est question d'utiliser un déchet donné dans la fabrication de briques cuites, il est très important de localiser sa composition chimique dans le diagramme ternaire (SiO_2 , Al_2O_3 , oxydes) pour évaluer sa compatibilité avec les argiles naturelles.

2.4.2 Distribution granulométrique

La distribution granulométrique est un paramètre indispensable dans le procédé de fabrication de brique cuite. Elle influence considérablement les caractéristiques physiques et mécaniques du produit final. Ceci est expliqué par l'influence de la distribution granulométrique sur la compacité des mélanges de matières premières. Une granulométrie serrée (toutes les particules ont pratiquement le même diamètre équivalent) ne permet pas d'obtenir une forte compacité (Samara, 2007). Une granulométrie étalée permet une densification plus importante de l'empilement. En effet, des diagrammes qui relient la granulométrie optimale et le type de produit en terre cuite ont été proposés par Winkler (1954) et améliorés avec le temps (Figure 2.4). On note que les très grandes concentrations de fines sont à écarter et que les granulométries moyennement grossières sont recherchées pour les briques.

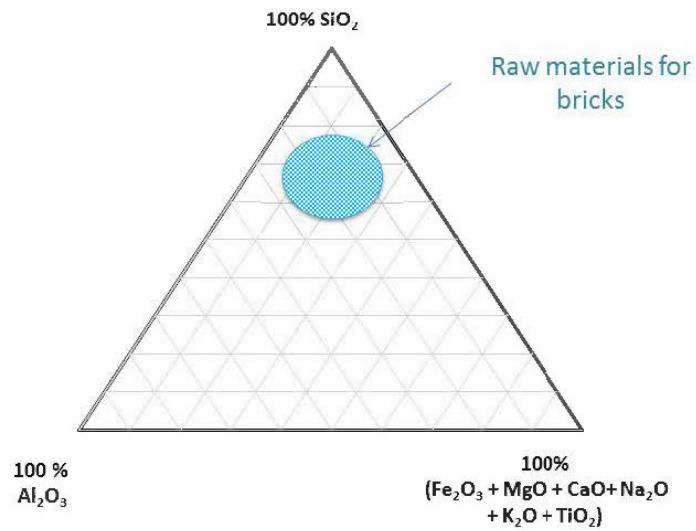


Figure 2.3 Diagramme ternaire illustrant les compositions chimiques des argiles adéquates pour la fabrication des briques d'argile.

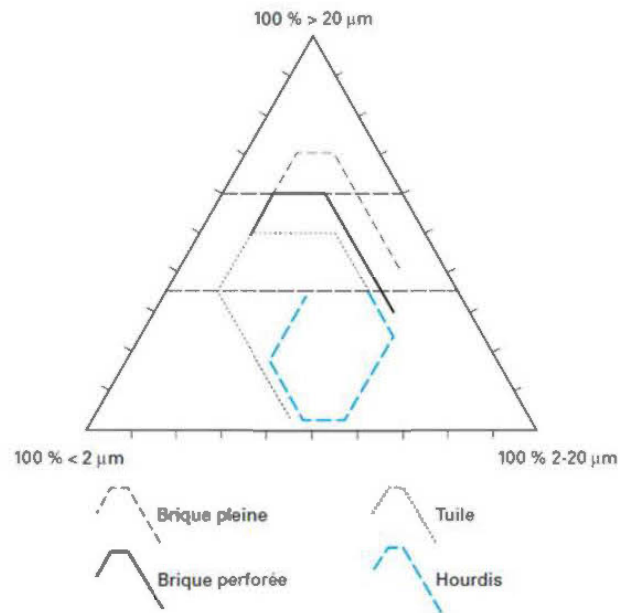


Figure 2.4 Diagramme de Winkler et Niesper (Kornmann, 2009).

2.4.3 Plasticité des mélanges

La plasticité est une propriété importante dans les procédés de fabrication de briques cuites surtout quand l'extrusion est utilisée. La plasticité renseigne sur la variation de la consistance d'un sol en fonction de la teneur en eau. Elle dépend de plusieurs facteurs : teneur en eau, nature minéralogique de l'argile, finesse, forme des grains, surface et orientation des particules, agrégation des particules, présence en éléments inertes (sable) et présence des sels. La plasticité dépend également des forces de cohésion et d'attraction entre les particules constituant un sol. La présence des charges électriques à la surface des particules d'argiles influe fortement sur les interactions entre ces particules et les molécules d'eau qui rendent plastique la pâte d'argile. Généralement, la fraction granulométrique $< 2 \mu\text{m}$ (fraction argileuse) influence fortement la plasticité des mélanges. Elle permet d'obtenir une plasticité importante et entraîne par contre une forte demande en eau de façonnage et des difficultés de séchage. On considère souvent qu'un sol est cohérent et facile à façonner que lorsqu'il comprend plus que 50% de la fraction argileuse. La Figure 2.5 montre les zones optimales pour la mise en forme des produits de terres cuites en fonction de leurs caractéristiques de plasticité.

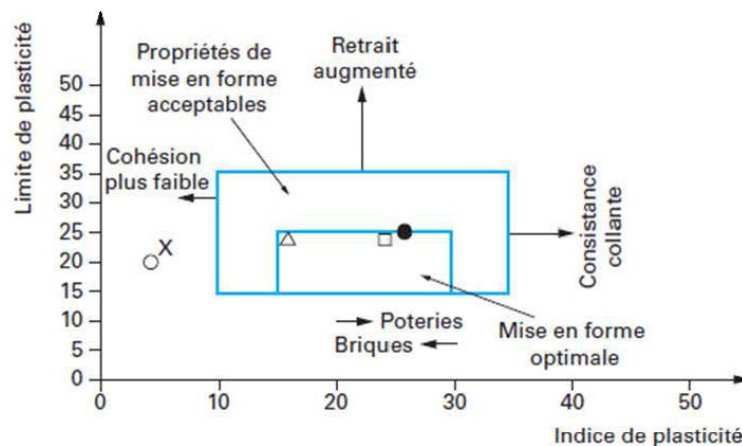


Figure 2.5 Classification des sols argileux (Kornmann, 2009).

2.5 Conditions de fabrications de briques cuites à base de déchets

Le procédé de cuisson est une étape clé qui détermine les propriétés finales des briques cuites. Le développement de ces propriétés est lié essentiellement au comportement et transformations des composantes des matières premières au cours de la cuisson. Plusieurs paramètres sont à considérer dans un procédé de cuisson : la température finale de cuisson, la vitesse de cuisson et la durée de cuisson. La nature physique, chimique et minéralogique des matières premières déterminent les conditions de cuisson. La formation de la phase liquide, responsable majeure des propriétés finales des briques cuites, ainsi que les mécanismes de vitrification commencent généralement aux alentours de 900°C et se terminent aux alentours de 1050°C (BREF, 2007). La présence des promoteurs de fusion (oxydes de fer, chaux, alcalins) provoque ainsi une fusion de la matrice à basses températures, une amélioration de la quantité de la phase liquide produite et des propriétés mécaniques des briques cuites.

Les propriétés de chaque type de déchet déterminent ainsi les conditions de cuisson optimales à adopter pour obtenir des produits finis qui répondent aux normes et exigences de la construction. La plupart des articles traitant la valorisation de déchets industriels dans la fabrication de briques cuites ont toujours la tradition de déterminer les conditions optimales de cuisson tout en cherchant à valoriser la quantité maximale du déchet étudié. Souvent, quand il est question de déchet contenant des fluxants, des basses températures de cuisson sont suffisantes pour atteindre les propriétés désirées. Par contre, quand des déchets contiennent des phases réfractaires, il est indispensable de monter vers des températures supérieures. Aussi, il est très important de donner plus d'attention à la vitesse de cuisson quand il est possible d'avoir des transformations d'ordre allotropiques peuvent avoir lieu : ex. transformation du quartz alpha en quartz beta aux environs de 573°C. Ces transformations sont généralement sévères et tendent à détruire la résistance mécanique des produits finis. En effet, pour palier à ce problème, des chercheurs préfèrent passer par des paliers de cuisson avant d'atteindre la température finale. Les paliers de cuisson sont aussi utilisés pour faciliter les

dégagements gazeux d'une manière à ce que leur pression ne provoque pas une chute des propriétés mécaniques.

2.6 Transformations physico-chimiques et minéralogiques au cours de la cuisson

Les transformations des argiles en brique cuites ressemblent considérablement au processus de métamorphisme thermique à haute température mais avec une seule différence. Dans un contexte géologique, la durée des processus de cuisson est mesurée entre quelques dizaines et milliers d'années alors que la durée totale de cuisson des briques est entre 1 et deux jours (Dunham, 1992). Les transformations minéralogiques jouent un rôle important et affectent amplement les propriétés finales des briques cuites. Ainsi, il est indispensable à un briquetier de bien maîtriser la composition minéralogique de ces matières premières ainsi que leur devenir. La nature des phases minérales se formant après la cuisson dépend essentiellement de la composition chimique, la minéralogie, la température de cuisson, la durée de cuisson et l'atmosphère de cuisson. Les phases communes trouvées généralement dans les briques cuites sont: (i) des phases amorphes qui peuvent exister toutes seules ou combinées; la première est sous forme d'une structure cristalline détruite non détectable par la diffraction des rayons X et la deuxième est sous forme d'une phase vitreuse qui représente la phase fondue au cours de la cuisson, (ii) le quartz, (iii) l'hématite, (iv) la magnétite, (v) l'anorthite, le diopside, la wollastonite et le melilite dans les matières riches en Ca, (vi) l'anatase, (vii) la forsterite dans les matières riches en magnésium, (viii) la mullite et la cristobalite à partir de la décomposition de la kaolinite, (ix) l'anhydrite résultante de la décomposition du gypse ou de la calcite suivie par une réaction entre le CaO et le SO₂ (Dunham, 1992).

Avec la montée de la température de la cuisson des briques, différentes réactions physiques, chimiques et minéralogiques complexes se produisent dans le mélange de matières premières. Un total de six types de transformations est à différencier au cours

de la cuisson. La Figure 2.6 illustre les différentes transformations chimiques et minéralogiques qui peuvent avoir lieu au cours de la cuisson.

- Vers 200°C, dégagement de l'eau résiduelle est dégagée. Le gypse se décompose et perd son eau aux alentours de 150°C (Kontogeorgos and Founti, 2012).

- Entre 200 et 400°C, les hydroxydes de fer se transforment dépendamment des conditions d'oxydation dans le four soit en hématite soit en magnétite. Les matières organiques sont aussi détruites en s'oxydant avec l'air et provoquent des dégagements de CO₂.

- Entre 400 et 700°C, les minéraux argileux se déshydratent et perdent leur eau structurale (Cultrone et al., 2001). La déshydratation des minéraux argileux change d'une argile à une autre; la kaolinite perd son eau aux alentours de 500°C, alors que les chlorites perdent leur eau aux environs de 750°C. À ce stade, des composés très fin et désordonnés (métakaolin) se forment et un début de retrait de cuisson est observé. Vers 573°C, le quartz change de forme cristallographique en allant de la forme α vers la forme β . Cette transformation allotropique, appelée point de quartz, est susceptible de créer des fissures liées à des changements de volume. À partir de 650°C, la calcite commence à se décomposer et générer du CO₂. Entre 400-450°C, les sulfures, si présents, s'oxydent et provoquent des dégagements de SO₃.

- De 700 jusqu'au 850°C, les carbonates se décomposent en chaux vive (CaO) et s'accompagnent d'un dégagement de CO₂. Ce dégagement gazeux est un facteur parmi d'autres qui est responsable de la porosité au sein de la matrice cuite des briques. La température exacte de décomposition des carbonates n'est pas fixe. Elle change en fonction de plusieurs facteurs : la taille des grains du minéral, la vitesse de cuisson et le degré de facilité de dégagements de gaz (Dunham, 1992).

- Au-delà de 850°C, les minéraux argileux, particulièrement la kaolinite et l'illite, commencent à former des nouveaux minéraux aux environs de 900°C comme la mullite et le spinelle. Selon la minéralogie des mélanges, les argiles non calcaires, développent

un frittage liquide qui coule entre les particules non fondues donnant aux produits finaux une structure liée par un procédé de vitrification partielle. Le degré de vitrification dépend essentiellement de la température de cuisson finale et influence amplement les propriétés physiques et mécaniques de la brique d'argile.

- Au cours du refroidissement, la phase fondue formé au cours de la cuisson se durcit et forme la phase vitreuse. Cette dernière se comporte comme un liant et donne une résistance mécanique importante à la brique. Une partie de la phase fondue se cristallise et donne naissance à de nouvelles phases comme la mullite, l'hématite, le pyroxène, la melilite, l'anorthite et les feldspaths. Aussi, la transformation allotropique du quartz beta en alpha prend lieu aux environs de 573°C.

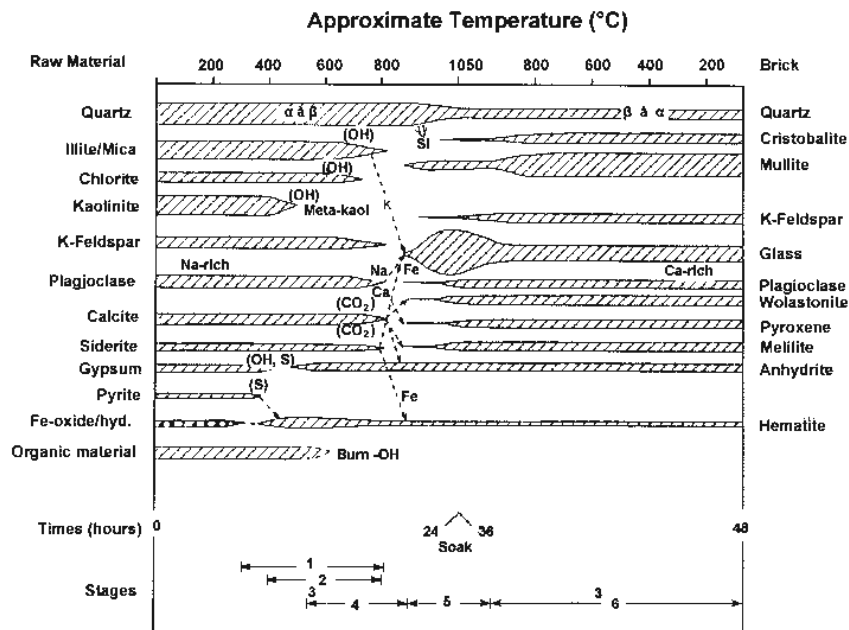


Figure 2.6 Transformations minéralogiques des matières premières pour la fabrication de briques cuites au cours de la cuisson (Dunham, 1992).

2.7 Les propriétés des briques cuites à base de déchets

L'évaluation de la faisabilité d'utilisation de déchets dans la fabrication de briques cuites est étudiée dans la littérature en évaluant la totalité ou une partie des aspects suivants :

- Les propriétés physiques et mécaniques, appelées aussi technologiques, des briques cuites à base de déchets industriels.
- Le comportement environnemental de ces briques : la lixiviation et la mobilité des contaminants (métaux lourds, métalloïdes, etc.).
- Les dégagements gazeux au cours de la cuisson en réalisant une quantification et une détermination des gaz dégagés.

En d'autres termes, il est important de noter qu'on ne peut pas parler d'une valorisation/recyclage d'un déchet industriel dans le domaine des matériaux de construction tant que le cycle de vie complet (fabrication, utilisation et démolition) du produit étudié n'est pas pris en considération. Aussi, il est indispensable que le produit fini contenant un déchet donné ne doit poser aucune menace ni à la santé des travailleurs lors des travaux de construction (contact, poussières, etc.) ni à l'environnement. Actuellement, le comité européen de normalisation (CEN) est en train de développer des normes techniques, en tenant en compte les exigences de santé, de sécurité et d'environnement, auxquelles tout produit de construction (contenant même des déchets) doit répondre.

2.7.1 Les propriétés technologiques et la durabilité des briques

La valorisation des déchets industriels dans la brique cuite passe dans un premier lieu à une évaluation de leurs propriétés technologiques : résistance mécanique, porosité, absorption d'eau, retrait de séchage et de cuisson, densité, pertes au feu. La détermination de ces propriétés est évaluée selon les normes de construction en vigueur dans chaque pays. Le but final est de comparer les résultats obtenus avec les exigences

sur le produit ou on cherche à valoriser le déchet étudié. La plupart des études rencontrées dans la littérature ont utilisé des normes européennes (CEN), américaines (ASTM) et d'autres normes (Muñoz Velasco et al., 2014). Ci-après une description des propriétés requises dans le cas des briques cuites.

- La résistance mécanique est parmi les indicateurs de qualité exigés par les normes de construction. La caractérisation mécanique comprend les essais de compression uni-axiale et de flexion sur les éprouvettes fabriquées et permet l'évaluation de l'aptitude d'un matériau à être utilisé dans le domaine de la construction.

- L'absorption d'eau est également une caractéristique primordiale qui renseigne sur la résistance de la brique à l'eau et sur sa durabilité. Une forte absorption d'eau pourra conduire à une pénétration d'eau à l'intérieur de la brique et donc à une accélération des dommages par les cycles de gel-dégel.

- L'analyse de la porosité est importante car elle influence grandement la résistance mécanique, l'absorption d'eau et la perméabilité de la brique. Elle dépend de la température de cuisson et de la minéralogie des matières premières. Une température de cuisson élevée induit une structure assez vitreuse et une variation importante du volume (contraction) et de porosité.

- Le retrait de cuisson est un paramètre important qui influence les dimensions et la résistance mécanique de la brique. Un retrait important provoque une déformation facile de la brique et une grande variation de volume de produit fini.

- Les pertes au feu au cours de la cuisson, c'est aussi un paramètre important qui renseigne sur la porosité d'un produit qui affecte automatiquement les autres propriétés technologiques. Les pertes au feu dépendent essentiellement de la décomposition des matières organiques, des carbonates et des sulfures.

- La densité est l'un des critères qui qualifie une brique s'elle est légère ou lourde. La densité renseigne sur le degré de densification et de la vitrification.

- La durabilité des briques est évaluée pour prédire leur comportement à long terme. Le défi majeur de durabilité des briques est évalué par des tests d'efflorescence et de quantification des sels solubles. La présence des sels dans la structure des briques provoque, une fois en contact avec l'eau, une migration des sulfates à la surface des briques ou ils se déposent et forment d'un précipité blanc (Dondi et al., 1997; Morillas et al., 2015). C'est le phénomène d'efflorescence, il est considéré comme un élément pénalisant de la qualité des briques. La formation de ces dépôts blancs, souvent sous forme de sulfates, influence négativement la durabilité des briques et pourrait provoquer une destruction de la brique (Shahidzadeh-Bonn et al., 2010).

2.7.2 Le comportement environnemental

Il est connu que les déchets industriels peuvent contenir des contaminants (métaux, métalloïdes, etc.) et leur utilisation dans la fabrication des matériaux de construction peut engendrer des risques importants sur l'environnement, la santé et la sécurité des leurs utilisateurs. C'est dans ce sens qu'il est important d'évaluer le comportement environnementale des matériaux de construction à base de déchets industriels. Le comportement environnemental des matériaux de construction est évalué en analysant les facteurs qui peuvent influencer la lixiviation de contaminants. Les paramètres étudiés sont généralement ceux qui peuvent influencer la durabilité du produit comme la granulométrie du produit, la solution de lixiviation, le ratio solide-liquide, la masse du produit analysée et le pH de la solution de lixiviation. Dans ce sens, une multitude de tests sont utilisés à l'échelle mondiale. Aucune harmonisation de ces tests n'a encore pas vu le jour pour évaluer la performance environnementale des matériaux de construction. Les tests utilisés dans la littérature peuvent être retrouvés dans l'étude de (Coronado et al., 2015). Ces tests sont classifiés en deux catégories; (i) des tests de lixiviation sur des blocs monolithiques et (ii) des tests de lixiviation sur des produits concassés ou broyés. Le test de diffusion sur des blocs monolithiques NEN-7375

(2004) est souvent utilisé pour évaluer la lixiviation des contaminants durant la durée de vie du produit de construction étudié. Ce test est basé sur le transfert de masse du bloc étudié vers la solution de lixiviation dans laquelle est imprégné le produit étudié. Il permet également de donner des informations sur la cinétique de relargage de contaminants avant d'arriver aux conditions de stabilité du bloc monolithique. Les résultats de ce test sont comparés avec les limites fixées par « the Building Material Decree ». D'autres tests sont utilisés pour simuler la lixiviation de contaminants à la fin de vie du matériau étudié. Ces tests sont généralement réalisés sur des produits concassés ou broyés. Les tests TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) et UNE-EN 12457 (Equilibrium batch leaching tests) sont les plus utilisés. Les résultats de ces tests sont comparés avec les limites fixées respectivement par l'agence de protection de l'environnement (US-EPA) et le conseil de décision européen (2003/03/EC). D'autres tests ont pour but de simuler la lixiviation de contaminants dans des solutions ayant des valeurs de pH différentes comme le cas de la méthode 1313 (EPA-1313, 2012) et de la capacité de neutralisation acido-basique (EN 14997).

La quantification et la détermination des gaz émis lors de la cuisson sont légèrement étudié dans la littérature. Les principales méthodes utilisées dans la littérature sont l'analyse des gaz émis lors de la cuisson via une combinaison de différentes techniques d'analyses (Analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à un spectromètre de masse et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)). Une autre méthode est basée sur des bilans massiques des teneurs des éléments étudiés avant et après cuisson.

2.7.3 Dégagements gazeux au cours de la cuisson

Des dégagements gazeux ont toujours lieu lors de la cuisson des briques à cause de la décomposition des minéraux provenant des matières premières et de la combustion des ressources d'énergie fossile si utilisées. La composition chimique et minéralogique des matières premières ainsi que les paramètres de cuisson (durée de cuisson, température

de cuisson, vitesse de cuisson, nature du fuel utilisé, atmosphère de cuisson) influencent amplement la quantité et la nature des gaz dégagés au cours de la cuisson. D'une manière générale, l'augmentation de la température de cuisson provoque plus de dégagements gazeux alors que des durées de cuisson réduites permettent de réduire amplement la quantité des gaz rejetée dans l'atmosphère. Plusieurs types de contaminants peuvent être émis lors de la cuisson; HF (à partir de fluorures), HCL (à partir des chlorures), SO_x (à partir des combustibles, des sulfates ou des sulfures), NO_x (à partir des produits de combustions ou des matières organiques), métaux lourds (à partir des impuretés), composés organiques volatils (à partir des matières organiques, des agents formateurs de pores ou des combustibles), CH₄ (à cause d'une fuite ou d'une mauvaise combustion des fuels) et finalement les poussières (Kornmann, 2009). Plus de détails sur les quantités des gaz tolérées pour émission peuvent être trouvées dans le document sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des céramiques (BREF, 2007).

Comme déjà mentionné auparavant, les dégagements gazeux dépendent entre autres de la température de cuisson et des minéraux présents dans les matières premières. Les émissions de soufre dépendent surtout de la minéralogie des matières premières et des réactions physico-chimiques au cours de la cuisson. L'anhydrite et/ou le phénomène d'efflorescence peuvent avoir lieu lorsque la calcite et les sulfures sont suffisamment présents dans les matières premières. Les émissions de soufre sont issues généralement de la décomposition des sulfures (ex. pyrite) et des matières organiques à basse températures (400-550°C), ou des sulfates (ex. anhydrite) à hautes températures (1200°C). Les émissions de fluorine sont observées généralement à deux intervalles de températures; à 600°C (déhydroxylation des minéraux) et des températures supérieures à 900°C (décomposition de la fluorite CaF₂). Les émissions de CO₂ peuvent avoir lieu aussi à cause de la décomposition des matières organiques (350-500°C) ou des carbonates (700-850°C).

2.8 Références

- Acchar, W., Dutra, E.J.V., Segadães, A.M., 2013. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. *Applied Clay Science* 75–76, 141-147.
- Acme-Brick, 2009. Company pocket guide to brick construction. Acme Brick Company.
- Ahmari, S., Zhang, L., 2012. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Construction and building materials* 29, 323-331.
- Alonso-Santurde, R., Andrés, A., Viguri, J.R., Raimondo, M., Guarini, G., Zanelli, C., Dondi, M., 2011. Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks. *Journal of Environmental Management* 92, 994-1002.
- Alviset, L., Kornmann, M., 2009. Matériaux de terre cuite - Propriétés et produits. Éditions Techniques de l'Ingénieur-C906 –1.
- Argane, R., 2015. Valorisation des rejets miniers à faible teneur en sulfures comme granulats pour mortiers.
- Argane, R., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouamrane, A., 2015. Reuse of base-metal tailings as aggregates for rendering mortars: Assessment of immobilization performances and environmental behavior. *Construction and Building Materials* 96, 296-306.
- Aubé, B., Zinck, J., 1999. Comparaison of AMD treatment processes and their impact on sludge characteristics. In: proceedings for Sudbury '99, Mining and the environment II, 261-270.
- Aubertin, M., Bussiér, e.B., Bernier, L., 2002a. Environnement et gestion des résidus miniers. (On CD). Les Presses Internationales Polytechnique, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., 2002b. Environnement et gestion des résidus miniers. . CD-ROM, Presses Internationales Polytechnique, Montreal (Canada).
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., Blier, A., 2008. Integrated mine tailings management by combining environmental

- desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering* 21, 330-340.
- Benzaazoua, M., Fiset, J.-F., Bussière, B., Villeneuve, M., Plante, B., 2006. Sludge recycling within cemented paste backfill: Study of the mechanical and leachability properties. *Minerals Engineering* 19, 420-432.
- Bories, C., Borredon, M.-E., Vedrenne, E., Vilarem, G., 2014. Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review. *Journal of Environmental Management* 143, 186-196.
- Bouzahzah, H., 2013. Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable de drainage minier acide Thèse du doctorat en sciences de l'environnement. Université de Québec en Abitibi Témiscamingue, Québec (Canada).
- BREF, 2007. Fabrication des céramiques. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal* 44, 1019-1054.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G.J., Potvin, P., Benzaazoua, M., 2005. Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. *Symposium 2005 sur l'environnement et les mines*. Rouyn-Noranda.
- Chen, Y.L., Lin, C.J., Ko, M.S., Lai, Y.C., Chang, J.E., 2011. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and Concrete Composites* 33, 261-266.
- Chou, M., Chou, J., Patel, V., Pickering, M., Stucki, J., 2004. Manufacturing fired bricks with class F fly ash from Illinois basin coals. *Final Reports to the Illinois Clean Coal Institute* 2006.
- Ciesielczuk, J., 2015. Chapter 16 - Coal Mining and Combustion in the Coal Waste Dumps of Poland, in: Sokol, G.B.S.P.V. (Ed.), *Coal and Peat Fires: a Global Perspective*. Elsevier, Boston, pp. 463-473.
- Contreras, M., Martín, M.I., Gázquez, M.J., Romero, M., Bolívar, J.P., 2014. Valorisation of ilmenite mud waste in the manufacture of commercial ceramic. *Construction and Building Materials* 72, 31-40.
- Coronado, M., 2014. Foundry wastes as new resources in ceramic processes - Analysis and modelling of technological & environmental properties. Thesis Dissertation, University of Cantabria (Spain).

- Coronado, M., Blanco, T., Quijorna, N., Alonso-Santurde, R., Andrés, A., 2015. 7 - Types of waste, properties and durability of toxic waste-based fired masonry bricks, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, P.B.L.A., Chindaprasirt, S.K. (Eds.), *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 129-188.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J., 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy* 13, 621-634.
- Cusido, J.A., Cremades, L.V., Gonzalez, M., 2003. Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes. *Waste Management* 23, 273-280.
- Cusido, J.A., Soriano, C., 2011. Valorization of pellets from municipal WWTP sludge in lightweight clay ceramics. *Waste Management* 31, 1372-1380.
- de la Casa, J.A., Castro, E., 2014. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials* 61, 320-326.
- Demir, I., 2009. Reuse of waste glass in building brick production. *Waste Management & Research* 27, 572-577.
- Deschamps, T., 2009. Étude du comportement physique et hydrogéochimique d'un dépôt de résidus miniers en pate dans des conditions de surface. Thèse de doctorat UQAT, Canada, 315p.
- Dondi, M., Fabbri, B., Guarini, G., Marsigli, M., Mingazzini, C., 1997. Soluble salts and efflorescence in structural clay products: a scheme to predict the risk of efflorescence. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 36, 619-629.
- Dunham, A.C., 1992. Developments in industrial mineralogy: the mineralogy of bricks making. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society* 49, 95-104.
- EPA-1313, 2012. Liquid-Solid Partitioning (LSP) as a Function of Eluate pH for Constituents in Solid Materials Using a Parallel Batch Extraction Procedure.
- EWC, 2002. The European waste catalogue. Environmental protection agency. Information on <http://www.epa.ie>.
- Fernández-Pereira, C., de la Casa, J.A., Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., Luna, Y., 2011a. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90, 220-232.

- Fernández-Pereira, C., de la Casa, J.A., Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., Luna, Y., 2011b. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90, 220-232.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., Bussière, B., 2008a. Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 1. Environmental characterization. *Mine Water Environ* 27, 145-159.
- Kavas, T., 2006. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. *Building and Environment* 41, 1779-1783.
- Kavas, T., Christogerou, A., Pontikes, Y., Angelopoulos, G.N., 2011a. Valorisation of different types of boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates. *Journal of hazardous materials* 185, 1381-1389.
- Kavas, T., Christogerou, A., Pontikes, Y., Angelopoulos, G.N., 2011b. Valorisation of different types of boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates. *Journal of hazardous materials* 185, 1381-1389.
- Kontogeorgos, D.A., Founti, M.A., 2012. Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures. *Thermochimica Acta* 529, 6-13.
- Korrmann, M., 2005. *Matériaux de construction en terre cuite-Fabrication et propriétés*. Livre Éditions Septima.
- Korrmann, M., 2009. *Matériaux de terre cuite, Matières de base et fabrication*. Éditions Techniques de l'Ingénieur-C 905v2-20.
- Kreimeyer, R., 1987. Some notes on the firing colour of clay bricks. *Applied Clay Science* 2, 175-183.
- Lafhaj, Z., Samara, M., Agostini, F., Boucard, L., Skoczylas, F., Depelsenaire, G., 2008. Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials* 22, 755-762.
- Li, C., Sun, H., Yi, Z., Li, L., 2010. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 2: The residues after iron recovery from iron ore tailings to prepare cementitious material. *Journal of hazardous materials* 174, 78-83.
- Lin, K.L., 2006. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of hazardous materials* 137, 1810-1816.
- Liu, H., 2009. Environmental properties of fly ash bricks. World of Coal Ash (WOCA) Conference, May 4-7, 2009 in Lexington, KY, USA.

- Loryuenyong, V., Panyachai, T., Kaewsimork, K., Siritai, C., 2009. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management* 29, 2717-2721.
- Lourenço, P.B., Vasconcelos, G., 2015. 2 - The design and mechanical performance of high-performance perforated fired masonry bricks, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, P.B.L.A., Chindaprasirt, S.K. (Eds.), *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 13-44.
- Lynch, G., 1994. *Brickwork: history, technology (in italics) and practice*. London: Donhead.
- Mathy, P., 2000. Guide: Briqueteries-10000 à 30000 tonnes/an. Série Technologies - centre pour le développement industriel 14.
- Menezes, R.R., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Lira, H.d.L., Ferreira, H.C., 2005. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1149-1158.
- Moedinger, F., 2010. Advances in the utilization of waste materials and alternative sources of energy in clay brick making. A South Tyrolean case study investigating environmental and financial impacts. Thesis at Staffordshire University, Doctor of Philosophy, UK.
- Morillas, H., Maguregui, M., Trebolazabala, J., Madariaga, J.M., 2015. Nature and origin of white efflorescence on bricks, artificial stones, and joint mortars of modern houses evaluated by portable Raman spectroscopy and laboratory analyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136, Part B, 1195-1203.
- Muñoz Velasco, P., Morales Ortiz, M.P., Mendivil Giró, M.A., Muñoz Velasco, L., 2014. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. *Construction and Building Materials* 63, 97-107.
- NEN-7375, 2004. Environment Agency, EA NEN 7375 : 2004, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. In *The environmental Geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. In: G. S. Plumlee and M. J. Logsdon, *Society of Economic Geologists* 6, 133-160.
- ONHYM, 2014. Mining sector overview.

- Onuaguluchi, O., Eren, Ö., 2012. Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars. *Construction and Building Materials* 37, 723-727.
- Petavratzi, E., Barton, J., 2007. Characterisation of Mineral Wastes, Resources and Processing technologies – Integrated waste management for the production of construction material. School of civil engineering. University of Leeds.
- Phonphuak, N., Chindaprasirt, P., 2015. 6 - Types of waste, properties, and durability of pore-forming waste-based fired masonry bricks, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, P.B.L.A., Chindaprasirt, S.K. (Eds.), *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 103-127.
- Quijorna, N., Andrés, A., 2013. Incorporacion de escoria Waelz al sector ceramico al sector ceramico: ejemplo de ecología industrial (Ph.D. thesis). . Departamento de Ingeniería Química y Química Inorganica. Universidad de Cantabria.
- Quijorna, N., Coz, A., Andres, A., Cheeseman, C., 2012. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resources, Conservation and Recycling* 65, 1-10.
- Quijorna, N., de Pedro, M., Romero, M., Andrés, A., 2014. Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag from electric arc furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry. *Journal of Environmental Management* 132, 278-286.
- Quijorna, N., Miguel, G.S., Andrés, A., 2011. Incorporation of Waelz Slag into Commercial Ceramic Bricks: A Practical Example of Industrial Ecology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 5806-5814.
- Ripley, E.A., Redmann, R.E., Crowder, A.A., 1996. *Environmental Effects of Mining*. St. Lucie Press.
- Ritcey, G.M., 1989. *Tailings Management: Problems and Solutions in the Mining Industry*. Elsevier Science Publishers, B.U. Amsterdam, The Netherlands.
- Ritcey, G.M., 2005. Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy* 78, 3-20.
- Ryncarz, A., Białas, J., 1995. Coal mining waste suitability for red ceramic production. *Processing waste testing for usability in ceramic red products* 7, 25-28.
- Samara, M., 2007. Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite. Thèse de doctorat en génie civil, Ecole Centrale de Lille.

- Samara, M., Lafhaj, Z., Chapiseau, C., 2009. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: factory scale experiment. *Journal of hazardous materials* 163, 701-710.
- Schilderman, T., Mason, K., 2009. Using residues as fuel in small-scale brickmaking. *Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009) 6-9 September 2009, Bath, UK.*
- Shahidzadeh-Bonn, N., Desarnaud, J., Bertrand, F., Chateau, X., Bonn, D., 2010. Damage in porous media due to salt crystallization. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 81.
- Shakir, A.A., Naganathan, S., Mustapha, K.N., 2013. Properties of bricks made using fly ash, quarry dust and billet scale. *Construction and Building Materials* 41, 131-138.
- Shih, P.-H., Wu, Z.-Z., Chiang, H.-L., 2004. Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Management* 24, 1043-1047.
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science* 167, 1121-1123.
- Sutcu, M., Akkurt, S., 2009. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceramics International* 35, 2625-2631.
- Thomas, B.S., Damare, A., Gupta, R.C., 2013. Strength and durability characteristics of copper tailing concrete. *Construction and Building Materials* 48, 894-900.
- Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C., Rambaldi, E., 2004. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 83-92.
- Villeneuve, M., 2004. Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. *Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées (Génie minéral).*
- Winkler, H.G.F., 1954. Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 31, 337-343.
- Wong, R.C.K., Gillott, J.E., Law, S., Thomas, M.J., Poon, C.S., 2004. Calcined oil sands fine tailings as a supplementary cementing material for concrete. *Cement and concrete research* 34, 1235-1242.

- Zhang, L., 2013. Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials* 47, 643-655.
- Zinck, J., Aubé, B., 2000. Optimization of lime treatment processes. *CIM Bulletin*, 93 (1043-September), 98-105.
- Zinck, J., Griffith, W., 2013. Review of Mine Drainage Treatment and Sludge Management Operations. MEND Report 3.43.1, March 2013.

CHAPITRE III

MATÉRIEL ET MÉTHODES

La méthodologie suivie dans ce projet de thèse est illustrée dans la Figure 3.1. En principe, tous les échantillons des rejets miniers sont caractérisés dans un premier temps pour leurs propriétés physiques, chimiques, minéralogiques et environnementales. Dans le but de leur valorisation comme matière première secondaire, des formulations de substitution de l'argile naturelle par les rejets miniers ont été préparées pour la fabrication des briques cuites. Ces dernières, une fois cuites, subissent des tests de caractérisation physique, mécanique et environnementale afin de comparer leurs propriétés avec les exigences des normes de construction et réglementations environnementales en vigueur. Le but était de déterminer le taux de substitution optimal des argiles par les rejets miniers. Il était aussi question d'évaluer les dégagements gazeux au cours de la cuisson afin d'étudier le comportement environnemental des rejets miniers au cours de la cuisson.

3.1 Matières premières étudiées

Deux types de rejets miniers feront l'objet de cette étude; (i) les rejets de l'usine hydrométallurgique de calamine (Marrakech, Maroc): rejet de calamine brut (CPMT), qui est l'effluent direct du procédé de lixiviation utilisé dans l'usine de calamine, et le rejet de calamine traité (TCPMT) résultant d'une valorisation par flottation du plomb restant dans le rejet de calamine brut, ainsi que (ii) les stériles de charbon (Jerada, Maroc) : les stériles de charbon non traités (CMWR) et les résidus de flottation de

charbon (TCMT). Une argile provenant d'une usine marocaine de fabrication des briques d'argile sera caractérisée. D'autres additifs seront également utilisés afin de réaliser les dosages désirés, de réduire la température de cuisson et de régler la plasticité des mélanges.

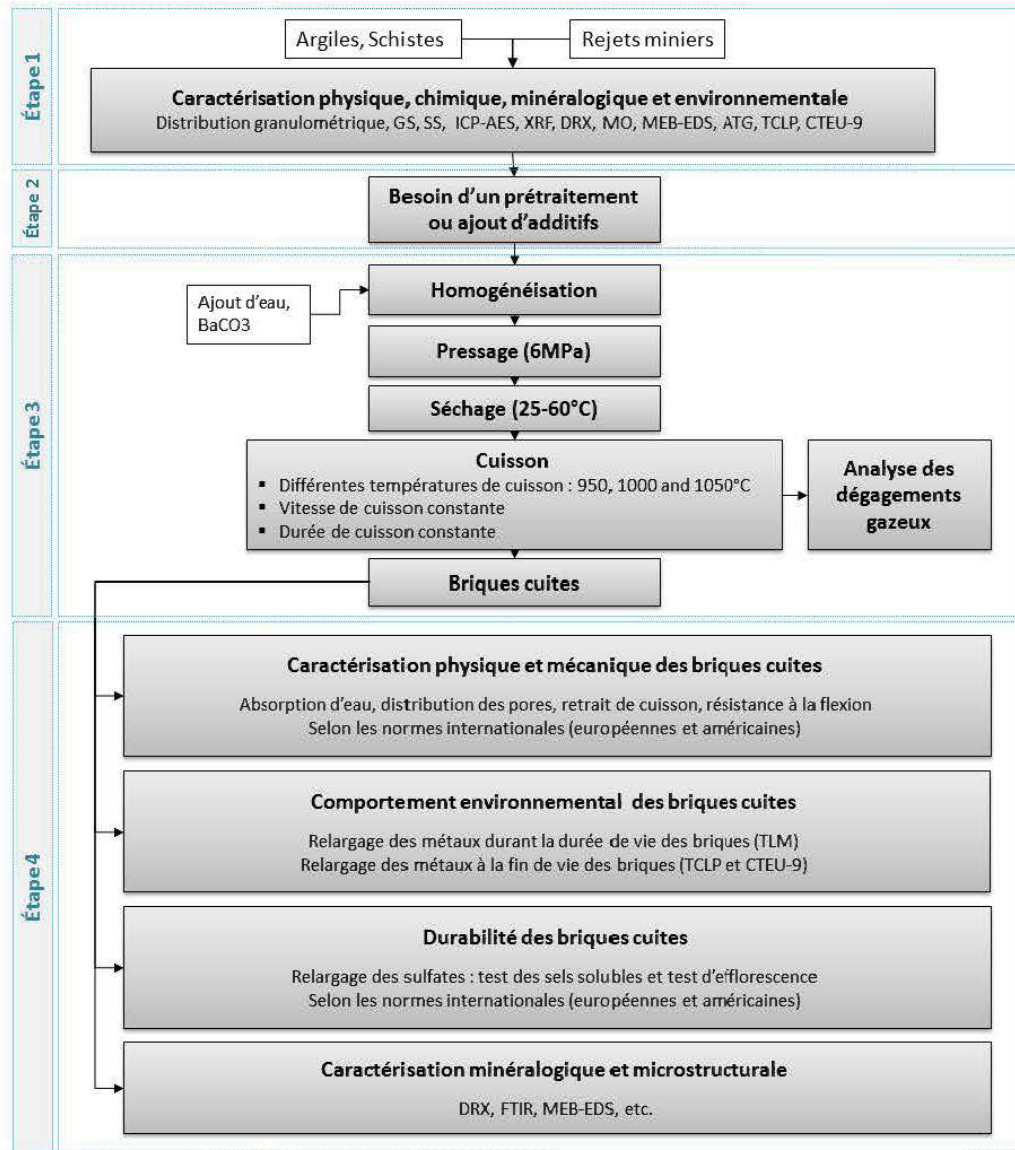


Figure 3.1 Méthodologie simplifiée du projet de thèse.

3.1.1 Les rejets de l'usine hydro-métallurgique de calamine – Marrakech

L'usine hydro-métallurgique de calamine (Minerai de Zn) de MANAGEM située à 30 km de Marrakech (Maroc), traite un minerai de calamine constitué surtout des carbonates zincifères (Figure 3.2). Elle produit des concentrés d'oxyde de zinc en utilisant un procédé de lixiviation à base d'acide sulfurique. Ce procédé génère des volumes importants de rejets fins, sous forme de boue, qui sont stockés dans un parc à rejet et ce sur le site même (Figure 3.3). Vu leur concentration en métaux lourds (Zn, Pb, Cd,...), ces rejets sont considérés toxiques et présentent un risque potentiel pour l'environnement s'ils ne sont pas contrôlés adéquatement. C'est dans cette perspective que les responsables de la société REMINEX (centre de recherche de MANAGEM) cherchent à trouver une alternative pour la gestion de ses rejets solides et leur réutilisation.

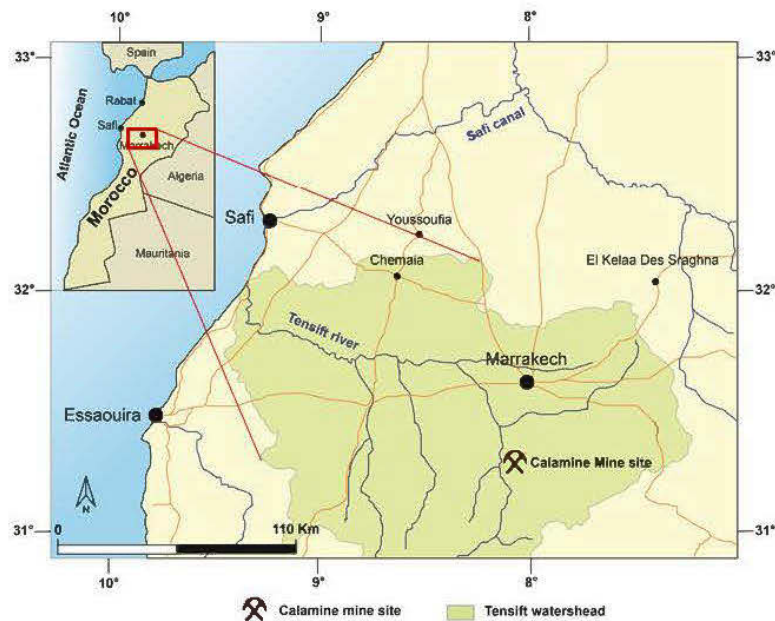


Figure 3.2 Situation de l'usine hydrométallurgique de Calamine (Managem, Maroc).



Figure 3.3 Le parc de stockage des rejets de l'usine hydrométallurgique de Calamine.

3.1.2 Les stériles de charbon de Jerada

Après sa fermeture en 2000, la société des charbonnages de Maroc (CDM) a laissé derrière elle toute une panoplie de problèmes d'ordre social, économique et environnemental. Des milliers d'anciens mineurs continuent à travailler dans des conditions précaires et non sécuritaires (Figure 3.4). Ils continuent toujours à extraire le charbon restant dans les réserves souterraines d'une manière clandestine et soumettent leur vie à des risques importants (ex. éboulement du sol, fuite de gaz

souterrain ou manque d'oxygène). Cela dans le but de gagner leur vie et subvenir aux besoins de leurs familles dans une province où le taux de chômage a battu tous les records (24%) (L'économiste, 2015). D'un point de vue environnemental, de grandes quantités de stériles de charbon sont stockés à la surface dans plusieurs endroits sous forme de terrils (Figure 3.3). La quantité de ces stériles est estimée aux environs de 25 millions de tonnes. Les stériles de charbon présentent un risque potentiel sur la vie de la population avoisinante. Trois types de risques peuvent être distingués : risque d'instabilité physique du gros terril, risques d'explosion due à la combustion du charbon résiduel et la difficulté de fuites de gaz générés et risque d'instabilité chimique surtout avec les grandes quantités des contaminants reléguées (ex. sulfates). Plus d'informations sur la problématique du site de Jerada peuvent être consultées dans le Chapitre VII.

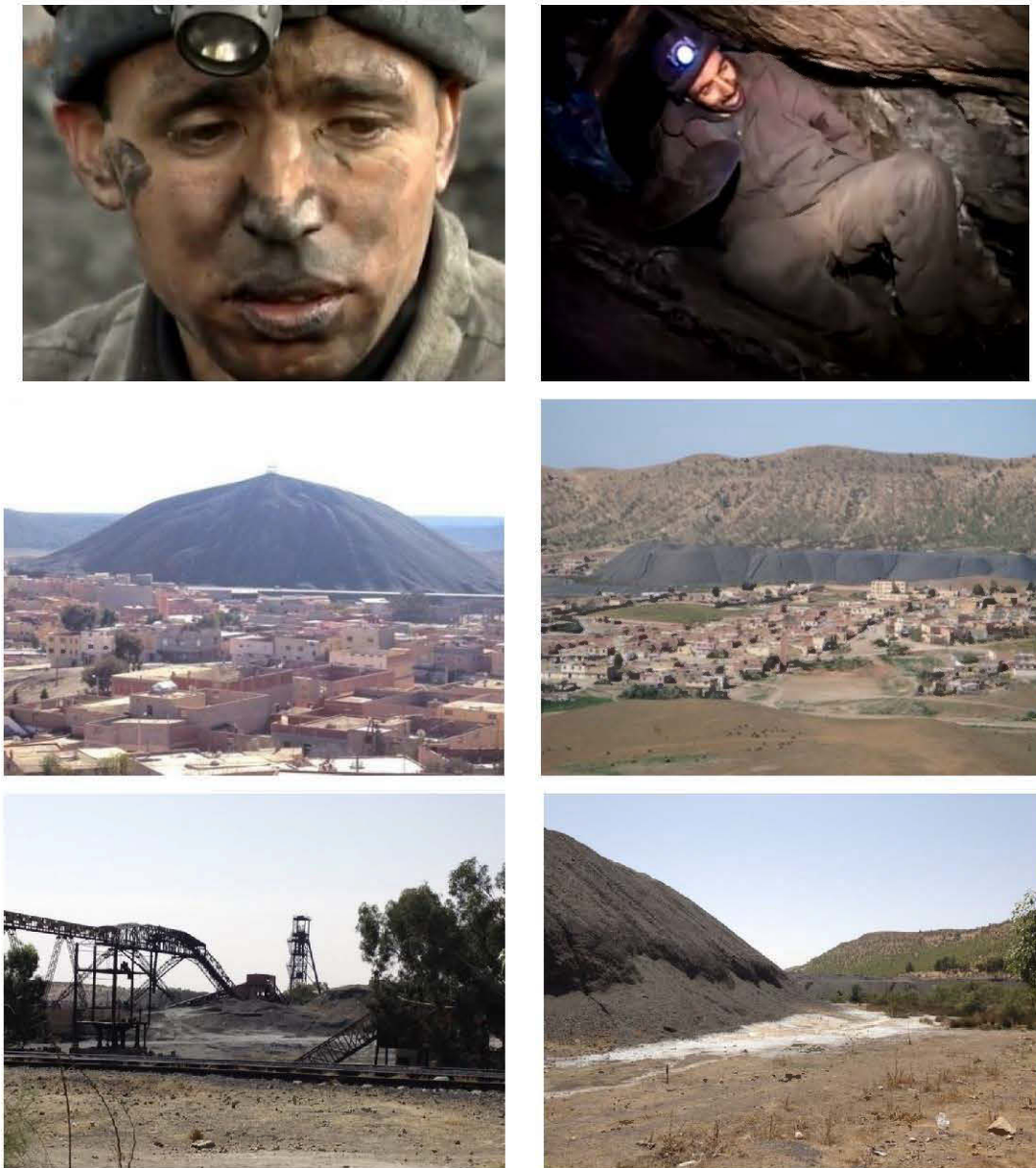


Figure 3.4 Quelques photos des travailleurs en train d'extraire de charbon et du site abandonné de Jerada.

3.1.3 Argiles et schistes

Deux types de matières premières sont utilisés dans cette étude entant que matières de référence : les argiles et les schistes. Ces matières sont utilisées pour la fabrication des

briques cuites et ont été fournies par des briqueteries locales. Les argiles sont utilisées dans l'étude concernant les rejets de calamine et les schistes naturelles sont utilisées dans le cas des stériles de charbon.

3.2 Caractérisation des matières premières

3.2.1 Caractérisation physico-chimique et minéralogique

Les matières premières ont été caractérisées pour leurs propriétés physiques, chimiques et minéralogiques. L'ensemble des paramètres analysés ainsi que les normes/techniques utilisées sont présentées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 Méthodes de caractérisation des matériaux étudiés

Caractérisation	Paramètre analysé	Méthode/appareillage
Physique	Distribution granulométrique	Tamisage et granulométrie laser (Mattersizer Malvern)
	Densité des grains	Pycnomètre à hélium (Accupyc Micromeritic)
	Surface spécifique	Analyseur de surface (Gemini Micromeritic)
	Plasticité des mélanges	Appareil Casagrande
Chimique	Cations et traces métalliques	Spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES)
	Oxydes	Fluorescence X
	Carbone/soufre	Fournaise à induction
Minéralogique	Phases minérales cristallines	Diffraction des rayons (DRX Bruker AXS Advance D8)
	Minéraux cristallins en trace et minéraux amorphes + chimie	Microscope optique (MO) et microscope électronique à balayage (MEB Hitashi S-3500N)
	Liaison intermoléculaires	Analyse Infrarouge à transformée de Fourier
Thermique	Comportement thermique	Analyse thermogravimétrique (ATG)

- Distribution granulométrique

La distribution granulométrique a été déterminée en se basant sur une analyse complémentaire de deux techniques : tamisage et granulométrie laser. La partir

grossière ($>300 \mu\text{m}$) des matières premières a été lavée pour s'assurer d'enlever les particules fines et le refus a été séché et analysée par un tamisage sec au moyen d'une série de tamis de dimensions d'ouverture décroissantes. La partie fine ($<300 \mu\text{m}$) a été récupérée, filtrée et séchée avant d'être analysée par granulométrie laser. Cet appareil a pour principe de mesurer la déviation d'un faisceau laser lorsqu'il passe au travers d'une suspension aqueuse du matériau à analyser. Une faible quantité d'échantillon est suffisante pour donner la courbe de la distribution granulométrique de l'échantillon analysé d'un diamètre de 0,01 à 1000 μm . Les résultats des deux techniques sont combinés par la suite dans un fichier Excel, développé pour ce genre d'analyse.

- Densité réelle

La mesure de la densité réelle d'un échantillon est réalisée à l'aide d'un pycnomètre à hélium Micromeritics Accupyc 1330. Dans cette analyse, une masse connue de l'échantillon est séchée et introduite dans une chambre d'analyse. La chambre est ensuite pressurisée par ajout d'hélium jusqu'à une pression prédéterminée. L'appareil permet ensuite à l'hélium de traverser dans une chambre d'expansion à volume connu et mesure la pression d'équilibre. Par la loi des gaz parfaits, il est possible de calculer très précisément le volume de l'échantillon analysé. Le rapport masse sur volume donne directement la densité.

- Surface spécifique

Les mesures de la surface spécifique sont réalisées dans cette étude pour des fins de caractérisation seulement et ne rentrent dans aucun calcul. La surface spécifique a été mesurée à l'aide d'un analyseur Micromeritics Gemini III 2375. Il a pour principe de mesurer la différence de pression entre deux tubes (tube de référence et le tube contenant l'échantillon) alimenté avec de l'azote liquide selon la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Lors de l'essai, une partie de gaz est adsorbé à la surface

de l'échantillon analysé, ce qui provoque une chute de pression. Le système a tendance en effet à toujours compenser le gaz consommé et à le mesurer.

- Plasticité des mélanges

Les limites d'Atterberg ou les limites de consistance sont les états qui délimitent les états de consistance d'un sol. On distingue deux types de limites : la limite de plasticité et la limite de liquidité. La différence entre les deux correspond à l'indice de plasticité IP. La limite de plasticité w_p est la teneur en eau qui sépare l'état plastique de l'état semi-solide. La limite de liquidité w_l quant à elle permet de séparer l'état liquide de l'état plastique. Les trois paramètres sont exprimés en pourcentage. L'indice de plasticité est souvent utilisé pour déterminer la zone dans laquelle un sol est à l'état plastique. D'une façon générale, plus l'indice de plasticité d'un sol est grand plus il contient de l'argile et considéré très plastique s'il est supérieur à 35%. Les sols non plastiques ont un IP inférieur à 5% et moyennement plastique entre 5 et 30%. La limite de liquidité est déterminée au moyen de l'appareil de Casagrande selon la norme française NF P94-051. Cet appareil est constitué d'une coupelle de bronze, d'une base en caoutchouc dur et d'une came entraînée par une manivelle. On estime que le sol atteint la limite de liquidité lorsque, tombant d'une hauteur de 10 mm, doit frapper la base 25 fois pour refermer, sur une distance de 13 mm, une rainure qui a été pratiquée sur l'échantillon de sol. La limite de plasticité est déterminée en se basant sur un test qui consiste à former un rouleau de 3 mm de diamètre à partir d'une boulette de 15 g environ. Le rouleau, au moment où il atteint ce diamètre, doit avoir environ 10 cm de longueur. La limite de plasticité est obtenue lorsque, simultanément, le rouleau se fissure et que son diamètre atteint 3 mm (± 0.5 mm).

- Analyse élémentaire ICP-AES

La méthode ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometer) est utilisée pour déterminer la chimie d'un échantillon solide ou liquide. Le principe de la technique réside dans l'atomisation et l'excitation des éléments contenus dans une solution à l'aide d'un plasma d'argon. Lorsqu'un élément excité retrouve son état fondamental, il y a libération d'énergie sous forme de radiations électromagnétiques à des longueurs d'ondes qui sont propres à l'élément. L'intensité du rayonnement émis selon une longueur d'onde, correspondant à l'élément à doser, permet de déterminer sa concentration dans l'échantillon. La détermination des concentrations est déterminée grâce à un étalonnage. Les échantillons solides sont séchés et mis en solution (digestion) par HNO₃/Br₂/HF/HCl puis analysés par ICP-AES. Les résultats sont donnés en mg/L et sont compensés pour la dilution survenue lors de l'acidification avec une précision de 5%.

- Carbone-Soufre

La détermination du carbone et du soufre totaux dans les échantillons solides est réalisée par l'appareil CS-800 Double Range (Carbon/Sulfur Determinator).

- Diffraction des rayons X

La méthode d'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) est utilisée généralement pour l'identification des différentes phases minérales cristallines contenues dans un échantillon solide. Cette technique est utilisée dans cette étude pour déterminer les phases cristallines présentes dans les rejets miniers ainsi que dans les briques cuites. Elle a pour principe de bombarder l'échantillon à analyser par faisceau de rayons X en parcourant un intervalle d'angle de réflexion 2θ et à mesurer, au moyen d'un détecteur, l'intensité des rayons X diffractés à un angle précis. Les résultats de cette technique sont représentés par des diffractogrammes où l'intensité de chaque pic est fonction de la position 2θ . En se basant sur la loi de Bragg, il est possible de

déterminer les distances réticulaires de la même famille de plans cristallographiques d'un minéral donné. Cela est obtenu en effet en se basant sur la position des pics (angle 2θ) et la longueur d'onde du rayonnement incident. Le traitement des diffractogrammes a été réalisé au moyen du logiciel DIFFRAC-PLUS (EVA) en se basant sur une comparaison des phases cristallisées identifiées avec les fichiers de référence de la base de données. Ensuite, le logiciel TOPAS, basée sur la méthode Rietveld, a été utilisé pour la quantification des phases minérales.

- Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour compléter la caractérisation minéralogique et déterminer les phases amorphes ainsi que les phases en traces dans les rejets miniers. C'est une technique d'imagerie et d'analyse aussi quand elle est couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS : Energy Dispersive Spectroscopy) ou à dispersion de longueur d'onde (WDS: Wavelength Dispersive Spectroscopy). Elle est aussi utilisée pour évaluer la microstructure des pores ainsi que le degré de vitrification et de frittage dans les briques cuites. Différents types d'échantillons ont été analysés par cette technique : des sections polies contenant les échantillons à analyser ainsi que des cassures fraîches des briques cuites. La technique a pour principe le bombardement d'un échantillon solide avec un faisceau primaire d'électrons tout en balayant la surface de l'objet à analyser. L'interaction du faisceau d'électrons primaires avec la surface de ce dernier résulte en l'émission de plusieurs types de signaux qui sont par la suite détectés et analysés. Les principaux signaux émis sont sous forme de :

- électrons rétrodiffusés : ce sont des électrons primaires réfléchis par la matière (interaction quasi-élastique). Ils génèrent essentiellement un contraste basé sur la composition chimique (numéro atomique moyen de la zone analysée).

- électrons secondaires : ce sont les électrons des atomes de l'échantillon excités par le faisceau primaire et arrachés par ionisation, et qui vont générer un contraste surtout basé sur la topographie de la zone analysée (microstructure).

- photons X : ils sont émis suite à l'excitation des couches électroniques profondes des atomes de l'échantillon, suivis par une désexcitation radiative ; ces photons sont exploités par la micro-analyse, le plus souvent en spectroscopie à dispersion d'énergie.

- Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrie (ATG) a pour principe de mesurer les variations de masse de l'échantillon lors de la montée de température. Des changements de masse peuvent être détectés et sont le résultat des différents phénomènes de déshydratation (perte d'eau), de décomposition (carbonates), d'oxydation et de volatilisation de certains éléments. L'analyse thermogravimétrique permet la quantification des proportions massiques perdues lors de la cuisson. Ces pertes sont indiquées par des pics à des températures bien définies dans le thermogramme de la dérivée de variation de masse (dTG). Les pics sont identifiés pour déterminer les phases minérales après interprétation des changements de masses enregistrés à des températures caractéristiques.

3.2.2 Caractérisation environnementale

La caractérisation environnementale des rejets miniers est d'une importance primordiale et consiste à statuer sur leur aptitude à relarguer des polluants vers le milieu naturel. Elle est aussi utilisée pour évaluer l'efficacité des méthodes de stabilisation/solidification (cimentation, géopolymérisation, cuisson, etc.) des polluants après traitement. Différents protocoles de lixiviation sont en effet développés dans chaque pays ou union de pays pour évaluer les caractéristiques d'un échantillon solide. Ces tests sont souvent développés par des organismes reconnus

comme l'EPA (Environmental Protection Agency). Dans cette étude, trois tests de lixiviation ont été choisis pour évaluer le comportement environnemental des échantillons de rejets miniers et des particules de briques cuites (obtenues par concassage et/ou broyage). Le but de caractériser ces derniers est de simuler leur comportement à la fin de leur durée de vie (déchet de construction et de démolition) à différentes distributions granulométriques et rapports liquides/solides.

- Le test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) développé par l'US-EPA. Ce test est utilisé depuis 1990 pour la classification des déchets dangereux. Il a pour principe de comparer les concentrations de certains contaminants dans le lixiviat, provenant du test TCLP, avec les concentrations limites (pour chaque élément) définies par le même organisme. Il consiste en une extraction des contaminants présents dans l'échantillon à analyser (rejets miniers ou granulats (obtenues par concassage ou broyage) des produits stabilisés) en utilisant une solution d'acide acétique dont le pH est déterminé au préalable par une prétest. Les valeurs de pH testées par ce test sont 2.88 ou 4.93. Le rapport solide: liquide est de 20:1. Les échantillons sont mis dans des flacons fermés et agités pendant 18h dans un agitateur rotatif avec une vitesse de 30 tours/min. Les lixiviats sont ensuite filtrés (0,45 µm), acidifiés et analysés par ICP-AES. La procédure suivie dans ce test est illustrée dans la Figure 3.5. Le lecteur pourrait consulter la norme MA-100-Lix.com.1.1 (2010) pour plus de détails.

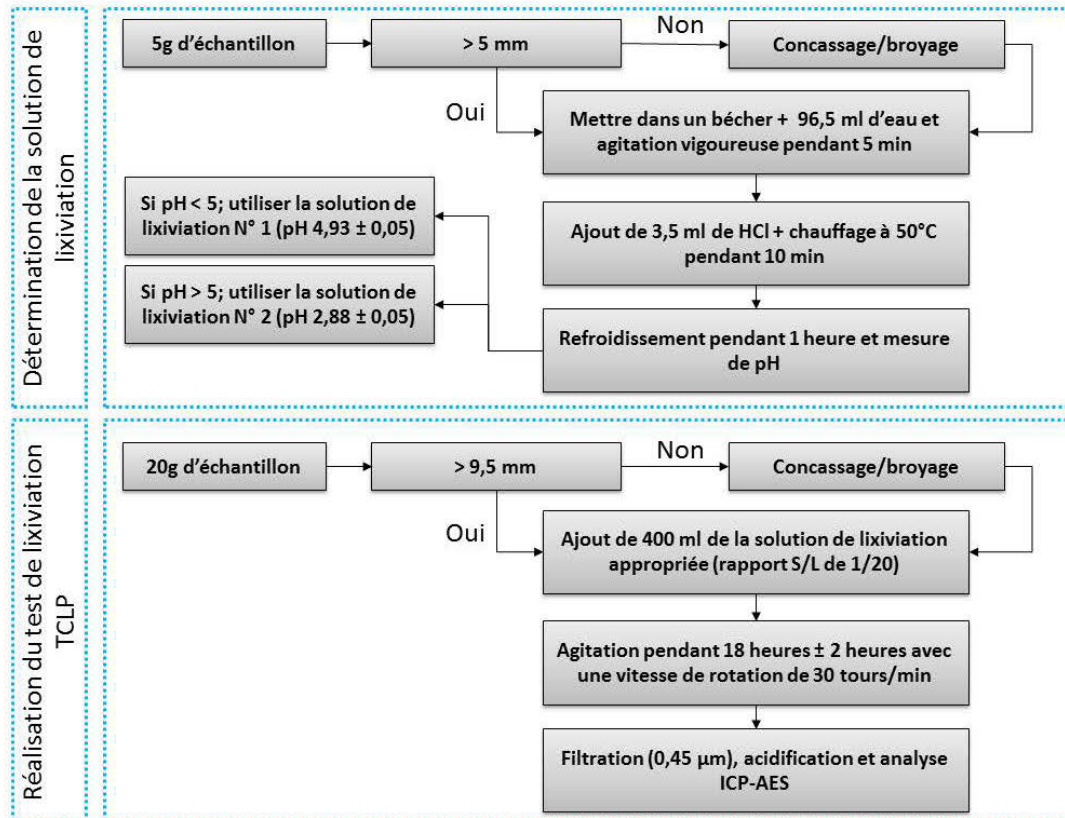


Figure 3.5 Méthodologie utilisée pour la réalisation du test TCLP.

- Le test CTEU-9 est un test de lixiviation à l'eau qui a pour but de déterminer les concentrations des polluants inorganiques susceptibles d'être lixiviés en contact avec de l'eau. C'est un test tiré de la méthode B9 (CTEU-9) Equilibrium Extraction provenant de Investigation of Test Methods for Solidified Waste Evaluation - A Cooperative Program (Environnement Canada) (MA-100-Lix.com.1.1, 2010). L'objectif de ce test est d'évaluer la possibilité de valorisation des résidus industriels non dangereux par des mécanismes de stabilisation-solidification. Le test consiste en une agitation d'une bouteille de plastique contenant 40g d'un échantillon broyé (<150 µm) et 160 ml d'un tampon d'un pH de 7,0 pendant une période de 7 jours ± 2 heures. Un rapport solide-liquide de 1 : 4 est utilisé. Les lixiviats sont ensuite filtrés (0,45 µm),

acidifiés et analysés par ICP-AES. La procédure suivie dans ce test est illustrée dans la Figure 3.6.

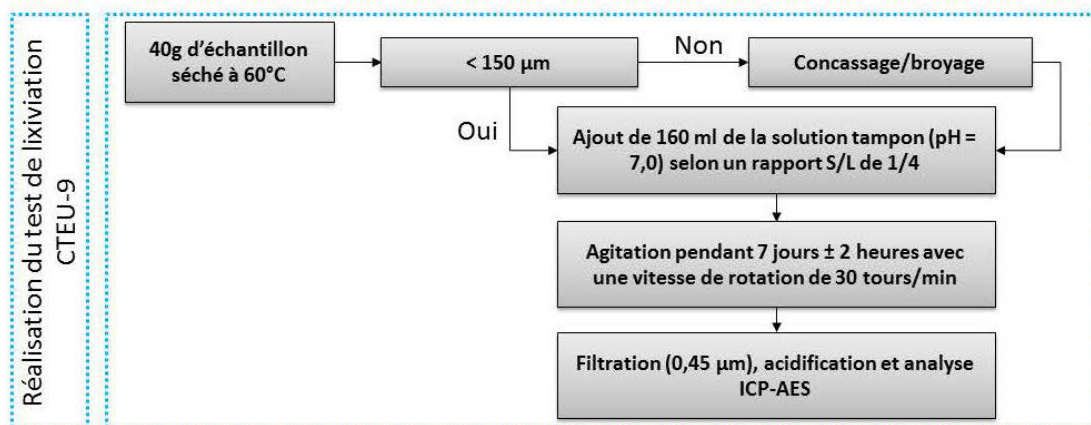


Figure 3.6 Méthodologie suivie lors du test CTEU-9.

- Le test SPLP est un test de lixiviation qui a pour but de déterminer les concentrations des polluants inorganiques susceptibles d'être lixiviés dans des conditions simulant les pluies acides. c'est un test qui a été développé par l'US-EPA (méthode 1312) : Synthetic Precipitation Leaching Procedure (SPLP). Il a pour but d'évaluer les possibilités de valorisation des résidus industriels traités par stabilisation-solidification. Il consiste à mettre 20g d'un échantillon préalablement broyé (si nécessaire) à 9,5 mm et 400 ml d'un tampon acide (pH=4,20) d'une manière à avoir un rapport solide-liquide de 1 :20. Ensuite, la bouteille contenant l'échantillon et le tampon est agitée pendant 18 heures±2 heures avec une vitesse de rotation de 30 tours/min. Les lixiviats sont ensuite filtrés (0,45 µm), acidifiés et analysés par ICP-AES. La procédure suivie dans ce test est illustrée dans la Figure 3.7.

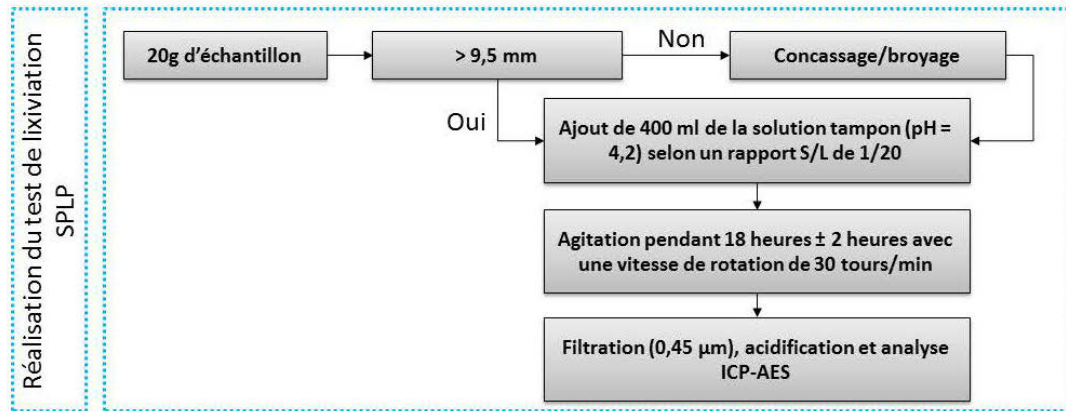


Figure 3.7 Méthodologie suivie lors du test SPLP.

3.3 Prétraitement des rejets miniers

Il est question de procéder à un prétraitement des rejets miniers avant leur incorporation comme matière première secondaire pour la fabrication de briques cuites. Cela est souvent nécessaire quand un/plusieurs élément (s) peuvent nuire à la qualité des produits finis ou à l'émanation de substances toxiques durant le procédé de cuisson ou durant la durée de vie de la brique. Les éléments problématiques peuvent être sous forme de minéraux (ex. sulfures), de métaux ou métalloïdes ou de la matière organique. Les sulfures se décomposent souvent dans l'intervalle de températures entre 300 et 600 C et provoquent un dégagement des gaz toxiques (SO_2 et SO_x). Leur présence dans les matières premières peut provoquer aussi la formation de certaines phases à base de sulfates comme l'anhydrite. Aussi, la présence de grandes quantités de matières organiques dans les matières premières peut provoquer la formation d'une porosité importante dans les briques. Cela étant le résultat des dégagements gazeux (ex. CO_2) provenant de la décomposition de la matière organique. D'un autre côté, la présence de métaux (Pb, Zn, Cu, F, etc.) peut être problématique à cause des possibilités de leur volatilisation au cours de la cuisson. Le lecteur peut consulter la littérature pour plus de détails sur cet aspect (Kanari et al., 2001; Menad et al., 1999). C'est dans ce sens

qu'on a procédé à un prétraitement de stériles de charbon en enlevant le charbon résiduel (matière organique). Un procédé de flottation de charbon a été développé au laboratoire en utilisant du diesel comme collecteur et le méthyl isobuthyl carbinol (MIBC) comme moussant. La Figure 3.8 présente les différentes étapes de flottation du charbon au niveau du laboratoire.

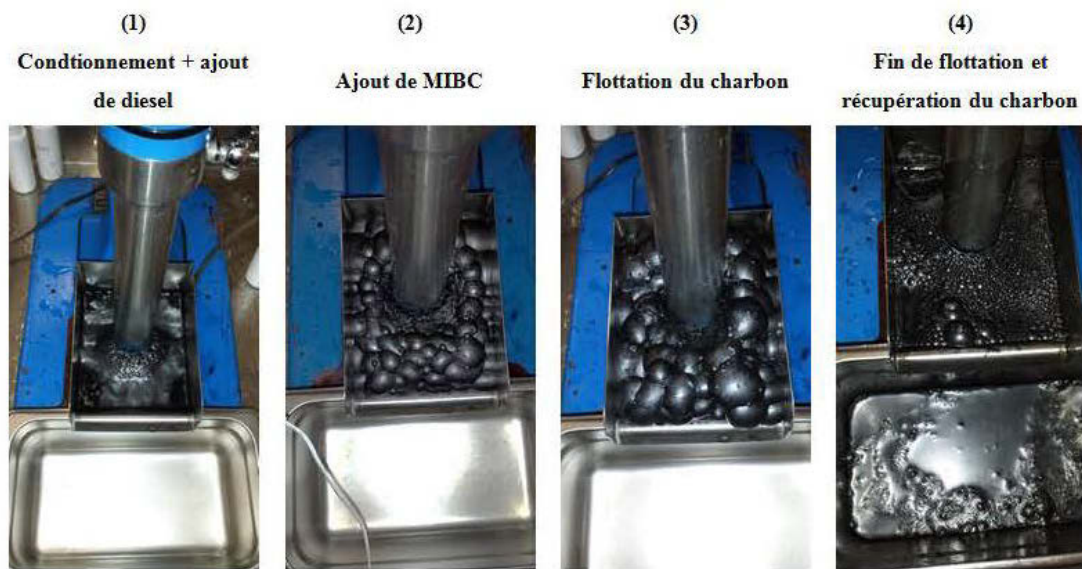


Figure 3.8 Quelques images pour illustrer les différentes étapes de flottation du charbon au niveau du laboratoire.

Un prétraitement a été réalisé aussi dans le cas des rejets de calamine. Le laboratoire de recherche REMINEX a en effet optimisé un procédé de récupération du plomb résiduel en utilisant un procédé de flottation. Pour des considérations de confidentialité, les responsables de REMINEX ont préféré ne pas partager les résultats de ces tests. Ce qui est à mentionner ici est le fait d'avoir deux types de rejets de calamine : les rejets de calamine bruts (CPMT) et les rejets de calamine après flottation du plomb résiduel (TCPMT). Plus de données sur ces deux types de rejets miniers sont présentés dans le Chapitre III.

3.4 Fabrication des briques cuites

Plusieurs méthodes sont utilisées dans la littérature pour la fabrication des briques cuites. Le pressage et l'extrusion sont les méthodes les plus utilisées. Dans cette étude, le pressage/compactage a été utilisé pour fabriquer des briques à base de rejets miniers. Le principe est de formuler des briques en substituant l'argile naturelle par les rejets miniers à différents proportions allant de 0% du rejet, jusqu'à la proportion maximale possible du rejet étudié. Des amendements ont utilisés tel que le verre recyclé pour améliorer les propriétés mécaniques des briques. Les matières premières sont concassées, broyées, séchées, homogénéisées, divisées dans des sacs en plastique avec 1 kilogramme d'échantillon et stockées pour d'éventuelles caractérisation et utilisation (Figure 3.9).

Les mélanges de matières premières sont ensuite préparés selon les taux de substitution désirés. Ces derniers changent d'un rejet minier à un autre et sont définis dans chaque chapitre. Les matières premières sont mélangées avec une quantité suffisante d'eau et de carbonates de baryum. Les mélanges sont ensuite mis dans un moule (Figure 3.10), pressés avec une presse hydraulique (Figure 3.11), séchés à l'air ambiant dans l'ombre pendant 24 heures et à 60°C pendant 24 heures, cuits dans un four de type Nabertherm© (Figure 3.11) avec une vitesse, une température et une durée de cuisson bien définies. Le moule utilisé permet d'avoir quatre briques à chaque pressage avec des dimensions de 100 mm*20 mm*12 mm.

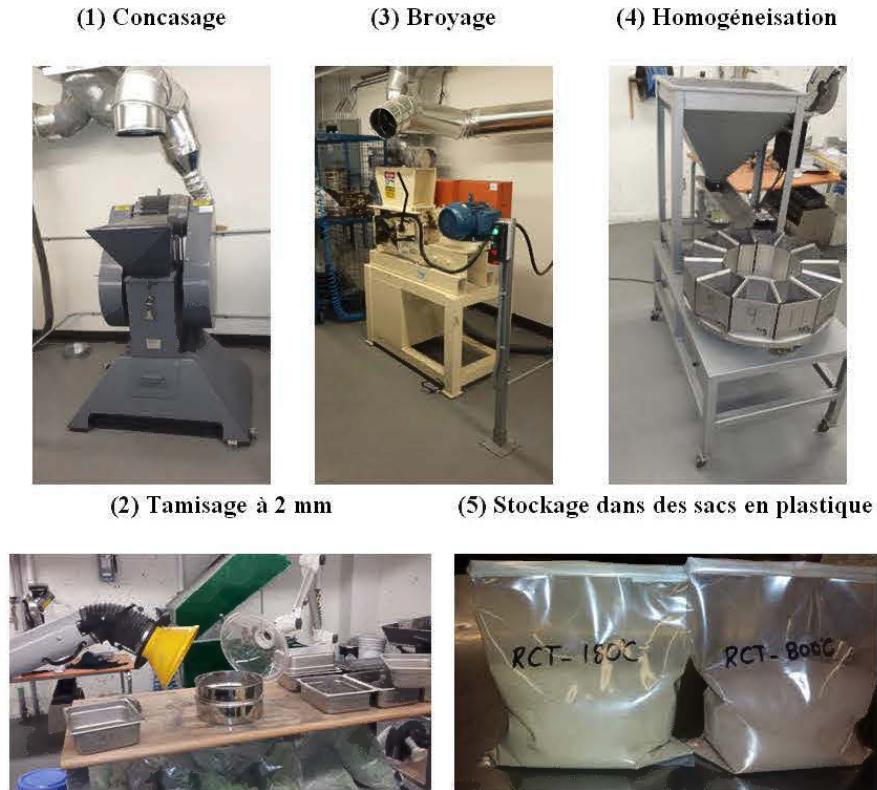


Figure 3.9 Les différentes étapes de préparation de matières premières et des rejets miniers.

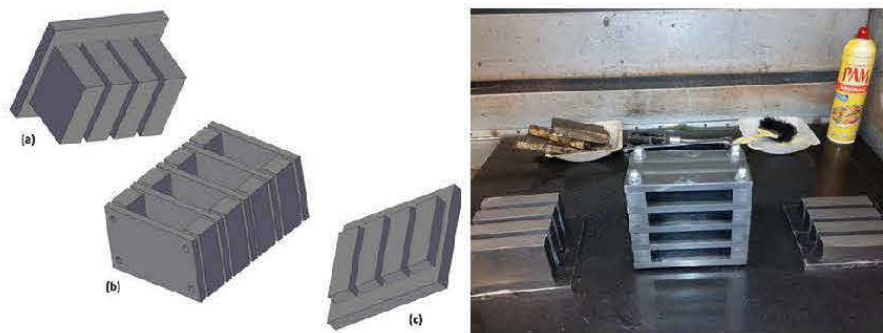


Figure 3.10 Un dessin 3D et une image réelle du moule utilisé pour la fabrication de briques cuites : (a) base supérieure, (b) squelette du moule et (c) base inférieure.

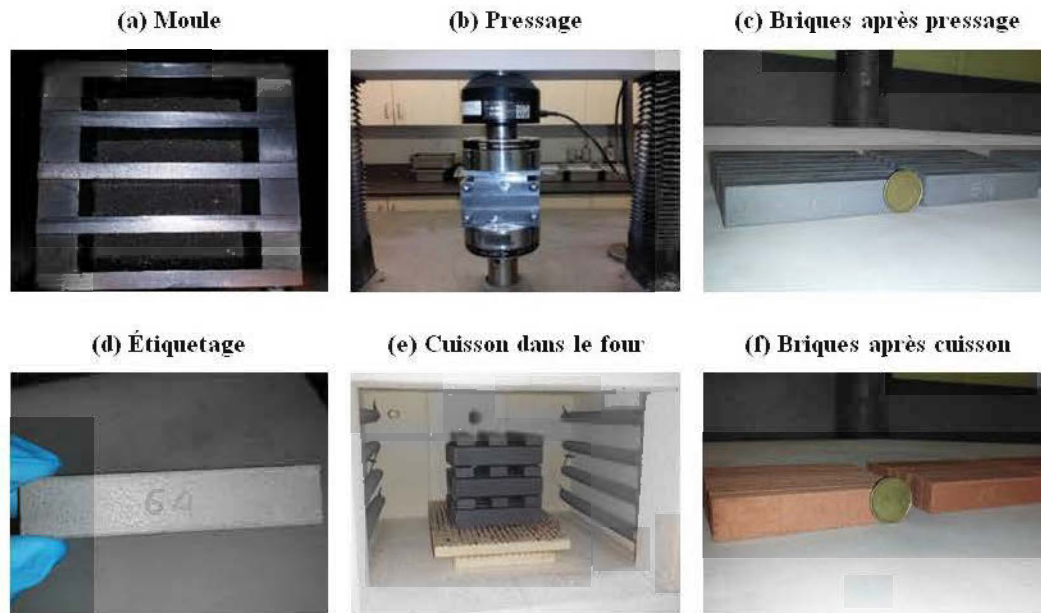


Figure 3.11 Les différentes étapes de fabrication de briques cuites.

3.5 Caractérisation des briques cuites à base de rejets miniers

Les briques cuites sont caractérisées pour leurs propriétés physiques (retrait de cuisson, absorption d'eau, porosité, densité), mécaniques (résistance à la flexion), environnementales (TLM, TCLP et CTEU-9) et leur durabilité (efflorescence et sels solubles). Les méthodes utilisées sont décrites plus loin dans ce chapitre.

3.5.1 Propriétés physiques et mécaniques des briques

Le Tableau 3.2 présente l'ensemble des essais de caractérisation physique et mécanique des briques cuites ainsi que les limites requises pour chaque paramètre. Le but est d'étudier l'influence de l'insertion des rejets miniers et de la température de cuisson sur l'évolution de l'ensemble de ces propriétés.

Tableau 3.2 Essais de qualification des briques et exigences de la norme de la construction.

Essai	Information désirée	Norme	Exigence
Résistance à la flexion	Résistance mécanique	ASTM-C674 (1999)	> à 2,5 MPa
Porosité	Porosité accessible à l'eau	ASTM-C373 (1999)	< à 40%
Densité	Légèreté des briques		< à 20%
Absorption d'eau	Quantité d'eau absorbée pendant 24h		
Retrait de cuisson	Le retrait maximal au cours de la cuisson	ASTM-C326 (2003)	< à 8%
Efflorescence et sels solubles	Présence de sels hydrosolubles	ASTM-C67 (2003), NF_EN-772-5 (2002)	Pas d'efflorescence
TLM	Relargage des polluants inorganiques au cours de la durée de vie des briques	NEN-7375 (2004)	Comparaison avec les seuils fixés par le <i>DBM decree</i>
TCLP	Relargage des polluants inorganiques à la fin de vie des briques (déchet de démolition)	EPA-1313 (2012)	Comparaison avec les seuils fixés par US-EPA (2009)
CTEU-9		MA-100-Lix.com.1.1 (2010)	Comparaison avec les seuils fixés par la directive 019 (<i>Environnement Canada</i>)

3.5.2 Caractérisation minéralogique et microstructure des briques

Dans le but de comprendre plus en détails les caractéristiques des briques cuites à base de rejets miniers, une caractérisation minéralogique et microstructurale a été réalisée. Les phases minérales ont été déterminées à l'aide d'une diffraction des rayons X (DRX) couplé avec des observations au microscope électronique à balayage et une analyse MEB-EDS. Il était question parfois de connaître les phases porteuses des polluants inorganiques. Cela est d'une importance primordiale pour prédire le comportement des polluants problématiques lors des tests de lixiviation. Le MEB a été utilisé aussi pour

évaluer la performance des mécanismes de vitrification et de frittage à des températures de cuisson et des taux de substitution différents. Sachant sa grande influence sur les résistances mécaniques des briques, la porosité a été également observée par le MEB et par la tomographie. La tomographie est un outil très performant qui a été utilisé dans cette étude pour évaluer les volumes des pores et surtout leur connectivité. Cette technique a été utilisée surtout dans l'étude concernant la valorisation des stériles de charbon pour la fabrication des briques cuites (Chapitre VII).

3.5.3 Durabilité et efflorescence des briques

La durabilité des briques cuites est un facteur très contrôlé par les briquetiers. La présence de sels solubles dans les matières premières peut provoquer la formation des taches blanches à la surface des briques. Cela étant indésirable, les briquetiers ont trouvé une solution qui consiste à ajouter des carbonates de baryum. Ce réactif permet en effet de complexer les sulfates sous forme de sulfates de baryum connus pour leur stabilité. Or, il est à signaler que cette solution n'est pas toujours efficace. Dans cette étude, la norme ASTM-C67 (2003) a été utilisée pour l'évaluation des possibilités d'efflorescence alors que la norme NF_EN-772-5 (2002) a été utilisée pour la détermination de la teneur des sels solubles actifs.

3.5.4 Comportement environnemental des briques – tests de lixiviation

Une étude des polluants inorganiques susceptibles d'être lixiviés à partir des briques cuites à base de rejets miniers a été réalisée. Le relargage des contaminants a été évalué par le biais de quatre tests : le test standard Néerlandais NEN-7375 (2004), le test Américain TCLP (US-EPA, 1311), le test Canadien CTEU-9 (MA-100-Lix.com.1.1, 2010) et le test sur la dépendance vis-à-vis du pH; EPA-1313 (2012). L'ensemble de ces tests ont été réalisés pour étudier le comportement des briques dans différentes conditions; durant leur durée de vie (brique dans la construction) et à la fin de leur vie (déchet de construction). Ces différents tests permettent en effet d'étudier

l'influence de plusieurs paramètres sur le comportement environnemental des briques; l'influence de la granulométrie, l'influence du rapport solide-liquide et l'influence du pH de la solution de lixiviation. Les résultats des analyses des lixiviats de chaque test ont été comparés avec les exigences environnementales. Dans cette partie, le test de lixiviation en monolithe (TLM) et le test sur la dépendance vis-à-vis du pH seront développés. Le test TCLP a déjà été décrit dans la section II.2.

- Test de Lixiviation en Monolithe (TLM)

Le test de lixiviation en monolithe est un test Néerlandais standard (NEN-7375, 2004). Il permet de caractériser le relargage des polluants inorganiques contenus dans un bloc monolithique poreux. Le TLM a été utilisé pour évaluer le comportement environnemental des blocs de briques cuites (cylindres). Le principe de test consiste en la lixiviation des blocs de briques par un volume bien défini de l'eau déminéralisée dans un réacteur fermé. Un renouvellement total périodique des lixiviats au bout de 6 heures, 1 jour, 2,25 jours, 4 jours, 9 jours, 16 jours, 36 jours et 64 jours depuis le début du test est réalisé. À chaque renouvellement de solution, on veille à ce que le temps passé par les blocs de briques hors de la solution de lixiviation soit réduit au maximum. Les blocs de briques ont été placés sur un support en plastique à 2 cm environ du fond et des surfaces internes de la bouteille d'une manière à assurer un contact quasi parfait entre le bloc et la solution de lixiviation (Figure 3.12). La solution a été agitée dans chaque bouteille à l'aide d'un agitateur magnétique durant toute la durée du test. Le rapport liquide/solide est le même pour tous les échantillons et fixé à 10 cm³ solution/cm² du bloc solide suffisant pour assurer un comportement dynamique. Les lixiviats récupérés à chaque période (au nombre de 8 pour chaque échantillon) ont été analysés pour leur teneur en anions (chlorures et sulfates) par chromatographie ionique et en cations par spectrométrie d'émission atomique à plasma inductif (ICP). L'échantillon destiné à l'analyse des cations est acidifié à pH = 2 avec du HNO₃ à 70%.

Ce test a été réalisé sur les échantillons de briques qui présentaient la recette optimale en termes de température de cuisson et du taux de substitution.

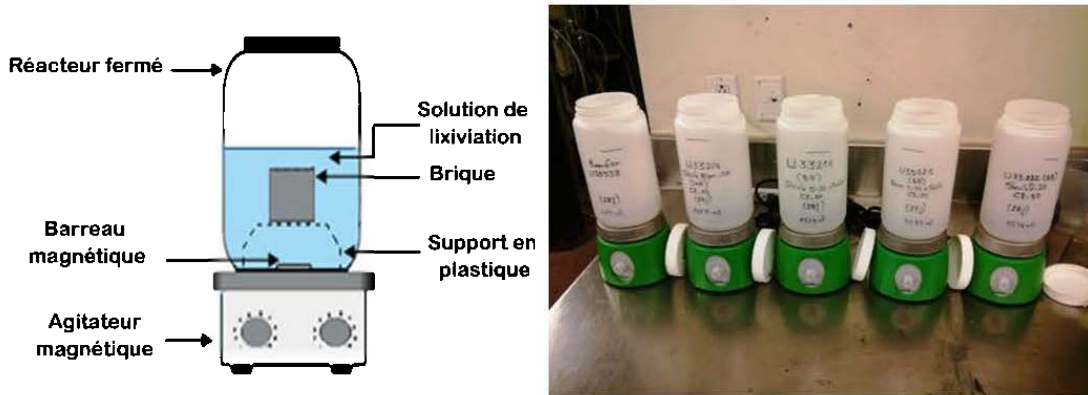


Figure 3.12 Schéma et photos du montage du Test de Lixiviation en Monolithe TLM.

- Dépendance au pH

Le principe du test de la dépendance au pH utilisé dans cette étude a été tiré et adapté de la méthode 1313 (liquid-solid partitioning (LSP) as a function of extract pH) (EPA-1313, 2012). La méthode EPA-1313 permet de fournir une évaluation de la mobilité des contaminants en fonction du pH final en utilisant un rapport solide-liquide (S/L) de 1:10. Cette méthode permet également d'étudier le pouvoir tampon des matériaux testés selon le même rapport solide-liquide. L'acide nitrique (HNO_3) et d'hydroxyde de potassium (KOH) sont les solvants utilisés dans ce test. Le temps de contact entre la solution de lixiviation et l'échantillon solide dépend principalement de la taille des particules du matériau étudié; plus le matériau est fin, plus court est le temps de contact. Il se compose de neuf extractions parallèles de particules d'un matériau solide de taille réduite dans un acide dilué ou d'une base. Dans cette étude, les échantillons étudiés ont été séchés à 60°C jusqu'à ce qu'aucun changement de poids n'ait été observé. Une

quantité suffisante de blocs cuits était préparée, broyée et tamisée à un tamis de 2 mm. Cette granulométrie a été choisie afin de fournir un plus grand contact entre l'échantillon et la solution de lixiviation. Un échantillon représentatif de chaque matériau a été homogénéisé dans la mesure du possible et divisé en petits échantillon représentatif d'environ 10 g. Après cela, un minimum de douze extractions parallèles de chaque échantillon dans des solutions de lixiviations avec des pH différents ont été effectuées. Une quantité de 10 g de chaque échantillon (séché et broyé) a été placé dans des erlenmeyers et une quantité de 100 ml de la solution de lixiviation a été ajouté à un rapport solide-liquide de 1:10. Dans ce test, la solution acide a été préparée en utilisant un mélange d'acide sulfurique (H_2SO_4) (46%) et de l'acide nitrique (HNO_3) (54%) et mélangé avec de l'eau déminéralisée pour obtenir une solution de 2N. Ce mélange a été préparé afin de simuler les pluies acides (MA-100-Lix.com.1.1, 2010). La solution basique a été préparée à partir d'un mélange d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de l'eau déminéralisée pour obtenir une solution de 1N. Une quantité pré-calculée de solutions acides ou basiques ont été ajoutés afin d'obtenir une solution de lixiviation avec une valeur de pH initiale bien définie. La gamme des valeurs de pH étudiée varie entre 2 et 13. Les échantillons ont ensuite été placés dans un agitateur rotatif et on a agité pendant une période de 72 heures (Figure 3.13). Le pH des solutions a été mesuré au tout début du test (avant ajout d'échantillon) et à 30 min, 24heures, 48 heures et 72 heures après l'addition des échantillons. À la fin de ce test (après 72 heures de contact), les échantillons ont été filtrés; en utilisant un filtre de 0,45 μm et les lixiviats ont été acidifiés avant l'analyse ICP-AES.



Figure 3.13 Échantillons en agitation lors du test de dépendance au pH.

3.5.5 Dégagement gazeux au cours de la cuisson

Une étude des dégagements gazeux au cours de la cuisson des briques a été réalisée. Cette étude a été réalisée dans le but d'évaluer l'impact que pourrait avoir le procédé de cuisson de briques sur l'environnement. Pour ce faire, un système de condensation des gaz susceptibles d'être émis lors de la cuisson a été développé (Figure 3.14). Le principe étant de capter ces gaz sous forme de poudre condensée sur les parois internes du tube en verre et les analyser en termes de leur composition chimique. Cette étude a été également réalisée en se basant sur des calculs théoriques des bilans de matières. Les émissions des polluants gazeux (CO_2 , SO_2 , HCl , HF , etc.) lors de la cuisson ont été quantifiées en utilisant l'équation suivante (Coronado, 2014) :

$$\gamma_i = 10000 * \frac{M_{wi}}{A_{mj}} * \left(\frac{100}{100 - \text{LOI}} * C_r^j - C_f^j \right)$$

Avec, i = composé polluant (CO_2 , HCl , HF , SO_2 , etc.); j = élément constituant le composé polluant (C, Cl, F, S, etc.), γ_i = émission (en mg du composé i par kg du produit de céramique); LOI (%) = pertes au feu à la température de cuisson de chaque produit; M_{wi} = masse molaire du composé polluant; A_{mj} = masse atomique de

l'élément; C_{rj} = concentration de l'élément (j) dans les matières premières, and C_{fj} = concentration de l'élément (j) dans le produit cuit.



Figure 3.14 Système de récupération des gaz émis lors de la cuisson.

3.6 Références

- ASTM-C67, 2003. American Standard and Testing Materials, C 67 (ASTM), 2003. Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile.
- ASTM-C326, 2003. American Standard and Testing Materials, C326-03 (ASTM). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays.
- ASTM-C373, 1999. American Standard and Testing Materials, C373-88 (ASTM). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.

- ASTM-C674, 1999. American Standard and Testing Materials, C674-88 (ASTM). Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.
- Coronado, M., 2014. Foundry wastes as new resources in ceramic processes - Analysis and modelling of technological & environmental properties. Thesis Dissertation to obtain the doctor degree by the University of Cantabria.
- EPA-1313, 2012. Liquid-Solid Partitioning (LSP) as a Function of Eluate pH for Constituents in Solid Materials Using a Parallel Batch Extraction Procedure.
- Kanari, N., Gaballah, I., Allain, E., 2001. A low temperature chlorination–volatilization process for the treatment of chalcopyrite concentrates. *Thermochimica Acta* 373, 75-93.
- L'économiste, 2015. Mines de charbon de l'Oriental: A Jerada, dans l'enfer des dernières gueules noires. <http://www.leconomiste.com/article/980413-mines-de-charbon-de-l-oriental-jerada-dans-l-enfer-des-dernieres-gueules-noires>.
- MA-100-Lix.com.1.1, 2010. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com.1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2012, 17 p.
- Menad, N., Kanari, N., Allain, E., Gaballah, I., 1999. Thermal treatments of industrial wastes in controlled atmospheres for the elimination of As, Hg, Cd, Se and the concentration of Pb, Cu and Zn. *J. Resources, Conservation and Recycling* 25, 233-254.
- NEN-7375, 2004. Environment Agency, EA NEN 7375 : 2004, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.
- NF_EN-772-5, 2002. Méthodes d'essai des éléments de maçonnerie-Partie5: Détermination de la teneur en sels solubles actifs des éléments de maçonnerie en terre cuite.
- US-EPA, 2009. Hazardous Waste Characteristics. A User-Friendly Reference Document. October 2009.

CHAPITRE IV

MANUFACTURING OF CERAMIC PRODUCTS USING CALAMINE HYDROMETALLURGICAL PROCESSING WASTES

FABRICATION DES PRODUITS DE CÉRAMIQUES EN UTILISANT DES REJETS HYDROMÉTALLURGIQUES DE CALAMINE.

Yassine Taha, Mostafa Benzaazoua, Mohammed Mansori, Jacques Yvon, Ndue
Kanari, Rachid Hakkou.

Préambule :

Article publié dans « Journal of Cleaner Production » (Elsevier), Volume 127, 20
July 2016, Pages 500–510. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.056>. Impact

Factor : 4.96

RÉSUMÉ DÉTAILLÉ

Ce chapitre présente une solution environnementale et durable pour la gestion de rejets miniers de l'usine hydrométallurgique de calamine (CPMT). Cette solution a pour objectif de réduire les risques physiques, chimiques et environnementaux de ces rejets tout en réduisant en même temps la consommation abusive des ressources naturelles non renouvelables dans la construction. Comme ces rejets sont encore riches en plomb, le centre de recherche Reminex (Managem) a procédé à un enlèvement du plomb résiduel en utilisant un procédé de flottation des sulfures de plomb. Le procédé utilisé produit en effet en contrepartie un deuxième rejet appelé; résidus traités de l'usine hydrométallurgique de calamine (TCPMT). Ces résidus sont beaucoup moins riches en plomb. Le but de cette étude est d'étudier la faisabilité de la réutilisation de ces deux rejets comme matière première secondaire pour la fabrication des produits de céramiques. Pour ce faire, les deux types de rejets ont caractérisés pour leurs propriétés physiques, chimiques, minéralogiques et environnementales. Par la suite, des éprouvettes de céramiques ont été fabriquées et cuites à différentes températures de cuisson. L'effet de la température de cuisson sur les propriétés physiques, chimiques, minéralogiques, environnementales et mécaniques des produits de céramiques a été évalué. Les transformations minéralogiques ainsi que les émanations gazeuses au cours de la cuisson des céramiques ont été étudiées.

Les résultats de caractérisation ont montré que les deux rejets de calamine sont composés essentiellement de CaO , Fe_2O_3 et de faibles teneurs en SiO_2 . Les rejets CPMT présentent une teneur importante en éléments promoteurs de fusions (Na_2O , K_2O , PbO) qui présentent l'avantage d'améliorer les mécanismes de vitrification et

frittage des produits dérivés. Après cuisson, il a été observé que la teneur en CaO et Na₂O a légèrement augmenté. D'un point de vue minéralogique, les résultats des analyses DRX ont montré que les deux rejets sont composés essentiellement de gypse (CaSO₄.2H₂O), quartz (SiO₂) et calcite (CaCO₃) avec une différence significative en termes de teneur. Les TCPMT sont beaucoup plus riches en gypse. Les observations aux microscopies optique et électronique à balayage ont montré la présence de certaines phases amorphes que la DRX n'a pas pu détecter. Ces phases amorphes sont sous deux formes des hydroxydes de fer. La première forme contient des traces de zinc et l'autre est plutôt riche en fer. Au cours du procédé de cuisson, plusieurs transformations minéralogiques ont eu lieu; le gypse s'est transformé en anhydrite (CaSO₄), les deux formes d'hydroxydes de fer se sont transformées en magnétite (Fe₃O₄) et hématite (Fe₂O₃) et les carbonates (calcite et dolomite) ont décomposés. Ces transformations ont eu lieu à des températures caractéristiques pour chaque minéral. Ces températures ont été en accord avec les résultats obtenus par les autres chercheurs qui ont travaillé dans la même matière. Ces transformations influencent significativement l'évolution des propriétés physiques et mécaniques des produits de céramiques dérivés. En effet, la décomposition des minéraux lors de la cuisson provoque des dégagements gazeux qui mènent vers la formation d'une quantité importante de pores. Ces derniers sont connus pour être des zones de faiblesse des produits de céramiques et engendrent une chute des résistances mécaniques. À la fin de la cuisson, de nouvelles phases comme l'augite (Ca(Fe,Mg)Si₂O₆) et la gehlenite (Ca₂Al₂Si₂O₇) se forment.

Les résultats des observations au MEB ont montré que les mécanismes de vitrification et de frittage étaient plus performants dans le cas des produits de céramiques à base de CPMT. La résistance à la flexion de ces derniers est sept fois plus importante que celle des produits de céramiques à base des TCPMT. La porosité accessible et l'absorption

d'eau ont été réduits significativement avec le traitement thermique à hautes températures.

En termes des résultats de comportement environnemental, il s'est avéré que le Pb, Zn et Cd ont été mobiles dans les deux types de rejets de calamine avant traitement thermique. Après la cuisson des produits de céramiques à base de ces rejets, la mobilité de ces polluants inorganiques a significativement diminué. Par contre, il a été observé que l'As est devenu mobile après traitement thermique. Cela a été expliqué par l'amélioration de la cristallinité des hydroxydes de fer (grande affinité entre As et les oxydes de fer) et/ou par la transformation des arséniures en arséniates. Cette transformation rend la mobilité de l'arsenic plus importante dans les produits de céramiques. À cause de la mobilité de l'As, Pb et Zn même après traitement thermique, il ne sera pas sécuritaire d'utiliser les deux types de rejets de calamine dans leur forme actuelle. Il serait important soit de définir un taux de substitution optimal des argiles naturelles par ces rejets. Cela dans le but de diluer les risques de mobilité des polluants inorganiques. Une autre solution est d'incorporer des adsorbants (magnétite dans une matrice de zéolite ou de perlite) dans les mélanges de matières premières. L'incorporation des adsorbants dans le domaine de production des produits de céramiques est de plus en plus étudiée comme une alternative pour la stabilisation des oxyanions et autres métaux lourds (Block et al., 2015). Une autre recommandation consiste en la récupération des carbonates de calcium et du soufre à partir de ces rejets ou penser à la récupération du Zn et du Pb et l'utilisation des rejets de ce procédé dans d'autres domaines de matériaux de construction comme le ciment et le plâtre. La présence de ces éléments (Zn et Pb) est indésirable dans les processus d'hydratation des phases cimentaires.

ABSTRACT

Because of the physical, chemical and environmental risks related to industrial wastes and the high consumption of finite natural resources in the construction industry, this paper presents an ecological and sustainable way to manufacture ceramic products using calamine hydrometallurgical processing wastes. This process generates a by-product called herein calamine process tailings (CPMT). Moreover, a sample of treated calamine process tailings (TCPMT) with low amounts of lead was also studied. The aim of this study is to characterize both wastes in order to assess the feasibility of their reuse potential as ceramic alternative materials. The effect of firing temperature on the chemical, mineralogical, environmental behavior and the physical and mechanical properties of ceramic samples as well as the characterization of the fumes released during firing process are assessed. The results showed that increasing firing temperature enhances the flexural strength of ceramic samples and decreases their open porosity and water absorption. The TCPMT ceramic samples showed very different physical and mechanical properties in comparison with those made with CPMT. These latter samples present high flexural strength values and very low level of water absorption when fired at 1050°C. This difference might be attributed to high amounts of glassy phase produced in CPMT fired samples. Moreover, the amount of leached metals is reduced significantly after the thermal treatment. However, arsenic, which was in a non-leachable form in the green samples, was found to be leached when tailings are fired. The SEM-EDS analysis of condensed fumes evolved during the thermal treatment shows that lead is slightly volatilized.

4.1 Introduction

One of the ongoing worldwide concerns, from an economic and environmental point of view, is the management of high amounts of industrial and mine wastes daily generated. This concern continuously grows due to different reasons: (i) the scarcity of available spaces to dispose wastes, (ii) the negative environmental impact of some wastes, (iii) the increasing pressure on disposal alternatives, and (iv) the high rate of finite natural resources consumption (clays silts, sand, aggregates, etc.) mainly as construction materials. These finite resources are becoming increasingly scarce and many governments across the planet try to limit their exploitation. For example, the Chinese government has already forbidden in many regions the production of solid bricks using natural clay (Yang et al., 2014). In the recent decades, the need to develop reliable, economic and feasible environmental methods is increasingly growing. An emerging key approach to solve this question was developed recently and defined as industrial ecology. This latter aims at establishing closed loop cycles in order to minimize wastes generation and optimize energy and materials consumption (O'Rourke et al., 1996). Wastes are then considered as alternative materials that could feed other industries.

Zinc is one of the non-ferrous metals widely used in various applications: galvanizing industries, batteries and rubber manufacturing industries, cosmetics, construction and renovation, etc. The production of zinc in Morocco is estimated at 91600 tons in 2012 (MEMEE, 2012). Zinc is extracted mainly from sulfides and oxidized zinc ores. Currently, a hydrometallurgical process, using sulfuric acid, is used to produce 75% of the world's zinc from roasted zinc sulfide (Montanaro et al., 2001). In this case, the zinc extraction process produces large amounts of wastes containing mainly iron hydroxides/oxides in the form of jarosite ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), goethite (FeOOH) or hematite (Fe_2O_3) (Asokan et al., 2010; Pelino et al., 1996; Romero and Rincón, 1997).

Calamine hydrometallurgical processing (CHP) is a direct sulfuric acid leaching method used to recover zinc from oxidized zinc ores. The term “calamine” derives from a location in Belgium and has no real mineralogical significance. The most known economic Zn-minerals are smithsonite ($ZnCO_3$), hydrozincite ($2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$), zincite (ZnO), willemite (Zn_2SiO_4) and hemimorphite ($Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot (H_2O)$). During CHP, wastes called calamine process mine tailings (CPMT) are produced; they are mainly composed of gypsum and lesser amounts of iron hydroxides. Gypsum waste is a by-product of sulfuric acid dissolution of carbonate minerals, mainly calcite and dolomite. Gypsum waste has been widely reported in the literature. Various types of this waste are produced by several industries such as: phosphogypsum from phosphoric acid industry (Ajam et al., 2009; Garg et al., 2009; Singh, 2005), nitrogypsum from nitrocellulose industry (Marinkovi et al., 2004), flue gas desulphurization (FGD) gypsum from FGD industry (Guo and Shi, 2008), borogypsum from boric acid industry (Emrullahoglu Abi, 2014), fluorogypsum from hydrofluoric acid industry (Garg and Pundir, 2014) and tartarogypsum from tartaric acid industry (Bensted, 1981). Several studies have assessed the potential use of gypsum wastes to produce construction and building products. The gypsum wastes are used as a component in composite binders (Garg and Pundir, 2014), as a substitute material in brick making (Emrullahoglu Abi, 2014; Mymrin et al., 2015) and as an additive material in earthwork projects (San-Antonio-González et al., 2015). Furthermore, gypsum wastes are evaluated to synthesize calcium carbonate and elemental sulphur (de Beer et al., 2015), to synthesize nanostructured hydroxyapatite for the removal of Pb and Cd from wastewater (Yan et al., 2014) and to prepare ceramic blocks (Godinho-Castro et al., 2012). They can also be used to manufacture lightweight materials (San-Antonio-González et al., 2015), to produce cement and concrete products (Garg et al., 2009; Gazquez et al., 2013; Guo and Shi, 2008; Jarosiński, 1994; Shen et al., 2013; Singh and Garg, 2000), and finally to produce plaster products (Marinkovi et al., 2004; Singh, 2005).

However, before considering the valorization of any waste, some challenges related to transportation, processing and commercialization of the valorized products should be dealt with. Transport costs present the biggest challenge for waste producers and potential consumers. That is why it is crucial to consider possible options for reducing these costs. The use of these tailings as fine aggregates to manufacture mortar and concrete (cement based products) was assessed in the first place. However, results of this study were not encouraging. Characterization tests showed that some constraints linked to the hydration mechanisms were observed. This was explained by the presence of some pollutants such as Zn and Pb which are considered as setting retarders. So, it was important to find another way of valorization.

In this study, the feasibility to produce ceramic materials from calamine process mine tailings is assessed. Ceramic industry was chosen due to high demand on ceramic products and because Marrakech city is one of the main centers of pottery and ceramic production in Morocco. Nevertheless, no study has been made to characterize and determine the sintering behavior of CPMT for investigating their potential reuse as ceramic materials. Due to their content in fluxing agents (K_2O , Na_2O , PbO); which can decrease the sintering temperature, promote the formation of silicated liquid and reduce the costs of firing process (Grimshaw and Searle, 1971; Quijorna et al., 2014), these wastes may be used as ceramic materials. This study aims at providing a physical, chemical, mineralogical and environmental characterization of unfired and fired tailings, an analysis of their thermal behavior during firing process, an assessment of the physical, mechanical and environmental properties of fired samples and finally a characterization of the released fumes during the production process.

4.2 Material and methods

4.2.1 Raw materials

CPMT was supplied by Hajar Hydrometallurgy Plant (HHP), a subsidiary of Managem Group; 35 km far away from Marrakech city, Morocco. Calamine hydrometallurgical process (Figure 4.1) is designed to extract zinc from a volcano-sedimentary polymetallic sulfide ore. The calamine ore is treated using sulfuric acid leaching method, followed by an oxidation, cementation and precipitation of zinc sulfates, and finally calcination of the zinc hydroxides to produce commercial zinc oxides. During the leaching processing, large amounts of tailings are produced and landfilled nearby the plant. The amount of tailings landfilled to date is close to 0.5 million tons (Kaddami, 2013). Due to the increasing demand on lead metal and its important content in the landfilled wastes, the company decided to recover the remaining lead in these wastes using a flotation pilot scale. During this process, a secondary waste called treated calamine process mine tailings (TCPMT) is produced.

A representative sample of CPMT was collected from the tailings dam with a moisture content of 20 wt.%. After the recovery of lead sulfide by flotation process, a representative sample of TCPMT was collected. The samples had agglomerated aggregates and were therefore dried at low temperature (60°C), deagglomerated, sieved to produce <200µm particles samples, homogenized, separated and sealed in plastic bags until they were tested.

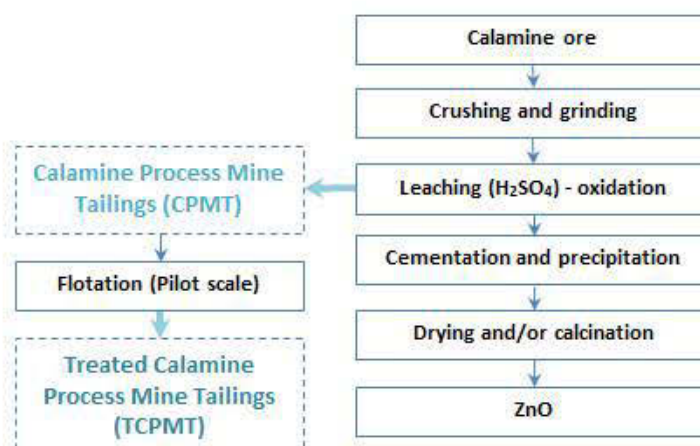


Figure 4.1 Calamine hydrometallurgical processing simplified flowsheet.

4.2.2 Methods

The major elements were determined by X-ray Fluorescence (Bruker, Tiger Model) and expressed as oxide weight percentages. Traces analysis was performed using an ICP-AES device (Perkin Elmer Optima 3100 RL) following a $\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$ digestion and $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{NaOH}$ fusion for silica determination. Total sulfur (S) and total inorganic carbon (C) were determined by induction furnace analyser (ELTRA CS-2000).

The mineralogical composition of fired and unfired samples was determined by X-Ray diffraction (Bruker AXS Advance D8), using $\text{CuK}\alpha 1$ radiation with a fixed counting time of 4s in the range from 5° to 70° with steps of 0.02° in 2θ . The samples were micronized in isopropanol, dried and disoriented before analysis. The DiffracPlus EVA software was used to identify mineral species and the TOPAS software was used to quantify the abundance of identified mineral species. Given the mineralogical complexity of the wastes and the presence of amorphous minerals, the mineralogy was further investigated by scanning electron microscopy (SEM) (Hitachi S-3500N) on polished sections coupled with an energy dispersive spectrometer (Silicon Drift Detector X-Max 20 mm^2 from Oxford), which allowed to determine the stoichiometry of mineral phases. The textural and pore characteristics of fired samples were observed using the SEM and its secondary electron imaging.

The thermogravimetric analysis of the calamine tailings was carried on using a TA Instruments® Q600 SDT. The wastes, placed in alumina crucibles, were fired in self-generated atmosphere with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to 1050°C . The particle size distribution was determined using a Malvern Mastersizer

laser particle size analyzer (ISO-13320, 2009). The specific gravity (Gs) of wastes was measured with a Micromeritics Accupyc 1330 helium gas pycnometer.

In order to assess the potential use of calamine tailings as alternative materials in ceramic industry, rectangular prismatic proofs were prepared. The wastes were mixed with water (targeting 14wt.% humidity), compressed with a hydraulic press to prepare 100x20x12 mm proofs. The manufactured samples were air-dried at room temperature for 24h and then oven-dried for another 24h at 60°C to remove the remaining water content. The dried samples were then fired at different temperatures (950, 1000 and 1050°C) in an electric muffle furnace with a heating rate of 1.5°C/min. The soaking time at the desired temperature was fixed at 3h. The fired samples were then cooled according to the proper muffle furnace inertia. The physical and mechanical properties of fired samples were investigated. Water absorption, open porosity and bulk density were tested according to ASTM-C373 (1999), flexural strength ASTM-C674 (1999), and firing shrinkage according to ASTM-C326 (2003).

The quantitative phase analysis of the sintered samples at 500, 800 and 1050°C was performed by TOPAS 4.2 program based on Rietveld analysis. It is a structure analysis new generation software where profile fitting techniques (Single line fitting, Indexing, whole powder pattern decomposition, Ab-initio structure determination in direct space from powder and single crystal data, Rietveld Structure Refinement (RSR) and quantitative Rietveld analysis) are used. In this study, the combining of RSR and quantitative Rietveld analysis are adopted. This technique was used also by Tamer (2013) in order to quantify the phases present in carbonates rocks. The analysis was conducted by X-Ray diffraction (Bruker AXS Advance D8 equipped with a copper anticathode, scanning over a diffraction angle (2θ) range from 5° to 70°, with scan settings of 0.002° 2θ step size and 1 s counting time per step). The samples were milled with isopropanol for 15 min in a planetary ball mill in order to ensure a particle size

inferior to 10 μm . The resulting slurry was sufficiently oven dried at 60°C and powdered using a porcelain mortar and pestle. However, it should be noted that the amorphous content measured in this study may include the glassy phase with non-diffraction phases such as intrinsic defects or grain boundary regions.

Moreover, the environmental behavior of unfired and fired samples was assessed according to the Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP (US Environmental Protection Agency (US EPA) Method 1311). Extraction fluid No.1 was used to evaluate the mobility of inorganic species. After filtration, the leachate was collected, acidified for preservation and analyzed by ICP-AES. The characterization of the released gases was realized using an apparatus composed of a horizontal tubular furnace coupled with a condenser system. The composition of the condensed products was determined by SEM-EDS.

4.3 Results

4.3.1 Physical properties of calamine tailings

The particle size distribution of wastes powders is shown in Figure 4.2. The CPMT and TCPMT consist essentially of 86 vol.% and 94 vol.% of fine particles (< 63 μm) respectively. The silt fraction (2-63 μm) is almost identical in both tailings, 66 vol.% (CPMT) and 68 vol.% (TCPMT). CPMT is slightly coarser than TCPMT; this difference may be explained by the secondary grinding used before the flotation process. CPMT required to be finely grinded to ensure a high lead recovery rate. The specific surface area of CPMT is greater than that of TCPMT, 21.24 m^2/g and 18.65 m^2/g respectively. The specific gravity values are very similar, 2.67 g/cm^3 (CPMT) and 2.66 g/cm^3 (TCPMT). These values are high compared to theoretical specific gravity of gypsum (2.3 g/cm^3). This can be explained by the presence of impurities in the calamine tailings (silicates, carbonates, metallic oxides and sulfides, discussed later on in the paper). Regarding the plasticity, calamine tailings are considered as non-plastic.

Even with a high quantity of $<2\ \mu\text{m}$ fraction in both wastes, It was difficult to determine their plasticity due to the lack of clay minerals.

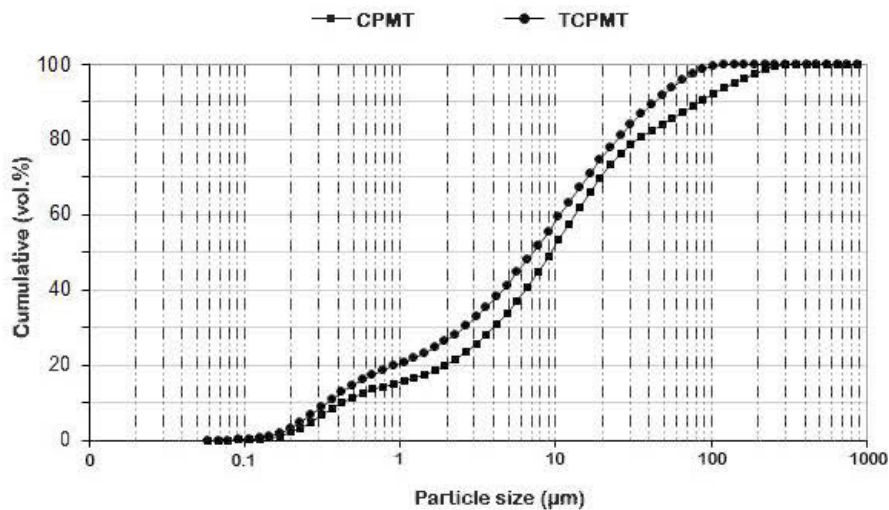


Figure 4.2 Particle size distribution of the calamine tailings.

4.3.2 Chemical composition of the raw and fired samples

The chemical analysis was performed on unfired and fired calamine tailings (1000°C) (Table 4.1). The major oxides present in the CPMT and TCPMT respectively are calcium oxide (CaO) (21.7, 23.5wt.%), sulfur oxide (expressed as SO_3) (27.15, 23.90 wt.%), iron oxide (expressed as Fe_2O_3) (13.5, 13.3 wt.%) and silica (SiO_2) (12.2, 13.4 wt.%). Those oxides contribute to more than 74 wt.% in weight for both the wastes. High content of CaO and SO_3 suggests that a calcium sulfate mineral is present in high amounts. Alkaline and alkaline-earth oxides (MgO , Na_2O and K_2O) occur in significant amounts; 3.5 wt.% and 2.5 wt.% for CPMT and TCPMT respectively. In order to facilitate the comparison of calamine tailings with typical ceramic raw materials, a ternary diagram was prepared based on a review of literature (Ajam et al., 2009; Alonso-Santurde et al., 2012; Chen et al., 2011a; de la Casa and Castro, 2014; Demir

et al., 2005; Eliche-Quesada et al., 2012a; He et al., 2012; Lin, 2006a; Mezencevova et al., 2012; Quijorna et al., 2012; Romero et al., 2008) and showed in Figure 4.3. The chemical composition of both studied tailings shows that silica content is in a very low level compared to the content requested in usual ceramic materials. This could affect the formation of the glassy phase. The presence of high amounts of network modifier oxides (CaO, MgO, Na₂O) may reduce the network stability and glass viscosity (Little et al., 2008).

Lead content is revealed to be much lower in TCPMT (0.8 wt.%) in comparison with CPMT (1.8 wt.%). This was predictable due to the flotation of lead sulfide. Zinc content decreased slightly after flotation from 2.2 wt.% (CPMT) to 2.1 wt.% (TCPMT) due to a possible entrainment during flotation. The content of the other minor trace elements in the calamine tailings was lower than 620 ppm (Table 4.1). The loss on ignition is almost identical in both tailings (18.8 wt.%, 19.7 wt.%). After thermal treatment, it is highly reduced due to a good decomposition of gypsum and carbonates.

Table 4.1 Chemical composition of the calamine tailings.

Major oxides (wt.%)		CPMT	CPMT-1000	TCPMT	TCPMT-1000
Chemical composition XRF	SiO ₂	12.2	13.14	13.4	14.79
	Al ₂ O ₃	2.49	2.94	2.34	2.86
	Fe ₂ O ₃	13.5	13.36	13.3	14.24
	MgO	1.04	1.08	1.15	1.28
	CaO	21.7	23.51	23.5	26.33
	Na ₂ O	1.94	2.43	0.89	1.35
	SO ₃	27.15	31.39	23.90	29.14
	K ₂ O	0.52	0.6	0.49	0.56
	TiO ₂	0.17	0.15	0.18	0.15
	P ₂ O ₅	0.08	0.12	0.08	0.12
	MnO	0.35	0.37	0.28	0.27
	Cr ₂ O ₃	0.03	0.04	0.03	0.04
LOI	18.8	0.44	19.7	0.01	
Trace elements (mg/kg)					
Chemical composition ICP-AES	Mo	62	48	63	48
	Cd	80	123	85	144
	Co	120	107	118	115
	Cr	130	243	144	159
	As	477	552	493	616
	Cu	385	515	353	482
	Pb	18380	18800	8637	9529
	Zn	22320	15540	21490	15820

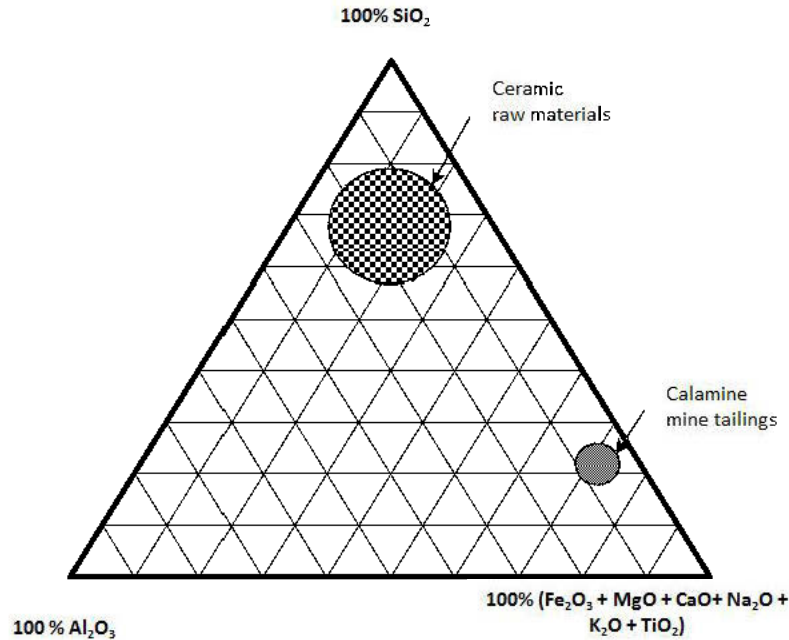


Figure 4.3 Chemical characteristics of ceramic raw materials and calamine tailings.

4.3.3 Mineralogical composition of the unfired and fired samples

Based on XRD analysis (Figure 4.4), gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is the main mineral in the calamine tailings; it is associated with some impurities of quartz (SiO_2) and calcite (CaCO_3). Bassamite ($2\text{CaSO}_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})$) is observed in the case of CPMT. According to the chemical composition analysis and their high amount (e.g., iron oxides/hydroxides (13.5 wt.%), other minerals were predicted but did not appear in the X-ray powder diffraction pattern; this suggests that the iron oxides/hydroxides are in the form of amorphous minerals undetectable by XRD. This finding is supported by SEM-EDS analysis (Figure 4.5) which highlights the presence of two types of iron hydroxides. The first one is an iron-rich spheroid grain phase which could be amorphous, with a composition close to wustite one. The second form has a lower iron content (67 wt.%),

characterized by irregular shape and contains other chemical components such as Zn, Al, Si and Mn. This mineral is suggested to be an amorphous ferric hydroxide $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

The mineralogical analysis of the studied tailings is complicated by the presence of amorphous materials. Hence, polished sections of the raw materials were studied by scanning electron microscopy. In order to understand the heavy metals behavior during firing and leaching, it was important to study their bearing minerals using SEM coupled with EDS analysis. Figure 4.5 shows some lead and zinc bearing minerals. Zinc was found to be associated with iron hydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), sphalerite (ZnS) and zincite (ZnO) while lead is mainly associated with galena (PbS) and a lead oxide (PbO) whose polytype has not been determined. Zincite is mainly associated with calcite. Galena and sphalerite were not found in the case of TCPMT. This might be explained by the effect of the sulfide flotation process.

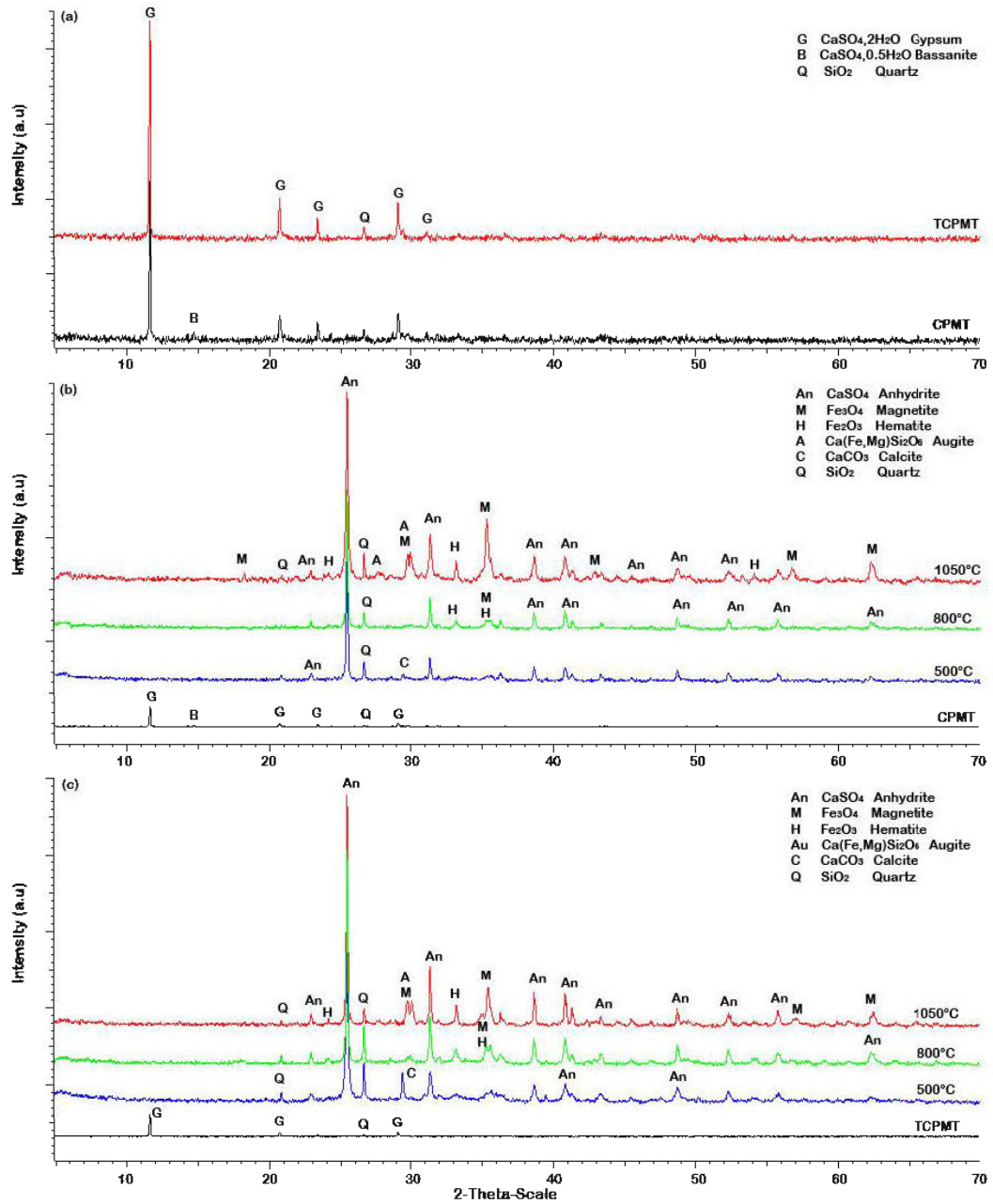


Figure 4.4 Crystalline phases present in: (a) raw calamine tailings, (b) CPMT and (c) TCPMT treated at different temperatures (500, 800, 1050°C).



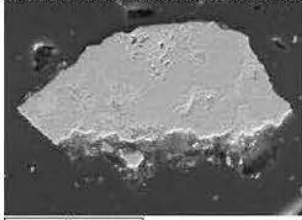
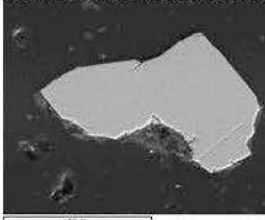
SEM micrographs	Mineral composition	SEM micrographs	Mineral composition
	Iron oxide, form 1 : Fe (77 wt%) + O (23 wt%)		PbO mineral
	Iron oxide, form 2 : Fe (67 wt%) + O (23 wt%) + Zn (6 wt%) + Si (2 wt%) + Mn (2 wt%)		Sphalerite (ZnS)

Figure 4.5 Lead, zinc and iron bearing mineral phases in the studied calamine tailings.

During thermal treatment, various mineralogical transformations take place. Therefore, calamine tailings samples fired at different temperatures (500, 800 and 1050°C) were analyzed by X-ray diffraction. When the firing temperature was increased to 500°C, the gypsum disappeared and transformed into anhydrite whereas magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3) appeared as a result of iron hydroxides dehydration and oxidation reactions (Figure 4.4). At 800°C, the carbonate (calcite and dolomite) minerals disappeared. The increase in firing temperature to 1050°C allowed the formation of augite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$) and other compounds in both calamine tailings. In addition to anhydrite (CaSO_4), hematite, magnetite and quartz (SiO_2), gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) was formed in the case of CPMT.

Figure 4.6 displays a summary of the formed phases during firing process as identified by XRD and quantified by TOPAS 4.2 program based on Rietveld analysis. The amounts of anhydrite, hematite and quartz decrease when the temperature increases from 800 to 1050°C. This observation may be explained by the decomposition of

anhydrite and hematite and the incorporation of silica from quartz in other amorphous and crystalline phases. In the same range (800-1050°C), the amount of magnetite is seen to change with increasing firing temperature which confirms that it reacts with other minerals and gives rise to new ones. Augite is one of the resulting minerals from the reaction between quartz, anhydrite and iron oxides. The reaction between CaO and SiO₂ could explain the formation of gehlenite observed in the case of CPMT samples, what is confirmed by other authors (Alia et al., 1999; Cultrone et al., 2004). The formation of gehlenite only in the case of CPMT might be explained by its high content in flux oxides (Na₂O, K₂O, PbO), though these elements do not belong to the gehlenite composition. These oxides enhance the production of high amounts of liquid phase in CPMT which may improve from a kinetic point of view the formation of gehlenite. Also, it is observed that the amount of the glassy phase is important in the CPMT sintered samples. The difference between CPMT and TCPMT in terms of fluxing components may explain the difference of glassy phase formation. This finding is supported by the firing shrinkage and density results (Figure 4.9) which confirm that the densification and sintering mechanisms are improved in CPMT sintered samples.

After thermal treatment, various transformations took place. Hence, heavy metals bearing phases may change and affect their leaching behavior. Figure 4.7 summarizes the lead and zinc bearing minerals in fired calamine tailings samples. According to SEM-EDS analysis, lead oxide (PbO) and zinc sulfur (ZnS) disappeared after thermal treatment. This finding was predicted and is supported in the literature. It is known that lead oxides compounds (PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄) decompose in temperatures range between 400-600°C (Menad et al., 1999). Lead is mainly associated with newly formed allumino-silicate glassy phase whereas zinc is strongly combined with iron oxides. Also, ZnS decomposes in high temperature leading to the formation of ZnO and the volatilization of SO₂ (Menad et al., 1999; Schultze et al., 1995). However, because Zn was found largely associated with iron bearing minerals and less with sphalerite, it was

difficult to observe by SEM the presence of Zn in the form of ZnO. Zn was highly associated to iron bearing minerals. Moreover, some spherical particles appear, what propose that they have been existing under the form of liquid, usually, this kind of facies occurs in fumes.

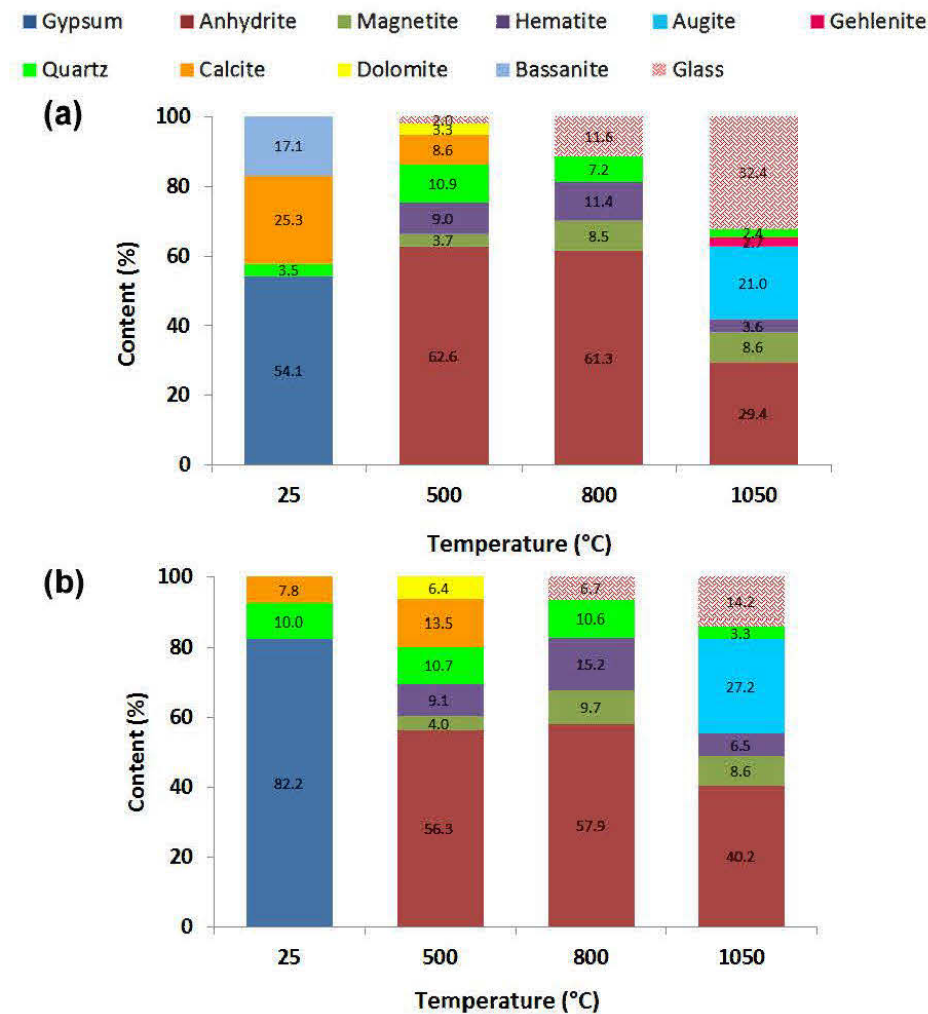


Figure 4.6 Crystalline and amorphous phase transformations during firing process; (a) Raw calamine mine tailings (CPMT) and (b) Treated calamine mine tailings (TCPMT).

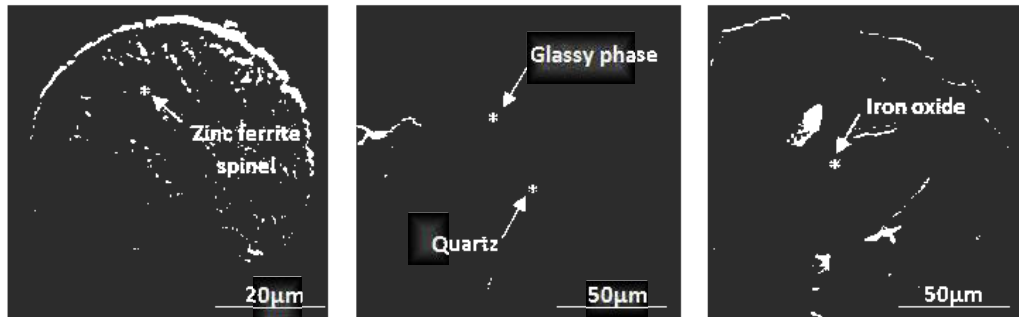


Figure 4.7 Lead and zinc occurrences in fired calamine mine tailings samples (950-1050°C).

4.3.4 Thermal behavior of calamine tailings

The TG/dTG curves of calamine tailings (Figure 4.8) showed four weight loss steps. The first mass loss from 60 to 200°C (CPMT) is related to the dehydration of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) into anhydrite (CaSO_4). The double successive weight losses at 148°C and 158°C might be imputed to the decomposition of gypsum to bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) and then into anhydrite III (CaSO_4) (Popescu et al., 1985; Seufert et al., 2009; Strydom and Potgieter, 1999). The third mass loss in the range 250-350°C could be attributed to the dehydroxylation of iron hydroxides resulting in the development of magnetite and hematite. In this range of temperature, the transformation of anhydrite III into anhydrite II may occur (Popescu et al., 1985). The weight loss at 650-850°C characterizes the thermal decomposition of calcium and magnesium carbonates present as impurities in the dry waste. Near 940°C and 1030°C, the mass of CPMT and TCPMT respectively is further reduced. This may be explained by the decomposition of anhydrite and the sublimation of PbS observed initially in the calamine tailings. Usually, the decomposition of anhydrite starts at 1180-1230°C for natural gypsum (Kontogeorgos and Founti, 2012; Popescu et al., 1985; Sebbahi et al., 1997). However, impurities (CaO , Na_2O , K_2O , ZnO and PbO) in calamine tailings may start up the decomposition of anhydrite at lower temperatures.

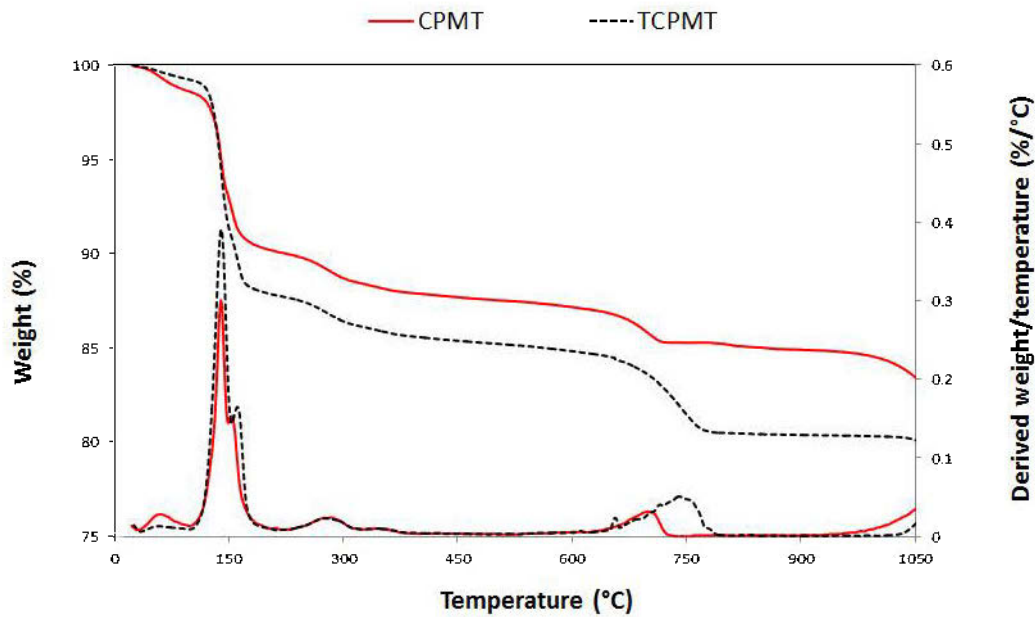


Figure 4.8 Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of CPMT and TCPMT.

4.3.5 Physical and mechanical properties of fired samples

The main physical and mechanical properties of fired samples at different temperatures are presented in Figure 4.9. The increase of firing temperature from 950 to 1050°C leads to increase firing shrinkage, loss on ignition, flexural strength and apparent density, while open porosity and water absorption decreased significantly.

CPMT and TCPMT fired samples present very different properties. The flexural strength was increased in the case of CPMT from 4.6 (950°C) to 23.3 MPa (1050°C) while it was increased to reach a maximum of 3.1 MPa with TCPMT fired samples. Simultaneously, open porosity and water absorption decreased significantly when increasing the firing temperature. This behavior is more pronounced with CPMT fired samples where open porosity and water absorption decreased to reach respectively 5 wt.% and 2 wt.% at 1050°C. However, unlike CPMT fired samples, TCPMT fired

samples present high values of open porosity (36 wt.%) and water absorption (22 wt.%). The higher porosity in TCPMT fired samples results from the great gas release following the decomposition of sulfate and carbonates during the firing process. Loss on ignition results supports this finding. The lower open porosity values observed in the case of CPMT fired samples may be explained by the formation of viscous liquid phase which fill the pores and enhance the sintering mechanism. As widely demonstrated in the literature, the liquid phase flow formed during firing process is an important factor that reduces the open porosity and facilitates the mass transport performance (Grimshaw and Searle, 1971; Quijorna et al., 2014). Hence, the sintering mechanism and crystal growth are enhanced. This is illustrated in Figure 4.10 where the glassy phase and good sintered grains are observed particularly in the case of CPMT sintered samples. The increase of sintering temperature leads to the reduction of porosity and the formation of glassy phase which tends to fill the pores. However, less glassy phase was observed in the case of TCPMT sintered samples as confirmed by the quantitative phase analysis results (Figure 4.6).

Moreover, the density was increased with increasing firing temperature and reaches a maximum of 2.25 g/cm^3 and 1.69 g/cm^3 at 1050°C for CPMT and TCPMT fired samples respectively. This difference can be explained by the increase of the glassy phase amount and the viscous flowrate in the case of CPMT. This mechanism results in material densification.

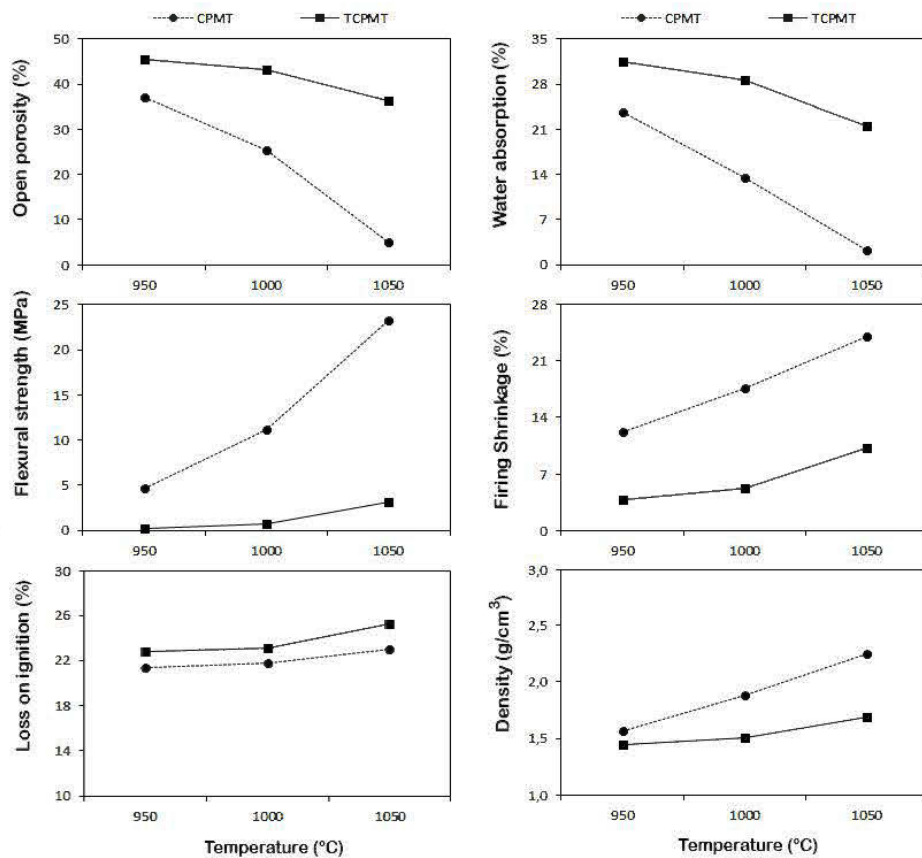


Figure 4.9 Physical and mechanical properties evolution during thermal treatment at 950, 1000 and 1050°C.

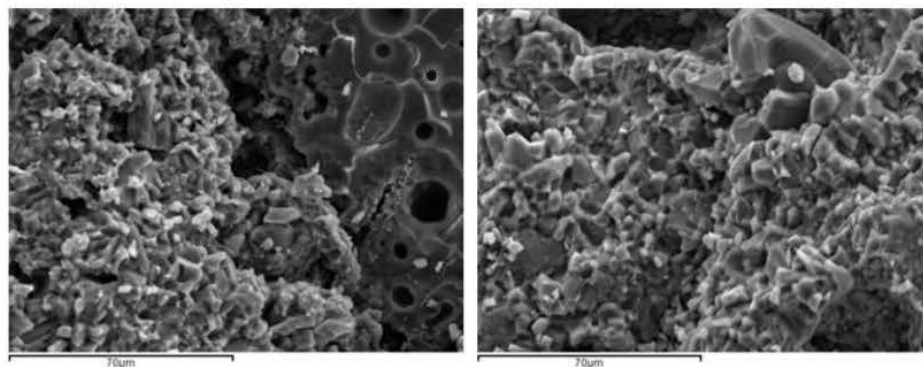


Figure 4.10 SEM secondary electron images of CPMT and TCPMT samples fired at different temperatures.

4.3.6 Leaching behavior of raw and fired calamine tailings

In order to study the influence of thermal treatment on the calamine mine tailings leaching behavior, the American Characteristic Leaching Procedure test TCLP, method 1311, was used. The leaching tests (Table 4.2) showed that the content in Pb, Zn and Cd in the calamine tailings leachates before firing treatment exceed the regulatory limits fixed by the US-EPA (2009) for granular wastes in landfill. The other elements As, Ba, Cr and Ni are below these limits. After thermal treatment, the leaching of these elements was significantly reduced. This is supported by the SEM observations which confirm that the main problematic metals, namely lead and zinc, are immobilized within the alumino-silicate glassy matrix. It is also observed that the CPMT fired samples present lower heavy metal leaching in comparison with TCPMT ones. This difference may be attributed to the important quantity of alumino-silicate glassy phase produced in the case of CPMT and to its lower open porosity. However, the mobility of arsenic, which was in a non-leachable form in the green samples, was increased with the thermal treatment in both investigated mine tailings samples, and overpass the regulation limits. The results are in agreement with the findings of Nordmark et al. (2011) who observed that the As mobility was increased after thermal treatment of contaminated soil; they found that As release is affected by the increasing crystallization of initially less crystalized or amorphous Fe oxides during the thermal treatment. In other words, arsenic is known to have a pronounced affinity for Fe oxides. However, the increasing of the firing temperature enhances the oxides crystallinity and reduces the proportion of available sorption sites for As (Cornell and Schwertmann, 2003; Nordmark et al., 2011; Sorensen et al., 2000) which leads in fine to its high mobility. Moreover, this behavior may also be explained by the transformation of arsenide minerals into arsenates which are more soluble.

Table 4.2 Leaching concentration of metals ($\mu\text{g/l}$) from unfired and fired calamine tailings.

Elements	DL ($\mu\text{g/l}$)	CPMT		TCPMT		Regulatory limit ($\mu\text{g/l}$)
		Green sample	1000 °C	Green sample	1000 °C	
As	60	<DL	9900	<DL	4540	5000
Ba	1	91.5	97	190.5	159	100000
Cd	3	3480	235	4535	687	1000
Cr	3	1.5	22	5.5	35	5000
Cu	3	299.5	79	1215	209	-
Mo	9	<DL	47	<DL	<DL	-
Pb	20	20250	4590	32450	7100	5000
Zn	5	146500	7370	250500	44100	2000

DL: detection limit ($\mu\text{g/l}$)

4.3.7 Gas release during thermal treatment

During thermal treatment of mine calamine tailings, volatile compounds might be released to the atmosphere. Therefore, the characterization of the released gases is important to assess the environmental impact of using mine tailings in ceramic industry. The method adopted in this study was used to eliminate toxic elements and to concentrate valuable metals from industrial wastes (Menad et al., 1999). Figure 4.11 highlights the results of the SEM-EDS characterization. Only heavy metals bearing compounds were studied. The recovered condensed gases, in the form of a white color powder, are mainly composed of lead, sulfur and oxygen. Lead may be volatilized as lead sulfide which might be transformed into a lead sulfate via interaction with oxygen in the air. Zinc was detected in very low amounts.

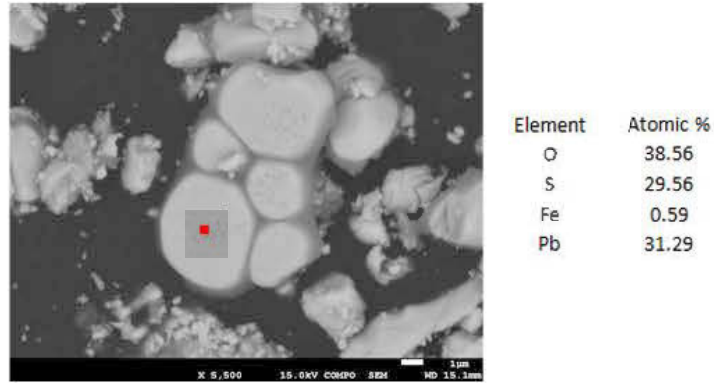


Figure 4.11 SEM backscattered electron image and elemental composition of released condensed gas during thermal treatment.

4.4 Conclusion

Calamine processing wastes were characterized in order to assess their potential reuse as ceramic material. This type of waste is mainly composed of CaO , Fe_2O_3 and low amounts of SiO_2 . The CPMT presents higher amounts of fluxing agent oxides (Na_2O , K_2O , PbO) which enhance the sintering and densification of the derived fired products. The amounts of CaO and Na_2O increase slightly after thermal treatment. The mineralogical XRD analysis shows that gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quartz (SiO_2) and calcite (CaCO_3) are the main crystalline phases present in the calamine process mine tailings. When fired to high temperatures, various transformations take place. Gypsum is transformed into anhydrite (CaSO_4), amorphous iron hydroxides are transformed into magnetite (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3), and carbonates minerals are decomposed. These transformations affect significantly the physical and mechanical properties of fired samples due to the amount of gas released which leads to high amounts of pores. At 1050°C , new phases such as augite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$) and gehlenite ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) are formed.

The sintering and densification process was more pronounced in the case of CPMT fired samples. The flexural strength of CPMT fired samples at 1050°C was seven times higher than that of TCPMT ones. The open porosity and water absorption were decreased significantly with the thermal treatment while density increased.

The leaching test indicated that Pb, Zn and Cd were mobile in the unfired calamine tailings. After thermal treatment, their mobility was significantly reduced. Arsenic was found to be leachable in the fired samples. This behavior may be explained by the enhancement of the iron oxides crystallinity and/or a change from arsenides into arsenates and make it more mobile in the fired matrix. Because of the increase of As, Pb and Zn mobility after thermal treatment, it will be unsafe to use calamine tailings in this form as ceramic materials. It will be necessary either to define an optimum of substitution of natural clay by these tailings in order to dilute the As leaching risks or to incorporate adsorbents (magnetite on a zeolite or perlite matrix) in the raw materials before using as ceramic materials. The incorporation of adsorbents in the production of ceramics is increasingly studied as a valuable alternative for the stabilization of oxyanions and other heavy metals (Block et al., 2015). Other possibilities may consist of recovering calcium carbonates and elemental sulphur from calamine tailings or recovering Zn and Pb and then evaluate the use of these tailings in other domains such as cement and plaster. These elements may not be suitable for the hydration of cementitious phases.

4.5 Acknowledgements

We are grateful for the financial support from the International Research Chairs Initiative, a program funded by the International Development Research Centre, Canada (IDRC) and supported by the Canadian Research Chairs Program. The authors

thank the Fonds de recherche du Québec - Nature et technologies (FRQNT), Canada for their financial support. We also thank the research centre REMINEX-MANAGEM (Morocco), for the great help concerning the valuation of its by-product outcome of Calamine hydrometallurgical process.

4.6 Références

- Ajam, L., Ben Oueddou, M., Felfoul, H.S., Mensi, R.E., 2009. Characterization of the Tunisian phosphogypsum and its valorization in clay bricks. *J. Construction and Building Materials* 23, 3240-3247.
- Alia, J.M., Edwards, H.G.M., Garcia-Navarro, F.J., Parras-Armenteros, J., Sanchez-Jimenez, C.J., 1999. Application of FT-Raman spectroscopy to quality control in brick clays firing process. *J. Talanta* 50, 291-298.
- Alonso-Santurde, R., Coz, A., Viguri, J.R., Andrés, A., 2012. Recycling of foundry by-products in the ceramic industry: Green and core sand in clay bricks. *Construction and Building Materials* 27, 97-106.
- Asokan, P., Saxena, M., Asolekar, S.R., 2010. Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues. *J. Materials Characterization* 61, 1342-1355.
- ASTM-C326, 2003. American Standard and Testing Materials, C326-03 (ASTM). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays.
- ASTM-C373, 1999. American Standard and Testing Materials, C373-88 (ASTM). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.
- ASTM-C674, 1999. American Standard and Testing Materials, C674-88 (ASTM). Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.
- Bensted, J., 1981. Early hydration behaviour of portland cement containing tartaro- and titanogypsum. *J. Cement and Concrete Research* 11, 219-226.

- Block, C., Verbinnen, B., Vandecasteele, C., 2015. Recycling of spent adsorbents for oxyanions and heavy metals heavy in the production of ceramics. Wascon conference, Santander, 10-12 June 2015.
- Chen, Y., Zhang, Y., Chen, T., Zhao, Y., Bao, S., 2011. Preparation of eco-friendly construction bricks from hematite tailings. *J. Construction and Building Materials* 25, 2107-2111.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides – Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Use*. 2nd edn. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.
- Cultrone, G., Sebastián, E., Elert, K., de la Torre, M.J., Cazalla, O., Rodríguez-Navarro, C., 2004. Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks. *J. The European Ceramic Society* 24, 547-564.
- de Beer, M., Doucet, F.J., Maree, J.P., Liebenberg, L., 2015. Synthesis of high-purity precipitated calcium carbonate during the process of recovery of elemental sulphur from gypsum waste. *Waste Management* 46, 619-627.
- de la Casa, J.A., Castro, E., 2014. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials* 61, 320-326.
- Demir, I., Serhat Baspınar, M., Orhan, M., 2005. Utilization of kraft pulp production residues in clay brick production. *J. Building and Environment* 40, 1533-1537.
- Eliche-Quesada, D., Corpas-Iglesias, F.A., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F.J., 2012. Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing. *Construction and Building Materials* 34, 275-284.
- Emrullahoglu Abi, C.B., 2014. Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials* 59, 195-203.
- Garg, M., Jain, N., Singh, M., 2009. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. *J. Construction and Building Materials* 23, 3138-3143.
- Garg, M., Pundir, A., 2014. Investigation of properties of fluorogypsum-slag composite binders – Hydration, strength and microstructure. *Cement and Concrete Composites* 45, 227-233.
- Gazquez, M.J., Bolivar, J.P., Vaca, F., García-Tenorio, R., Caparros, A., 2013. Evaluation of the use of TiO₂ industry red gypsum waste in cement production. *Cement and Concrete Composites* 37, 76-81.

- Godinho-Castro, A.P., Testolin, R.C., Janke, L., Corrêa, A.X.R., Radetski, C.M., 2012. Incorporation of gypsum waste in ceramic block production: Proposal for a minimal battery of tests to evaluate technical and environmental viability of this recycling process. *Waste Management* 32, 153-157.
- Grimshaw, R.W.S., Alfred Broadhead, 1971. *The chemistry and physics of clays and allied ceramic materials*, 4th edition revised ed. Wiley-Interscience, New York, United States.
- Guo, X.L., Shi, H.S., 2008. Thermal treatment and utilization of flue gas desulphurization gypsum as an admixture in cement and concrete. *J. Construction and Building Materials* 22, 1471-1476.
- He, H., Yue, Q., Su, Y., Gao, B., Gao, Y., Wang, J., Yu, H., 2012. Preparation and mechanism of the sintered bricks produced from Yellow River silt and red mud. *Hazardous Materials* 203-204, 53-61.
- ISO-13320, 2009. Particle size analysis - Laser diffraction methods.
- Jarosiński, A., 1994. Properties of anhydrite cement obtained from apatite phosphogypsum. *Cement and Concrete Research* 24, 99-108.
- Kaddami, A., 2013. REMINEX-MANAGEM, Morocco. Private communication. January 2013.
- Kontogeorgos, D.A., Founti, M.A., 2012. Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures. *Thermochimica Acta* 529, 6-13.
- Lin, K.L., 2006. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *J. Hazardous Materials* 137, 1810-1816.
- Little, M.R., Adell, V., Boccaccini, A.R., Cheeseman, C.R., 2008. Production of novel ceramic materials from coal fly ash and metal finishing wastes. *J. Resources, Conservation and Recycling* 52, 1329-1335.
- Marinkovi, S., Kostić-Pulek, A., Popov, S., Djinovi, J., Trifunovi, P., 2004. the possibility of obtaining beta anhydrite from waste nitrogypsum. *J. Mining and Metallurgy* 40B, 89-100.
- MEMEE, 2012. Chiffres clés du secteur minier. Rapport du Ministère de l'Énergie, des Mines, de l'Eau et de l'Environnement, MEMEE (Maroc).
- Menad, N., Kanari, N., Allain, E., Gaballah, I., 1999. Thermal treatments of industrial wastes in controlled atmospheres for the elimination of As, Hg, Cd, Se and the concentration of Pb, Cu and Zn. *J. Resources, Conservation and Recycling* 25, 233-254.
- Mezencevova, A., Yeboah, N.N., Burns, S.E., Kahn, L.F., Kurtis, K.E., 2012. Utilization of Savannah Harbor river sediment as the primary raw

- material in production of fired brick. *Journal of Environmental Management* 113, 128-136.
- Montanaro, L., Bianchini, N., Rincon, J.M., Romero, M., 2001. Sintering behaviour of pressed red mud wastes from zinc hydrometallurgy. *J. Ceramics International* 27, 29-37.
- Mymrin, V.A., Alekseev, K.P., Nagalli, A., Catai, R.E., Romano, C.A., 2015. Hazardous phosphor-gypsum chemical waste as a principal component in environmentally friendly construction materials. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3, 2611-2618.
- Nordmark, D., Kumpiene, J., Andreas, L., Lagerkvist, A., 2011. Mobility and fractionation of arsenic, chromium and copper in thermally treated soil. *J. Waste Management & Research* 29, 3-12.
- O'Rourke, D., Connelly, L., Koshland, C.P., 1996. Industrial ecology: a critical review. *Int. J. of Environment and Pollution* Vol.6,, 89 - 112.
- Pelino, M., Cantalini, C., Abbruzzese, C., Plescia, P., 1996. Treatment and recycling of goethite waste arising from the hydrometallurgy of zinc. *J. Hydrometallurgy* 40, 25-35.
- Popescu, M., Simion, A., Matei, V., 1985. Study of thermal behaviour up to 1550° of materials containing calcium sulphate. *J. Thermal Analysis* 30, 297-303.
- Quijorna, N., Coz, A., Andres, A., Cheeseman, C., 2012. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resources, Conservation and Recycling* 65, 1-10.
- Quijorna, N., de Pedro, M., Romero, M., Andrés, A., 2014. Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag from electric arc furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry. *Journal of Environmental Management* 132, 278-286.
- Romero, M., Andrés, A., Alonso, R., Viguri, J., Rincón, J.M., 2008. Sintering behaviour of ceramic bodies from contaminated marine sediments. *J. Ceramics International* 34, 1917-1924.
- Romero, M., Rincón, J.M., 1997. Microstructural characterization of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process. *J. Materials Letters* 31, 67-73.
- San-Antonio-González, A., Del Río Merino, M., Viñas Arrebola, C., Villoria-Sáez, P., 2015. Lightweight material made with gypsum and extruded polystyrene waste with enhanced thermal behaviour. *Construction and Building Materials* 93, 57-63.

- Schultze, D., Steinike, U., Kussin, J., Kretzschma, U., 1995. Thermal Oxidation of ZnS Modifications Sphalerite and Wurtzite. *Cryst. Res. Technol* 30, 553 - 558.
- Sebbahi, S., Chameikh, M.L.O., Sahban, F., Aride, J., Benarafa, L., Belkbir, L., 1997. Thermal behaviour of Moroccan phosphogypsum. *J. Thermochemica Acta* 302, 69-75.
- Seufert, S., Hesse, C., Goetz-Neunhoeffler, F., Neubauer, J., 2009. Quantitative determination of anhydrite III from dehydrated gypsum by XRD. *J. Cement and Concrete Research* 39, 936-941.
- Shen, Y., Qian, J., Zhang, Z., 2013. Investigations of anhydrite in CFBC fly ash as cement retarders. *Construction and Building Materials* 40, 672-678.
- Singh, M., 2005. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster. *J. Construction and Building Materials* 19, 480-486.
- Singh, M., Garg, M., 2000. Making of anhydrite cement from waste gypsum. *Cement and Concrete Research* 30, 571-577.
- Sorensen, M.A., Koch, C.B., Stackpoole, M.M., Bordia, R.K., Benjamin, M.M., Christensen, T.H., 2000. Effects of Thermal Treatment on Mineralogy and Heavy Metal Behavior in Iron Oxide Stabilized Air Pollution Control Residues. *J. Environmental Science & Technology* 34, 4620-4627.
- Strydom, C.A., Potgieter, J.H., 1999. Dehydration behaviour of a natural gypsum and a phosphogypsum during milling. *J. Thermochemica Acta* 332, 89-96.
- Tamer, M., 2013. Quantitative Phase Analysis Based on Rietveld Structure Refinement for Carbonate Rocks. *Journal of Modern Physics* 4, 1149-1157.
- US-EPA, 2009. Hazardous Waste Characteristics. A User-Friendly Reference Document. October 2009.
- Yan, Y., Dong, X., Sun, X., Sun, X., Li, J., Shen, J., Han, W., Liu, X., Wang, L., 2014. Conversion of waste FGD gypsum into hydroxyapatite for removal of Pb²⁺ and Cd²⁺ from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 429, 68-76.
- Yang, C., Cui, C., Qin, J., Cui, X., 2014. Characteristics of the fired bricks with low-silicon iron tailings. *Construction and Building Materials* 70, 36-42.

CHAPITRE V

NATURAL CLAY SUBSTITUTION BY CALAMINE PROCESSING WASTES
TO MANUFACTURE FIRED BRICKS

SUBSTITUTION DE L'ARGILE NATURELLE PAR DES REJETS DU PROCÉDÉ
DE CALAMINE POUR LA FABRICATION DE BRIQUES CUITES

Yassine Taha, Mostafa Benzaazoua, Rachid Hakkou, Mohammed Mansori

Préambule :

Article publié dans « Journal of Cleaner Production » (Elsevier), Volume 135, 1
November 2016, Pages 847–858. Impact Factor : 4.96.

RÉSUMÉ DÉTAILLÉ

Il est question dans ce chapitre d'étudier la faisabilité d'utilisation des rejets de calamine traités (TCPMT) pour la fabrication de briques cuites. Cela dans le but de proposer une solution alternative et efficace pour la conservation des argiles naturelles, consommées abusivement dans la fabrication de briques cuites, et la réduction simultanée de la quantité des rejets de calamine et des coûts de production de briques. Cette étude a pour objectif de substituer les argiles naturelles par les rejets TCPMT pour fabriquer des briques cuites. Pour ce faire, différents mélanges contenant jusqu'à 40% de TCPMT ont été préparés et pressés par une presse hydraulique uniaxiale pour fabriquer des briques de dimensions 100 mm * 20 mm * 12 mm. Ces briques sont séchées par la suite à l'air libre à l'étuve jusqu'à ce qu'aucune variation de masse est observée. Une fois séchées, les briques sont cuites dans un four électrique de type Nabertherm© à différentes températures de cuisson (900, 950, 1000 and 1050°C). Les briques cuites sont ensuite caractérisées pour leurs propriétés physique, mécaniques, minéralogiques, microstructurales et environnementales. Les effets de la température de cuisson ainsi que le taux de substitution sur les propriétés des briques cuites ont été évalués.

Les résultats de caractérisation ont montré que la substitution des argiles par les TCPMT provoque une réduction de la résistance mécanique des briques et une augmentation de leur porosité ouverte et donc leur taux d'absorption d'eau. Cela a été expliqué par la décomposition du gypse et des carbonates qui laissent derrière une porosité importante. Il a été montré aussi que l'augmentation de la température de cuisson provoque une amélioration de la résistance à la flexion et de la densité des

briques ainsi qu'une diminution de la porosité et de l'absorption d'eau. La résistance à la flexion augmente d'une valeur de 0.6 (900°C) à 7.1 MPa (1050°C) pour les échantillons contenant 30% des TCPMT. La densité est réduite de 9 à 15% quand les TCPMT sont utilisés. L'analyse des propriétés physiques et microstructurales ont permis de conclure que l'augmentation de la porosité ouverte et l'apparition des grosses particules dans les briques cuites à base de TCPMT sont à l'origine de la réduction de leur résistance mécanique. Ces deux aspects sont considérés comme des zones de faiblesse de la brique cuite.

Les briques monolithiques à base de 30% des TCPMT ont été évaluées pour leur comportement environnemental à l'aide du test Néerlandais NEN7375. Les résultats de ce test ont montré que la lixiviation des polluants inorganiques a significativement été réduite. Les concentrations de tous les polluants inorganiques relargués sont en dessous des limites fixées l'organisation 'Building Materials Decree'. Par contre, les résultats du test Américain TCLP ont montré que le zinc devient mobile quand les briques seront devenues des déchets de construction et de démolition. Un travail supplémentaire est requis pour immobiliser le Zn.

En se basant sur les propriétés physiques, mécaniques et environnementales des briques, on peut conclure qu'il est possible de produire des briques contenant jusqu'à 30% des TCPMT. L'utilisation de ce type de rejets miniers dans la fabrication de briques cuites pourrait contribuer à réduire considérablement la consommation abusive des argiles naturelles ainsi que l'impact négatif des rejets miniers sur l'environnement. De plus, l'utilisation des TCPMT permet la production de briques ayant une densité faible par rapport aux briques de référence. Il est donc possible de réduire les coûts de transport et de manutention des briques tout en réduisant les consommations d'énergie. L'utilisation des TCPMT dans la fabrication des briques cuites pourrait contribuer à la

réduction des quantités des argiles extraites et automatiquement leurs charges d'extraction et de préparation.

ABSTRACT

This paper provides an efficient alternative way to conserve natural clays and to reduce both fired bricks costs production and wastes amounts generation. It aims to substitute natural clay by treated calamine processing wastes (TCPMT) to manufacture value added fired bricks. Different mixes containing up to 40% of TCPMT were pressed, dried and fired at various temperatures (900, 950, 1000 and 1050°C). The fired bricks were characterized for their physical, mechanical, mineralogical, microstructural, environmental and durability properties. The results show that the increase of temperature allows the enhancement of mechanical strength, the reduction of water absorption due to the decrease of accessible pores amount and the enhancement of potential contaminants immobilization. The mechanical strength of bricks decreases with the addition of TCPMT due to the increased formation of pores and the apparition of some coarse grains which are considered as regions of weakness of the studied bricks. The leaching behavior of reference and selected optimum bricks, assessed according to a tank leaching test (NEN 7375), shows that almost toxic elements (Pb, Zn, As, Cr, Mo, Ba, Cd, Cu) are immobilized in the sintered bricks. Finally, the experimental approach outcomes show the possibility to produce bricks containing up to 30 wt.% of TCPMT with the required engineering and environmental properties (water absorption, open porosity, firing shrinkage, bulk density, efflorescence and leaching tests) when fired at 1050°C.

5.1 Introduction

Despite its socio-economic benefits, the mining industry is widely criticized for its negative environmental impacts because of its chemical (ex. acid mine drainage) and physical risks (ex. dams failure). Mining activities produce high amounts of wastes with potential harmful effects on the environment if these wastes are not properly managed (Benzaazoua et al., 2008). The current disposal options are generally realized on the mine site: impoundments on land, backfill in the open pit or in the underground mine, disposal in deep lakes, offshore marine disposal or reprocess for secondary metal recovery before disposal (Benzaazoua et al., 2006; Ritcey, 2005). The management of mine wastes outside the mine site is a novel promising alternative to reduce the amount of wastes produced by this activity and consequently the harmful impact on environment. In this framework, the industrial ecology approach is an environmental and friendly sustainable solution to resolve these issues. The objective of this approach is the transformation of one industry by-products to a feedstock of another one. This approach may lead to production costs reduction and environmental performance improvement taking into account economic and achievable factors (Cerceanu et al., 2014; Nabih et al., 2014; Yuan and Shi, 2009). In other words, solid wastes are considered increasingly as secondary or alternative raw materials in various industries. Consequently, the environmental impacts of solid wastes are reduced and the virgin resources (clays, shales, etc.) extensively used as building materials are preserved.

One of the waste streams is produced by zinc hydrometallurgical processes: Asokan et al. (2010) studied the recycling feasibility of jarosite wastes from zinc industry in construction sector, Montanaro et al. (2001) assessed the sintering behavior of pressed red mud from zinc hydrometallurgy in view of their reuse as porous building materials and Romero and Rincón (1997) had evaluated the microstructure of goethite wastes from zinc hydrometallurgical process in order to study their recycling feasibility in ceramic materials technology. All these wastes are characterized by the abundance of

iron minerals such as jarosite and goethite. Unlike these wastes, calamine processing mine tailings produced by a hydrometallurgical process, using sulfuric acid, are mainly composed of gypsum and less amounts of iron minerals (Taha et al., 2015b). Gypsum is the result of the decomposition of carbonate minerals in the presence of sulfuric acid.

Various studies have displayed the feasibility of using gypsum wastes to produce: cement and concrete materials (Garg et al., 2009; Shen et al., 2013), plaster products (Marinkovi et al., 2004; Singh, 2005), ceramic blocks (Godinho-Castro et al., 2012), lightweight products (San-Antonio-González et al., 2015) and other building materials (Değirmenci, 2008). It is also used to synthesize nanostructured hydroxyapatite for the removal of Pb and Cd from wastewater (Yan et al., 2014) and calcium carbonate and elemental sulphur (de Beer et al., 2015).

The use of wastes to manufacture fired bricks is widely studied in the literature and many reviews are available (Bories et al., 2014; Monteiro and Vieira, 2014; Muñoz Velasco et al., 2014; Zhang, 2013). Zhang (2013) was the first to make a literature review about the use of different types of wastes to produce bricks. After that, critical updates were provided by Muñoz Velasco et al. (2014) and Monteiro and Vieira (2014). At the same time, the use of pores forming agents to produce eco-friendly porous bricks was developed by Bories et al. (2014). However, in our knowledge, only two papers on the use of gypsum wastes to manufacture sintered bricks are published (Ajam et al., 2009; Emrullahoglu Abi, 2014). These studies show that low amounts of wastes may be added to the bricks. It is highlighted that the addition of gypsum wastes leads to the decrease of the mechanical strength and the increase of porosity of derived bricks. However, the reasons behind the decline of the mechanical strength taking into consideration the microstructural and mineralogical transformations after sintering and the durability and environmental behavior of gypsum wastes based bricks are slightly discussed.

In a recent work (Taha et al., 2016); the potential use of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) as alternative materials in the manufacture of ceramic products has been assessed. It was reported that it is unsafe to use these tailings at a ratio of 100% in ceramic products and some recommendations were suggested. Amongst these recommendations, the use of these tailings as an additive material to manufacture ceramic products may be an efficient solution. The research question is about the feasibility of clays substitution by treated calamine processing mine tailings (TCPMT) to manufacture fired bricks. The origin of the idea comes from the vicinity between the mine site and a brick manufacture in Morocco. Owing to the thermal insulation, fire resistance and acoustic properties that gypsum wastes may ensure, treated calamine processing mine tailings (TCPMT) (rich in gypsum) may be used as an alternative material to manufacture fired bricks. The project aims in providing another source of alternative materials in order to reduce the extensive use of finite natural resources (clays) in brick making industry. The use of TCPMT, considered as hazardous materials in its current form, through brick making will lead to decrease its amount and then its negative environmental impact on the environment. Therefore, it is aimed to characterize the used raw materials and the bricks (containing different proportions of TCPMT) sintered at different temperatures (900, 950, 1000 and 1050°C) in order to determine the optimal sintering temperature and substitution proportion of clays by TCPMT. For this reason, the physical, mechanical, microstructural and durability properties of fired bricks are assessed. It is aimed also to verify the capacity of the brick making process to immobilize the contaminants from TCPMT. The results of this study may respond to the increased demand on insulating products in Morocco especially with the new regulation for thermally isolated buildings.

5.2 Materials and methods

A representative sample of TCPMT was supplied by Hajar Hydrometallurgy plant (HHP), a subsidiary of MANAGEM, located in 35 km southern region of Marrakech,

Morocco. The TCPMT was obtained after lead sulfide recovery process described in details in (Taha et al., 2016). A reference material (RM) with physical and chemical characteristics representative of clays used in the manufacture of fired bricks in Morocco is used. All raw materials were dried at 60°C, grinded to pass by a 200 µm sieve, homogenized and sealed in plastic bags until their further characterization and use.

The methods section describes the methodology used to assess the feasibility of using TCPMT to manufacture fired bricks. The first part of this section describes the techniques used to characterize the RM and TCPMT, the second part is devoted to the process used to manufacture fired bricks and the last one presents the overall tests conducted on fired bricks from a physical, mechanical, environmental and durability point of view.

5.2.1 Raw materials characterization

Physical, chemical, mineralogical, thermal characterizations and leaching behavior of raw materials were investigated. Particle size distribution was determined by a laser analyzer (Malvern Mastersizer). Specific gravity (Gs) was measured with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). The plasticity of the samples was evaluated by Atterberg limits according to ASTM-D4318 (2000). The major oxides and trace elements analysis were respectively carried out by X-ray Fluorescence (Bruker, Tiger Model) and by a HNO₃/Br₂/HF/HCl digestion followed by inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Perkin Elmer Optima 3100 RL). Total mercury content was determined using an UV-spectrophotometer (Perkin-Elmer, SMS-100). The crystalline phases in the raw and fired samples were identified by X-Ray diffraction (Bruker AXS Advance D8), using Cu K α radiation. The identification and quantification of mineral species were assessed using DiffracPlus EVA software and the TOPAS software. Absorption spectra were recorded

using fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry using a Bruker IFS 55 spectrometer operating in the range 4000-400 cm^{-1} . The materials were finely ground and mixed with a proper amount of KBr (Potassium bromide) before FTIR analysis. Thermal behavior was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) (TA Instruments® Q600 SDT) in air atmosphere with a heating rate of $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Leaching behavior was assessed according to the toxicity characteristic leaching procedure test (TCLP) (US-EPA 1311).

5.2.2 Laboratory brick samples manufacturing

The methodology developed in this study is described in Figure 5.1. The raw materials were blended and homogenized to produce mixes with 0, 10, 20, 30 and 40 wt.% of TCPMT (based on dry weight) (Table 5.1). RM was used to compensate the proportion substituted by the TCPMT. The mixes are designed respectively, in an ascending order of TCPMT proportion, M_0 , M_{10} , M_{20} , M_{30} and M_{40} . Reference samples M_0 were prepared to assess the effect of using TCPMT on fired brick samples properties. Barium carbonate is used in order to bond the soluble sulphates and to prevent the formation of white scum known as efflorescence phenomenon. A required amount of water was used to manufacture green samples. The mixes were pressed under 6 MPa, using a hydraulic uniaxial press, to produce laboratory brick samples in two forms; rectangular prism proofs 100 x 20 x 12 mm and cylindrical blocks 5.4 mm \varnothing x 38 mm high. The green samples were dried at ambient atmosphere, in the shade, during 24h and in an electric oven at 60°C during another 24h. The dried samples were then fired in a muffle furnace (Nabertherm©) with a ramp rate of $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ from ambient temperature to 200°C followed directly by a ramp rate of $120^{\circ}\text{C}/\text{h}$ from 200°C to the desired sintering temperatures 900, 950, 1000 and 1050°C . The soaking time was fixed at 3h for all samples.

Table 5.1 Mixes prepared to produce laboratory brick samples.

Mixes	RM (%.wt)	TCPMT (%.wt)	BaCO ₃ (%.wt)
M ₀	100	0	0.2
M ₁₀	90	10	0.2
M ₂₀	80	20	0.2
M ₃₀	70	30	0.2
M ₄₀	60	40	0.2

5.2.3 Fired brick samples characterization

Apparent density, water absorption, and apparent porosity of fired bricks were measured according to ASTM-C373 (1999) on the basis of Archimedes' method. The specimens are placed in a pan of distilled water, boiled for 5 hours and soaked for an additional 24h. The specimens are then weighed before and after testing and each property are measured according to the corresponding procedure. Firing shrinkage was measured in accordance with ASTM-C326 (2003) using a caliper. Flexural strength was investigated, using an universal testing machine (Zwick Roell) with a load capacity of 30 kN, according to ASTM-C674 (1999). The durability of fired bricks was assessed using the efflorescence test achieved using ASTM-C67 (2003). The samples are partially immersed in distilled water for 7 days and bricks surface was visually observed for potential efflorescence. Moreover, the durability of bricks was assessed based on soluble salts release through the European standard test NF_EN-772-5 (2002). The microstructure and pores texture of bricks was carried out by SEM. The leaching tests were performed on both cylindrical monolithic ceramic blocks according to the Dutch standard test, NEN-7375 (2004); which is a norm consisting of 64 days leaching and on grinded materials according to the toxicity characteristic leaching procedure test (TCLP) (USEPA 1311). The leaching tests have been performed on the reference and selected optimal recipe samples.

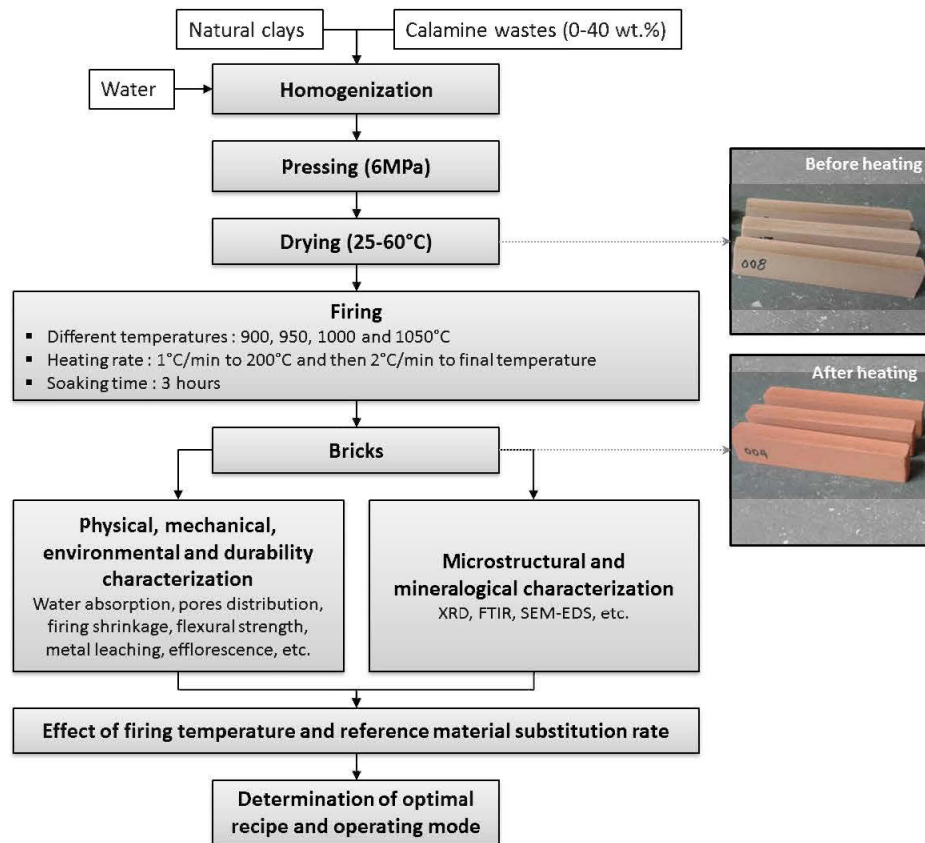


Figure 5.1 Sintered bricks production and characterization methodology.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Raw materials properties

The physical and chemical properties of raw materials are summarized in Table 5.2. The specific gravity and specific surface area are practically similar for both materials. TCPMT are considered as non-plastic due to the difficulty to determine its plasticity limit. This material could not be rolled into a 3.2 mm thread and breaks into small threads. RM presents the desired plasticity for optimal extrusion to manufacture fired bricks with a plasticity limit (22.1 wt.%) in the range: 15-25 wt.% and a plasticity index (18.8 wt.%) in the range: 15-30 wt.%. The XRF analysis shows that TCPMT is mainly

composed of CaO (23.5 wt.%), iron oxides (expressed in Fe_2O_3) (13.3 wt.%) and little amounts of SiO_2 (13.4 wt.%) and Al_2O_3 (2.3 wt.%). Too low amounts of silica and alumina could affect significantly the mechanical strength of TCPMT based fired bricks. In fact, silica is known to form the skeleton of ceramic bodies while alumina allows improving their mechanical strength through its transformation into mullite during the firing process. The presence of flux agent oxides (Na_2O , K_2O) would improve the fusion of grain particles at low temperatures and enhance the formation of the glassy phase. High amounts of heavy metals such as Zn (2.14%) and Pb (8.63%) are observed. RM consists of SiO_2 (61.6%), Al_2O_3 (15.6%), Fe_2O_3 (6.3%) and high levels of alkaline and earth alkaline oxides. The final color of fired bricks depends mainly on the mineralogy and chemical composition of the raw materials.

From a mineralogical point of view, gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is the main crystalline phase detected in TCPMT, while quartz (SiO_2) and calcite (CaCO_3) are present as minor phases. Thermogravimetric (TGA) analysis of TCPMT performed up to 1050°C is illustrated in Figure 5.2. The curve shows three main peaks. The double peaks in the range $100\text{-}180^\circ\text{C}$ is related to the decomposition of gypsum to bassanite ($2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and then into anhydrite (CaSO_4) respectively. The second weight loss occurring in the range $250\text{-}320^\circ\text{C}$ can be explained by the dehydroxylation of amorphous iron hydroxides. The last weight loss occurring in the range $650\text{-}770^\circ\text{C}$ corresponds to the thermal decomposition of calcium and magnesium carbonates present as impurities in TCPMT. The total weight loss of this material up to 1000°C was evaluated to 19.2%. This result is in good agreement with the LOI analysis, which gives 19.7 wt.% (Table 5.2). The LOI of RM (4 wt.%) is considered very low compared to TCPMT one.

TCLP leaching analysis data is presented in Table 5.3. Concentrations of only zinc, lead and cadmium leached from TCPMT are above the US-EPA thresholds for granular wastes in landfill while all the other elements are in the required limits. Therefore, this

material is considered hazardous and might be harmful to the environment. RM does not present concentrations above the US EPA regulation.

Table 5.2 Raw materials major oxides (%) and trace elements (ppm) compositions.

		TCPMT	RM
Physical properties	Specific gravity (g.cm ⁻³)	2.66	2.63
	Specific surface area (m ² .g ⁻¹)	18.65	19.81
	Plasticity limit (%)	-	22.1
	Plasticity index (%)	-	18.8
Major oxides (%)	SiO ₂	13.4	61.6
	Al ₂ O ₃	2.3	15.6
	Fe ₂ O ₃	13.3	6.3
	MgO	1.1	3.2
	CaO	23.5	2.7
	Na ₂ O	0.9	3.0
	SO ₃	24.6	-
	K ₂ O	0.5	2.8
	TiO ₂	0.1	-
	P ₂ O ₅	0.1	0.1
	MnO	0.3	0.1
	LOI	19.7	4.0
Trace elements (mg.kg⁻¹)	As	493	<DL
	Cd	85.3	<DL
	Co	118	39
	Cr	144	151
	Cu	353	45
	Mo	62.7	32
	Hg	1.4	<0.01
	Pb	8637	33
	Zn	21490	<55

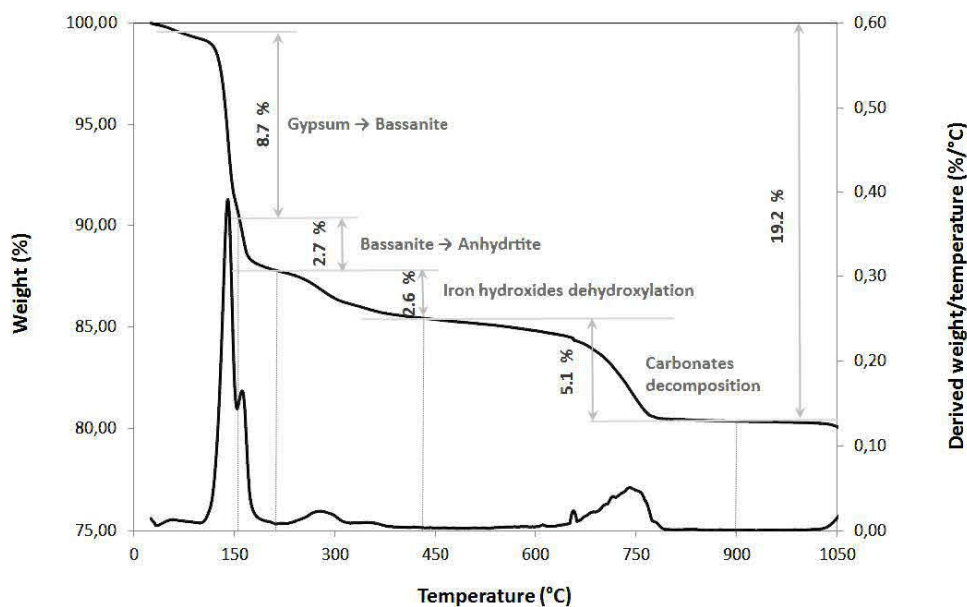


Figure 5.2 Thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of TCPMT.

Table 5.3 Raw materials leaching test (TCLP) results.

	As µg/l	Ba µg/l	Cd µg/l	Cr µg/l	Mo µg/l	Pb µg/l	Zn µg/l
RM	30	1130	6	1.5	< DL	10	119
TCPMT	< DL	190.5	4535	5.5	< DL	32450	250500
Regulated limit *	5000	100000	1000	5000	-	5000	2000

DL; Detection limit

* US-EPA limit

5.3.2 Sintered fired brick samples properties

5.3.2.1 Physical and mechanical properties

The physical and mechanical properties of bricks containing different proportions of TCPMT and fired at various temperatures are discussed in this section. The effect of sintering temperature and TCPMT addition on firing shrinkage and loss on ignition of

bricks is presented in Figure 5.3. Results show that sintering temperature has an important effect on the dimensional changes and weight loss of TCPMT bricks. Increasing sintering temperature and TCPMT proportion leads to the intensification of both parameters values. The firing shrinkage increased to reach a maximum of 6.3 % for M40 based bricks, which represents an increase of 31.3 % compared to the reference brick M₀ (4.8 %) at a sintering temperature of 1050°C. Moreover, a significant growth of firing shrinkage of 543.9% and 204.6%, respectively for M₀ and M₄₀ bricks, is noticed when the sintering temperature is increased from 900 to 1050°C. The increase of firing shrinkage with the sintering temperature is explained by the sintering mechanisms resulted from pore filling by liquid phase flow. This finding is in accordance with the results obtained in the literature and in agreement with clay brick ASTM standards which require a value of firing shrinkage lower than 8%. The increase of LOI with the incorporation of TCPMT is explained by the decomposition of gypsum, iron hydroxides and carbonate minerals as shown by TGA results.

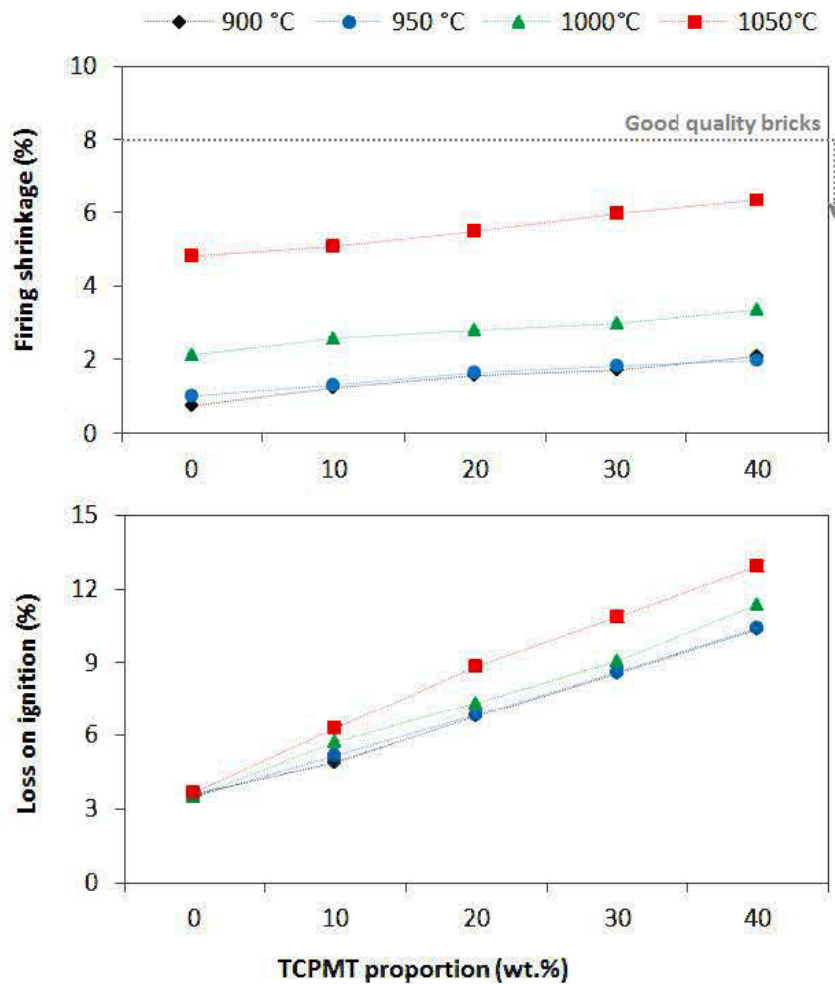


Figure 5.3 Sintering shrinkage and loss on ignition results of sintered bricks (Error bars are plotted but do not appear due to their small range).

Water absorption and apparent porosity results are highlighted in Figure 5.4. Water absorption depends mainly on the accessible open porosity in the sintered samples. High amounts of open pores results in an important water absorption rate and consequently high risks of long term degradation of the bricks. Figure 5.4 and 5.6 show that sintering temperature and TCPMT proportion in bricks influence significantly the

open porosity and water absorption rates. Porosity and water absorption rates decrease significantly with increasing sintering temperature and grow with TCPMT addition. By a way of illustration, a growth of sintering temperature from 900 to 1050°C, decreases the porosity of the samples M0 and M40 respectively from 40% and 45%, to 25% and 38%, which represent a reduction of 37.5 % and 15.5 % for the respective samples. However, at 1050°C, the open porosity is increased from 25.12 % to 38 % when 40% of the RM is substituted by TCPMT, roughly 59% greater than the M0 bricks. These results meet early expectations by the fact that thermal treatment leads to gypsum, iron hydroxides and carbonate minerals decomposition which results in gas release and then open pores accessibility. Moreover, the results of water absorption confirm the outcomes of open porosity. It is noticed that at a sintering temperature of 1050°C, water absorption rate increases from 12% for the reference brick to 21% for M40 brick samples, which represents roughly an increase of 74%. As a primary conclusion, bricks containing up to 30% of TCPMT and sintered at a temperature of 1050°C are in compliance with ASTM C62 standards, which require water absorption and porosity rates less than 20% and 40% respectively.

The mechanical strength is a key factor to assess the quality of fired bricks. It is known that during sintering of ceramic bodies, new crystalline and amorphous phases are formed. Thus, the mechanical strength of sintered bodies depends, inter alia, on the quantity and quality of these phases. Figure 5.5 reports the flexural strength and apparent density of bricks as a function of sintering temperature and TCPMT addition.

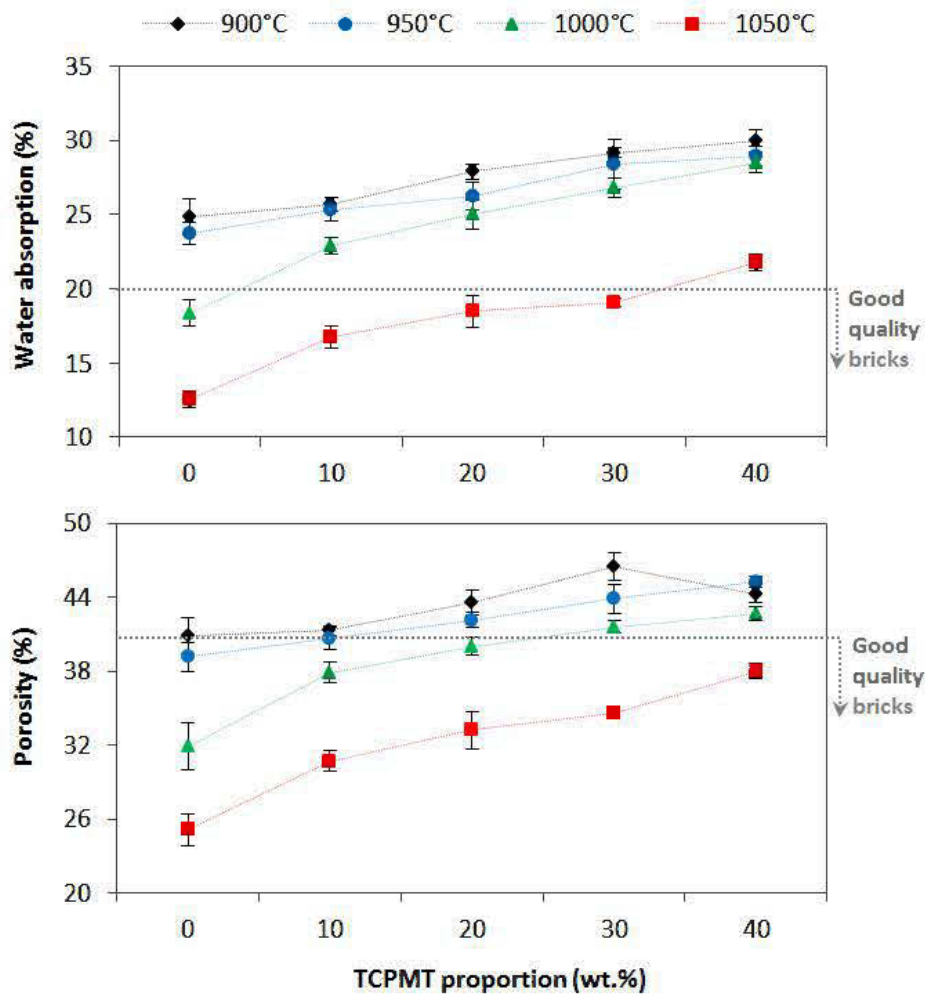


Figure 5.4 Water absorption and open porosity variation of sintered bricks.

On one hand, the flexural strength of bricks is remarkably enhanced with the increased firing temperature (Figure 5.6). Increase rates of approximately 195% and 158% are respectively observed in the sintering temperature ranges (900-1000°C) and (1000-1050°C) for the reference brick. The values of these increased rates are affected by the proportion added of TCPMT. The strong increase of flexural strength with the sintering temperature may be explained by the enhancement of the vitrification process which

tends to fill the pores and reduce the weakness regions in the sintered bricks. On the other hand, the addition of TCPMT results in a decline of the flexural strength. At 1050°C, it decreases from 17 MPa for the control sample M₀ to 4 MPa for M₄₀ bricks. This can be explained mainly by the increase of porosity with TCPMT addition which is considered as a mechanical strength defect source. Bricks containing up to 40% of TCPMT are in accordance with the flexural strengths of bricks found in the literature (Gencel et al., 2013; Quijorna et al., 2012).

Like the flexural strength, the density is considerably improved with the increase of sintering temperature from 900 to 1050°C (Figure 5.6); it goes up from 1.49 to 1.74 g.cm⁻³ for the M₄₀ bricks. The density increase is a direct result of the enhanced sintering and densification mechanisms. This verdict is largely supported in the literature. However, the incorporation of TCPMT reduces the density of sintered bricks. It goes down from 2 g/cm³ for the control sample M₀ to 1.74 g/cm³ for M₄₀ at 1050°C, with a decrease rate of 13%. This suggests that TCPMT addition decreases the mechanisms of densification and pore-filling processes. The density increases with the decrease of open porosity and vice versa.

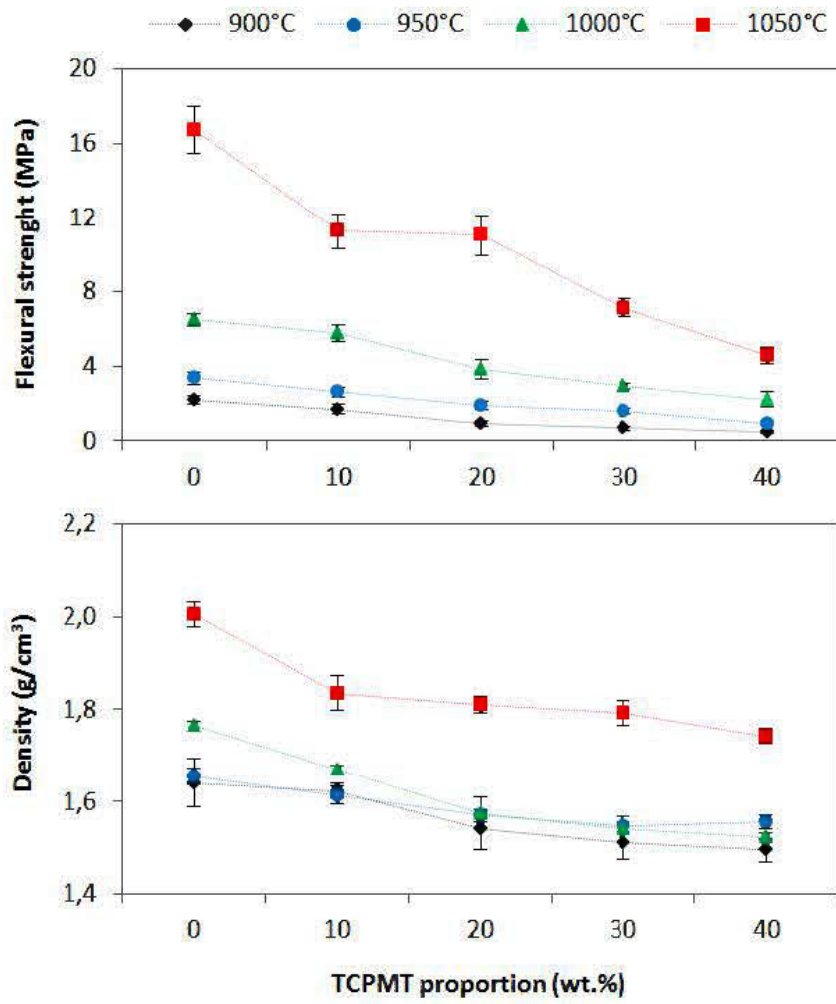


Figure 5.5 Flexural strength and apparent density results of sintered bricks.

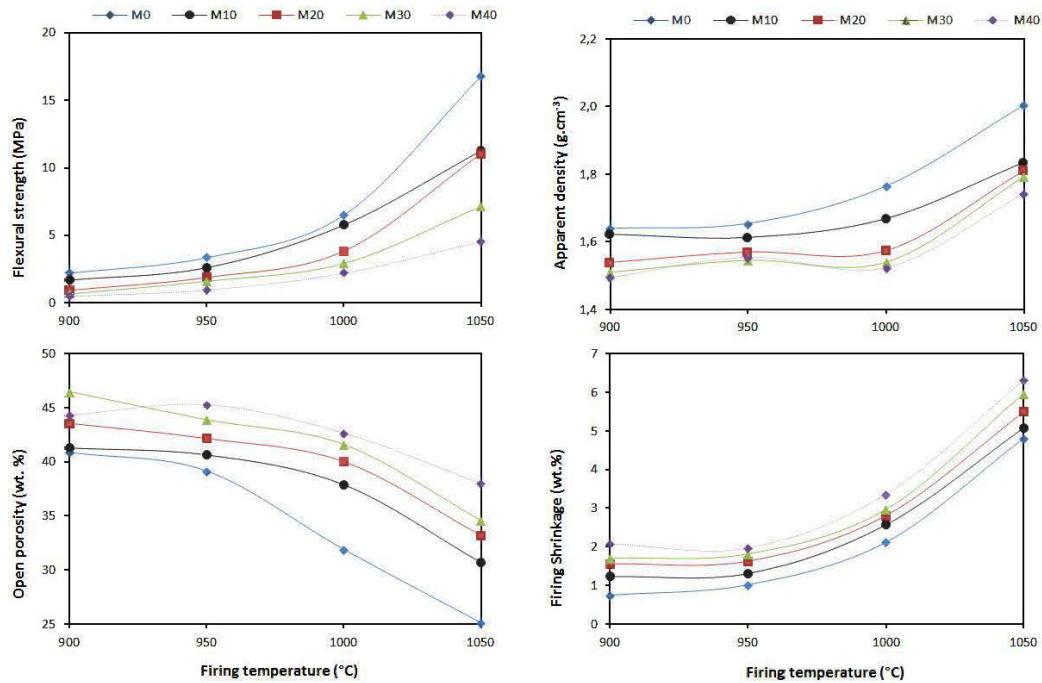


Figure 5.6 Evolution of flexural strength, apparent density, open porosity and firing shrinkage with sintering temperature for calamine wastes based fired bricks.

The relationship between the different brick samples properties sintered at 1050°C is highlighted in Figure 5.7. It can be noticed that there is a good correlation between the flexural strength and open porosity ($r^2=0.964$), the apparent density and open porosity ($r^2=0.938$), the flexural strength and apparent density ($r^2=0.890$) and finally between the open porosity and loss on ignition ($r^2=0.976$). These results support the previous assumptions regarding the decrease of flexural strength with increasing porosity, the decrease of apparent density with the growth of porosity which in turn depends on the loss on ignition. However, the correlation between these properties could be affected by other factors such as the microstructural properties of bricks. The later may explain the decline of the flexural strength with the addition of the TCPMT.

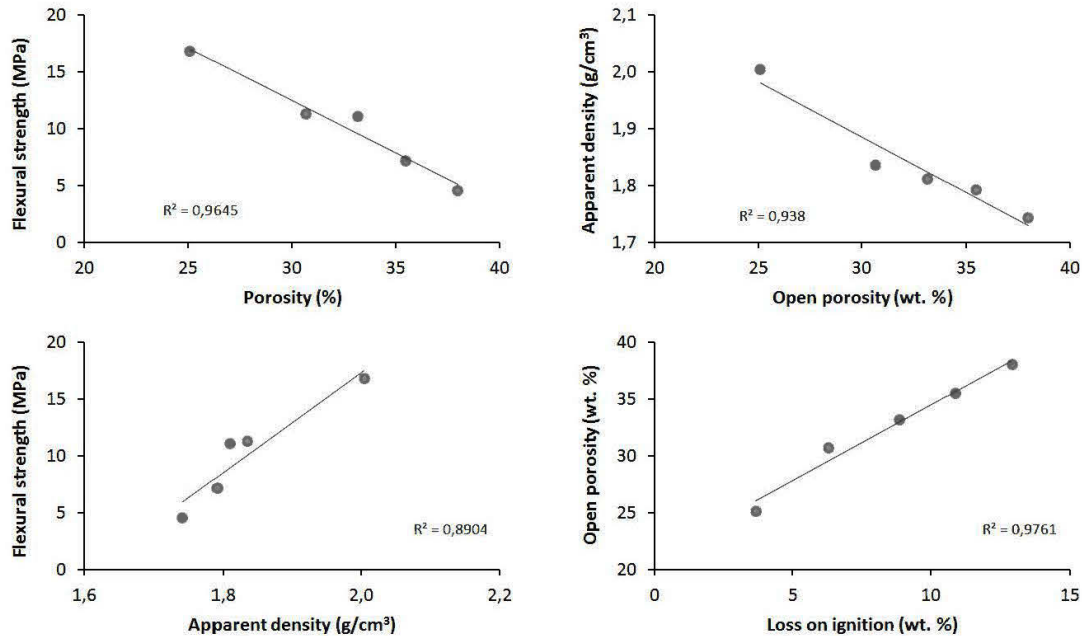


Figure 5.7 Linear regression and correlation between different bricks properties fired at 1050°C.

5.3.2.2 Color change

The color of sintered bricks is one of the factors that affect the bricks quality. Multiple colors are developed by brick industries (red, yellow, grey, etc.) to meet the growing market demand. The nature of the desired color is affected and controlled by the chemical elements in the raw materials. Therefore, it was important to assess the variation of the color in calamine wastes based bricks. The review documentation suggested that the final color of bricks depends significantly on the mass ratio of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ in calcium-poor clay and $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ in calcium-rich clay (Bormans, 2004). Also, it is known that during the sintering process, particularly in oxidation atmosphere, the transformation of Fe^{2+} to Fe^{3+} increases and the reddish color is accordingly enhanced. Generally, hematite (Fe_2O_3) gives a red color and magnetite (Fe_3O_4) is responsible of the grey color. Likewise, the yellow color is caused by high

calcium content. In other words, the final color of bricks depends mainly on the chemical composition of raw materials, their content, the degree of oxidation and sintering atmosphere. The visual examination of sintered bricks shows that the incorporation of TCPMT in the mixes modifies the reference brick color from red to light yellow (Figure 5.8). Iron oxide is responsible for the red color in M_0 bricks and the yellow color in M_{40} bricks is attributed to the increased calcium content provided by TCPMT.

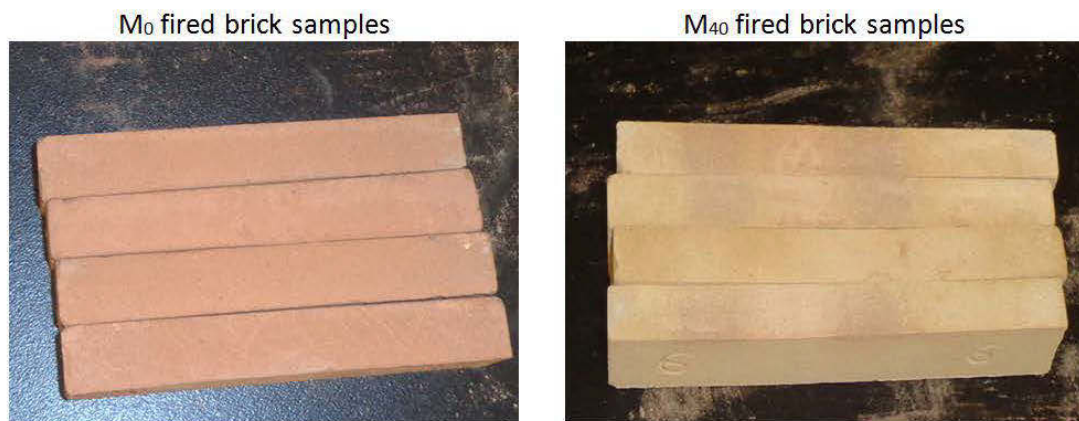


Figure 5.8 Color variation with the addition of 40 wt.% of TCPMT.

5.3.2.3 Mineralogical characterization

In order to clarify the effect of the addition of TCPMT on sintered brick properties, FTIR and XRD analysis were performed on finely grinded powders of sintered bricks and SEM observations were investigated on fractured bricks. The main crystalline phases formed during the heating process are presented in Figure 5.9. The XRD spectrum (Figure 5.8-a) highlights the formation of new crystalline phases in M_{30} sintered samples such as anhydrite (CaSO_4), magnetite (Fe_3O_4) and augite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$) which do not exist in the reference brick. The formation of augite is the result of the reaction between siliceous and calcium minerals. This finding is

confirmed by the decrease of quartz pic intensity with the addition of TCPMT. Moreover, a significant change in pic intensity is observed also with the increase of sintering temperature (Figure 5.8-b). When sintering temperature rises, quartz pic intensity decreases while augite and magnetite pics intensity grows. At 1050°C, the increase of magnetite pic intensity could be explained by the transformation of a part of hematite to magnetite. The appearance of anhydrite, magnetite and hematite with the addition of TCPMT could be explained respectively by the decomposition of gypsum and iron hydroxides oxidation.

The addition of TCPMT increases the CaO content in the brick matrix. CaO, known as a network modifier oxide, leads to the disruption of silicate network and the formation of non-bridging oxygen groups (Si-O-NBO) (Yang et al., 2013). Furthermore, the silicate network may be disrupted also due to the presence of ZnO, which is another network modifier oxide. These transformations could explain also the variation of mechanical properties of bricks containing TCPMT.

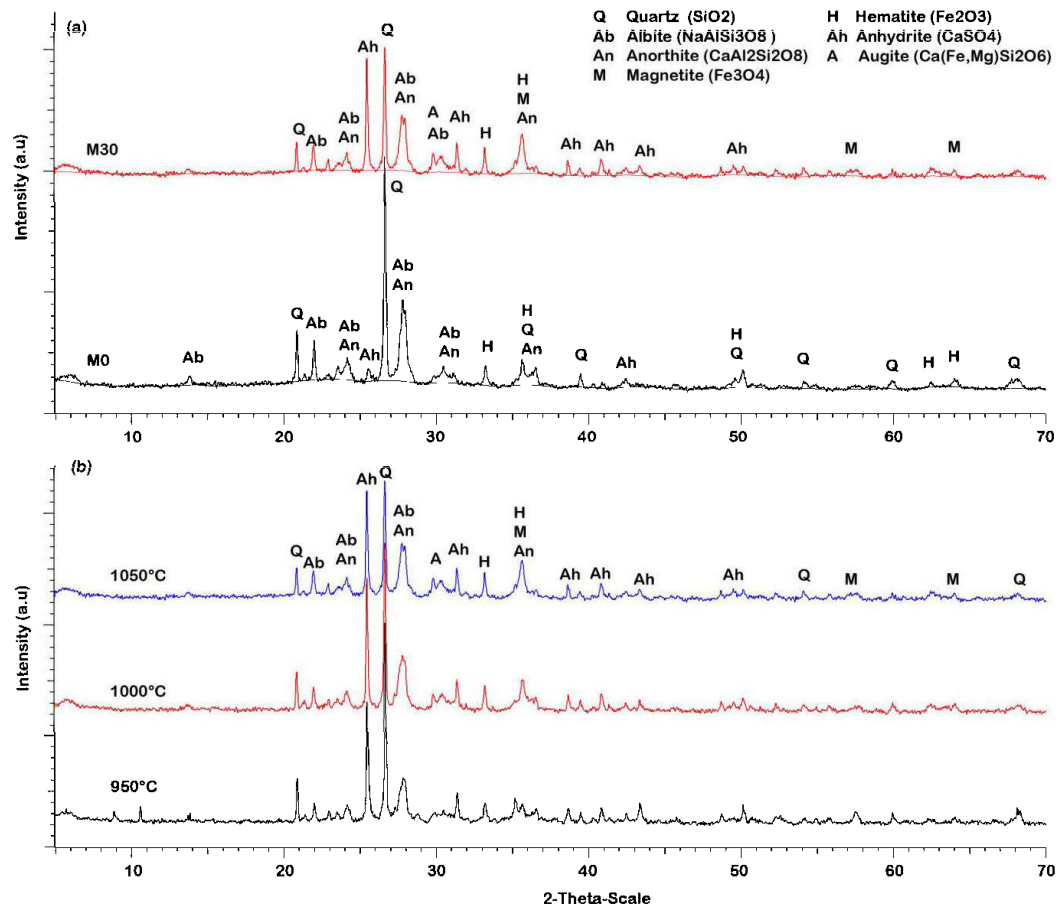


Figure 5.9 Main crystalline phases in (a) mixes M₀ and M₃₀ fired at 1050°C and (b) in mix M₃₀ fired at different temperatures.

5.3.2.4 Microstructure analysis of sintered brick

Figure 5.10 shows the SEM observations for the M₀ and M₃₀ brick samples sintered at different temperatures (950, 1000 and 1050°C). Both of samples exhibited practically similar tendency of porosity and glassy phase formation as a function of temperature. The increase of temperature from 950 to 1050°C decreases the amount of pores due to the increased formation of liquid phase which tends to fill the pores.

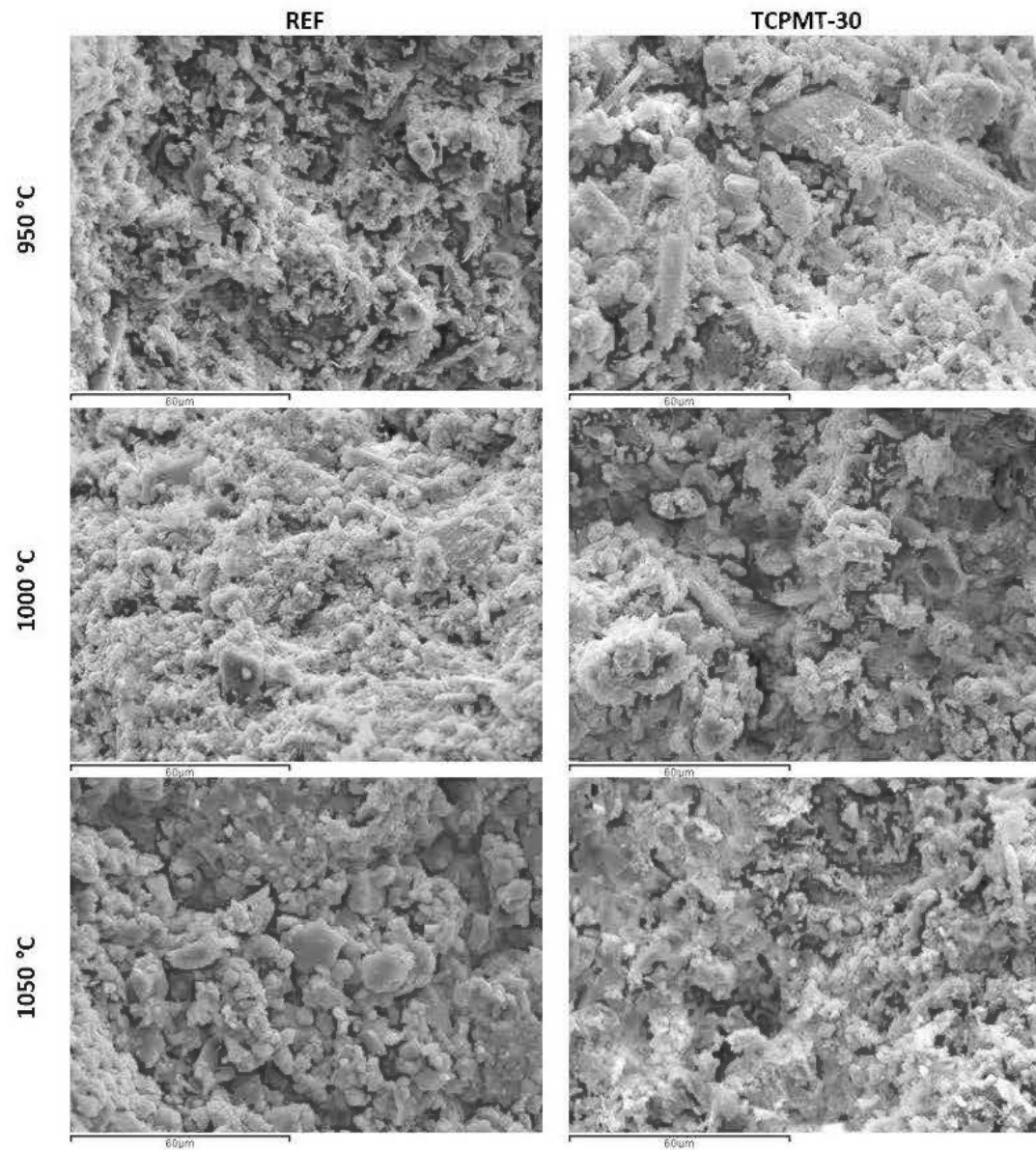


Figure 5.10 Microstructure evolution of M_0 and M_{30} fired bricks as a function of sintering temperature.

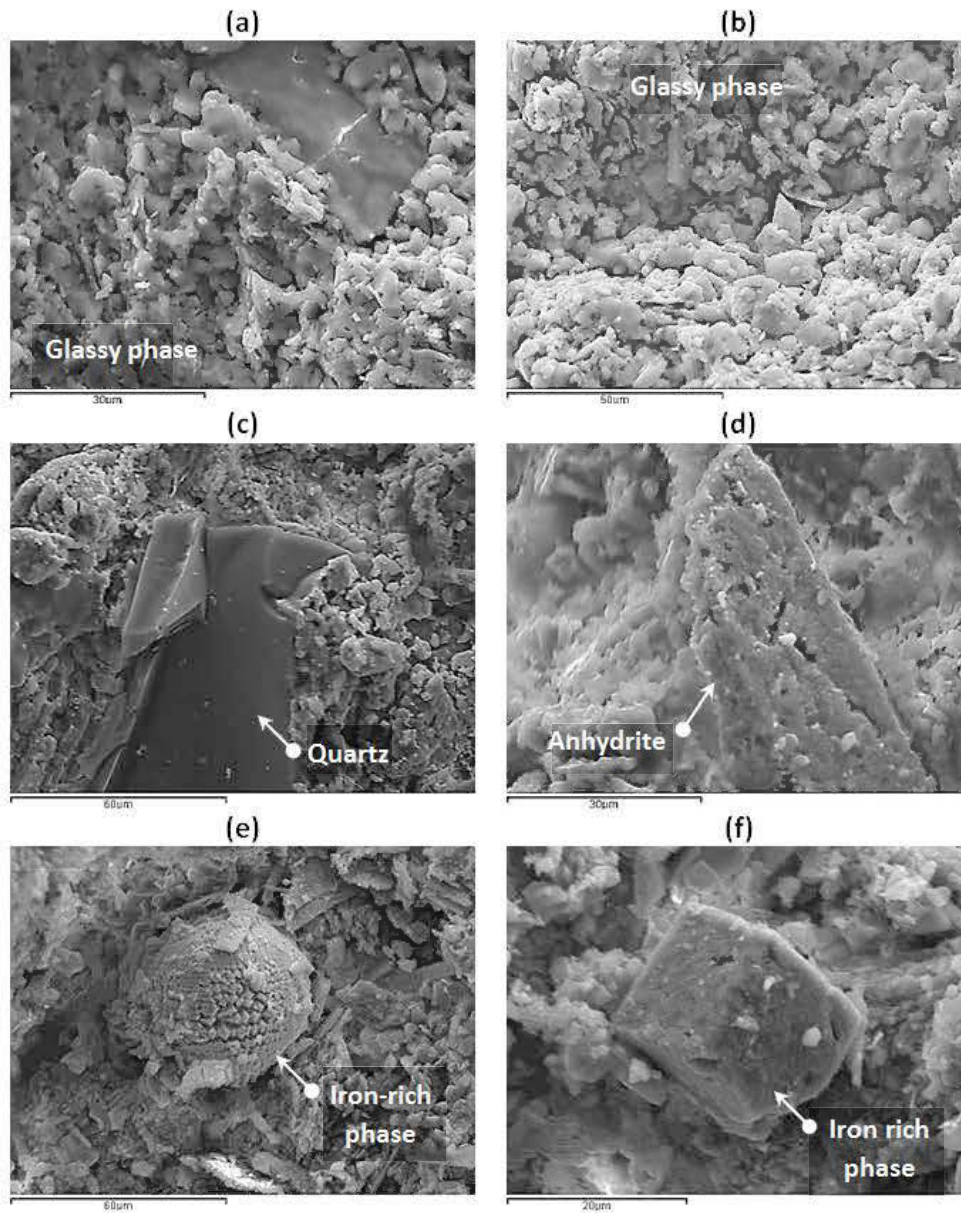


Figure 5.11 SEM micrographs of M₀ (a) M₃₀ (b) brick samples fired at 1050°C.

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of sintered brick samples is illustrated in Figure 5.12. The effect of both the addition of TCPMT (Figure 5.12-a) and the sintering temperature (Figure 5.12-b) on molecular structure of sintered bricks

containing TCPMT is assessed. In the Figure 5.12-a, one may observe a broad symmetry band ($1300\text{-}900\text{ cm}^{-1}$) centered at about 1030 cm^{-1} in the M_0 sintered bricks spectra. This band is widely found in FTIR spectra of clay bricks and is assigned to Si-O-Si stretching vibrations. The double pic in the regions $802\text{-}792\text{ cm}^{-1}$ and $550\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ are attributed respectively to Si-O bending vibrations and Si-O-M ($M = \text{Al}^{3+}$, Fe^{2+} , Fe^{3+} or Mg^{2+} in the octahedral sheets) deformation modes (Che and Glotch, 2012). The small peak at 540 cm^{-1} confirms the results obtained by XRD and reveals the presence of iron oxide responsible of the reddish color of M_0 sintered bricks. When the TCPMT is added, significant molecular structure modifications take place. It is clearly observed that the increased addition of TCPMT leads to the apparition of new bands at 2135, 1166, 1095, 680, 615 and 596 cm^{-1} . These peaks are related to sulfates vibrations. Furthermore, one may recognize an important broadening of the band centered at 1030 cm^{-1} in M_0 sintered samples where a shoulder is gradually strengthened, forward far infrared region, with the increased amount of TCPMT. This behavior highlights a rearrangement of the silica network (Pisciella and Pelino, 2008). This finding support XRD results which confirms the formation of new phases resulted from complex chemical reactions between siliceous and calcium components which gives rise to new phases such as augite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg})\text{Si}_2\text{O}_6$). Also, it is observed that the intensity of Si-O bands is gradually reduced. However, in the Figure 5.12-b, the M_{30} sintered samples at 950°C show two broad peaks centered at about 1030 and 1140 cm^{-1} which are assigned respectively to silicate and sulfates vibrations (Anastasiou et al., 2006). The increase of sintering temperature leads to the overlapping of these peaks and the appearance of one broad big peak. This may be associated with the silica network reactions.

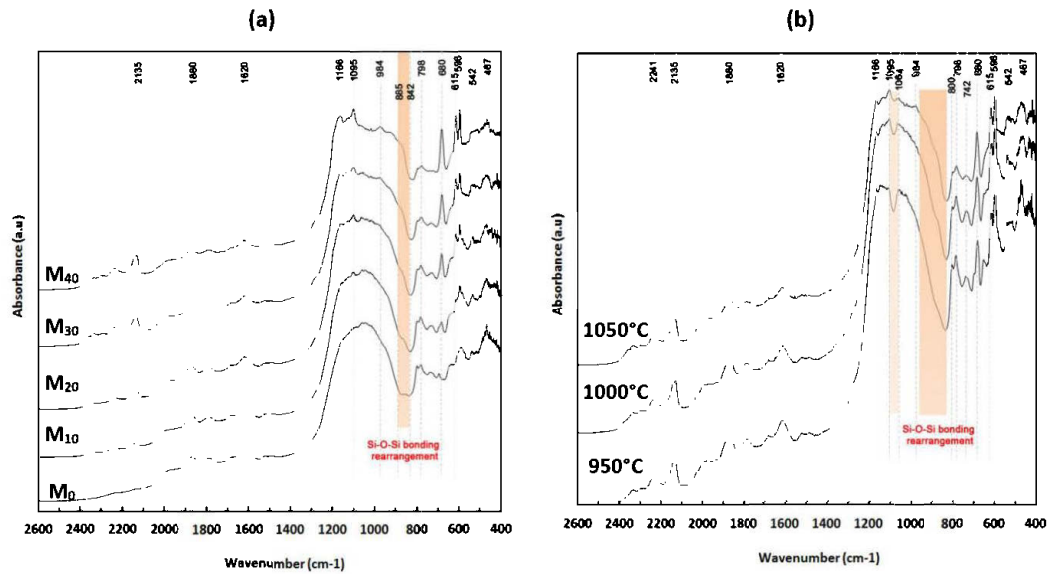


Figure 5.12 FTIR spectra of (a) fired brick samples at 1050°C and (b) M₃₀ fired brick samples at different temperatures.

5.3.2.5 Durability - Efflorescence test

Efflorescence in bricks is an important factor which affects their durability. It depends mainly of the nature of raw materials used and of the process of brick making. The migration of soluble salts from the brick matrix to the surface might cause the formation of a white scum which can take various forms: calcium sulfates, calcium carbonates, alkaline sulfates, etc. (Dondi et al., 1997). All the sintered bricks were tested according to the efflorescence test ASTM-C67 (2003). Soluble salts Results of M0 and M30 based bricks are presented in Table 5.4. The addition of TCPMT increases the amount of almost all released ions from bricks, except for Na ions, which decrease. Moreover, it is noted that good quality bricks must present a content of $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) < 60 \text{ mg/L}$ and $\text{Mg}^{2+} < 30 \text{ mg/L}$ (Quijorna et al., 2012). Hence, bricks containing up to 30% of TCPMT meet the requested limits. Furthermore, visually inspection confirmed that no efflorescence was observed on the surface of all the sintered bricks.

M0	18.3	1.79	1.78	8.05	<0.2	<0.7	9.84	50	
M30	601	1.85	3.92	5.17	0.4	<0.7	7.02	1401	
Good quality bricks	< 30			< 60					
Dutch test NEN 7375									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Pb	Zn	Sulfates
	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²
M0	11.4	3.8	< DL	< DL	< DL	1.7	< DL	11.8	555.4
M30	46.8	62.8	< DL	< DL	< DL	16.4	< DL	20.9	53225.8
Regulation limit *	435	6300	12	1500	540	150	1275	2100	4500000
TCLP test									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Pb	Zn	Sulfates
	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹
M0	60	353	3	136	-	< DL	56	301	-
M30	1190	73	66	494	-	< DL	1090	7770	-
Regulation limit **	5000	100000	1000	5000	-	-	5000	2000	-

DL Detection limit

* Dutch Building Material Decree (BMD, 1999)

** US-EPA limit

5.4 Conclusion

The valorization of treated calamine processing mine tailings (TCPMT), rich in gypsum, in the manufacture of sintered bricks is a sustainable way to reduce the consumption of virgin resources and the harmful environmental impacts of these wastes. The addition of TCPMT and the increase of sintering temperature have a pronounced effect on the evolution of physical and mechanical properties of bricks. Growing sintering temperature increases both the flexural strength and density of bricks and decreases simultaneously their open porosity and water absorption. The flexural strength is seen to be increased from 0.6 (900°C) to 7.1 MPa (1050°C) in bricks containing up to 30 wt.% of TCPMT. The physical and microstructural analysis allowed concluding that the increase of open porosity and the apparition of coarse grains in sintered bricks containing TCPMT are both responsible of the reduction of mechanical strength of the studied bricks. The addition of TCPMT to brick mixes increases the open porosity and decreases the density of derived sintered bricks. The

density is found to be 9 to 15% lower than the density of reference bricks. The environmental behavior (NEN 7375) of selected monolithic bricks showed that the leaching of almost all heavy metals is significantly reduced and all of them are under the requested limits. However, zinc is found to be leachable in the grinded bricks, which simulate the end of life of bricks. Further work has to be done to stabilize the bricks when demolished.

Based on the physical, mechanical and environmental properties of bricks, it is worthy to mention that sintered bricks may be produced from mixes containing up to 30 wt.% of TCPMT. The use of this type of mine tailings in sintered bricks making could considerably reduce the consumption of finite resources and its harmful environmental impact. Moreover, thanks to the lower density of TCPMT sintered bricks, the use of calamine tailings leads to the production of light bricks with low density than the reference brick. Therefore, it is possible to reduce the handling and transport costs and consequently leading to lower energy consumption. Also the use of calamine tailings will lead to reduce the amounts of extracted clays and then the corresponding charges of extraction and preparation.

5.5 Acknowledgements

This work was financially supported through the International Research Chairs Initiative, a program funded by the International Development Research Centre, Canada (IDRC) and supported by the Canadian Research Chairs Program. The authors thank also the research centre REMINEX-MANAGEM (Morocco), for the great help concerning the valuation of its by-product outcome of Calamine hydrometallurgical process.

5.6 Références

- Ajam, L., Ben Ouezdou, M., Felfoul, H.S., Mensi, R.E., 2009. Characterization of the Tunisian phosphogypsum and its valorization in clay bricks. *J. Construction and Building Materials* 23, 3240-3247.
- Anastasiou, M., Hasapis, T., Zorba, T., Pavlidou, E., Chrissafis, K., Paraskevopoulos, K.M., 2006. TG-DTA and FTIR analyses of plasters from byzantine monuments in Balkan region. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 84, 27-32.
- Asokan, P., Saxena, M., Asolekar, S.R., 2010. Recycling hazardous jarosite waste using coal combustion residues. *J. Materials Characterization* 61, 1342-1355.
- ASTM-C67, 2003. American Standard and Testing Materials, C 67 (ASTM), 2003. Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile.
- ASTM-C326, 2003. American Standard and Testing Materials, C326-03 (ASTM). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays.
- ASTM-C373, 1999. American Standard and Testing Materials, C373-88 (ASTM). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.
- ASTM-C674, 1999. American Standard and Testing Materials, C674-88 (ASTM). Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.
- ASTM-D4318, 2000. American Standard and Testing Materials , D 4318 (ASTM). Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils1. ASTM.
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., Blier, A., 2008. Integrated mine tailings management by combining environmental desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering* 21, 330-340.
- Benzaazoua, M., Fiset, J.-F., Bussière, B., Villeneuve, M., Plante, B., 2006. Sludge recycling within cemented paste backfill: Study of the mechanical and leachability properties. *Minerals Engineering* 19, 420-432.

- Bories, C., Borredon, M.-E., Vedrenne, E., Vilarem, G., 2014. Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review. *Journal of Environmental Management* 143, 186-196.
- Bormans, P., 2004. *Ceramics are more than clay alone*. Cambridge International Science Publishing, 211.
- Cerceau, J., Mat, N., Junqua, G., Lin, L., Laforest, V., Gonzalez, C., 2014. Implementing industrial ecology in port cities: international overview of case studies and cross-case analysis. *Journal of Cleaner Production* 74, 1-16.
- Che, C., Glotch, T.D., 2012. The effect of high temperatures on the mid-to-far-infrared emission and near-infrared reflectance spectra of phyllosilicates and natural zeolites: Implications for martian exploration. *Icarus* 218, 585-601.
- de Beer, M., Doucet, F.J., Maree, J.P., Liebenberg, L., 2015. Synthesis of high-purity precipitated calcium carbonate during the process of recovery of elemental sulphur from gypsum waste. *Waste Management* 46, 619-627.
- Değirmenci, N., 2008. Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products. *Construction and Building Materials* 22, 1857-1862.
- Dondi, M., Fabbri, B., Guarini, G., Marsigli, M., Mingazzini, C., 1997. Soluble salts and efflorescence in structural clay products: a scheme to predict the risk of efflorescence. *boletin de la sociedad espanola de ceramica y vidrio* 36, 619-629.
- Emrullahoglu Abi, C.B., 2014. Effect of borogypsum on brick properties. *Construction and Building Materials* 59, 195-203.
- Garg, M., Jain, N., Singh, M., 2009. Development of alpha plaster from phosphogypsum for cementitious binders. *J. Construction and Building Materials* 23, 3138-3143.
- Gencil, O., Sutcu, M., Erdogmus, E., Koc, V., Cay, V.V., Gok, M.S., 2013. Properties of bricks with waste ferrochromium slag and zeolite. *Journal of Cleaner Production* 59, 111-119.
- Godinho-Castro, A.P., Testolin, R.C., Janke, L., Corrêa, A.X.R., Radetski, C.M., 2012. Incorporation of gypsum waste in ceramic block production: Proposal for a minimal battery of tests to evaluate technical and environmental viability of this recycling process. *Waste Management* 32, 153-157.

- Marinkovi, S., Kostić-Pulek, A., Popov, S., Djinovi, J., Trifunovi, P., 2004. The possibility of obtaining beta anhydrite from waste nitrogypsum. *J. Mining and Metallurgy* 40B, 89-100.
- Montanaro, L., Bianchini, N., Rincon, J.M., Romero, M., 2001. Sintering behaviour of pressed red mud wastes from zinc hydrometallurgy. *J. Ceramics International* 27, 29-37.
- Monteiro, S.N., Vieira, C.M.F., 2014. On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. *Construction and Building Materials* 68, 599-610.
- Muñoz Velasco, P., Morales Ortíz, M.P., Mendivil Giró, M.A., Muñoz Velasco, L., 2014. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. *Construction and Building Materials* 63, 97-107.
- Nabih, K., Barbacha, R., De La Torre, A.G., Sassi, O., Kada, K., Cherkaoui El-Moursli, F., 2014. Effect of substitution of lime stone in CPJ45 by Jorf Lasfer fly and bottom ash on the hydration of cement and on the mechanical properties of mortar, *MATEC Web of Conferences*.
- NEN-7375, 2004. Environment Agency, EA NEN 7375 : 2004, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.
- NF_EN-772-5, 2002. Méthodes d'essai des éléments de maçonnerie-Partie5: Détermination de la teneur en sels solubles actifs des éléments de maçonnerie en terre cuite.
- Pisciella, P., Pelino, M., 2008. Thermal expansion investigation of iron rich glass-ceramic. *Journal of the European Ceramic Society* 28, 3021-3026.
- Quijorna, N., Coz, A., Andres, A., Cheeseman, C., 2012. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resources, Conservation and Recycling* 65, 1-10.
- Ritcey, G.M., 2005. Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy* 78, 3-20.
- Romero, M., Rincón, J.M., 1997. Microstructural characterization of a goethite waste from zinc hydrometallurgical process. *J. Materials Letters* 31, 67-73.
- San-Antonio-González, A., Del Río Merino, M., Viñas Arrebola, C., Villoria-Sáez, P., 2015. Lightweight material made with gypsum and extruded polystyrene waste with enhanced thermal behaviour. *Construction and Building Materials* 93, 57-63.

- Shen, Y., Qian, J., Zhang, Z., 2013. Investigations of anhydrite in CFBC fly ash as cement retarders. *Construction and Building Materials* 40, 672-678.
- Singh, M., 2005. Role of phosphogypsum impurities on strength and microstructure of selenite plaster. *J. Construction and Building Materials* 19, 480-486.
- Taha, Y., Benzaazoua, M., Mansori, M., Hakkou, R., 2015. Reuse of treated calamine process mine tailings and glass wastes in fired bricks making. *WASCON 2015, Resources efficiency in construction*. June 10-12, 2015, Santander, Spain.
- Taha, Y., Benzaazoua, M., Mansori, M., Yvon, J., Kanari, N., Hakkou, R., 2016. Manufacturing of ceramic products using calamine hydrometallurgical processing wastes (revision process). *Journal of Cleaner Production*
- Yan, Y., Dong, X., Sun, X., Sun, X., Li, J., Shen, J., Han, W., Liu, X., Wang, L., 2014. Conversion of waste FGD gypsum into hydroxyapatite for removal of Pb^{2+} and Cd^{2+} from wastewater. *Journal of Colloid and Interface Science* 429, 68-76.
- Yang, Z., Lin, Q., Lu, S., He, Y., Liao, G., Ke, Y., 2013. Effect of CaO/SiO₂ ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag. *Ceramics International*.
- Yuan, Z., Shi, L., 2009. Improving enterprise competitive advantage with industrial symbiosis: case study of a smeltery in China. *Journal of Cleaner Production* 17, 1295-1302.
- Zhang, L., 2013. Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials* 47, 643-655.

CHAPITRE VI

RECYCLING FEASIBILITY OF GLASS WASTES AND CALAMINE PROCESSING TAILINGS IN FIRED BRICKS MAKING

FAISABILITÉ DE RECYCLAGE DE DÉCHETS DE VERRE ET DE PROCÉDÉ DE CALAMINE DANS LA FABRICATION DE BRIQUES CUITES

Yassine Taha, Mostafa Benzaazoua, Mohammed Mansori, Rachid Hakkou

Préambule :

Article soumis dans le journal « *Wastes and Biomass Valorization* » (Springer).

Pages : 1-11. 20 August 2016. DOI: 10.1007/s12649-016-9657-3. Impact Factor :

0.91.

RÉSUMÉ DÉTAILLÉ

La faisabilité du recyclage des rejets de procédé de calamine traités (TCPMT) et du verre recyclé (GW) dans la fabrication de briques cuites a été étudiée. Les rejets TCPMT ont été ajoutés aux mélanges avec les proportions 0%, 10%, 20%, 30%, 40% et 50%, alors que le verre recyclé (GW) a été ajouté séparément dans les mélanges selon les proportions %, 5%, 10% et 15%. Le verre recyclé est utilisé dans l'optique d'améliorer les propriétés physiques des briques cuites à base des rejets TCPMT. Le verre recyclé est généralement utilisé dans la fabrication de briques pour sa capacité à produire une quantité importante de la phase liquide pendant la cuisson tout en diminuant simultanément la température de cuisson et en améliorant la résistance mécanique des briques. L'amélioration de la résistance mécanique est due principalement à la formation de la phase vitreuse qui tend à combler la porosité (zones de faiblesse) et d'améliorer les mécanismes de frittage.

Il a été montré dans le chapitre IV que l'utilisation unique de TCPMT pour la fabrication de produits céramiques pourrait engendrer un risque de contamination potentiel sur l'environnement. En effet, il serait dangereux de l'utiliser dans sa forme brute actuelle en tant que matériau de base en céramique. Les auteurs ont recommandé ainsi de les utiliser comme additif pour produire des produits en céramique. Par conséquent, le travail actuel se concentre sur la faisabilité de l'utilisation de TCPMT et GW comme matières premières secondaires pour la production de briques cuites. Les objectifs spécifiques visant à caractériser les matières premières et d'évaluer l'effet de l'ajout des deux types de rejets, sur les propriétés physiques, mécaniques et la durabilité de briques cuites.

Les différents mélanges ont été pressés pour obtenir des briques au niveau du laboratoire qui ont été séchées et cuites à une température, précédemment optimisée, de 1020°C. Les briques cuites ont subi par la suite des tests de caractérisation en termes de leurs propriétés physiques (porosité ouverte, absorption d'eau, densité, retraite de cuisson), mécaniques (résistance à la flexion), minéralogiques et microstructurales. Le microscope électronique à balayage a été utilisé pour observer la microstructure des briques après cuisson. La durabilité des briques a été également évaluée à l'aide des tests de sels solubles et d'efflorescence.

Les résultats de cette étude montrent en effet que l'incorporation des TCPMT dans les mélanges de briques cuites engendre une augmentation de la porosité et de l'absorption d'eau et une diminution de la résistance à la flexion et de la densité apparente. En contrepartie, l'ajout du verre recyclé provoque en quelques sortes, une augmentation de la résistance à la flexion et une réduction de la densité apparente des briques cuites contenant jusqu'à 30% des TCPMT. L'utilisation du verre recyclé n'a pas permis d'obtenir les résultats attendus en termes de diminution des taux d'absorption d'eau et d'amélioration de la résistance mécaniques. En effet, lorsque les deux résidus sont utilisés en même temps, des quantités importantes de gaz sont libérées au cours du processus de cuisson. Ces gaz sont le résultat de la décomposition des sulfates et des carbonates présents dans les rejets du procédé de calamine. Les observations au MEB ont permis de montrer la présence de bulles d'air piégées dans des pores fermés, conduisant à la diminution de la densité apparente. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation du volume poreux connu sous le nom de phénomène de gonflement.

En termes de la durabilité des briques, le test d'efflorescence montre que l'addition de 15% de GW conduit à la formation de sulfate de sodium à la surface des briques cuites. Il est recommandé en effet d'utiliser moins de GW afin d'empêcher la formation d'écume blanche sur la surface des briques.

À la lumière des résultats obtenus dans cette étude, les briques cuites ayant des propriétés physiques et mécaniques appropriées peuvent être produites à partir de mélanges contenant jusqu'à 30% en poids de TCPMT et 10% de GW.

ABSTRACT

In this work, the recycling feasibility of treated calamine processing mine tailing (TCPMT) with glass wastes (GW) for the production of fired bricks is investigated. TCPMT was added into mixtures at a ratio of 0%, 10%, 20%, 30%, 40% and 50% while glass waste was added separately for each formulation at ratios of 0%, 5%, 10% and 15% of the dried mass of brick mixtures. The mixes of shale for brick (ShB), which consisted as the reference material, and both wastes were prepared, pressed, dried and fired at previously optimized temperature of 1020°C. Physical, mechanical and durability properties of fired bricks were determined. The microstructural properties of fired bricks were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and the total porosity was assessed according to ASTM standard. The results show that the increasing substitution proportion of ShB by TCPMT leads to an increase of the porosity and water absorption and to a decrease of flexural strength and density (lighter weight bricks). At the same time, the experiments showed that the addition of glass wastes into the mixtures enhances the mechanical properties of fired bricks. However, when more than 15% of GW is used, a white scum constituted of a sodium sulphate appears at the fired brick exposed surface. Thus, fired light bricks with suitable physical and mechanical properties could be obtained from mixtures containing up to 30% TCPMT and 10% of GW.

6.1 Introduction

Due to the increasing cost of disposal and environmental regulation laws, it is nowadays a global matter for governments and scientists to find new effective ways to manage the huge amounts of wastes produced unceasingly by worldwide industries and communities. The recycling of industrial and mine wastes is consequently a promising alternative as it allows reducing the high amounts of wastes continuously produced, decreasing its negative environmental impacts and its related disposal costs and finally reducing the greenhouse gas (GHG) emissions. For instance, recycling of mineral wastes as alternative materials in the production of fired bricks may be an alternative solution to respond to these issues. As in the cement industry, brick making processes could absorb high amounts of wastes and allows the immobilization of most of heavy metals in the fired bodies (Huang et al., 2007; Mymrine et al., 2013). The feasibility of using multiple wastes in brick manufacture has been widely investigated and reviewed (Bories et al., 2014; Monteiro and Vieira, 2014; Muñoz Velasco et al., 2014; Zhang, 2013). These studies show that the targeted wastes could replace successfully and to a high extent the non-renewable natural resources (clay, sand, aggregates, etc.) extensively consumed in the construction of buildings.

Nowadays, different additives are used in bricks making (glass waste, fly ash, grog, etc.). Amongst these additives, glass waste (GW) has been widely studied in the literature (Demir, 2009; Tucci et al., 2004; Turgut, 2008). Different sources of glass waste may be distinguished; beverage containers, windows glass, electronic devices, etc. In brick making, waste glass is used particularly for its capacity to produce high amounts of liquid phase during firing leading to simultaneously decrease the firing temperature and improve the mechanical strength of derived bricks (Dondi et al., 2009; Tucci et al., 2004). The enhancement of the mechanical strength is due mainly to the formation of glassy phase which tends to fill the porosity (solid weakness zones) and

to improve the sintering mechanisms. Several parameters control the efficiency of the sintering mechanism such as chemical composition, particle size distribution, specific surface area, presence of impurities, etc. Therefore, several tests are realized to determine the optimal parameters to obtain good quality bricks.

Another waste, less known, is produced by calamine hydrometallurgical processing plant. This process, based on a sulphuric acid leaching of low oxidized zinc ores, is used to produce zinc oxides. Until now, 0.5 million tons of wastes called calamine processing mine tailings (CPMT) are disposed in the calamine hydrometallurgical processing tailings facility (Marrakech, Morocco) (Kaddami, 2013). This typology of wastes, composed mainly of gypsum, was the subject of a recent study (Taha et al., 2016) and its feasibility to manufacture ceramic products was investigated. The results of this study showed that the use of CPMT solely may provide a potential risk of contamination towards the environment. So, it is unsafe to use it in the current form as ceramic base material. The authors recommended using it as an additive to produce ceramic products. Therefore, the current work is focused on the feasibility of using TCPMT and GW as secondary raw materials for the production of fired bricks. The specific objectives aimed in characterizing the raw materials and assessing the effect of the addition of both of wastes on the physical, mechanical and durability properties of fired bricks.

6.2 Materials and methods

A representative sample of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) was supplied by the calamine hydrometallurgical processing plant (Morocco), located at 35 km in the south of Marrakech (Morocco) (Figure 6.1). Based on a feasibility study, the company succeeded to extract the remaining quantity of lead in the CPMT using a pilot flotation process. Consequently, a second tailing called treated calamine process mine tailing (TCPMT) is produced and need to be managed. The GW, composed of

micronized different color bottles, was supplied by a glass recycling company. The natural shale (ShB) was supplied by a local brick plant and serves as the reference material. The methodology followed in this study to characterize the raw materials, to manufacture and characterize the technological and durability properties of fired bricks is described in Figure 6.2.

6.2.1 Raw materials characterization

Physical, chemical, mineralogical, thermal and environmental properties of the raw materials were investigated. The particle size distribution was determined using a laser analyzer (Malvern Mastersizer). The specific gravity (Gs) was measured with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). The chemical composition was investigated by X-ray Fluorescence (XRF) and the elemental analysis was performed by Inductively Coupled Plasma (ICP-AES) (Perkin Elmer Optima 3100 RL) after a multi-digestion (HNO_3 , Br_2 , HF , HCl). The mineralogical composition was determined by X-Ray diffraction (Bruker AXS Advance D8), using $\text{CuK}\alpha$ radiation, and quantified by TOPAS software. The thermal behaviour of raw materials was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) (TA Instruments® Q600 SDT). Moreover, the leaching behavior of raw materials was evaluated according to the Toxicity Characteristic Leaching Procedure, TCLP (US Environmental Protection Agency (US EPA) Method 1311). The extraction fluid No.1 was used to evaluate the mobility of inorganic species. After filtration, the leachates were collected, acidified for preservation and analyzed by ICP-AES.

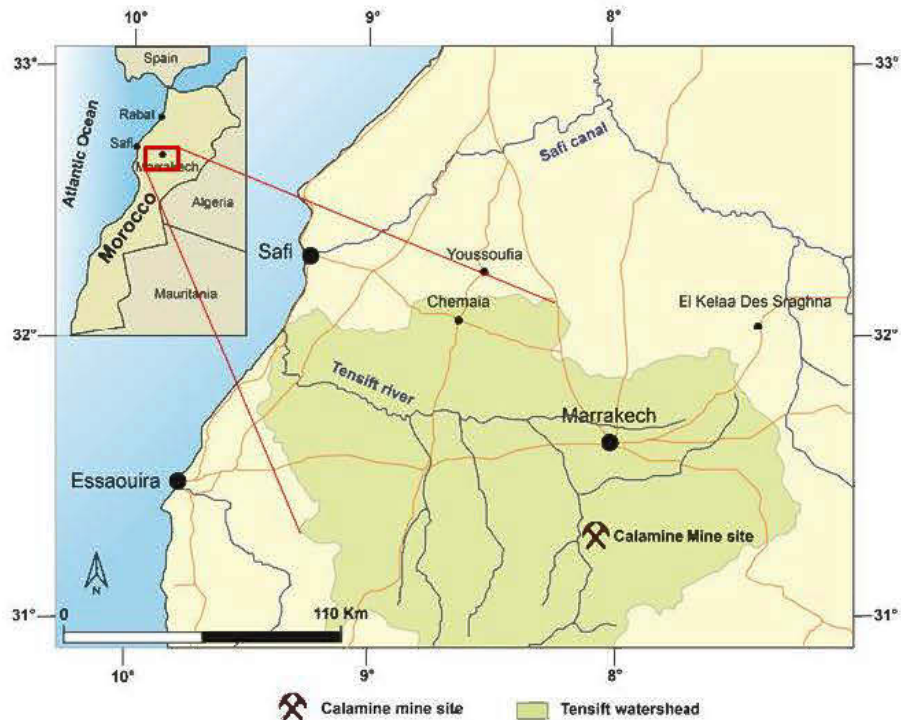


Figure 6.1 Calamine hydrometallurgical plant location.

6.2.2 Fired bricks manufacturing

The raw materials were dried, blended and homogenized prior to the production of laboratory fired bricks. A total of twenty four different ShB/TCPMT/GW mixtures were prepared in order to investigate the effect of the addition of TCPMT and GW on the properties of derived bricks. For each mix containing a proportion of TCPMT, designed as M₀, M₁₀, M₂₀, M₃₀, M₄₀ and M₅₀, an amount of 0, 5, 10 and 15% of GW was separately added (based on dry weight). The tested mixes are reported in Table 6.1. The dried mixes were blended with 20 wt.% of water and a little quantity of barium carbonate. Barium carbonate is used in order to bond the soluble sulphates and to prevent as possible the white scum formation known as efflorescence phenomenon. Then, the mixes were pressed under 6MPa, using a hydraulic uniaxial press, to produce

laboratory green bricks ($100 \times 20 \times 12 \text{ mm}^3$). The green bricks were dried in a non-controlled atmosphere at room temperature for 24h and then in an electric oven at 60°C for another 24h. The dried bricks were then fired in a muffle furnace (Nabertherm©) with a heating rate of 48°C/h from ambient temperature to an optimal selected temperature of 1020°C . The bricks were maintained at this temperature for 5h and then cooled according to the furnace inertia.

Table 6.1 Mixes prepared for the production of laboratory brick samples.

Mixes	ShB (%.wt)	TCPMTs (%.wt)	GW (%.wt)	BaCO ₃ (%.wt)
M ₀	100 – 95 - 90 and 85	0	0 – 5 - 10 and 15	0.2
M ₁₀	90 – 85 - 80 and 75	10	0 – 5 - 10 and 15	0.2
M ₂₀	80 - 75 - 70 and 65	20	0 – 5 - 10 and 15	0.2
M ₃₀	70 – 65 - 60 and 55	30	0 – 5 - 10 and 15	0.2
M ₄₀	60 – 55 - 50 and 45	40	0 – 5 - 10 and 15	0.2
M ₅₀	50 – 45 - 40 and 35	50	0 – 5 - 10 and 15	0.2

6.2.3 Fired bricks characterization

The technological properties of fired bricks were investigated to determine the physical, mechanical and durability properties. Five brick samples by mix were tested. The firing shrinkage was measured in accordance with ASTM-C326 (2003). The water absorption, apparent porosity and density were measured using ASTM-C373 (1999). This standard is based on the Archimedes' method. The flexural strength was investigated using an universal testing machine (Zwick Roell) according to ASTM-C674 (1999). The scanning electron microscopy (SEM) using secondary electron analysis was used to observe the porosity texture on polished sections and backscattered electron (BSE) combined with X-mapping to observe the microstructure and texture of pores on fractured samples. The efflorescence test was assessed using ASTM-C67 (2003).

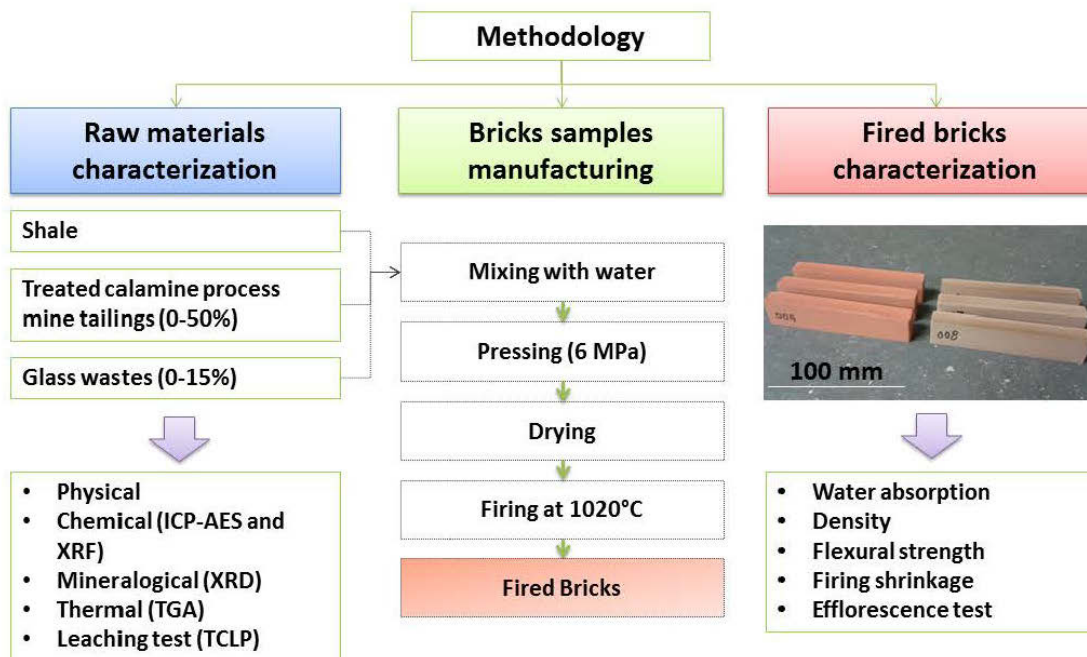


Figure 6.2 The experimental approach diagram for the manufacture of fired bricks.

6.3 Results and discussion

6.3.1 Raw materials properties

The physical, chemical and metals leaching characteristics of the raw materials are presented in Table 6.2. The physical results highlight the presence of high amounts of fine particles in the TCPMT in comparison with the ShB. The GW present a high proportion of particles (92 wt%) in the range 2-63 μ m. From a chemical point of view, TCPMT is mainly composed of calcium oxide (CaO) (23.5 wt%), silica (SiO₂) (13.4 wt%) and iron oxide (Fe₂O₃) (13.3 wt%). The fluxing agents (K₂O, Na₂O) amount is estimated at 4.57 wt% in the ShB, at 1.4 wt% in the TCPMT and at 7.81 wt% in the GW. The low amounts of silica and alumina, compared to ShB for brick, might affect significantly the physical properties of TCPMT based fired bricks. Quartz is known to

form the skeleton of ceramic bodies and alumina allows improving raw materials plasticity. The use of GW may improve the fired bricks properties due to its high content in fluxing agents. Relatively high amounts of zinc (2.14 wt%) and lead (0.86 wt%) are observed in the TCPMT sample. When heated to a temperature of 1000°C, TCPMT present a high loss on ignition of 19.7%, while ShB material and GW lose less matter, 6.41 wt% and 0.47 wt% respectively.

The results of the leaching test realized according to TCLP test are presented in Table 6.2. It is highlighted that the concentrations of only zinc, lead and cadmium leached from TCPMT are above the US-EPA thresholds for granular wastes in landfill (US-EPA, 2009). The reference ShB is seen to be in accordance with these limits.

From a mineralogical point of view, it is shown that gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) is the major crystalline phase present in TCPMT while quartz (SiO_2) and calcite (CaCO_3) are present as minor phases (Figure 6.3). The ShB sample is composed mainly of quartz, muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), chlorite, albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), ankerite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$), calcite (CaCO_3) and anatase (TiO_2). The mineralogy of GW is not presented in this Figure due to its high content in amorphous phase; undetectable by XRD.

The thermal behavior of TCPMT is illustrated in Figure 6.4. Four weight loss steps are observed. The double successive weight losses at 148°C and 158°C might be imputed respectively to the decomposition of gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) to basanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) and then to anhydrite III (CaSO_4). The third loss in the range 230-320°C may be attributed to the iron hydroxides dihydroxylation and to the polymorphic transformation of anhydrite III to the anhydrite II (Popescu et al., 1985). The last weight loss in the range 640-800°C can be affected to the carbonate minerals decomposition.

Table 6.2 Main characteristics of raw materials: physical properties, major oxides (%), trace elements (ppm) compositions and leaching results properties.

		ShB	TCPMT	GW	
Physical properties	Specific gravity (g.cm ⁻³)	2.72	2.66	2.54	
	Specific surface area (m ² .g ⁻¹)	15.53	18.65	0.382	
	<2µm (%)	3.5	26	4	
	2-63 µm (%)	23.4	68	92	
	>63 µm (%)	73.1	6	4	
Major oxides (wt. %)	SiO ₂	57.45	13.4	74.07	
	Al ₂ O ₃	15.21	2.3	1.97	
	Fe ₂ O ₃	6.28	13.3	0.44	
	MgO	3.79	1.1	1.26	
	Na ₂ O	1.03	0.9	7.19	
	K ₂ O	3.54	0.5	0.62	
	CaO	2.83	23.5	13.56	
	TiO ₂	0.69	0.1	0.14	
	P ₂ O ₅	0.16	0.1	0.02	
	SO ₃	0.85	24.6	0.2	
	LOI	6.45	19.7	0.47	
Trace elements (ppm)	As	52	493	-	
	Ba	349	215	-	
	Cd	<5	85.3	-	
	Cr	91	144	-	
	Pb	121	8637	-	
	Zn	<55	21490	-	
Metals leaching (TCLP) (µg.L⁻¹)	As	5000 *	30	<DL	-
	Ba	100000*	1350	190.5	-
	Cd	1000 *	1,5	4535	-
	Cr	5000 *	9	5.5	-
	Pb	5000 *	45	32450	-
	Zn	2000 *	335	250500	-

* Regulation limit (US EPA limits)

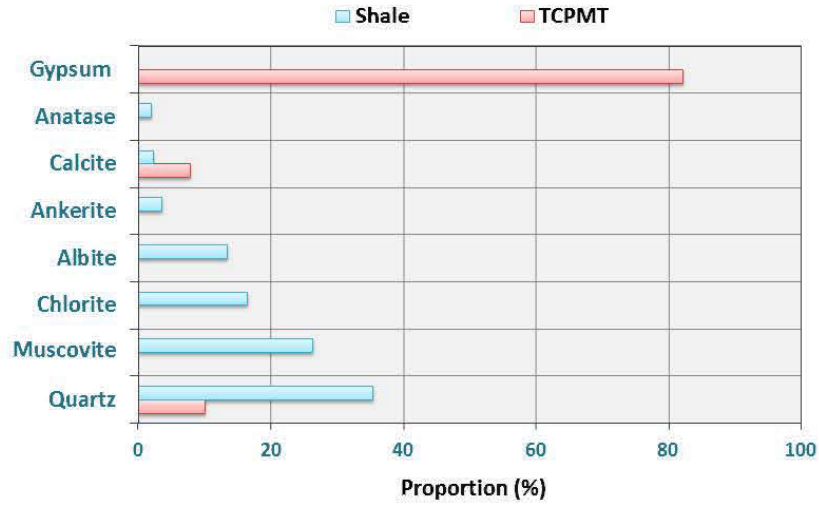


Figure 6.3 The mineralogical composition of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) and shales for brick (ShB).

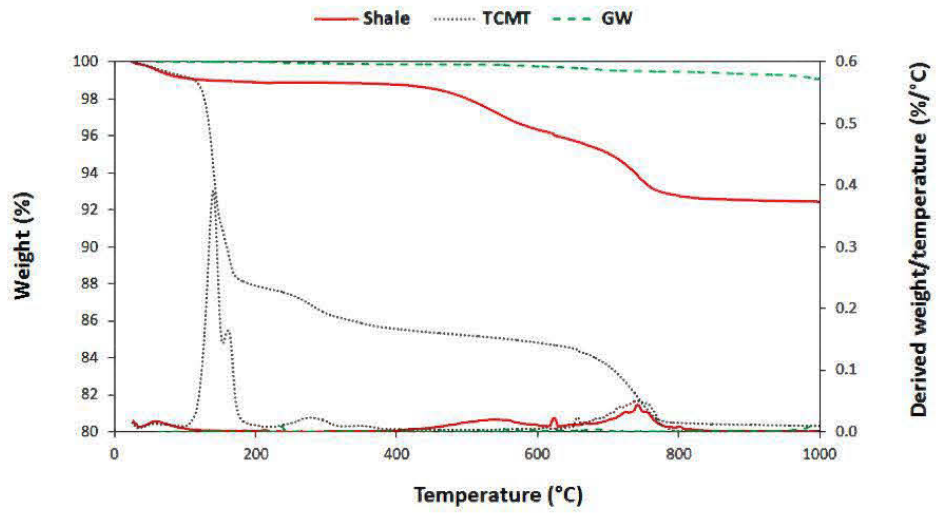


Figure 6.4 Thermal behavior of treated calamine processing mine tailings (TCPMT), shales for brick (ShB) and glass wastes (GW).

6.3.2 Fired brick samples properties

The main physical and mechanical properties of the laboratory fired bricks are presented in Figure 6.5. The substitution of ShB by TCPMT and GW affects significantly the fired bricks properties. The increased addition of TCPMT tends to increase the open porosity and water absorption while the flexural strength and density are affected differently and tend to be reduced. Otherwise, GW improves the flexural strength of fired bricks.

By digging in the details, it is clearly noticed that the increase in the water absorption rate and open porosity of the fired bricks by increasing the proportion of TCPMT can be explained by the decomposition of gypsum and carbonate minerals present in the TCPMT. This decomposition leads to gas release and then to higher values of porosity in the fired brick bodies. The water absorption increased rapidly from $8.73 \pm 1.06\%$ to $25.56 \pm 1.22\%$ for the fired bricks produced respectively from the mixes M0 and M50. Moreover, it is noticed that the increased addition of GW leads to higher values of open porosity and water absorption when the proportion of TCPMT is less than 30%. This could be explained by the increase of open pores amounts induced by the gas flow channels from the interior to the exterior of brick bodies. The movement of gas is affected by the viscosity of the liquid phase formed during firing process. Figure 6.6 shows some bubbles at the surface of the bricks containing 15% of GW which are in the form of entrapped gas pockets. However, when more than 40% of TCPMT is incorporated, the addition of GW leads to different effects and seems to decrease water absorption and apparent porosity.

In relation to weight properties, fired brick densities are observed to decrease from $2.05 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ for the reference mix M0 to $1.58 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ when 50% of TCPMT is incorporated. These results are expected since the addition of TCPMT increases the amounts of volatile matter which leads to highly porous bricks. The increasing

proportion of GW in brick bodies conducts also to the reduction of density. It was reported that the decrease of bulk density with the increase of heating temperature may be attributed to the pore volume expansion known as bloating phenomenon. This originates from the high pressures of gas such as carbon monoxide and carbon dioxide which are entrapped in closed pores (Taskiran et al., 2005). It was reported that good quality light bricks present densities between 1.5 and 1.8 g.cm⁻³ (Quijorna et al., 2012). SEM observations on polished sections of bricks containing 15% of GW and 30% of TCPMT revealed the presence of entrapped pores in the interior structure of these bricks. The diameter of these pores varies in the range 1-100 μm.

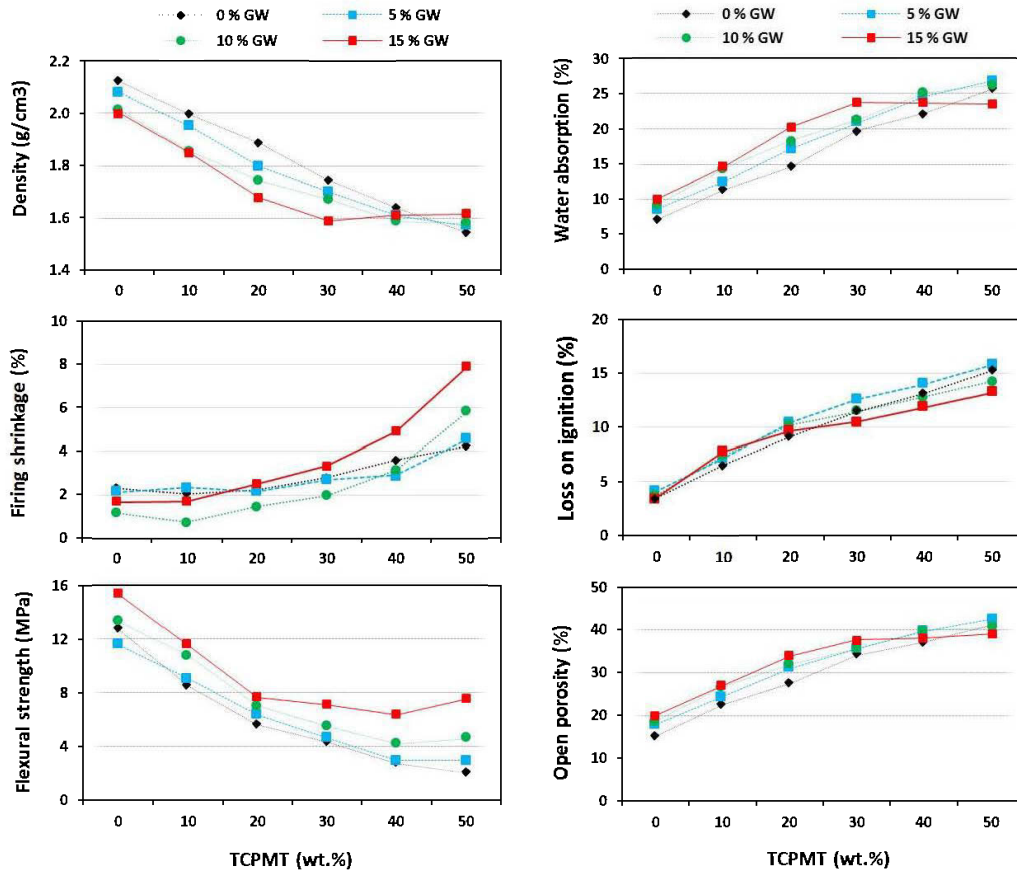


Figure 6.5 Physical and mechanical properties evolution with the addition of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) and glass wastes (GW).



Figure 6.6 Entrapped gas pockets at the surface of bricks containing 15% of glass wastes (GW).

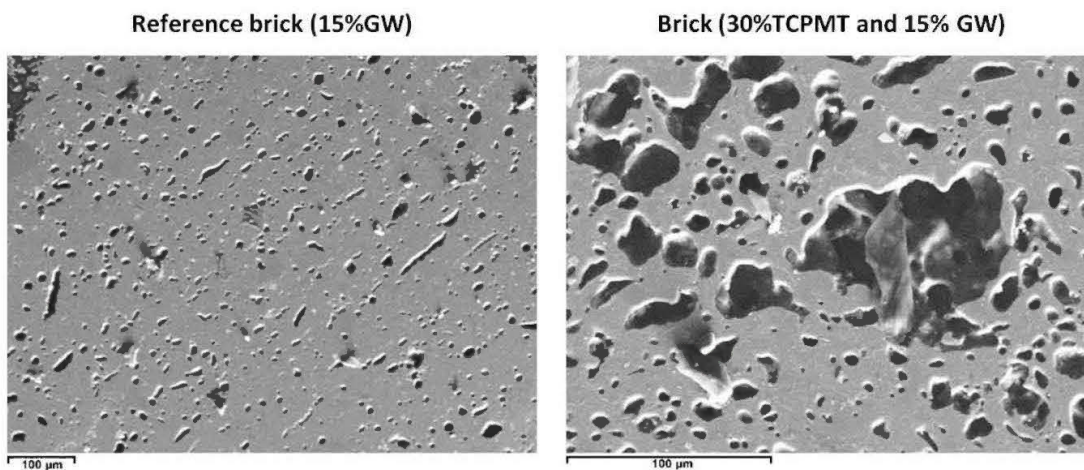


Figure 6.7 SEM pictures of entrapped pores in the structure of the reference brick M_0 and M_{30} bricks containing 15% of glass wastes (GW).

The firing shrinkage increased with increasing the added amount of TCPMT. However, this parameter behavior with the addition of GW does not follow a logic trend and it seems to be affected by the amount of TCPMT added to the brick. As a general rule, glass leads to the increase of firing shrinkage and the enhancement of mechanical strength due to lower values of water absorption and higher bulk density (Dondi et al.,

2009). Such trend of mechanical strength improvement and density increase was effectively observed in bricks containing up to 30% of TCPMT. After that, increasing GW addition seems to affect significantly the firing shrinkage particularly for bricks containing 15% of GW. The strange behavior of firing shrinkage with the addition of GW could be related to an unknown effect of TCPMT.

Concerning the flexural strength, there is a strong dependence with the proportion added of TCPMT and GW is clearly visible. The flexural strength is seen to be reduced with the incorporation of TCPMT. The important values of the flexural strength were observed in the reference bricks while the lowest were observed in the mixes containing 50% of TCPMT. The mechanical strength of ceramic products decreases usually with the increase of porosity. Moreover, this behavior could be attributed to the complex mineralogical transformations occurring during the firing and cooling processes. SEM observations show that some coarse grains in the form of crystals are formed when TCPMT is added to the bricks (Figure 6.8). Those crystals were not identified in the reference bricks. The presence of such coarse grains may be explained by their refractory character which inhibited their reaction with the surrounding phases during the heating process. One may observe that these grains are weakly bounded to the surrounding phases resulting in the formation of weak grain bridges. These regions are generally considered as regions of weakness when the ceramic products are stimulated by an external force.

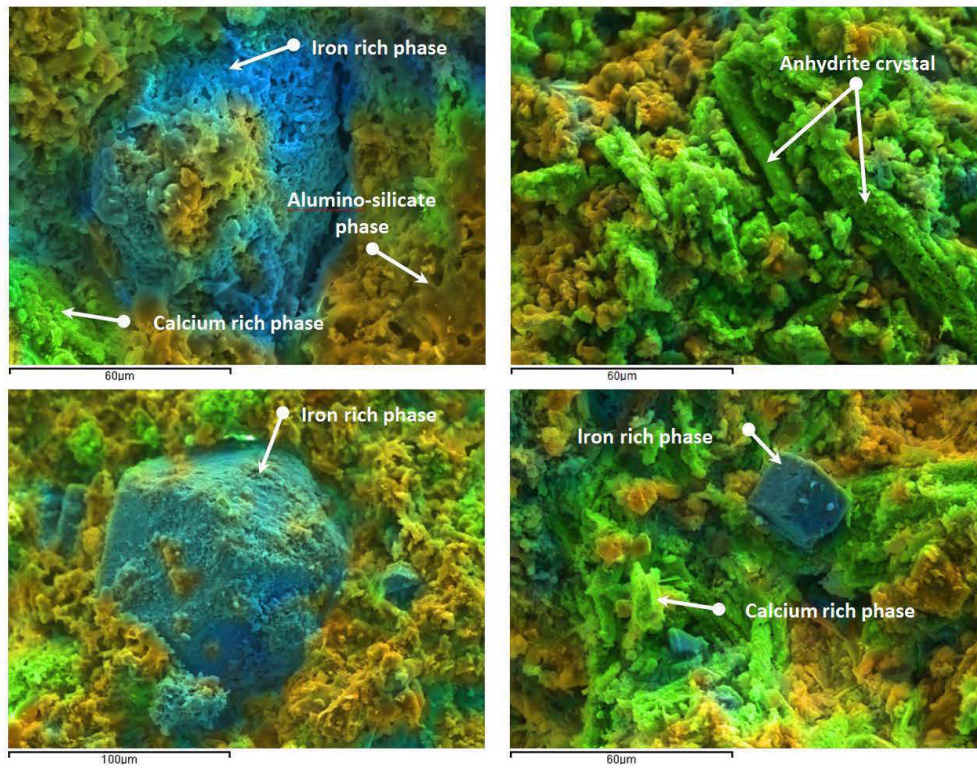


Figure 6.8 Combined BSE SEM and X-mapping images of crystals formed with the addition of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) to brick structure.

The results showed also that the flexural strength depends significantly of the amounts of GW added. Unlike the TCPMT, the increased addition of GW enhances the flexural strength for all the mixes. As shown in Figure 6.9 (same scale SE SEM images), the addition of GW contributes to the formation of high amounts of glassy phase in samples containing 15% of GW. However, less glassy phase is observed in samples without GW addition. Owing to its low fusion temperature, GW fine particles dissolve in the mixes and contribute to the vitrification and densification mechanisms. Increasing GW addition to 15% leads to the enhancement of flexural strength by filling the pores with glassy phase.

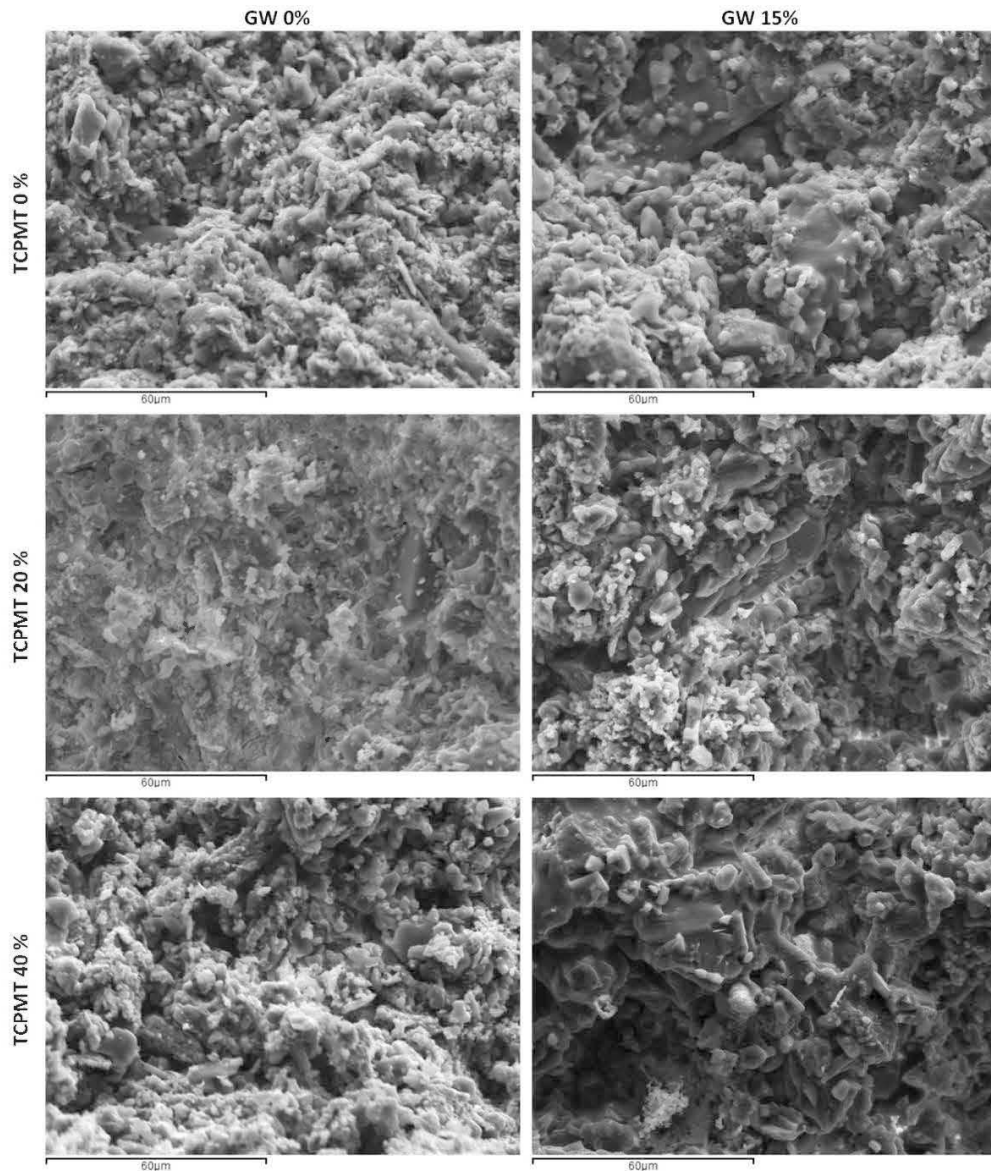


Figure 6.9 SE SEM images of microstructural properties of fracture surface of fired bricks containing different amounts of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) and glass wastes (GW).

The durability of fired bricks is an important factor to be controlled in the field of construction materials. The main source of deterioration of building materials is the

mineralization of salts (Morillas et al., 2015). In contact with water, soluble salts contained in fired bricks migrate to the surface and when dried, an unpleasant white deposit appeared. In this study, it was observed that the incorporation of GW affects significantly the mobility of active soluble salts; these salts affect the brick body surface quality. Efflorescence test shows that only in the case where 15% of GW is added, a white scum on the surface of all fired bricks is formed (Figure 6.10). The EDS analysis shows that it is question of a sodium sulfate (Na_2SO_4) (Figure 6.10). The white scum persists even after washing it off. The formation of the sodium sulfate may affect negatively the durability of fired bricks. It is known that this salt is a high damaging salt (Shahidzadeh-Bonn et al., 2010) and its crystallization may cause significant damage to fired bricks.

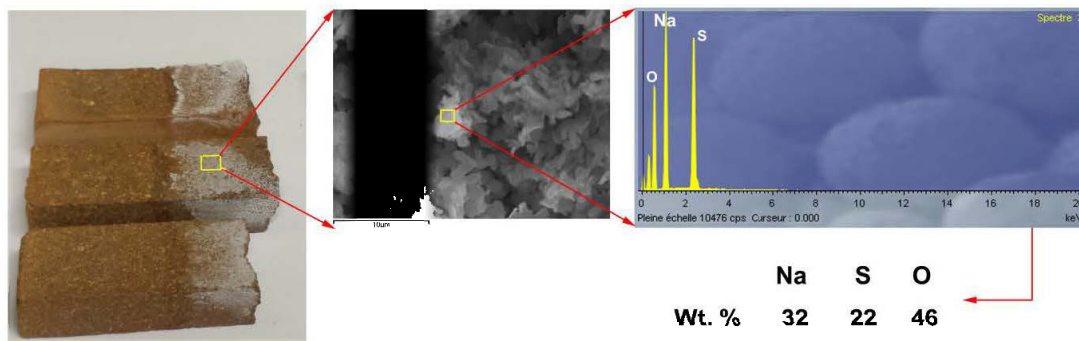


Figure 6.10 SEM-EDS analysis of the sodium sulfate observed on the surface of bricks containing 15 wt% of glass wastes (GW).

6.4 Conclusions

The combined use of treated calamine processing mine tailings (TCPMT) and glass wastes (GW) as alternative materials in fired brick making was investigated in this study. The main conclusions are:

- The incorporation of TCPMT in the matrix of fired bricks tends to increase both water absorption and open porosity which leads to decrease the flexural strength and apparent density;
- The addition of glass wastes (GW) leads to a certain extent to the increase of the flexural strength and the decrease of the apparent density of fired bricks containing up to 30 wt% of TCPMT;
- The use of glass wastes (GW) powder may not present the expected results of enhanced sintering, lower water absorption and increase of bulk density when gypsum rich wastes are used. When both wastes are used, high amounts of gases, released during firing process by TCPMT, may be entrapped in closed pores leading to the decrease of bulk density. This behavior may be attributed to the pore volume expansion known as bloating phenomenon.
- The efflorescence test shows that the addition of 15% of GW leads to the formation of sodium sulphate (Na_2SO_4) on the fired bricks surface. It is recommended to use less amounts of GW in order to prevent the formation of white scum on bricks surface.

Based on the results obtained in this study, fired light bricks with suitable physical and mechanical properties may be produced from mixtures containing up to 30 wt% of TCPMT and 10% of GW.

6.5 Acknowledgements

This work was financially supported through the International Research Chairs Initiative, a program funded by the International Development Research Centre, Canada (IDRC) and supported by the Canadian Research Chairs Program. The authors

thank also the research centre REMINEX-MANAGEM (Morocco), for the great help concerning the valuation of its by-product outcome of Calamine hydrometallurgical process.

6.6 References

- Mymrine, V., et al., Oily diatomite and galvanic wastes as raw materials for red ceramics fabrication. *Construction and Building Materials*, 2013. 41(0): p. 360-364.
- Huang, S.-C., et al., Production of lightweight aggregates from mining residues, heavy metal sludge, and incinerator fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 2007. 144(1-2): p. 52-58.
- Zhang, L., Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials*, 2013. 47(0): p. 643-655.
- Monteiro, S.N. and C.M.F. Vieira, On the production of fired clay bricks from waste materials: A critical update. *Construction and Building Materials*, 2014. 68(0): p. 599-610.
- Muñoz Velasco, P., et al., Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. *Construction and Building Materials*, 2014. 63(0): p. 97-107.
- Bories, C., et al., Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review. *Journal of Environmental Management*, 2014. 143(0): p. 186-196.
- Demir, I., Reuse of waste glass in building brick production. *Waste Management & Research*, 2009. 27: p. 572-577.
- Turgut, P., Limestone dust and glass powder wastes as new brick material. *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 2008. 41(5): p. 805-813.
- Tucci, A., et al., Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004. 24(1): p. 83-92.

- Dondi, M., et al., Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles. *Waste Management*, 2009. 29(6): p. 1945-1951.
- Kaddami, A., REMINEX-MANAGEM, Morocco Oral communication. 2013.
- Taha, Y., et al., Manufacturing of ceramic products using calamine hydrometallurgical processing wastes (revision process). *Journal of Cleaner Production* 2016.
- ASTM-C326, American Standard and Testing Materials, C326-03 (ASTM). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays. 2003.
- ASTM-C373, American Standard and Testing Materials, C373-88 (ASTM). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. 1999.
- ASTM-C674, American Standard and Testing Materials, C674-88 (ASTM). Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials. 1999.
- ASTM-C67, American Standard and Testing Materials, C 67 (ASTM), 2003. Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile. 2003.
- US-EPA, Hazardous Waste Characteristics. A User-Friendly Reference Document. October 2009. 2009.
- Popescu, M., A. Simion, and V. Matei, Study of thermal behaviour up to 1550° of materials containing calcium sulphate. *J. Thermal Analysis*, 1985. 30(2): p. 297-303.
- Taskiran, M.U., N. Demirkol, and A. Capoglu, A new porcelainised stoneware material based on anorthite. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. 25(4): p. 293-300.
- Quijorna, N., et al., Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resources, Conservation and Recycling*, 2012. 65(0): p. 1-10.
- Morillas, H., et al., Nature and origin of white efflorescence on bricks, artificial stones, and joint mortars of modern houses evaluated by portable Raman spectroscopy and laboratory analyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2015. 136, Part B(0): p. 1195-1203.
- Shahidzadeh-Bonn, N., et al., Damage in porous media due to salt crystallization. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 2010. 81.

CHAPITRE VII

COAL MINE WASTES RECYCLING FOR COAL RECOVERY AND ECO-FRIENDLY BRICKS PRODUCTION

RECYCLAGE DE STÉRILES DE CHARBON POUR LA RÉCUPÉRATION DU CHARBON ET LA PRODUCTION DE BRIQUES ÉCOLOGIQUES

Yassine Taha, Mostafa Benzaazoua, Rachid Hakkou, Mohammed Mansori

Préambule :

Article publié dans le journal « Minerals Engineering » (Elsevier), Available online 7 September 2016, In Press, Corrected Proof. Impact Factor : 1.81.

RÉSUMÉ DÉTAILLÉ

L'industrie minière est globalement critiquée pour la génération de grandes quantités de déchets solides ayant souvent un impact potentiel sur l'environnement. Actuellement, de grandes quantités de stériles de charbon sont entreposées dans des endroits différents au centre de la ville de Jerada. Deux types de décharges sont à distinguer. La première est un grand terril constitué essentiellement des stériles anciens (plus âgé) et sous la forme d'un tas conique. Il se prolonge sur une surface de 15 ha et présente une hauteur de 95 m. Le second type est constitué de stériles récents avec une hauteur et quantité moins importante. La quantité totale de ces stériles est estimée à être entre 20 et 25 millions de tonnes. À l'heure actuelle, les autorités gouvernementales et locales envisagent de transformer ce site de la mine en un parc muséologique minier. Toutefois, ce projet n'a pas encore vu le jour.

La valorisation et la réutilisation des stériles de charbon est une façon innovante pour résoudre les problèmes liés à ce type de déchets. En raison de sa teneur élevée en minéraux aluminosilicates, les stériles de charbon peuvent être utilisés efficacement comme matière première pour les matériaux de construction et du bâtiment. Cela conduira à la conservation des ressources naturelles non renouvelables largement utilisées dans le domaine de la construction. L'utilisation de stériles de charbon dans la brique cuite est l'un des moyens de gestion les plus durables et efficaces. A l'échelle industrielle, deux usines de briques en Chine et en Pologne produisent annuellement des millions d'unités de briques à partir des stériles de charbon. À l'échelle du laboratoire, les études montrent que la combustion de quantités élevées de charbon peut augmenter la porosité des briques cuites menant à un taux d'absorption d'eau élevée et une détérioration de la performance de durabilité à long terme des briques cuites. Pour cette raison, il est difficile d'atteindre des taux de substitution d'argile naturelle importants par les stériles de charbon contenant une teneur élevée en charbon.

En effet, il est visé dans cette étude de réaliser une approche conceptuelle de récupération du charbon restant dans les stériles de charbon de Jerada (CMWR) et de fabrication des briques cuites à partir de rejets de flottation appelés résidus miniers de charbon (TCMT). L'étude explore également la faisabilité de fabrication des briques à partir des CMWR sans l'élimination du charbon. L'objectif était de déterminer un taux de substitution optimal des argiles naturelles par des CMWR et TCMT.

La première étape vise à la production d'un concentré de charbon d'antracite en utilisant un procédé de traitement physique qui consiste en phases successives de concassage, broyage et flottation. La deuxième étape du processus consiste à substituer les schistes naturels par les stériles CMWR et les résidus TCMT pour fabriquer des briques cuites. Une quantité d'eau est ajoutée aux mélangés qui sont pressés, séchés et cuits à une température de 1020°C pour la production de briques à une échelle du laboratoire. L'étude évalue les effets de l'enlèvement du charbon sur les propriétés physiques et mécaniques des briques cuites.

Après une caractérisation approfondie des matières premières, les résultats des tests de laboratoire ont confirmé la faisabilité de la réutilisation des stériles de charbon (CMWR) et des résidus (TCMT) pour la production de deux produits à valeur ajoutée. Le premier est un concentré de charbon d'antracite avec une valeur calorifique de plus de 27 millions de BTU/t, une teneur en soufre inférieure à 1% et une teneur en cendres inférieure à 10%. Le second est produit de briques cuites contenant jusqu'à 100% des déchets de charbon (CMWR et TCMT). Ces briques répondent aux exigences des normes de construction ASTM. Les résultats ont montré qu'il est possible de produire des briques avec une résistance mécanique nettement supérieure à celle de la brique de référence à partir des résidus TCMT. D'un point de vue environnemental, la récupération du charbon par flottation a permis une réduction significative des émissions de CO₂ et de SO₂ de 79,76% et 67,92% respectivement. En outre, les

quantités de métaux lessivés à partir des blocs monolithiques et des granulats de briques à base de CMWR et TCMT sont en dessous des exigences fixées par le décret des matériaux de construction et la réglementation US-EPA.

En conclusion, la collaboration entre les différents acteurs comme les usines de briques (consommateurs potentiels de déchets), les opérateurs de construction privés et publics (client de briques), les centrales thermiques (client de charbon) et tout engagement des parties prenantes (institutions gouvernementales locales, régionales et nationales, internationales, etc.) est une obligation pour encourager l'utilisation de CMWR. Cette manière de faire présente plusieurs avantages tels que la conservation de l'énergie, la réduction des émissions et de la conservation des ressources naturelles non renouvelables. En outre, cette façon durable de gestion de déchet est une technologie prometteuse en particulier au Maroc où la demande de briques de charbon est assez élevée. À l'heure actuelle, de nouveaux projets sont lancés pour répondre aux programmes du gouvernement marocain en matière de stratégie nationale du tourisme, lutte contre la pénurie d'infrastructures de logement et aussi la transition vers les bâtiments thermiquement isolés. Il est évident que la nouvelle réglementation en termes des exigences de propriétés thermiques conduira à la production de nouvelles usines de produits de briques afin de répondre à la demande du marché de plus en plus importante.

ABSTRACT

The mining industry is globally criticized for generating large amounts of solid wastes often with a potential environmental impact. This study presents a feasible approach of recovering residual coal from coal mine waste rocks (CMWR) reusing the derived tailings to produce ecofriendly fired bricks. The first step aims at the production of high grade anthracite coal concentrate using a physical treatment method which consists of consecutive stages of crushing, grinding and froth flotation. The second step of the process consists of the mixture of the decarbonated tailings, called treated coal mine tailings (TCMT), with a small amount of water, pressed and fired at 1020°C for the production of ecofriendly bricks at laboratory scale. Fired bricks containing no other raw materials than CMWR and its derived TCMT have been produced showing in both cases very interesting ornamental looks. The study assesses the effects of removing coal from the CMWR on the physical and technical properties of the derived fired bricks. The removal of coal from CMWR enhances the quality of fired bricks by increasing its flexural strength and decreasing the open porosity and water absorption. In addition, the results show that this integrated process reduces the amount of greenhouse gas (GHG) emissions and allows a sustainable production of fired bricks.

7.1 Introduction

The industrial ecology is considered an emerging integrated tool to guide the economic industries to use materials and energy in a sustainable way and to reduce wastes generation. It aims at establishing closed loop cycles (recycling and reuse) instead of open loop systems (linear economy) to minimize the potential impacts of urban and industrial activities on the environment. The industrial ecology considers industrial wastes as by-products or alternative materials that may feed another industry (O'Rourke et al., 1996). The best way to reduce wastes generation is to determine an optimal management way from the first industry design stages. However, many logistical (ex. distance between feeder and consumer) and technical (ex. technology not adapted) problems are encountered in the reality. Therefore, governments, industrials, scientists and decision makers should get involved to find new effective ways to better manage the unceasingly produced wastes.

Coal is still one of the fossil energy sources that has been used for centuries, since the Industrial Evolution, to power the economy of various countries. Since then, governments realized that the use of coal was the key toward industrialization and consequently coal mines were greatly developed. However, coal mine activity is criticized for its harmful environmental impact and especially for the large amount of wastes produced during the coal mining and processing. For example, in China, the world's largest consumer of coal, 4.5 billion tons of wastes are stockpiled in hundreds of dumps (Fan et al., 2014). Various risks are related to these wastes; (i) geotechnical instability of the waste heap slope and erosion (Song et al., 2015), (ii) spontaneous combustion of coal gangue and then explosion accidents, which results sometimes in a number of fatalities and injuries (Ciesielczuk, 2015; Liu et al., 1998), (iii) acid generation and metals release, which may affect the soil and the quality of ground and surface waters (Banerjee, 2014; Battioui et al., 2013; Chugh and Behum, 2014), (iv) air pollution caused by dust, which results in alterations to ecosystems and disturbances

to habitats (Adibee et al., 2013) and finally (v) visible impact on the esthetic of landscape (Bian et al., 2009).

In Morocco, the consumption of coal has increased since 1984 and the local production has started to decline. As illustrated in Figure 7.1, from 1995, coal production showed a remarkable fall and reached its minimum in 2001. During the same year, Morocco stopped coal production due to the anticipated closure of the Mine “Charbonnages du Maroc” located in Jerada (Northeast of Morocco). Afterwards, Morocco’s coal consumption is mainly based on imports from other countries, particularly from South Africa. The total recoverable coal in Morocco is estimated at 134 482 million short tons; 90 093 million short tons are in the form of recoverable hard coal; anthracite and bituminous and the remaining reserves are in the form of recoverable lignite (44 092 Million Short Tons) (EIA, 2012). The exploitation of these reserves of coal may deal with Morocco needs for thousands of years. After the closure, illegal and unsafe mining activity has not stopped growing in the hills surrounding the town. More than 2000 ex-coalminers, left without new jobs, continue to extract the remaining coal using unsafe traditional methods characterized mostly by unsanitary and dangerous conditions. Statistics estimates that 10 to 100 tons of anthracite coal is daily produced and subsequently sold to nearby brick making industries, traditional furnaces and steam baths known as Moroccan Hammam.

Currently, large amount of coal mine wastes are landfilled in different places in the proximity of Jerada, Morocco (Figure 7.2). Two types of dumps are distinguished. The first one is an old big impoundment in the form of a cone-shaped heap (Figure 7.2-a). It extends on a 15 ha surface area and presents a height of 95 m (Darmane et al., 2009). The second type consists of recent and less high dumps (Figure 7.2-b, c, d). These wastes consist of coal mine waste rocks (CMWR) (15 to 20 million tons) and coal mine tailings (CMT) (near 5 million tons). Currently, the government and local authorities

are planning to transform this mine site into a mining museological park (l'oriental, 2011). However, this project has not yet seen the light.

Various environmental impacts related to these wastes are reported in the literature. The presence of high concentrations of sulphates in the groundwater due to the oxidation of pyrite present in these wastes (Battioui et al., 2013; Bendra et al., 2011). An example of sulphates deposit is presented in Figure 7.2-d. Moreover, the proximity of coal dumps to the city contributes to damage the aesthetic surroundings.

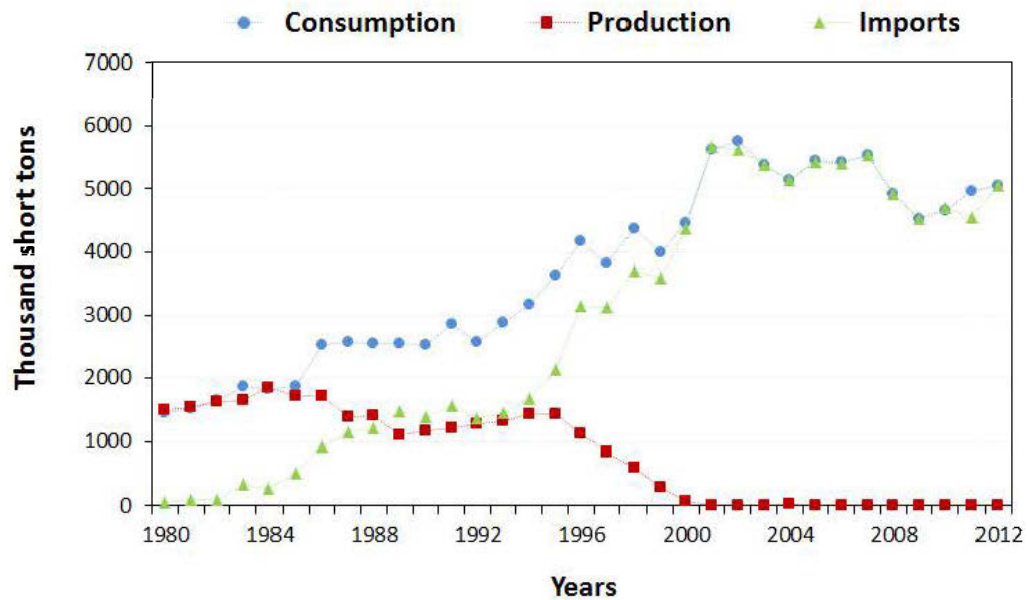


Figure 7.1 Evolution of coal production, consumption and total imports in Morocco between 1980 and 2012 (EIA, 2012).

The valorization and the reuse of coal mine wastes is an up-and-coming alternative way to address the mine wastes issues. Due to its high content in aluminosilicate minerals, coal mine wastes may be used efficiently as a feedstock for construction and building materials. This will lead to the conservation of finite natural resources used extensively in the construction field. The literature review shows that CMWR can be

used as a filler in hot mix asphalt (Modarres and Rahmanzadeh, 2014), cement (Belkheiri et al., 2015; Qiu et al., 2011), concrete (Wang et al., 2015), ceramic and refractories (Li and Han, 2006), bricks (Jin-Ho Jung et al., 2005; Yoo et al., 2005), lightweight aggregates (Haibin and Zhenling, 2010), dye for paint and enameling (Darmane et al., 2009), and other applications.

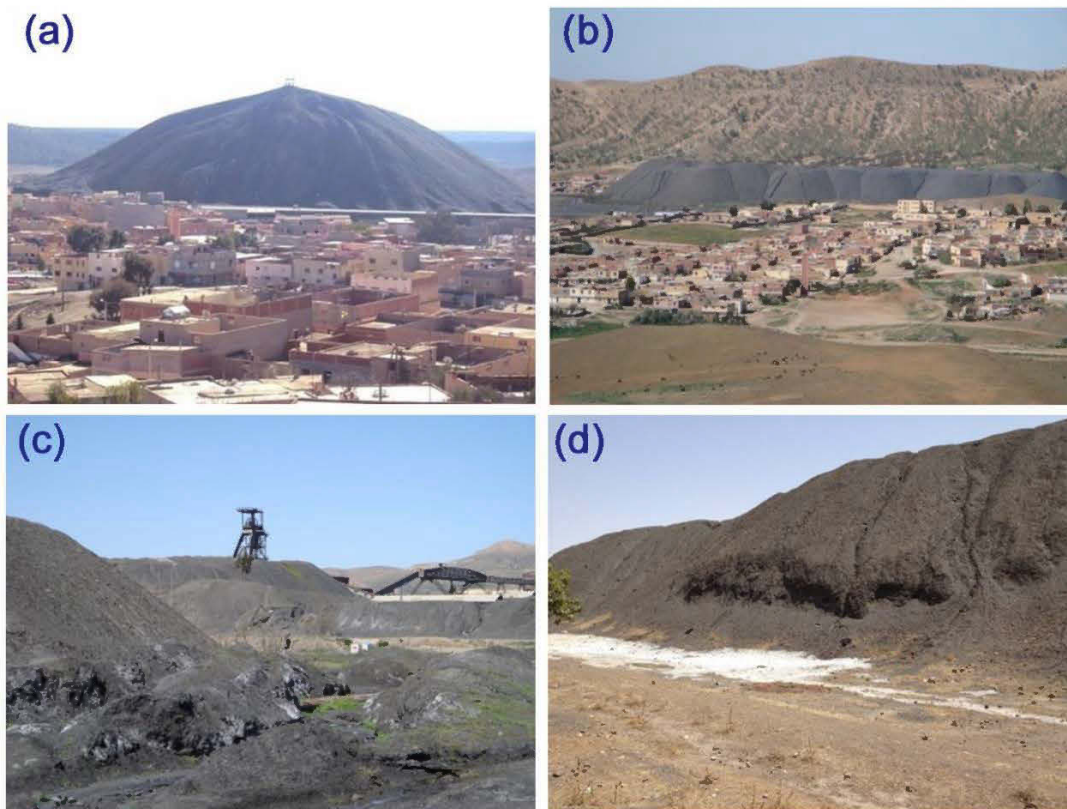


Figure 7.2 Coal mine waste rocks dumps in Jerada city, Morocco; (a) old coal waste rocks, (b and c) recent coal waste crocks, (d) white salts deposits in the proximity of coal wastes.

The use of CMWR in brick making industry is one of the most sustainable and efficient management ways. At the industrial scale, two brick plants in China (Fan et al., 2014)

and Poland (Stolecki, 2003) produce, annually, 160 and 20 million pieces of bricks, respectively, from CMWR. Laboratory Scale Studies have shown that the combustion of high amount of coal particles may increase porosity proportion in fired bricks, leading to high water absorption rate, which deteriorates long term durability performance of fired bricks (Lafhaj et al., 2008). So, it is difficult to reach important natural clay substitution rates when coal wastes containing high coal content are used. Substitution rates of 30% and 50% were reached respectively by (Yoo et al., 2005) and (Lemeshev et al., 2004). That is why the aim of this study is to recover the remaining coal in CMWR by froth flotation and then to manufacture fired bricks from flotation wastes called treated (decarbonized) coal mine tailings (TCMT). The study also explores the feasibility of manufacturing fired bricks from CMWR without the elimination of coal and to determine an optimum substitution rate of natural shales.

7.2 Materials and methods

7.2.1 Raw materials

A representative sample of CMWR was collected from the dumps, nearby Jerada city, which had been piled up for more than 85 years. The amount of landfilled CMWR is estimated at approximately 25 million tonnes. Due to its high content in carbon (more than 6 wt.%) in the form of anthracite coal, CMWR sample underwent a pre-treatment process to recover the remaining coal using a froth flotation process. High coal content may lead to the deterioration of fired bricks properties due to the formation of coarse pores. The methodology used is illustrated in Figure 7.3. Once coal was recovered, a second type of waste is produced; called herein treated coal mine tailings (TCMT). The shale for brick (ShB) (reference material) was supplied by a local brick making facility. The wastes and shales were passed through a 2 mm sieve, dried at low temperature (60°C), homogenized, and preserved in sealable plastic bags.

7.2.2 Raw materials characterization

The grain size distribution was performed using a laser analyzer (Malvern Mastersizer). The specific gravity (Gs) was identified with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). The plasticity and liquidity limits were evaluated using Atterberg limits method according to ASTM-D4318 (2000). The major and trace elements were analyzed using respectively an X-ray Fluorescence (Bruker, Tiger Model) and a digestion ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) followed by inductively coupled plasma with atomic emission spectroscopy (ICP-AES) (Perkin Elmer Optima 3100 RL). The crystalline phases present in wastes and shales were determined by the X-Ray diffraction (Bruker AXS Advance D8), Cu $K\alpha$ radiation. The DiffracPlus EVA software was used to identify mineral species and TOPAS software to quantify the abundance of all identified minerals. The Thermal behavior was investigated by thermogravimetric analysis (TGA) (TA Instruments® Q600 SDT), using alumina crucibles in an air atmosphere with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded using a Bruker IFS 55 spectrometer operating in the range $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$. The toxicity characteristic leaching procedure test (TCLP) (US-EPA 1311) was used to evaluate the leaching behavior of all the studied samples.

7.2.3 Coal recovery and characterization

Anthracite coal was recovered from CMWR using consecutive practical steps of crushing, grinding, washing and froth flotation to reach the desired recovery yield. Flotation tests were carried out at room temperature in a modified capacity batch flotation cell. Diesel and methyl iso-butyl carbinol (MIBC) were used respectively as collector and frother to recover coal. The procedure is described in Figure 7.3. Detailed results are not presented in this study and will be the subject of a detailed separated paper. The properties of the recovered coal will only be presented. Once recovered, coal concentrate product was characterized for its particle size distribution using a laser analyzer (Malvern Mastersizer), its calorific value using a calorimeter (Parr, 6400), its total inorganic Carbon content using induction furnace analyser (ELTRA CS-2000)

and finally its ash content using thermogravimetric analysis (TGA) (TA Instruments® Q600 SDT). The ash content is the weight percent of material remaining after coal sample is totally burned out at 815°C for two hours.

7.2.4 Laboratory brick samples manufacturing

The procedure followed to manufacture fired bricks is described in Figure 7.3. Different mixtures of wastes and shales were prepared to produce bricks containing up to 100 wt.% of wastes (Table 7.1). The mixtures were then homogenized, mixed with adequate amount of water, pressed under 6 MPa using a hydraulic press to produce two forms of samples; rectangular prism proofs 100 x 20 x 12 mm to assess the engineering performances of bricks and cylindrical blocks 5.4 mm \varnothing x 38 mm high to evaluate their leaching behavior. The green samples were then dried at room temperature during 24h followed by a controlled drying process in an electric oven at 60°C for 24h. Once dried, the bricks were fired, in a muffle furnace (Nabertherm©) with a heating rate of 30°C/h, held at the optimal temperature 1020°C for 5h. The unfired and fired M0 bricks are also presented in Figure 7.3.

Table 7.1 Mixes realized to prepare fired bricks.

Mix design	CMWR (wt.%)	TCMT (wt.%)	ShB (wt.%)	Water (wt.%)	BaCO ₃ (wt.%)
M0 (reference)	0		100	11	0.02
M60	60		40	11	0.02
M70	70		30	11	0.02
M80	80		20	11	0.02
M90	90		10	11	0.02

M100	100		0	11	0.02
MT60		60	40	11	0.02
MT70		70	30	11	0.02
MT80		80	20	11	0.02
MT90		90	10	11	0.02
MT100		100	0	11	0.02

7.2.5 Fired brick samples characterization

The engineering, environmental, and durability properties of fired bricks were determined. The flexural strength was investigated, using a universal testing machine (Zwick Roell) with a load capacity of 30 kN, according to ASTM-C674 (1999). The apparent density, water absorption, and apparent porosity of fired bricks were measured according to ASTM-C373 (1999). The Firing shrinkage was measured according to ASTM-C326 (2003). The durability of fired bricks was further assessed using efflorescence test (ASTM-C67, 2003), and soluble salts were determined using the European standard test EN 772-5. The texture and distribution of pores were further analysed using scanning electron microscopy (SEM), X-ray computed tomography (CT) and mercury intrusion porosimetry (MIP). X-ray computed tomography (CT) is a non-destructive technique that was used for its efficacy to observe pores sizes and to determine connectivity between these pores at the internal structure of the studied materials (Fukuda et al., 2012; Panahi et al., 2012). The use of this relevant technique in fired bricks characterization is, however, not reported in the literature.

The leaching tests were performed on both cylindrical monolithic fired bricks according to the Dutch standard test, NEN-7375 (2004) and grinded materials according to the toxicity characteristic leaching procedure test (TCLP) (USEPA 1311). The leaching tests have been performed on the reference and selected optimal recipe samples.

The emissions of gaseous pollutants (CO₂, SO₂, HCl, HF, etc.) during the firing process are estimated using the Equation 1 (Coronado, 2014).

$$\gamma_i = 10000 * \frac{M_{wi}}{A_{mj}} * \left(\frac{100}{100 - LOI} * C_r^j - C_f^j \right)$$

Where, i = polluting compounds (CO₂, HCl, HF, SO₂, etc.); j = constituting elements (C, Cl, F, S, etc.) of the polluting compounds, γ_i = emission (in mg of compound i per kg of ceramic produced); LOI (%) = loss on ignition at the sintering temperature 1020°C of each material; M_{wi} = molecular weight of the polluting compounds; A_{mj} = atomic mass of the element; C_{rj} = concentration of element (j) in the raw material, and C_{fj} = concentration of element (j) in the fired product.

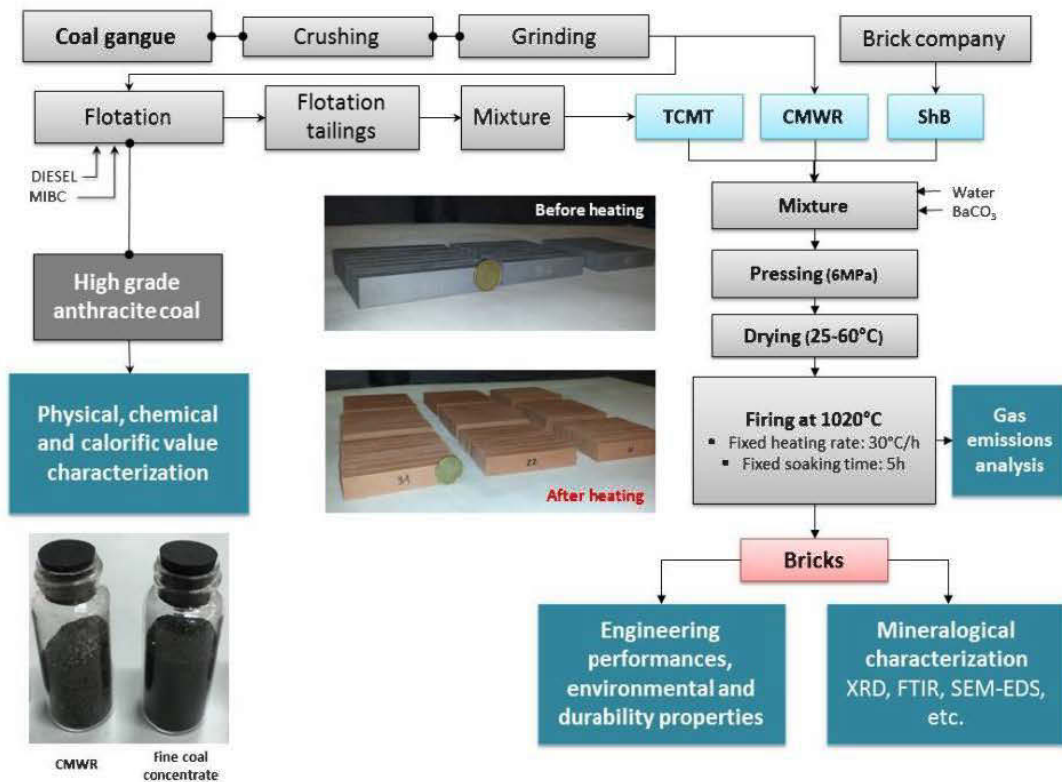


Figure 7.3 Coal recovery and eco-friendly bricks production and characterization scheme.

7.3 Results and discussion

7.3.1 Raw materials characterization

- *Physical characterisation*

The fineness of particles and particle size distribution are of big importance in the brick making. The fineness of particles ensures bricks with a better surface quality, provides a high aesthetic appearance and high mechanical strength due to the possibility of sintering at lower temperatures (Samara, 2007). The particle size distribution is shown in Figure 7.4. The first goal was to prepare coal gangue in a way to obtain almost similar properties as the reference material (ShB). This is why ShB and CMWR present practically a comparable grain size distribution. Due to the second grinding process realized on CMWR during the flotation process, it was envisaged that TCMT presents a fine particle size distribution. The D_{50} for ShB and CMWR varied in 300-400 μm range while that in TCMT was less than 15 μm . Furthermore, it was observed that the proportion of clayey particles ($<2\mu\text{m}$) was more important in TCMT (10 wt.%) than those in CMWR (4 wt.%) and ShB (3 wt.%).

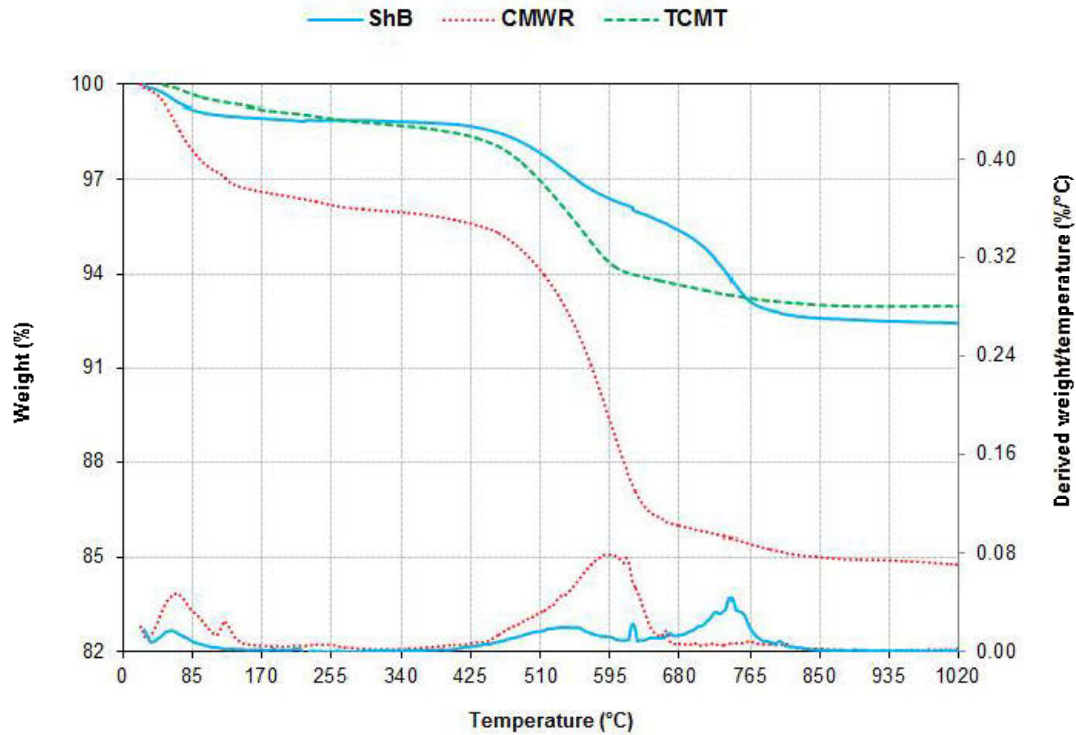


Figure 7.4 Particle size distribution of coal waste rocks (CMWR), treated coal mine tailings (TCMT) and shales for brick as reference material (ShB).

The other physical properties are presented in Table 7.2. The specific surface area was practically similar in TCMT and ShB while it was lower in CMWR sample. The plasticity index of wastes was considerably important in the case of TCMT. This was due to the presence of high amount of clayey materials.

- *Chemical Characterisation*

The chemical composition of raw materials is highlighted in Table 7.2. Coal wastes (CMWR and TCMT) are composed mainly of the same amount of oxides SiO_2 (54-57%), Al_2O_3 (17-19%), Fe_2O_3 (8-9 %) and alkali; Na_2O (0.6-0.7 wt.%), K_2O (2.7-3 wt.%) and alkali earth; MgO (1.2-1.4 wt.%), CaO (0.8-1 wt.%) oxides. In comparison

with the reference material, coal wastes presented similar content in silica and higher amount in terms of alumina and iron oxides (expressed as Fe_2O_3). However, ShB presented high proportion of modifier oxides (K_2O , CaO and MgO). Carbon was significantly important in CMWR (6 wt.%) in comparison with that in TCMT (1.4 wt.%) and ShB (0.8 WT.%). The presence of carbon in raw materials is favorable due to its capacity to reduce the required sintering temperature for bricks making. This is ensured by the produced energy during the combustion of coal. However, the presence of high amount of carbon is not encouraged environmentally because it increases the concentrations of greenhouse gases emissions. The coal recovery by froth flotation allowed the reduction of carbon content in the CMWR sample by more than 77 %.

Table 7.2 Physical, chemical, mineralogical compositions and metals leaching behavior (TCLP) of CMWR, TCMT and ShB.

		CMWR	TCMT	ShB	
Physical properties	Specific gravity (g.cm ⁻³)	2.64	2.73	2.72	
	Specific surface area (m ² .g ⁻¹)	13.84	15.76	15.53	
	Plasticity limit (%)	13.46	15.69	10.41	
	Plasticity index (%)	6.25	12.51	5.64	
Major oxides (wt. %)	SiO ₂	54.20	56.75	57.45	
	Al ₂ O ₃	17.68	18.80	15.21	
	Fe ₂ O ₃	8.90	8.94	6.28	
	MgO	1.34	1.28	3.79	
	Na ₂ O	0.64	0.68	1.03	
	K ₂ O	2.79	2.97	3.54	
	CaO	1.00	0.84	2.83	
	TiO ₂	0.76	0.83	0.69	
	Carbone	6.09	1.21	0.92	
	Sulphur	0.47	0.21	0.6	
	LOI	12.50	8.75	6.45	
Trace elements (ppm)	Ba	399	415	349	
	Cr	198	192	91	
	Pb	164	193	121	
	Mo	33	36	33	
	Co	29	32	23	
	Ni	92	86	53	
	Cu	34	72	29	
	Cd	<5	<5	<5	
	Zn	<55	<55	<55	
	As	<5	<5	52	
Mineralogical composition (%)	Quartz	42	30	36	
	Chlorite lib	12	10	13	
	Muscovite	37	51	29	
	Albite	4	4	13	
	Calcite	-	-	2	
	Pyrite	1	-	1	
	Ankerite	2	-	4	
	Anatase	2	-	2	
Metals leaching (TCLP) (µg.L⁻¹)	As	5000 *	30	30	
	Ba	100000*	51	662	1350
	Cd	1000 *	1.5	1.5	1.5
	Cr	5000 *	7	9	9
	Cu	-	87	818	122
	Mo	-	4.5	4.5	4.5
	Pb	5000 *	90	65	45
	Zn	2000 *	536	1170	335

* Regulation limit (US EPA limits)

- *Mineralogical characterization*

The amount of crystalline minerals identified by XRD and quantified by TOPAS software is illustrated in Table 7.2. It is clearly evidenced that all the studied materials are composed mostly of the same crystalline phases; quartz (SiO_2), muscovite ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$), chlorite, albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), anatase (TiO_2) and ankerite ($\text{Ca}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$). Important amount of muscovite was detected in TCMT. Pyrite (FeS_2) was detected only in low content in ShB and CMWR, while calcite (CaCO_3) was slightly present only in ShB.

The presence of coal and pyrite in CMWR is confirmed by optical microscopy observations (Figure 7.5). One can observe the different forms in which anthracite coal exists in coal wastes; (i) completely liberated particles without (Figure 7.5-a) or with framboidal pyrite inclusions (Figure 7.5-f), (ii) associated (Figure 7.5-b), and (iii) included with gangue minerals (Figure 7.5-c,d,e). The length of these coal particles was in the 10-600 μm range. The knowledge of these forms is important to better understand the behavior of physical and microstructural properties of coal wastes based fired bricks. Some particles of pyrite were identified in the framboidal form. This type of pyrite is known for its high reactivity (Chatain et al., 2012). Due to the alteration/oxidation of CMWR for more than 50 years, one can see that pyrite particles were completely or partially oxidized (Figure 7.5-g and h).

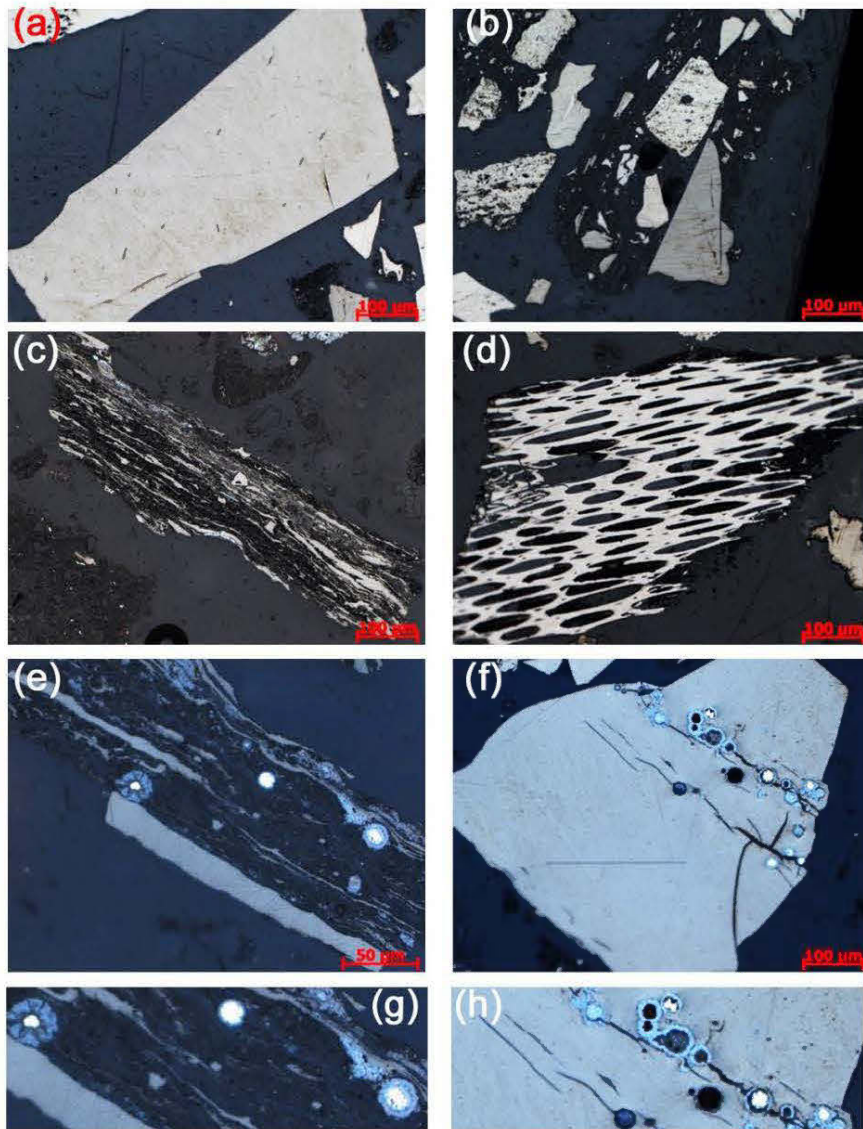


Figure 7.5 Optical microscopy observations of coal mine waste rock (CMWR) sample.

- *Thermal behavior*

During the thermal process of brick making, various physical, chemical and mineralogical transformations took place. Due to the decomposition of some minerals

involved in complex reactions, sintering process results in the formation of new crystalline and amorphous phases. These transformations are highly responsible of the physical and mineralogical properties of the finished products. The TG/dTG curves of coal wastes and shales are illustrated in Figure 7.6. The loss on ignition of coal wastes and shales is basically explained by; (i) the loss of hygroscopic and crystal water (0-200°C), (ii) the water dihydroxylation and organic matter (mainly coal) decomposition (425-680°C), and finally (iii) the decomposition of carbonates minerals. The weight loss values achieved by TGA analysis are in good agreement with LOI results; 12.5, 8.75 and 6.45 wt.% were obtained respectively for CMWR, TCMT, and ShB samples (Table 7.2).

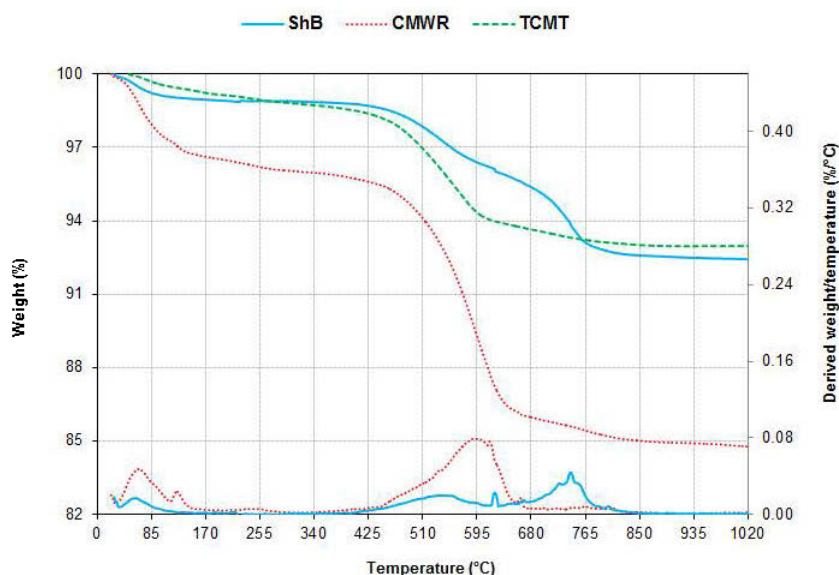


Figure 7.6 The TG/dTG analysis of CMWR, TCMT and ShB samples.

- *Environmental behavior*

The leaching of heavy metals from studied materials was assessed according to the American Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP-method 1313, USEPA).

The Extraction solution No.1 based on acetic acid was used to evaluate the mobility of most concern contaminants. The results of metals leaching behavior versus the thresholds for granular wastes in landfill are illustrated in Table 7.2. The amounts of leached metals (Ba, Cu, and Zn) from TCMT sample are slightly important in comparison with those from CMWR and ShB samples. This could be explained by the increased specific surface area and the particle size fineness of TCMT. The leaching of lead is similar in both coal wastes. Generally, it is evidenced that almost all of the contaminants are below the required levels for granular wastes in landfill (US-EPA, 2009). Therefore, coal wastes could be considered nonhazardous wastes.

7.3.2 Recovered anthracite coal properties

Anthracite coal is known for its high heating value per ton. It allows, when burned, reaching an energy production of more than 13 500 BTU/lb. It gives off more heat than any other combustible material. This property makes anthracite the cleanest, efficient, and the most comfortable source of energy. The detailed results of froth flotation process used in this study are not the subject of the current paper. Only the properties of the recovered coal concentrate are presented (Table 7.3). Coal recovered by froth flotation allowed the recovery of more than 60% of the residual coal in the CMWR. The characterization results indicate that very fine coal ($D_{90} < 52 \mu\text{m}$), composed of very low amount of ash and sulfur, provides a high gross calorific value greater than 13 500 BTU/lb.

Table 7.3 Physical, chemical and petrographic properties of concentrated coal.

	Carbon (%)	Sulfur (%)	Ash (%)	D ₁₀ (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₀ (μm)	Calorific value (BTU/lb)
Fine anthracite coal	92	0.9	4	5	21	52	13847
Commercial coal	> 70	< 5	0-30	-	-	-	6000-14000

7.3.3 Sintered brick samples properties

7.3.3.1 Physical and mechanical characterization

One of the aims of this work is to determine the extent to which the shale materials can be substituted by coal wastes. Therefore, six mixtures containing up to 100% of each type of coal wastes were prepared. The impact of the addition of coal wastes was assessed by testing the required parameters related to the manufacturing process such as; firing shrinkage, flexural strength, open porosity, apparent density, water absorption, and loss on ignition. The evolution of the engineering properties of coal wastes based fired bricks depending on the waste proportion is presented in Figure 7.7. According to the nature of the waste added, physical properties presented different tendencies.

- Firing shrinkage increased with the addition of both CMWR and TCMT. It is observed that this parameter was significantly affected if the mixture consisted of 60 wt.% of coal wastes. For 60 to 100 wt.% mixtures, the firing shrinkage was slightly affected but was somewhat important in TCMT fired samples. The increase of firing shrinkage with the addition of coal wastes reflects the enhanced sintering process, which tends to densify the brick mass and increase its volume reduction.

- Water absorption varies in the range between 7% and 13% for all the studied brick samples. The lowest water absorption rate was observed for the reference brick (8 wt.%), and the highest one for the sample containing 100% of CMWR (12 wt.%). Generally, water absorption increased with the addition of both coal wastes. The increase in water absorption rate is explained by the increase in open porosity of bricks with the addition of coal wastes. The bricks with 100% of TCMT presented low values of water absorption (10%). High values of carbon in CMWR (6 wt.%) against a value of 1.4 wt.% for TCMT may explain, among other parameters, the difference in open porosity and then in water absorption rate between CMWR and TCMT fired bricks. This is due to the decomposition of organic matter (coal), which leads to gas release

and high porosity. Furthermore, this difference may be attributed also to the vitrification and sintering processes, which were significantly enhanced in TCMT bricks (Figure 7.11). This mechanism led to the decrease in the number of pores in this sample. The examinations of porosity of brick samples using the mercury intrusion porosimetry is illustrated in Figure 7.8. This analysis revealed that the spectrum of pores distribution was narrower in TCMT bricks than in CMWR and ShB ones. After a second intrusion of mercury in the studied brick samples, the porosity showed a different trend. It clearly supported the difference of pores between TCMT and CMWR bricks. It is evidenced that CMWR brick samples contained pores with larger diameter in the ranges (0.05-14 μm) and (42-71 μm), while the high proportion of pores in TCMT bricks were located in the range (0.05-4 μm). One can also see the difference of pores distribution between the first and second mercury intrusion. It was observed that pores diameter shifted towards larger pores in the case of CMWR while it was slightly different in TCMT bricks. This suggested the heterogeneity of pores in CMWR bricks and a homogeneity of pores in TCMT ones. In other words, these results confirmed the presence of trapped porosity in the studied samples with pores having larger radii hidden by finer pores. Also, it is important to mention that the amount of trapped porosity was greater in CMWR bricks than in TCMT and ShB ones. This finding was supported by the tomography analysis (Figure 7.9), which identified the larger pores in CMWR based bricks.

- It was observed that the flexural strength was significantly affected by the type of the coal waste added. It is observed that the flexural strength increased from 9 MPa for the reference brick to 11 and 16 MPa for bricks containing 60 wt.% of CMWR and TCMT respectively. Between 60% and 100% of CMWR and TCMT, the flexural strength increased with TCMT addition and decreased with CMWR addition. The flexural strength of bricks containing 100% of TCMT is 83% greater than the one of the reference brick. The enhancement of flexural strength with the addition of TCMT

may be explained by the high bonding interactions between particles which was improved with the fineness of TCMT particles and its plasticity. The presence of holes with different diameters, which are considered the regions of great weakness, may explain the reduction of flexural strength in CMWR bricks. The formation of a glassy phase that is known to enhance the mechanical strength of ceramic bodies may also be the reason behind the enhancement of the mechanical strength in TCMT bricks. The fineness of particles in TCMT could be also another reason. It is known that finer the raw materials particles, better is the surface contact and diffusion phenomena, which are involved in sintering process.

- The density also varied with the type of the coal waste. The addition of 60 wt.% of CMWR decreased the density of the reference brick by about 7%. This finding was predicted due to the removal of organic matter during the firing process of bricks, which left pores inside the fired bricks matrix. When more than 60 wt.% of CMWR was added, the density is slightly affected. However, a different trend of density was perceived when TCMT was added. An increase of 6% in density is perceived when 70% of TCMT is added to the mixture and a decrease of 3% is observed when up to 100% of TCMT is added. The increase of density in the mixes MT60 and MT70 might be explained by the enhancement of vitrification process which tends to fill the pores in these mixes. Otherwise, the decrease of density in the mixes MT100, where it reached 1.97 g/cm^3 , was attributed to the increase of porosity in TCMT bricks.

- As expected, the loss on ignition increased with the incorporation of coal wastes. It reached high values with the incorporation of CMWR (13%) while it reached low values for MT100 (9%) and M0 (7%) bricks. This is attributed to the content difference in organic matter (coal) in the studied samples.

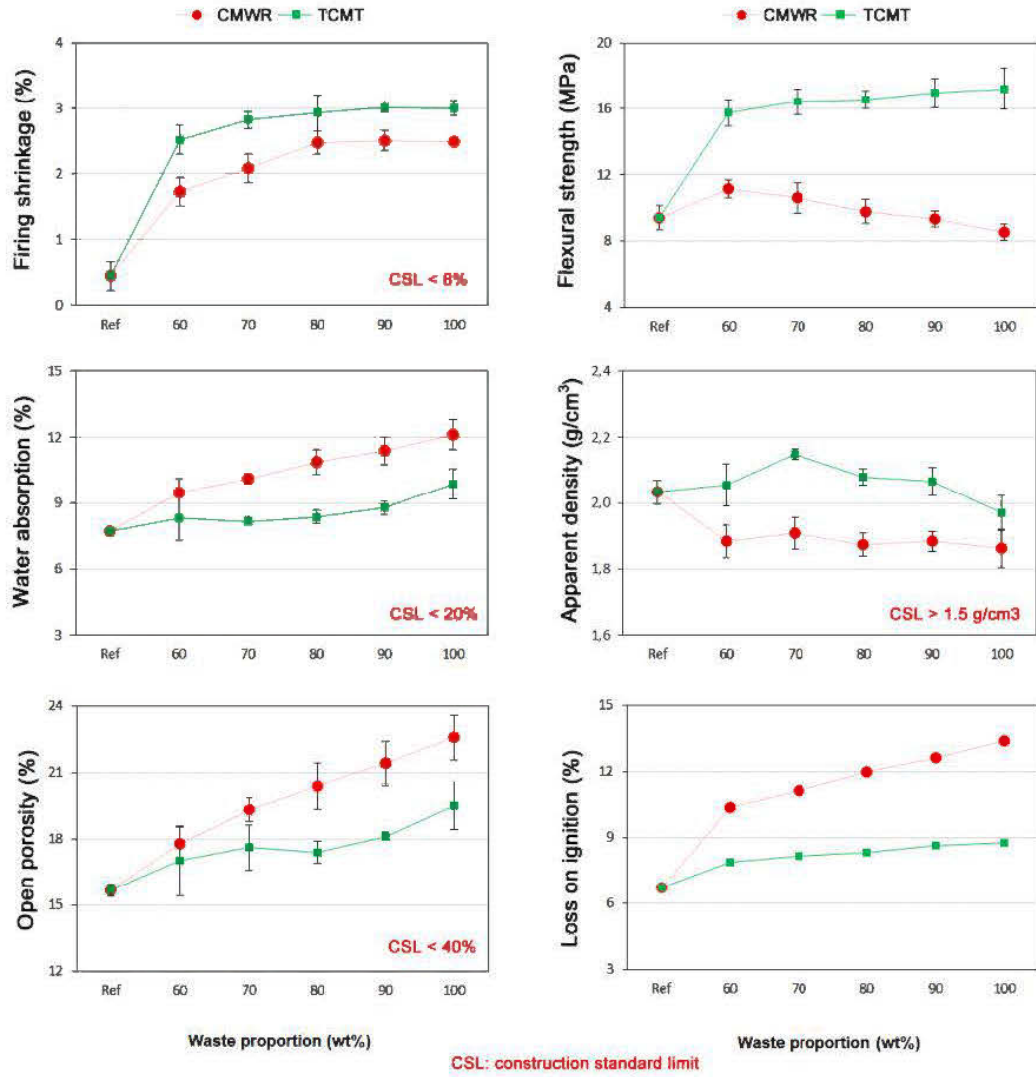


Figure 7.7 Evolution of physical and mechanical properties of fired bricks containing up to 100% coal wastes.

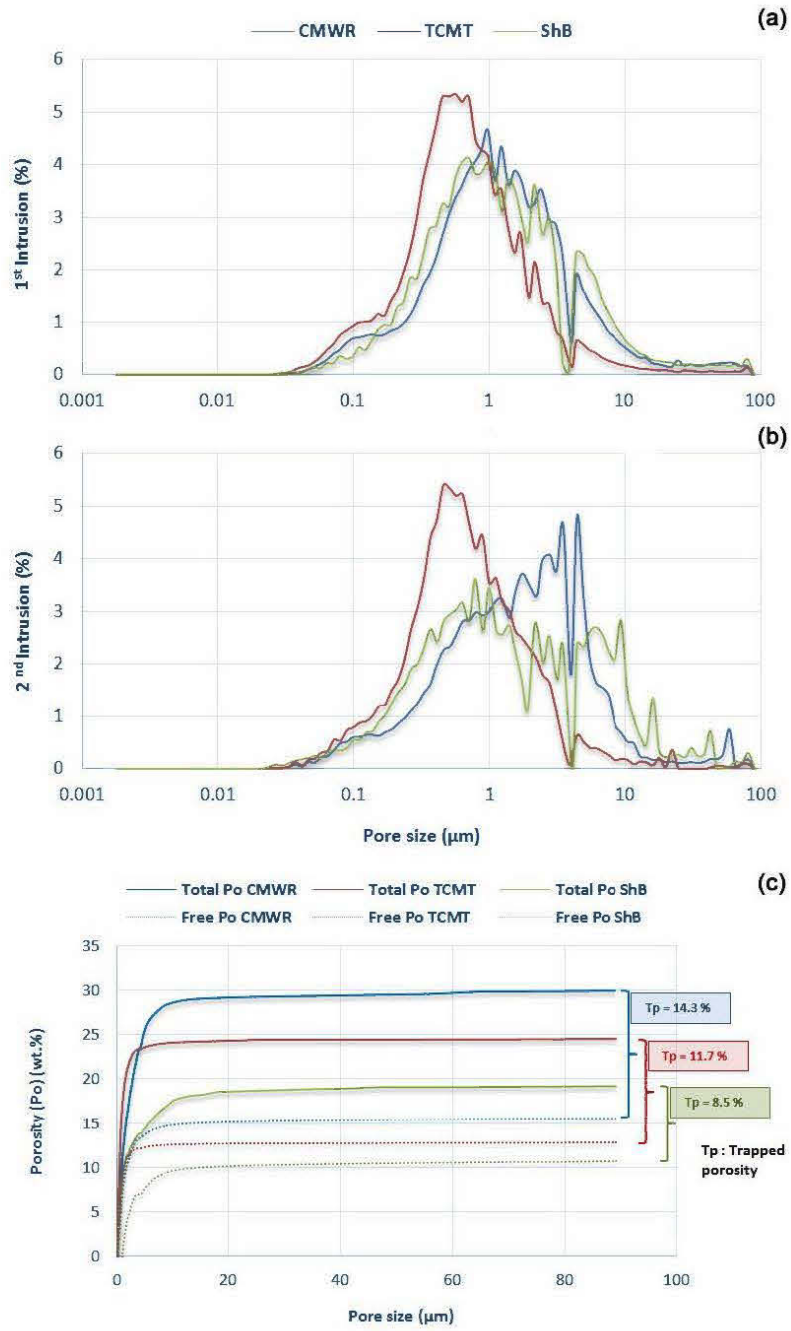


Figure 7.8 Porosity distribution in the studied brick samples.

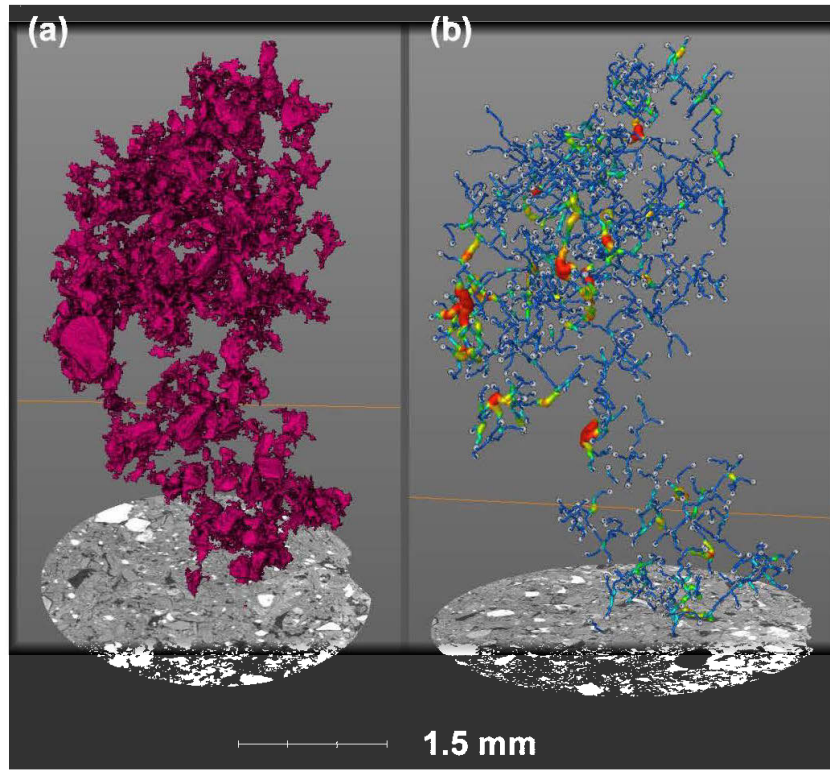


Figure 7.9 3D Imaging by X-ray tomography of (a) porous media in CMWR sample fired at 1020°C and (b) its pores network connectivity.

7.3.3.2 Mineralogical characterization

- *XRD characterisation*

During the firing treatment, various mineralogical transformations take place and give rise to new crystalline and amorphous phases. After determination of formed crystalline phases, a semi-quantification of the selected samples phases formed at 1020°C using TOPAS software was performed. The results are presented in Figure 7.10. The mineralogical examination results revealed that quartz (SiO_2) was the predominant phase in all the studied samples. Remaining phases were albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), hematite (Fe_2O_3), spinel (MgOAl_2O_3), anhydrite (CaSO_4) magnetite

(Fe_3O_4) and rutile (TiO_2). The thermal decomposition of pyrite and the dihydroxylation of amorphous iron phases not detected by XRD in the raw samples might be responsible for the apparition of hematite and magnetite. The formation of anhydrite may be attributed to the contact between calcium rich minerals (ex. calcite) and sulfur oxide gases caused by the decomposition of sulphide minerals (ex. pyrite). The disappearance of muscovite minerals may be responsible of the apparition of spinel phase (WF and RE, 1951). It is reported that muscovite starts to decompose into vitreous phase and into mullite starting from 800°C (Cultrone et al., 2001). Nevertheless, it is noted that the mineralogical composition of all studied samples was mostly the same with some minor differences in terms of quantity. As a conclusion, the physical and mechanical properties difference among the studied samples was highly influenced by the vitreous phase content.

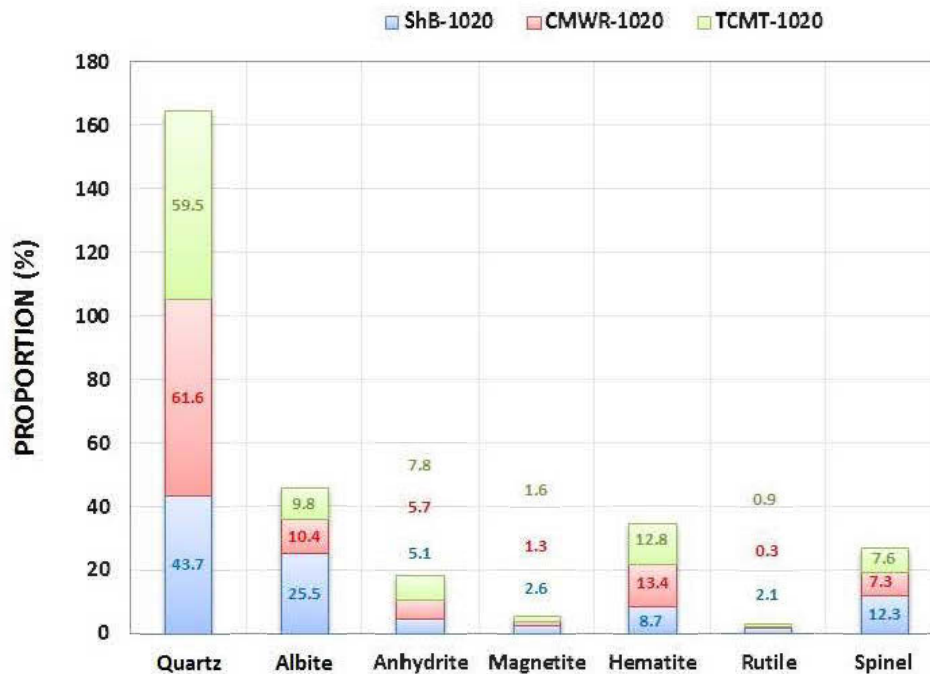


Figure 7.10 Quantification of crystalline phase minerals in fired CMWR, TCMT and ShB samples.

- *SEM characterisation*

In order to evaluate the relationship between the final properties of CMWR, TCMT, and ShB based bricks with the microstructure, SEM observations were conducted on each sample surface fracture (Figure 7.11). A big difference of microstructure could be noticed among the different studied bricks. Some irregular and large pores were observed in the case of CMWR bricks resulting from the burning of organic matter. This form of porosity existed only in the case of CMWR bricks. These pores were considered regions of weakness and resulted in mechanical strength reduction. It was also observed the formation of some small spherical particles in some porous regions (Figure 7.11d). These particles form a sort of fine network and characterized by its richness in Mg, Ca, S, Fe, and less Si and Al. This form of porosity was reported in the literature in which pore forming wastes are used to manufacture fired bricks with reduced thermal conductivity (Eliche-Quesada et al., 2012; Sutcu and Akkurt, 2009). In contrast, smaller and smaller number of pores was perceived in the TCMT bricks. Indeed, typical spherical pores (Figure 7.11e), resulted from the liquid phase flow during the sintering process, were observed in TCMT bricks. Also, a compacted and bonded mass with almost no inter-particulate pores were also observed as shown in Figure 7.11f. The diffusion phenomena during the sintering process, which provides the strengthening of ceramic materials, may explain the formation of grain boundaries due to interface reactions. This mechanism led to the densification of the mass and the reduction of porosity as confirmed by the physical properties in Figure 7.7.

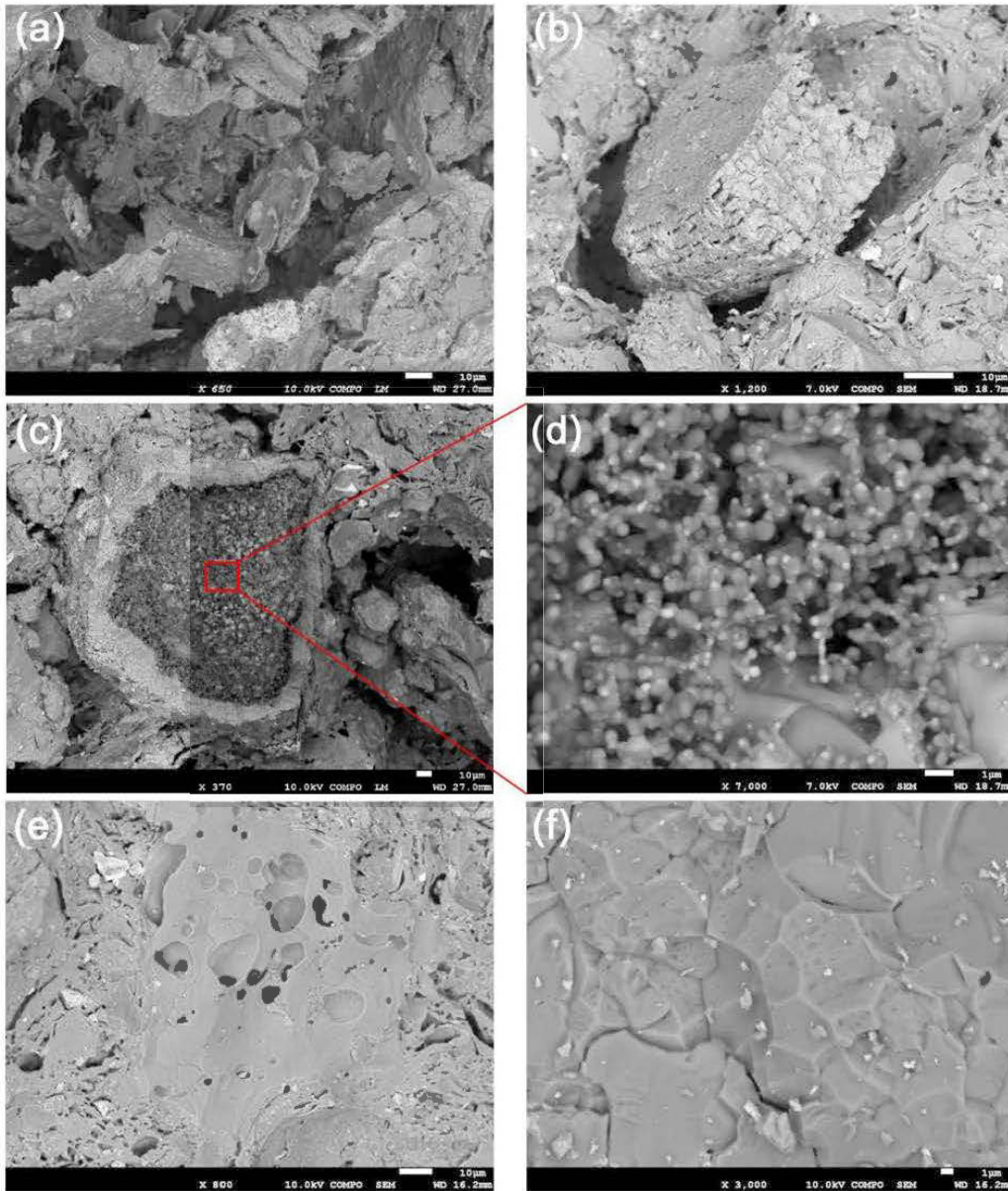


Figure 7.11 SEM micrographes of coal mine waste rock (CMWR) (a to d) and treated coal mine tailings (TCMT) (e and f) bricks.

- *FTIR characterisation*

During thermal treatment, various transformations, depending on the mineral and the organic content, took place and affected significantly the properties of fired bricks. Therefore, the molecular structure of unfired and fired samples was investigated, and the FTIR spectra are presented in Figure 7.12. The results highlight the disappearance of pics which centre approximately 1433 and 1448 cm^{-1} related to aromatic C=C deformation and stretching vibrations. This confirms the total combustion of organic matter. Also, the bands at 1461 and 2518, related to carbonates CO_3 in ShB sample, vanished after firing treatment. Moreover, it was observed that the broad symmetry band (1300-900 cm^{-1}), centered at about 1000 cm^{-1} in all raw materials is transformed into two broad peaks centered at about 1020 and 1140 cm^{-1} . These pics were assigned to Si-O-Si (silicates) and S-O (sulfates) stretching vibrations, respectively. This finding was supported by XRD results that confirmed the formation of new phases such as anhydrite (CaSO_4). The pics at 1990, 1866, 1880, 1675, 1606, 1524, 1490, 799 and 692 cm^{-1} were also assigned to quartz vibrations while those at 3620 and 3400 cm^{-1} were ascribed to hygroscopic water of clay minerals.

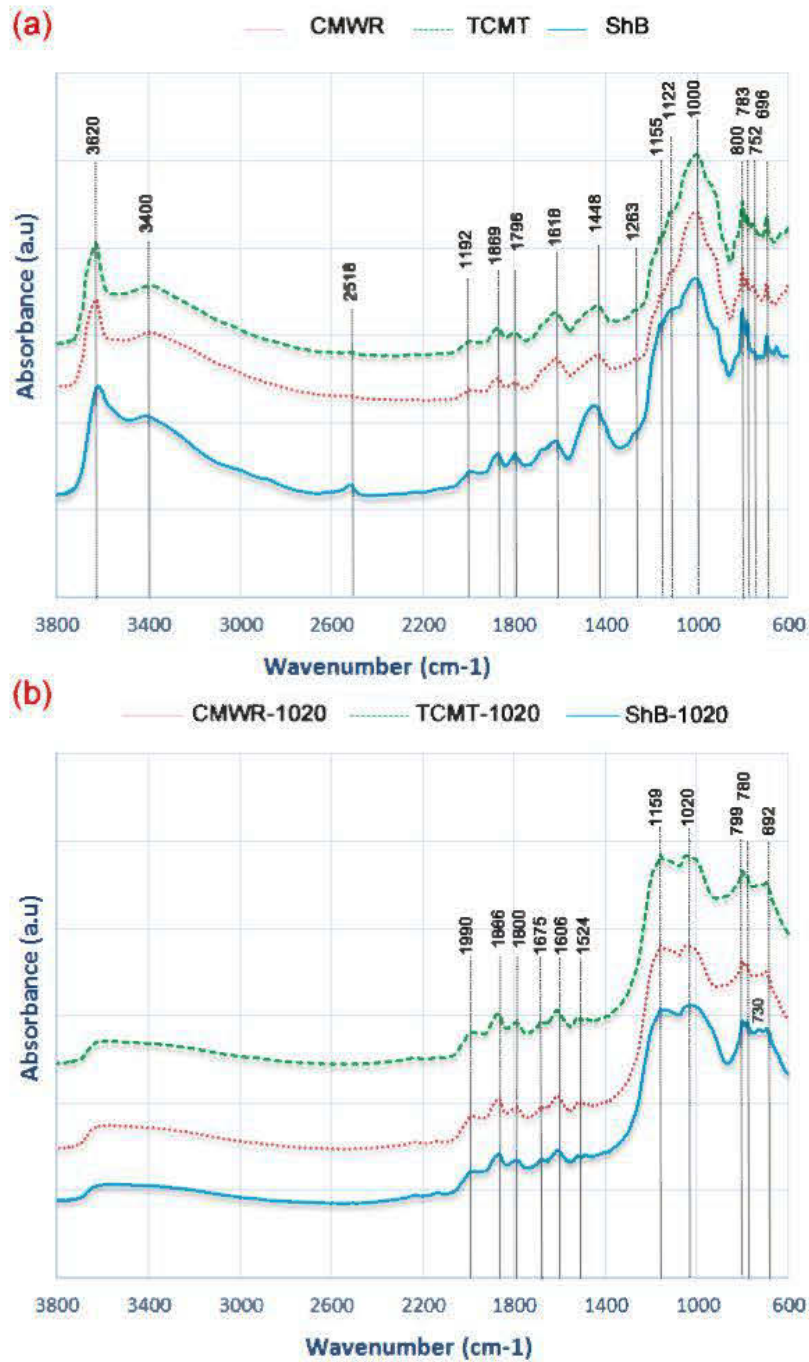


Figure 7.12 FTIR spectra of (a) unfired and (b) fired samples.

7.3.3.3 Environmental behavior and durability

The leaching of heavy metals from selected fired bricks was assessed using the tank leaching test (Dutch test NEN 7375, 2004) and the toxicity characteristic leaching procedure (TCLP) (US-EPA 1311). Gas release during the firing process was estimated using the equation 1. The durability of bricks was also assessed by means of the efflorescence test ASTM-C67 (2003) and Soluble salts release (EN 772-5). The results of all these tests are presented in Table 7.4.

- *Tank leaching tests (NEN 7375)*

The results of this test indicated that the leaching of heavy metals and sulfates from selected fired bricks were under the limits fixed by the Building Material Decree (BMD, 1999). Important concentrations of sulfates were observed in the case of CMWR fired bricks. It is worth mentioning that coal flotation has a beneficial effect and allows the decrease in the concentration of sulfates; by more than 75% and almost all the other elements except lead and molybdenum.

- *Metals leaching: TCLP*

The end of life of fired bricks was evaluated according to the toxicity characteristic leaching procedure. The mobility of heavy metals depends on several factors such as the firing temperature, the mineralogy composition and pH of the leach solution. In this study, the leach solution number one was used ($\text{pH}=4.93\pm 0.05$) with a solid-liquid ratio of 1:20. Heavy metals mobility results are presented in Table 7.4. It is noted that the mobility of As and Zn were increased after the thermal treatment while all the other elements mobility was significantly reduced. All concentrations were in agreement with the limits for non-hazardous waste that are fixed by US-EPA regulation.

Table 7.4 Environmental and durability properties of selected fired bricks at 1020°C.

Soluble salts concentrations									
Samples	Ca	K	Mg	Na	Fluorides	Chlorides	Na ⁺ + K ⁺	Sulfates	
	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
CMWR-1020	157	4,68	3,57	5,4	-	-	10,08	40,8	
TCMT-1020	92,9	6,16	8,31	6,18	-	-	12,34	26,1	
ShB-1020	206	4,72	3,45	5,39	-	-	10,1	52,2	
Good quality bricks	< 30							< 60	
Dutch test NEN 7375									
Samples	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Pb	Zn	Sulfates
	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²	mg.m ⁻²
CMWR-1020	<DL	159	<DL	<DL	<DL	8	8	14	10659
TCMT-1020	<DL	67	<DL	<DL	<DL	9	11	8	4611
ShB-1020	<DL	175	<DL	<DL	<DL	4	8	15	7650
Regulation limit *	435	6300	12	1500	540	150	1275	2100	4500000
TCLP test									
Samples	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Mo	Pb	Zn	Sulfates
	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	µg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
CMWR-1020	1350	117	<DL	3	80	15	<DL	1640	297
TCMT-1020	1270	131	<DL	2	89	15	<DL	1350	184
ShB-1020	156	126	<DL	6	60	9	<DL	1180	374
Regulation limit **	5000	100000	1000	5000	-	-	5000	2000	-

DL Detection limit

* Dutch Building Material Decree (BMD, 1999)

** US-EPA limit

- *Durability – soluble salts and efflorescence test*

The efflorescence phenomenon is one of the undesired properties by brick making industry. It manifests by the apparition of a white scum on the surface of bricks resulting from the migration of soluble salts from the brick matrix to the surface where it finally deposits in several forms. Visual inspection of all fired bricks after the

efflorescence test showed that few little white points were observed only in the case of CMWR fired bricks. Soluble salts test highlighted the high amount of calcium and sulfates released from the control brick (ShB) with a respective mobility of (206 mg/L and 52mg/L) in comparison to those found in the case of TCMT (92 mg/L and 26 mg/L) and CMWR (157 mg/L and 41 mg/L) fired bricks. Again, it is important to underscore the benefits of coal flotation which led to significantly reduce the amount of calcium and sulfates by more than 41 and 36% respectively. Hence, bricks containing 100% of CMWR and TCMT met the requested limits for good quality bricks in terms of $(\text{Na}^+ + \text{K}^+) < 60 \text{ mg/L}$ and $\text{Mg}^{2+} < 30 \text{ mg/L}$.

- *Gas release estimation*

The firing conditions used by fired clay bricks industries (850-1050°C) are usually sufficient to ensure the total decomposition of organic matter, carbonate minerals, and sulphides, leading to the emission of CO₂ and SO₂. Due to the existence of such minerals in the studied samples as shown by the mineralogical study (coal and pyrite), it was important to assess the gas emissions during the firing process. An estimation of the amount of greenhouse gases released during the firing process is presented in Table 7.5. Only carbon and sulfur were studied to evaluate the effect of coal recovery from CMWR on the emissions rate. Results show that CO₂ emissions from CMWR bricks were significantly higher than those from TCMT and ShB. This is attributed to the high amount of carbon in CMWR sample. Moreover, it was noted that the amount of acidifying gases (SO₂) were practically similar in the case of CMWR and ShB samples while they were significantly lesser in TCMT sample. The coal recovery by flotation resulted in a significant reduction of CO₂ and SO₂ emissions by 79.76% and 67.92% respectively. The reduction of SO₂ emissions is explained by the flotation of sulphides included in coal particles (Figure 7.7).

Table 7.5 Gas emissions during the firing process of selected samples (CMWR, TCMT and ShB).

	Carbon (%)		Sulfur (%)		LOI (%)	γ (CO ₂) g/t	γ (SO ₂) g/t
	Raw bricks	Fired bricks	Raw bricks	Fired bricks			
CMWR	6.09	0.03	0.47	0.20	12.50	243454.70	6282.70
TCMT	1.21	0.04	0.21	0.13	8.75	49255.53	2015.04
ShB	0.92	0.02	0.60	0.34	6.45	35414.91	5964.57

7.3.4 Economic, social, and environmental spin-offs

According to the results of this study, two main scenarios may be proposed to best manage the coal mine wastes in a sustainable and efficient way (Figure 7.13). The first scenario aims at the production of bricks directly from CMWR while the second scenario consists of the production of two value added potential products: fine coal concentrate and high mechanical strength bricks. The selection of the optimal scenario is governed by technical, economic and environmental parameters. A real techno-economic feasibility study is needed to better assess the feasibility and viability of each scenario. What is certain is that, from a technical and environmental point of view, it is possible to produce both types of bricks and high quality fine anthracite coal. The benefits of the adoption of one of the scenarios are presented below:

- Using the second scenario by combining coal recovery, and red bricks production will allow a feasible and cost-efficient coal wastes recovery. It will be important to develop a dewatering system to reduce the moisture content in coal concentrate and flotation wastes to provide the humidity required in coal products and brick making plants. To our knowledge, efficient technologies are currently being developed or are already in use in various developed countries.

- It will be possible to produce a fine coal concentrate product which can be used locally by thermal power plants (one is already in the vicinity of CMWR site), fluidized bed boilers, pulverized coal boilers, cement industry, etc. The development of an alternative energy resource from coal wastes could be a sustainable solution for Jerada industrial brownfield land. Moreover, it is worth mentioning that other techniques such as fine coal flotation columns or agglomeration process are recently being developed, which allow enhanced coal recovery yields. The recovery of coal will also contribute to the reduction of the greenhouse emissions (ex. brick making plant) by reducing significant quantities of CO₂.

- It may allow the reuse of the full amount of coal wastes impoundments, leading to a cleaner site easy to reclaim. It will be possible to produce more than 18Mt of bricks with high mechanical strength (scenario 2), or bricks with an important insulation capacity (scenario 1).

- With a treatment capacity of 600t/day, the CMWR dumps would disappear in 100 years. As a result, the negative environmental effects induced by the land occupation area of CMWR can be reduced.

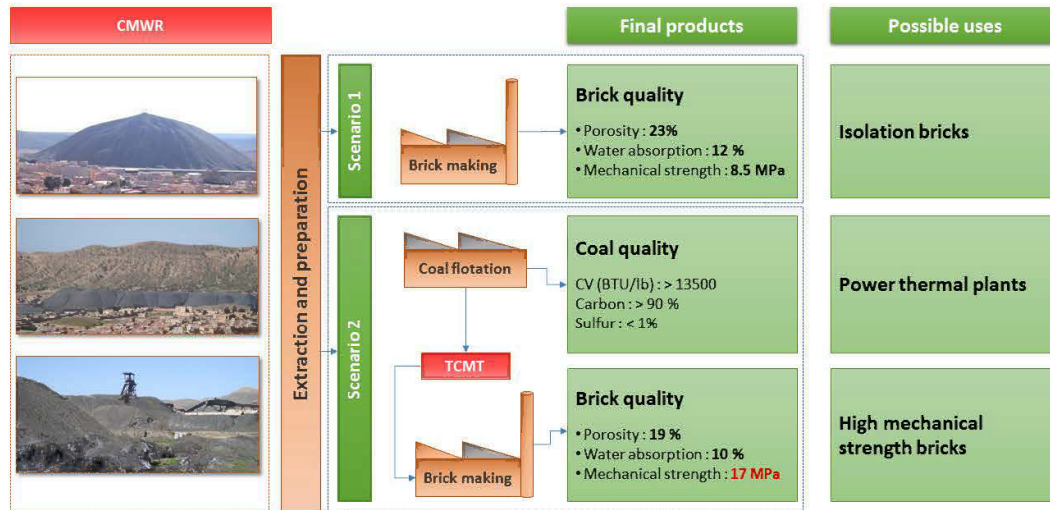


Figure 7.13 Simplified scheme illustrating the main proposed scenarios to best manage coal mine wastes in a sustainable and efficient way.

7.4 Conclusion

The feasibility to recover coal and produce fired bricks from coal mine waste rocks was investigated in this study. After a thorough characterization of raw materials, conducted laboratory tests confirmed the feasibility of reusing coal mine waste rocks from Jerada city (Morocco) for the production of two value added products. The first one consisted of fine anthracite coal with a calorific value of more than 13 800 BTU/lb, sulfur content less than 1%, and ash content less than 10%. The second one consisted of high quality fired bricks containing up to 100% of coal wastes (CMWR and TCMT) which were in agreement with ASTM requirements. It was found that it was possible to produce bricks from TCMT samples with higher mechanical strength than the reference brick. From an environmental point of view, the coal recovery by froth flotation resulted in a significant reduction of CO₂ and SO₂ emissions by 79.76% and 67.92% respectively. Also, the amount of leached metals from monolithic and ground

CMWR and TCMT fired bricks were respectively under the limit requirements fixed by the Building Material Decree and the US-EPA regulation.

The collaboration between different actors like brick making plants (potential wastes consumers), private and public construction operators (bricks client), thermal power plants (coal client), and stakeholder engagement (local, regional, and national governmental institutions, International, etc.) is a must to encourage the use of CMWR. This manner of doing will lead to various benefits such as energy conservation, emission reduction, and finite natural resources conservation. Furthermore, this ecofriendly and sustainable way is a promising technology particularly in Morocco where brick coal demand is pretty high. Currently, new projects are being launched to meet the Moroccan government programs in relation to national tourism strategy, addressing the housing infrastructure shortage and also the transition towards thermally isolated buildings. It is obvious that the new regulation in terms of thermal properties requirements will lead to the production of new and more fired bricks products in order to respond to market increasing demand.

7.5 Acknowledgements

This work was financially supported through the International Research Chairs Initiative, a program funded by the International Development Research Centre, Canada (IDRC), and supported by the Canadian Research Chairs Program. The authors thank gratefully the geo-resources laboratory of the Nancy University, and particularly Sandrine Mathieu for the SEM, Barres Odile for FTIR, and Morlot Christophe for Tomography analysis support.

7.6 References

- Adibee, N., Osanloo, M., Rahmanpour, M., 2013. Adverse effects of coal mine waste dumps on the environment and their management. *Environ Earth Sci* 70, 1581-1592.
- ASTM-C67, 2003. American Standard and Testing Materials, C 67 (ASTM), 2003. Standard Test Methods for Sampling and Testing Brick and Structural Clay Tile.
- ASTM-C326, 2003. American Standard and Testing Materials, C326-03 (ASTM). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays.
- ASTM-C373, 1999. American Standard and Testing Materials, C373-88 (ASTM). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.
- ASTM-C674, 1999. American Standard and Testing Materials, C674-88 (ASTM). Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.
- ASTM-D4318, 2000. American Standard and Testing Materials , D 4318 (ASTM). Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils1. ASTM.
- Banerjee, D., 2014. Acid drainage potential from coal mine wastes: environmental assessment through static and kinetic tests. *International Journal of Environmental Science and Technology* 11, 1365-1378.
- Battioui, M., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouzahzah, H., Jilali, A., Sbaa, M., 2013. Impact of mining wastes on groundwater quality in the province Jerada (eastern Morocco). *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)* 5, 1601-1615.
- Belkheiri, D., Diouri, A., Taibi, M., Sassi, O., Aride, J., 2015. Recycling of Moroccan coal gangue in the elaboration of a Portland clinker. *J. Mater. Environ. Sci.* 6, 1570-1577.
- Bendra, B., Sbaa, M., Fetouani, S., Lotfi, A., 2011. Assessing the impact of waste rocks on groundwater quality in the abandoned coal mine of jerada city (north eastern Morocco). *International Journal of Engineering Science and Technology (IJEST)* 3, 7905-7929.

- Bian, Z., Dong, J., Lei, S., Leng, H., Mu, S., Wang, H., 2009. The impact of disposal and treatment of coal mining wastes on environment and farmland. *Environ Geol* 58, 625-634.
- Chatain, V., Benzaazoua, M., Loustau Cazalet, M., Bouzahzah, H., Delolme, C., Gautier, M., Blanc, D., Brauer, C., 2012. Mineralogical study and leaching behavior of a stabilized harbor sediment with hydraulic binder. *Environ Sci Pollut Res* 20, 51-59.
- Chugh, Y., Behum, P., 2014. Coal waste management practices in the USA: an overview. *Int J Coal Sci Technol* 1, 163-176.
- Ciesielczuk, J., 2015. Chapter 16 - Coal Mining and Combustion in the Coal Waste Dumps of Poland, in: Sokol, G.B.S.P.V. (Ed.), *Coal and Peat Fires: a Global Perspective*. Elsevier, Boston, pp. 463-473.
- Coronado, M., 2014. Foundry wastes as new resources in ceramic processes - Anaylisis and modelling of technological & environmental properties. Thesis Dissertation to obtain the doctor degree by the University of Cantabria.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J., 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy* 13, 621-634.
- Darmane, Y., Alaoui, A., Kitane, S., Bennajah, M., Daramy, A., Cherkaoui, M., 2009. Recycling the slagheap of an old coal mine (Morocco). *Separation and Purification Technology* 68, 125-128.
- EIA, 2012. Independent statistics and analysis. U.S. Energy Information and Administration. <http://www.eia.gov/>
- Eliche-Quesada, D., Martínez-Martínez, S., Pérez-Villarejo, L., Iglesias-Godino, F.J., Martínez-García, C., Corpas-Iglesias, F.A., 2012. Valorization of biodiesel production residues in making porous clay brick. *Fuel Processing Technology* 103, 166-173.
- Fan, G., Zhang, D., Wang, X., 2014. Reduction and utilization of coal mine waste rock in China: A case study in Tiefa coalfield. *Resources, Conservation and Recycling* 83, 24-33.
- Fukuda, D., Nara, Y., Kobayashi, Y., Maruyama, M., Koketsu, M., Hayashi, D., Ogawa, H., Kaneko, K., 2012. Investigation of self-sealing in high-strength and ultra-low-permeability concrete in water using micro-focus X-ray CT. *Cement and Concrete Research* 42, 1494-1500.
- Haibin, L., Zhenling, L., 2010. Recycling utilization patterns of coal mining waste in China. *Resources, Conservation and Recycling* 54, 1331-1340.

- Jin-Ho Jung, Jung Whan Yoo, Jin-Uk Lee, Hyung-Tae Kim, 2005. Application of coal wastes to clay bricks and investigation of their physical properties.
- l'oriental, A.d., 2011. Jerada-Hassi Blal: un parc Muséologique pour le mémoire industrielle et minière du Royaume. Revue Oriental.ma Numéro spécial Hors série.
- Lafhaj, Z., Samara, M., Agostini, F., Boucard, L., Skoczylas, F., Depelsenaire, G., 2008. Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials* 22, 755-762.
- Lemeshev, V.G., Gubin, I.K., Savel'ev, Y.A., Tumanov, D.V., Lemeshev, D.O., 2004. Utilization of Coal-Mining Waste in the Production of Building Ceramic Materials. *Glass and Ceramics* 61, 308-311.
- Li, N., Han, B.Q., 2006. Chinese research into utilisation of coal waste in ceramics, refractories and cements. *Advances in Applied Ceramics* 105, 64-68.
- Liu, C., Li, S., Qiao, Q., Wang, J., Pan, Z., 1998. Management of Spontaneous Combustion in Coal Mine Waste Tips in China. *Water Air Soil Pollut* 103, 441-444.
- Modarres, A., Rahmanzadeh, M., 2014. Application of coal waste powder as filler in hot mix asphalt. *Construction and Building Materials* 66, 476-483.
- NEN-7375, 2004. Environment Agency, EA NEN 7375 : 2004, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.
- O'Rourke, D., Connelly, L., Koshland, C.P., 1996. Industrial ecology: a critical review. *Int. J. of Environment and Pollution* Vol.6,, 89 - 112.
- Panahi, H., Kobchenko, M., Renard, F., Mazzini, A., Scheibert, J., Dysthe, D., Jamtveit, B., Malthe-Sorensen, A., Meakin, P., 2012. A 4D Synchrotron X-Ray-Tomography Study of the Formation of Hydrocarbon-Migration Pathways in Heated Organic-Rich Shale. *Society of Petroleum Engineers*.
- Qiu, G., Luo, Z., Shi, Z., Ni, M., 2011. Utilization of coal gangue and copper tailings as clay for cement clinker calcinations. *J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. Edit.* 26, 1205-1210.
- Samara, M., 2007. Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite. Thèse de doctorat en génie civil, Ecole Centrale de Lille.

- Song, Y.-S., Cho, Y.-C., Kim, K.-S., 2015. Monitoring and Stability Analysis of a Coal Mine Waste Heap Slope in Korea, in: Lollino, G., Giordan, D., Crosta, G.B., Corominas, J., Azzam, R., Wasowski, J., Sciarra, N. (Eds.), *Engineering Geology for Society and Territory - Volume 2*. Springer International Publishing, pp. 217-220.
- Stolecki, J., 2003. The shale clays from Lublin Carbon Coal as a fundamental material to production of clinker (in Polish only). *Ceramic Materials* 55, 150–155.
- Sutcu, M., Akkurt, S., 2009. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceramics International* 35, 2625-2631.
- US-EPA, 2009. *Hazardous Waste Characteristics. A User-Friendly Reference Document*. October 2009.
- Wang, J., Qin, Q., Hu, S., Wu, K., 2015. A concrete material with waste coal gangue and fly ash used for farmland drainage in high groundwater level areas. *Journal of Cleaner Production*.
- WF, B., RE, G., 1951. High temperature effects of clays. *Am Mineral* 36, 182-200.
- Yoo, J.W., Jung, J.-H., Kim, H.-T., 2005. Synthesis and Characterization of Clay Brick using Coal Wastes. *Materials Science Forum Vols. 486-487*, 403-406.

CHAPITRE VIII

LEACHING BEHAVIOR OF HEAVY METALS FROM FIRED BRICKS CONTAINING COAL MINE WASTES

COMPORTEMENT ENVIRONNEMENTAL DES MÉTAUX LOURDS LIXIVIÉS À PARTIR DE BRIQUES À BASE DE DÉCHETS DE CHARBON

Yassine Taha, Mostafa Benzaazoua, Mohammed Mansori, Rachid Hakkou

Préambule :

Article soumis dans le journal « Minerals Engineering » (Elsevier) au mois de Juillet
2016.

RÉSUMÉ DÉTAILLÉ

Des quantités élevées de rejets miniers sont produits continuellement partout dans le monde. Les possibilités de recyclage de ces rejets dans la fabrication de briques cuites est une solution environnementale prometteuse. Plusieurs études ont été réalisées dans ce sens. Cependant, peu d'attention est accordée à l'impact environnemental des briques cuites à base de rejets miniers. En effet, le comportement environnemental des briques à base de stériles (CMWR) et résidus de charbon (TCMT) est évalué dans cette étude. Ces deux types de rejets miniers ont été étudiés dans le chapitre VII pour leur capacité à être utilisés dans la fabrication de briques cuites. Les résultats de ce chapitre ont montré la possibilité de fabrication de briques cuites à base de 100% des stériles CMWR et des résidus TCMT. Les schistes pour briques (ShB) sont utilisés pour la fabrication de briques de référence.

Il est question dans cette étude d'évaluer le comportement à la lixiviation (1) de matières premières (ShB, CMWR et TCMT) et (2) des briques cuites (à 1020 ° C), désignées comme ShB-1020, CMWR-1020 et TCMT-1020. Le comportement à la lixiviation des matières premières est évaluée selon les tests TCLP et CTEU-9. Après la fabrication des cylindres de briques à base de ShB, CMWR et TCMT, le comportement à la lixiviation de ces blocs a été évaluée selon deux catégories de tests; (i) TCLP, CTEU-9 et dépendance au pH sur des granulats de briques et (ii) test de lixiviation en monolithe (NEN 7375) sur des blocs de briques.

Ce chapitre présente les résultats de la lixiviation et le comportement géochimique des briques cuites contenant différents types de stériles de charbon. Le comportement à la lixiviation des métaux lourds tels que Cr, Pb, Cd, As et Zn a été étudiée au cours du

cycle de vie globale des briques à base de stériles de charbon sélectionnés: (i) pendant la durée de vie (NEN 7375 et essai de dépendance au pH) et (ii) à la fin de la vie (TCLP et essai d'extraction d'équilibre CTEU-9) des briques.

Les résultats de test TCLP ont montré que la mobilité de l'As et du Zn a augmenté après le traitement thermique, tandis que la mobilité de tous les autres éléments a considérablement été réduite. Par contre, les concentrations de tous les métaux et métalloïdes sont en accord avec les limites pour les déchets non dangereux fixés par la réglementation US-EPA.

Les résultats du test de lixiviation en monolithe montrent que la lixiviation des métaux lourds et des sulfates de tous les échantillons étudiés sont en dessous des exigences fixées par le décret de matériaux de construction (BMD, 1999). D'un autre côté, les résultats du test de dépendance au pH montrent que le pH de tous les échantillons cuits se stabilise à un pH compris entre 8 et 8,5. Les échantillons cuits présentent une capacité de tampon élevée dans des valeurs de pH très acides et basiques, alors qu'elle est très faible dans les valeurs de pH intermédiaires. La mobilité des métaux tels que As, Co, Ni, Zn, Pb, Cr et Sb a tendance à diminuer avec l'augmentation du pH (acide à des valeurs de base), tandis que le Mo montre une tendance différente.

ABSTRACT

High amounts of mine wastes are continuously produced all over the world. Recycling possibility of these wastes in fired bricks making has been studied and showed promising results. However, little attention is given to the leaching behavior of mine wastes based fired bricks. This paper presents the results of leaching and geochemical behavior of fired bricks containing different types of coal mine wastes. The leaching behavior of heavy metals and metalloids such as Cr, Pb, Cd, As and Zn was investigated during the overall life cycle of coal mine wastes based fired bricks: (i) during the service life (NEN 7375 and pH dependence test) and (ii) at the end of life (TCLP and equilibrium extraction test CTEU-9) of bricks. The results showed that heavy metals and metalloids release is highly reduced after thermal treatment and are immobilised in the glass matrix of the fired bricks. Moreover, it is also highlighted that the pH of all the fired samples is seen to change and stabilize in the range 8-8.5. The mobility of heavy metals and metalloids such as As, Co, Ni, Zn, Pb, Cr and Sb tends to decrease with the increase of pH (from acidic to basic values) while Mo shows a different trend.

8.1 Introduction

The use of mineral wastes as alternative materials to manufacture fired bricks is a promising and a sustainable way to better manage these wastes. Brick' making using these wastes is shown to be a promising alternative. Wastes are generally used depending of the contribution they will provide when used in bricks. Some wastes are used as fluxing agents (glass wastes, ashes, sludge, etc.), as fillers (sandy wastes, ashes, dust, etc.), as pores formers (high organic matter and carbonates rich wastes), as body fuel agents (high carbon content wastes, oily residues, blast furnace sludge, etc.) and finally as clay substitutes (municipal solid wastes, incineration slag, etc.) (Petavratzi and Barton, 2007). The physical, chemical and mineralogical characteristics of each type of waste affect the quality of the derived bricks. It is supposed that wastes which could be used successfully are those presenting compositions closed to the conventional raw materials compositions used in bricks making (Coronado, 2014). However, the environmental behavior of wastes based bricks is less studied in the literature. Due to their content in polluting contaminants (heavy metals, metalloids, etc.), some wastes may present a potential risk on the environment. This risk may take the form of harmful gas emissions (SOX, COX, NOX, etc.) during brick making process, perilous dust particles generated during construction works or dangerous substances release during wastes based bricks life. Therefore, the impact assessment of these processes has to be realized each time a waste (non-conventional raw material) is used in bricks making.

The leaching behavior of contaminants from wastes based fired bricks is less treated in the literature. Due to the absence of a homogeneous protocol to be adapted in order to study the leaching behavior of wastes based construction products and particularly wastes based fired bricks, various leaching tests are still used by different authors depending on their country standards. The most used tests can be classified in two categories. The first category consists in the evaluation of contaminants release from

bloc/monolithic products using diffusion leaching tests such as the Dutch test (EA NEN 7375) (NEN-7375, 2004). The second category consists in the assessment of the release of contaminants from ground wastes based bricks such as the American test TCLP; Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP US-EPA) (US-EPA, 2009) and the European test; Compliance Leaching Tests for Granular Materials (EN 12475; 1-3). Another type consists at studying the leaching behavior of contaminants from granular wastes subjected to different pH controlled solutions (pH between 2 and 14); called pH dependence tests. The results of each test are usually compared with the thresholds of elemental concentrations, established by the respective standards. Generally, the first category is used to assess the leaching behavior of bricks during their useful life service and the second for their behavior at the end of their useful life (demolition waste).

The aim of this study is to understand the leaching behavior of fired bricks containing 100% of two types of coal wastes: coal mine waste rock (CMWR) and treated coal mine tailings (TCMT). A reference brick containing only natural shales (ShB) for brick is used as a reference brick. The leaching tests conducted in this study are realized on both raw materials (CMWR, TCMT and ShB) and fired bricks.

8.2 Materials and Methods

8.2.1 Raw materials characteristics

Three raw samples were used in this study to manufacture bricks. A reference material consisting of shales for bricks (ShB) and two types of coal wastes; coal mine waste rocks (CMWR) and treated coal mine tailings (TCMT). The shale for brick (ShB) (reference material) was supplied by a local brick making plant. A representative sample of CMWR was collected from the dumps, nearby Jerada city, Morocco. This site contains more than 20 million tons of coal wastes. These wastes represent various risks related to its chemical, physical and mechanical stability. TCMT is the result of the decarbonation of CMWR by froth flotation. Coal was recovered from CMWR and

the resulting tailing TCMT was used to manufacture good quality bricks. The presence of coal may lead to the formation of high amounts of pores in the structure of bricks due to its decomposition during the thermal treatment. The raw materials were passed through a 2 mm sieve, dried, homogenized and preserved in sealable plastic bags before testing. The grain size distribution was performed using a laser analyzer (Malvern Mastersizer). The specific gravity (Gs) was measured with a helium gas pycnometer (Micromeritics Accupyc 1330). The plasticity and liquidity limits were evaluated using the Atterberg limits method according to the ASTM-D4318 (2000) norm. The major elements were analyzed using an X-ray Fluorescence Analyzer (Bruker, Tiger Model). The trace elements were determined with a multi-acid digestion ($\text{HNO}_3/\text{Br}_2/\text{HF}/\text{HCl}$) followed by the analysis by Inductively Coupled Plasma with Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) (Perkin Elmer Optima 3100 RL). The crystalline phases present in the wastes and in shales were determined by-Ray diffraction (Bruker AXS Advance D8), Cu $K\alpha$ radiation. The DiffracPlus EVA software was used to identify mineral species and TOPAS software to quantify the abundance of all identified minerals. The physical, chemical and mineralogical properties of these samples are presented in the Table 8.1.

Table 8.1 Physical, chemical and mineralogical properties of raw samples.

		ShB	TCMT	CMWR
Physical properties	< 2µm (%)	4	2	10
	2 - 20 µm (%)	22	16	45
	> 20 µm (%)	74	82	45
	Specific gravity (g.cm ⁻³)	2.64	2.73	2.72
	Specific surface area (m ² .g ⁻¹)	13.84	15.76	15.53
	Plasticity limit (%)	13.46	15.69	10.41
	Plasticity index (%)	6.25	12.51	5.64
Major oxides (wt. %)	SiO ₂	57.45	56.75	54.20
	Al ₂ O ₃	15.21	18.80	17.68
	Fe ₂ O ₃	6.28	8.94	8.90
	MgO	3.79	1.28	1.34
	Na ₂ O	1.03	0.68	0.64
	K ₂ O	3.54	2.97	2.79
	CaO	2.83	0.84	1.00
	TiO ₂	0.69	0.83	0.76
	Carbone	0.92	1.21	6.09
	Sulphur	0.6	0.21	0.47
LOI	6.45	8.75	12.50	
Trace elements (ppm)	Ba	349	415	399
	Cr	91	192	198
	Pb	121	193	164
	Mo	33	36	33
	Co	23	32	29
	Ni	53	86	92
	Cu	29	72	34
	Cd	<5	<5	<5
	Zn	<55	<55	<55
	As	52	<5	<5
Mineralogical composition (%)	Quartz	36	30	42
	Chlorite	13	10	12
	Muscovite	29	51	37
	Albite	13	4	4
	Calcite	2	-	-
	Pyrite	1	-	1
	Ankerite	4	-	2
	Anatase	2	-	2

8.2.2 Fired bricks manufacturing and characteristics

CMWR and TCMT were investigated in a recent study for their recycling in manufacturing bricks (Taha et al., 2015). The results of this study allowed concluding that bricks of good quality can be manufactured at a ratio of 100% of CMWR and TCMT samples. The previously optimized formulations and processes adopted in the study of (Taha et al., 2015) were used in the current study. The mixtures (Table 8.2) of raw materials and water were homogenized, mixed and pressed under 6 MPa using a hydraulic press to manufacture cylindrical blocks measuring 5.4 mm of diameter and 38 mm high. These blocks contain up to 100% of ShB, CMWR and TCMT. The green samples were then dried at room temperature during 24h followed by a controlled drying process in an electric oven at 60°C during 24h. Once dried, the bricks were fired in a muffle furnace (Nabertherm©) with a ramp rate of 30°C/h and held at the optimal temperature 1020°C during 5h.

Table 8.2 Mixes realized to prepare fired bricks.

Mix design	CMWR (wt.%)	TCMT (wt.%)	ShB (wt.%)	Water (wt.%)	BaCO ₃ (wt.%)
ShB (reference)	-	-	100	11	0.02
CMWR	100	-	-	11	0.02
TCMT	-	100	-	11	0.02

The engineering properties of fired bricks are presented in Table 8.3. The mechanical strength was investigated, using a universal testing machine (Zwick Roell) with a load capacity of 30 kN, according to the ASTM-C674 (1999) norm. The apparent density, water absorption, and apparent porosity of fired bricks were measured according to ASTM-C373 (1999). The firing shrinkage was measured according to ASTM-C326 (2003).

Table 8.3 The engineering properties of fired bricks.

Engineering properties	ShB-1020	CMWR-1020	TCMT-1020
Firing shrinkage (%)	0.45	2.48	3.01
Mechanical strength (MPa)	9.41	8.53	17.22
Weight loss on ignition (%)	6.73	13.37	8.77
Water absorption (%)	7.71	12.04	10.19
Open porosity (%)	15.53	21.28	20.76
Density (g/cm ³)	2.01	1.94	1.90

8.2.3 Mineralogical characterization of fired bricks

Multiple mineralogical transformations take place during the firing process of bricks leading to the formation of new crystalline and amorphous phases. The table 8.4 presents the amount of the phases identified by EVA software and quantified by TOPAS software after XRD analysis. The mineralogical results revealed that quartz (SiO₂) is the predominant phase in all the studied samples. Some minerals (ex. muscovite, pyrite (FeS₂), anatase (TiO₂), calcite (CaCO₃)) disappear during the process and other minerals are formed (ex. spinel phase (MgOAl₂O₃), anhydrite (CaSO₄), hematite (Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄) and rutile (TiO₂)). Albite (NaAlSi₃O₈) has seen its amount increases after the thermal treatment. Moreover, it is reported that high amounts of glassy phases were observed in the case of TCMT-1020. In general, the mineralogical composition of all studied samples is mostly similar and minor differences in terms of quantity are observed.

Table 8.4 The mineralogical composition of the studied bricks.

	ShB-1020	CMWR-1020	TCMT-1020
Quartz	43.72	61.6	59.5
Albite	25.5	10.35	9.82
Anhydrite	5.07	5.68	7.77
Magnetite	2.59	1.34	1.64
Hematite	8.65	13.43	12.78
Rutile	2.13	0.34	0.9
Spinel	12.33	7.27	7.58

8.2.4 Leaching behavior of raw materials and fired bricks

The experimental approach followed in this study is described by the diagram in Figure 8.1. The specific objectives were to characterize the leaching behavior of (1) the raw materials (ShB, CMWR and TCMT) and (2) the fired bricks (at 1020°C) designed as ShB-1020, CMWR-1020 and TCMT-1020. The leaching behavior of raw materials is assessed according to TCLP and CTEU-9 (described in sections 2.3.1 and 2.3.2) methods. After the manufacture of respective brick blocks of ShB, CMWR and TCMT, the leaching behavior of these blocks was evaluated according to two categories of tests; on granular bricks (grinded bricks) (TCLP, CTEU-9 and pH dependence test) and on monolithic blocks (NEN 7375) as described in Figure 8.1.

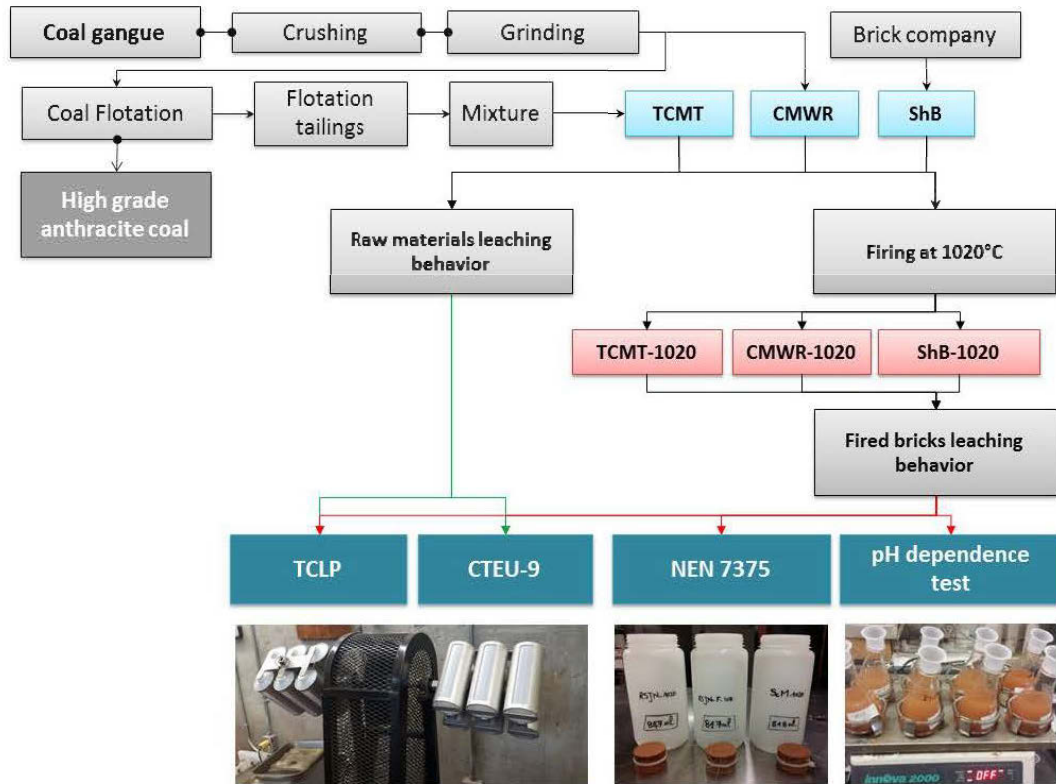


Figure 8.1 The experimental approach diagram followed in this study.

8.2.4.1 TCLP

The raw materials were tested in their initial form (inferior to 2 mm) while brick blocks were grinded to pass by a 9.5 mm sieve as requested by the TCLP test method. It is aimed to assess the efficiency of thermal treatment to immobilize the contaminants in the fired bricks matrix. The targeted samples were placed in 1L bottles containing 400 mL of the extraction solution at a solid-liquid ratio of 1:20. The bottles were then placed in a rotary system and agitated with a speed of 30 rounds/minute during 18h. The leaching solution N°1, with a pH value of 4.93, was used to accelerate the extraction of metals from all the samples. This leaching solution was selected after realizing a pretest consisting in an assessment of metals mobility. After leaching, the

samples were filtered; using a 0.45 μm filter and the eluates were acidified at 2% HNO_3 before ICP-AES analysis.

8.2.4.2 CTEU-9

CTEU-9 was inspired from the method B9 developed by the Investigation of Test Methods for Solidified Waste Evaluation-A Cooperative Program; Equilibrium Extraction provided by Environment Canada (MA-100-Lix.com.1.1, 2010). This method is used to evaluate the mobility of leachable metals in normal water in order to assess the valorization feasibility of non-dangerous wastes by stabilization/solidification scenarios. The samples were dried and grinded to pass by a 150 μm sieve before testing. A quantity of 40 g of each sample was placed in bottles and a quantity of 160 mL of deionized water was added. A solid-liquid ratio of 1:4 is used in this test. The bottles containing samples and the extraction solution were placed in a rotary system and agitated during 7 days \pm 2 hours with a speed of 30 rounds/minute. After leaching, the samples were filtered using a 0.45 μm filter and the eluates were acidified at 2% HNO_3 before ICP-AES analysis.

8.2.4.3 pH dependence test

The pH dependence test used in this study was modified from the method 1313 (liquid-solid partitioning (LSP) as a function of extract pH) (EPA-1313, 2012). The method 1313 aims to provide an assessment of contaminants mobility as a function of final extract pH at a liquid-to-solid ratio (L/S) of 1:10. This method allows also studying the buffering capacity of the tested materials at the same liquid-to-solid ratio. It is a good method to evaluate the leaching of targeted contaminants at equilibrium conditions. Nitric acid (HNO_3) and potassium hydroxide (KOH) are the solvents used in this test. The extract contact time depends mainly on the particle size of the studied material; the more the material is finer the shorter is the extract contact time. It consists of nine parallel extractions of a particle-size-reduced solid material in dilute acid or base and

reagent water. In the current pH dependence test, the studied samples were dried at 60°C until no change in weight was observed. A sufficient quantity of fired blocks was prepared, grinded to pass through 2 mm sieve, in order to provide a greater contact between the sample and the reagent water. A representative sample of each material was homogenized and divided into small representative samples of approximately 10g of weight. After that, a minimum of twelve parallel extractions of each material in different pH reagent water was conducted. A quantity of 10 g of the grinded dried samples was placed in Erlenmeyer flasks and a quantity of 100 mL of the reagent water was added at a solid-to-liquid ratio of 1:10. In this test, an acidic reagent was prepared using 54% of sulfuric acid (H_2SO_4) and 46% of nitric acid (HNO_3) and then diluted with deionized water to obtain a solution of 2N. This mixture was prepared in order to simulate as best as possible the acidic rains (MA-100-Lix.com.1.1, 2010). The basic reagent was prepared from a mixture of sodium hydroxide (NaOH) and then diluted by deionized water to obtain a solution of 1N. A pre-calculated quantity of acid or base solutions was added in order to obtain the reagent water with the targeted initial pH value. The range of pH values varies between 2 and 13. The samples were then placed in a rotary shaker and stirred for a period of 72 hours. The pH of the solutions was measured before the addition of the solid samples and at 0.5, 24, 48 and 72 hours after the addition of the samples. After leaching, the samples were filtered using a 0.45 μm filter and the eluates were acidified before ICP-AES analysis.

8.2.4.4 Tank leaching test (TLT)

The tank leaching test (TLT) or the diffusion test (DT) is mostly used to evaluate the leaching of inorganic components from moulded or monolithic products totally immersed in pH neutral water in a closed reactor. It consists to submerge the tested product in a sort that all sides are in contact with water according to the Dutch standard EA NEN 7375 (NEN-7375, 2004). The volume of extraction solution (pH neutral water) added depends mainly on the geometry area of each sample. Deionized water

was used as leachant and a liquid/solid area ratio of 10 cm³/cm² was fixed to all the studied samples. Monolithic samples of 5.4 mm diameter and 38 mm high were tested and a quantity of water in the range 815-850 mL was added. The cylindrical samples and the leachant solution were placed on support at 2 cm from the bottom of an HDP bottles to ensure the contact of all sides of the solid media with water. Sequential extractions and renewals of the eluates at 0.25, 1, 2.25, 4, 9, 16, 36, and 64 days were considered. The leaching solution was continuously stirred during the test with a magnetic stirrer. The eluates were filtered in a membrane filter with a pore size of 0.45 µm. The pH and conductivity of the leachates were firstly measured and the composition in targeted elements is analysed by ICP-AES after acidification of the leachant solutions.

8.3 Results and discussion

Leaching tests were conducted on raw materials, monolithic and grinded blocks. It aims to assess the efficiency of the thermal treatment to immobilize the contaminants present in the raw materials.

8.3.1 Leaching behavior of mine wastes and reference materials

The leaching behavior of raw materials (unfired) is assessed at various conditions of leaching solution pH, solid-liquid ratio, contact time and particle size distribution. The results of CTEU-9 and TCLP tests conducted on raw materials and grinded fired blocks are presented in table 8.5.

It is observed that the leaching of heavy metals (As, Ba, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb and Zn) from raw materials presents generally low concentrations at the diverse simulated conditions. By digging in details, according to CTEU-9 test, one may observe that the leaching of heavy metals from fired samples (ShB-1020, CMWR-1020 and TCMT-1020) is slightly superior when compared to unfired samples. The amounts of heavy

metals leached from CMWR-1020 are generally more important in comparison to TCMT-1020. The same remark was observed also in the case of sulfates leaching. However, TCLP results show a different trend. The leaching of the most of metals is seen to be reduced after thermal treatment while Arsenic leaching was in contrary increased for all the samples. In general, it is noted that all concentrations are below the limits authorized by the US-EPA regulation for non-hazardous wastes.

Table 8.5 CTEU-9 and TCLP tests results

	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn	Sulfates
Unit	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹	mg.L ⁻¹
DL	0.06	0.001	0.003	0.004	0.003	0.003	0.009	0.004	0.02	0.005	0.09
CTEU-9 (pH 7)											
ShB	<DL	0.062	<DL	<DL	<DL	<DL	0.018	<DL	<DL	<0.005	235.5
CMWR	<DL	0.018	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.007	<DL	0.021	1989
TCMT	<DL	0.022	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	0.009	102.9
ShB-1020	<DL	0.251	<DL	<DL	0.03	<DL	0.056	0.007	<DL	0.018	1554
CMWR-1020	<DL	0.265	<DL	<DL	0.011	<DL	0.098	0.005	<DL	0.012	1155
TCMT-1020	<DL	0.24	<DL	<DL	0.013	0.012	0.086	0.008	<DL	0.013	945
TCLP (pH 4.9)											
ShB	<DL	1.35	<DL	0.094	0.009	0.122	<DL	0.059	0.045	0.335	86.87
CMWR	<DL	0.051	<DL	0.134	0.007	0.087	<DL	0.179	0.09	0.536	425.38
TCMT	<DL	0.662	<DL	0.146	0.009	0.818	<DL	0.213	0.065	1.17	21.63
ShB-1020	0.156	0.126	<DL	0.094	0.006	0.06	<DL	0.006	<DL	1.18	374.45
CMWR-1020	1.35	0.117	<DL	0.134	<DL	0.08	<DL	0.016	<DL	1.64	297.47
TCMT-1020	1.27	0.131	<DL	0.146	<DL	0.09	<DL	0.012	<DL	1.35	184.23
Limit *	5	100	1	-	5	-	-	-	5	2	-

DL detection limit

* Regulation limit (US EPA limits)

8.3.2 Leaching behavior of mine waste based fired bricks: Tank leaching test (TLT)

The TLT results of fired blocks are presented in Figure 8.2. The pH values of almost fired samples were alkaline and vary generally between 8 and 11 for the first six extractions. Afterwards, it decreases significantly and changes between 7 and 8.2. The pH value was slightly important during the whole test period in the case of CMWR-1020 sample. TCMT-1020 showed lower and mostly constant pH values varying between 8.8 and 9.4 during the first six extractions and decreases later ranging between 7.2 and 7.4. The pH trend for ShB-1020 (reference material) is roughly similar to the one of CMWR-1020 but with lower pH values. In terms of conductivity, CMWR-1020 presents higher values and tends to increase from 193 to 730 $\mu\text{S}/\text{cm}$ while low values were observed with ShB-1020 (130-673 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and TCMT-1020 (80-428 $\mu\text{S}/\text{cm}$). The difference in pH and conductivity behaviors between the three samples is highly explained by the nature of the released elements (anions and cations). As shown in Figure 8.2, Ca, S, Si, Mg, Fe and Zn were progressively released as a function of time. In general, CMWR-1020 presented higher Ca and S release during the whole test period. The similar trend of Ca, S (sulphates form) release and conductivity is a good key factor which suggests that conductivity is highly influenced by these two elements. It is proposed also that Ca and S are released from the same soluble mineral at the test conditions. Similarly, the release of K and Na is seen to present roughly the same trend for all the different fired brick samples. TCMT-1020 and CMWR-1020 presented higher release amounts of Na and K than the reference brick sample (ShB-1020). This could be related to the formation of more soluble compounds in the case of coal wastes based bricks. The mobility of Zn is seen to be very low with a peak of less than 0.08 mg/L for all the samples. TCMT-1020 sample presented the lowest Zn release (<0.04 mg/L). The Si release was important in the case of CMWR-1020 than the other samples. This could be related to its high amount in silicate minerals and also to its high porosity compared to the other samples. It is known that higher values of porosity may lead to higher release values due to the important contact surface. The behavior of

As, Cd, Cr, Mo, Ni, Pb, Sb, Se and Ti is not presented in Figure 8.2. This is due to the very low amount released or because their concentrations are below the detection limit. This could be caused by the incorporation of those metals into stable and less soluble mineral phases (ex. silica or iron phases).

The cumulative amounts of released metals during the whole period test were calculated and presented in Figure 8.3. The highest elements concentrations released during the whole test were observed with Ba (67-176 mg/m²), Mo (3-10 mg/m²), Zn (8-15 mg/m²) and sulphates (4611-7650 mg/m²). The release of the other elements is significantly low or below the detection limit. The results of this test stipulate that the leaching of heavy metals and sulphates from all the studied samples are under the limit requirements fixed by the Building Material Decree (BMD, 1999). TCMT-1020 presents low values of sulphates release.

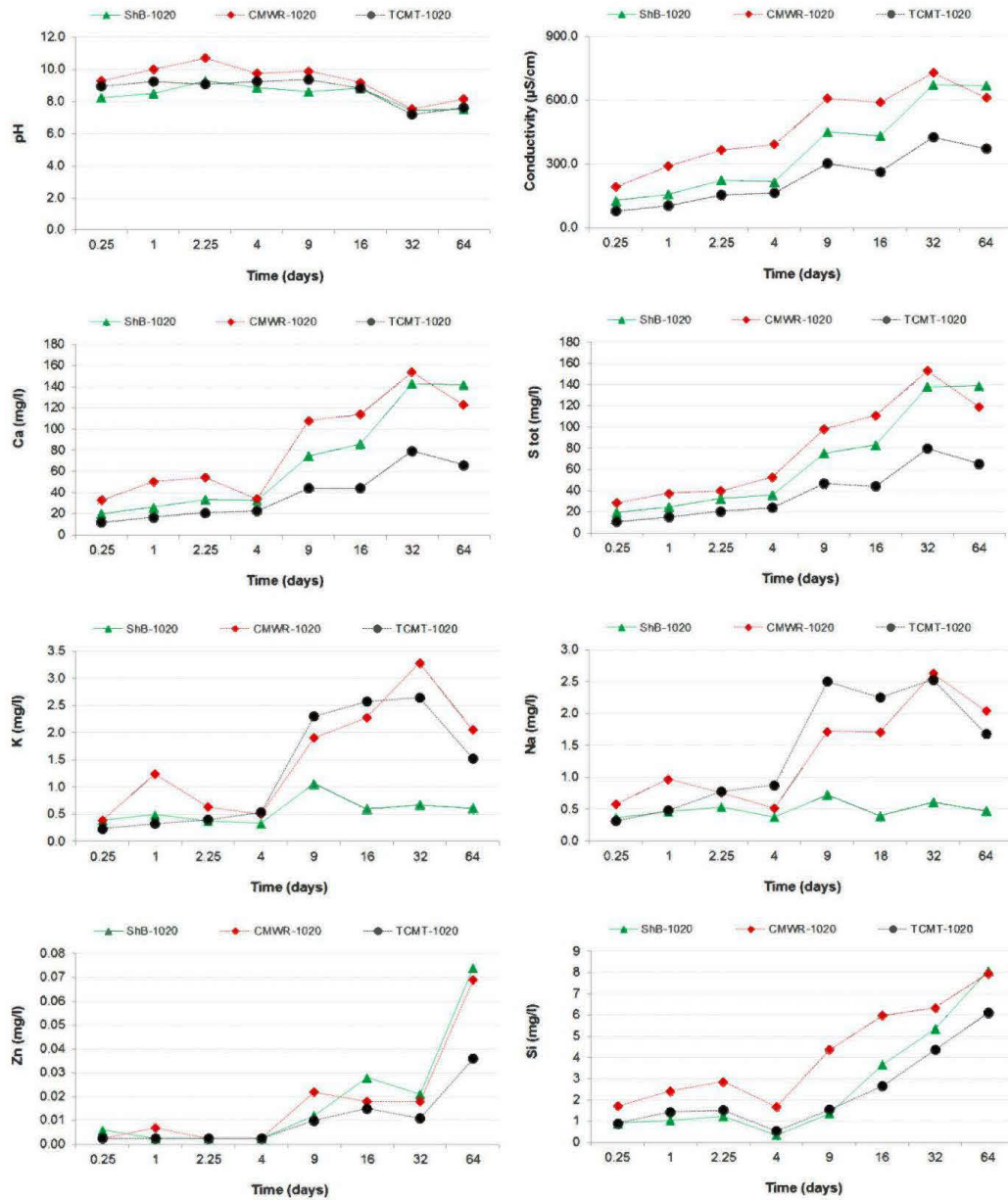


Figure 8.2 Evolution of pH, conductivity and Ca, S, K, Na, Zn and Si release during the tank leaching test.

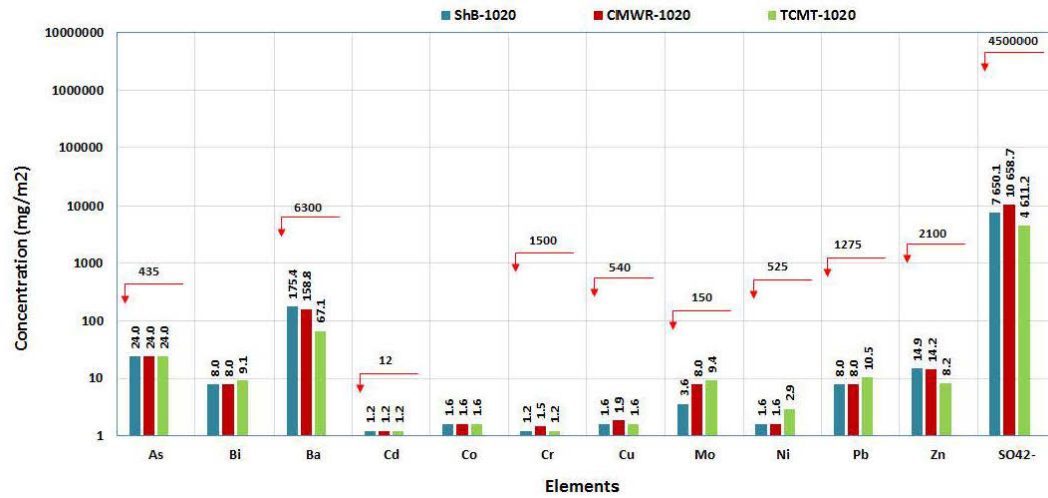


Figure 8.3 The cumulative amounts of released metals during the whole period of tank leaching test.

8.3.3 pH dependence test

The evolution of final pH as a function of the initial pH solution and the trend of pH as a function of time are highlighted in Figure 8.4. Moreover, the release of inorganic contaminants from the studied samples as a function of final pH is presented in Figure 8.5. The value of final pH has an important influence on the mobility of metals. As shown in Figure 8.4, the value of the pH solution varies as a function of acid/base added and time of contact with the solid matrix. It is observed that the buffering capacity of each sample depends significantly on the initial pH of the extraction solution. The ability of the fired samples to resist to the change of pH is seen to be important only in extreme values of pH (inferior to 2 and superior to 12). In the range of pH values 2.5 to 12, the pH of all the fired samples is seen to change and stabilizing at a pH between 8 and 8.5 for all the samples. In other words, the fired samples present higher buffering capacity in very acid and basic pH values while it is very low in intermediate pH values. When the initial pH of the extraction solution is in the ranges 1.5-2.5 and 11.5-12.5, the final pH is seen to change dramatically in the pH ranges from 2 to 8 (for initial pH

acid solutions) and from 12 to 8 (for initial pH basic solutions). It is suggested that this behavior depends mainly on the nature of the released components. Moreover, it could be considered as an informative tool on the dissolution of some phases in the pH ranges between 1.5-2.5 and 11.5-12.5. The leaching behavior of inorganic components as a function of pH is presented in Figure 8.5. The mobility of Si, Al and Ca is seen to be very important in the acidic region, while high amounts of Na are released in the basic region. In contrary, the mobility of K is increased in both acidic and basic regions while a minimum of mobility is observed in the pH neutral region. The mobility of metals such as As, Co, Ni, Zn, Pb, Cr and Sb tends to decrease with the increase of pH. However, this trend is not observed in the case of Mo which shows a high mobility in basic pH region reaching its maximum at pH superior to 12. This finding was also observed by Coronado (2014). In general, high amounts of released metals (As, Co, Ni, Zn, Pb, Cr, Sb and Mo) are observed in the case of CMWR-1020 and TCMT-1020 samples while low amounts were observed in the reference sample (ShB-1020). However, when it is question of Si, Al and Mn mobility, the ShB-1020 is observed to be in the front line. The mobility of Ca and S (presumably in the form of sulphates) are important in the case of CMWR-1020.

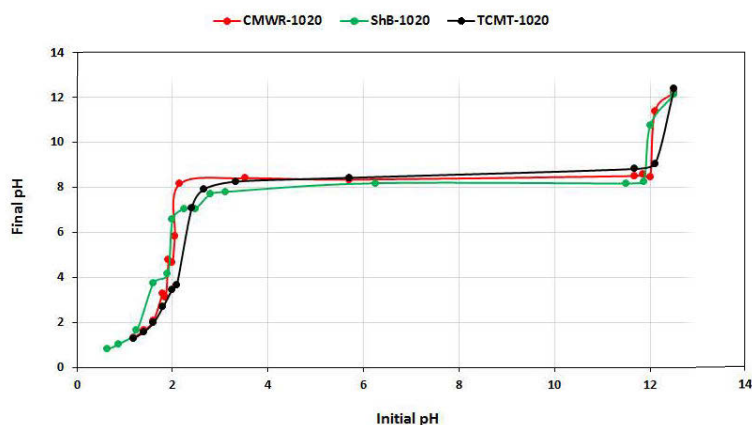


Figure 8.4 Final pH evolution as a function of (a) initial pH and (b) time.

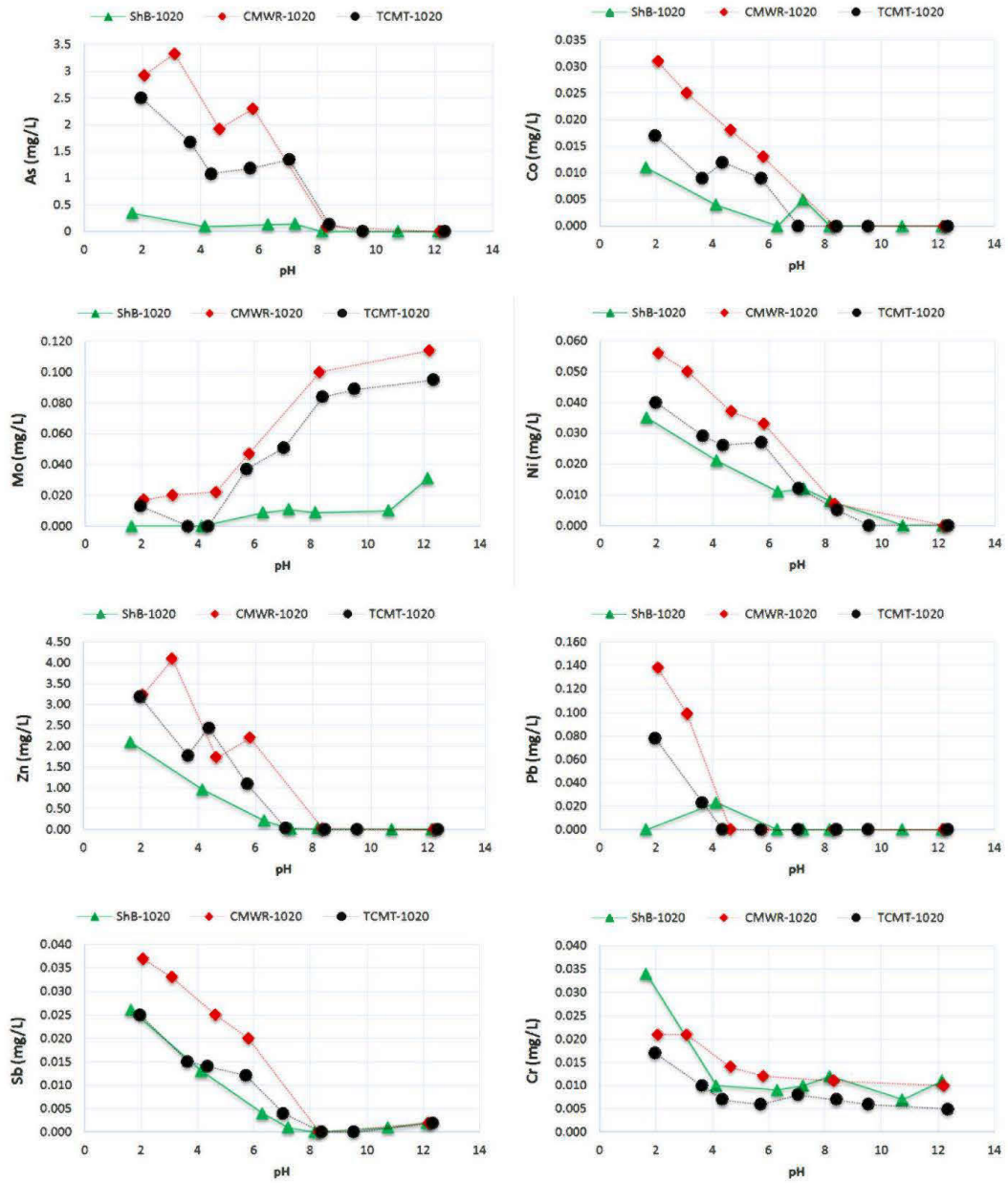
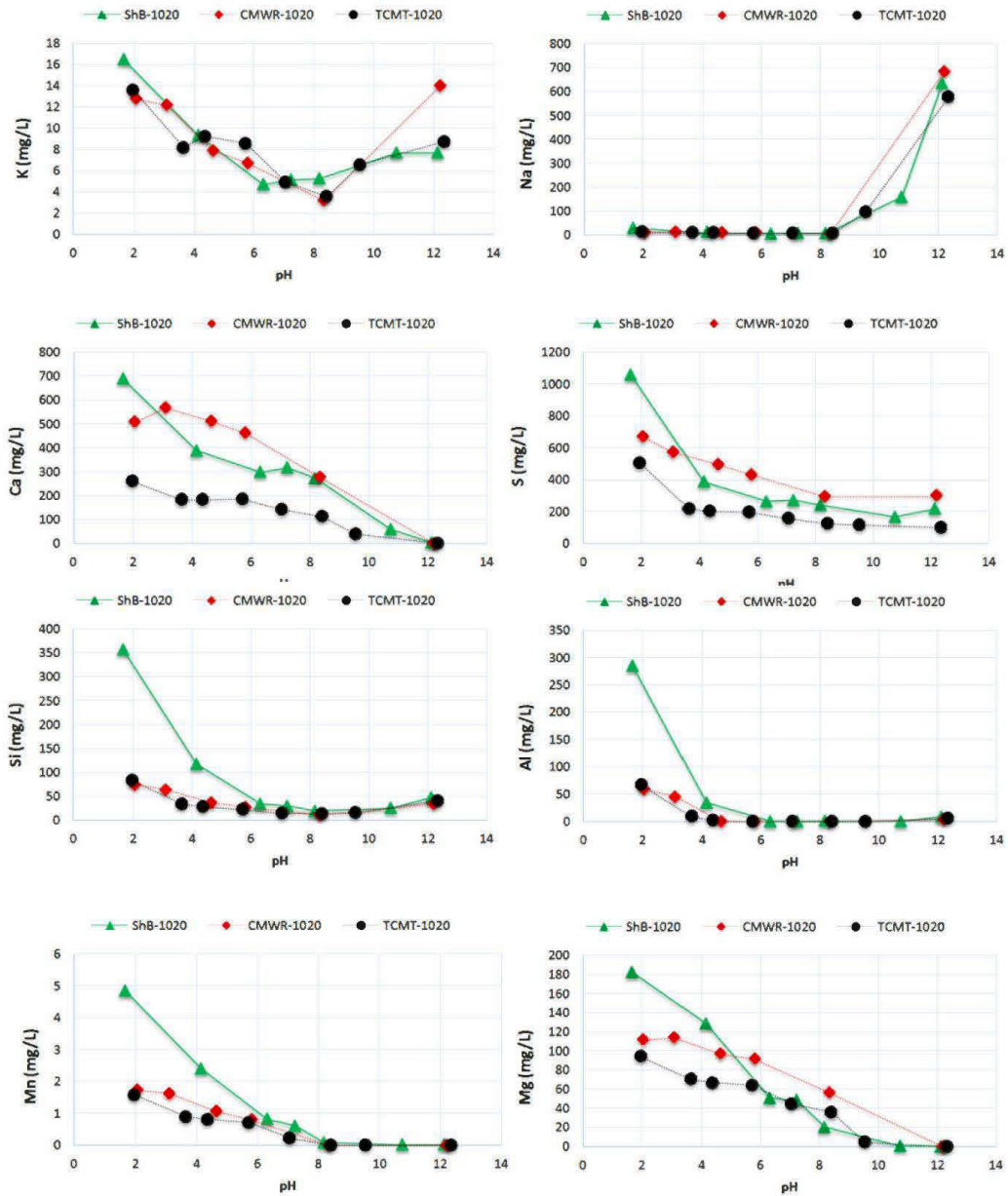


Figure 8.5 The release of metals as a function of pH.



8.5 The release of metals as a function of Ph (continued).

8.4 Conclusions

The leaching behavior of heavy metals from coal wastes and coal wastes based fired bricks was investigated in this study. In order to understand properly the effect of materials particle size, leaching solution pH and contact time, the leaching behavior of wastes based bricks at different conditions was carried out during the overall life cycle of wastes based fired bricks: (i) during the service life (NEN 7375 and pH dependence test) and (ii) at the end of life (TCLP and equilibrium extraction test CTEU-9) of bricks. The final conclusions of this study are as follow:

- Results from TCLP test show that the mobility of As and Zn are increased after the thermal treatment while all the other elements mobility was significantly reduced. Although, all metals concentrations are in agreement with the limits for non-hazardous waste fixed by US-EPA regulation.

- The tank leaching test (TLT) results show that the leaching of heavy metals and sulphates from all the studied samples are under the limit requirements fixed by the Building Material Decree (BMD, 1999).

- Results from the pH dependence leaching test show that the pH of all the fired samples is seen to change and stabilize at a pH between 8 and 8.5 for all the samples. The fired samples present higher buffering capacity in very acid and basic pH values while it is very low in intermediate pH values. The mobility of metals such as As, Co, Ni, Zn, Pb, Cr and Sb tends to decrease with the increase of pH (from acidic to basic values) while Mo shows a different trend.

8.5 Acknowledgements

This work was financially supported through the International Research Chairs Initiative, a program funded by the International Development Research Centre, Canada (IDRC) and supported by the Canadian Research Chairs Program.

8.6 References

- ASTM-C326, 2003. American Standard and Testing Materials, C326-03 (ASTM). Standard Test Method for Drying and Firing Shrinkages of Ceramic Whiteware Clays.
- ASTM-C373, 1999. American Standard and Testing Materials, C373-88 (ASTM). Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products.
- ASTM-C674, 1999. American Standard and Testing Materials, C674-88 (ASTM). Standard Test Methods for Flexural Properties of Ceramic Whiteware Materials.
- ASTM-D4318, 2000. American Standard and Testing Materials , D 4318 (ASTM). Standard Test Methods for Liquid Limit, Plastic Limit, and Plasticity Index of Soils¹. ASTM.
- Coronado, M., 2014. Foundry wastes as new resources in ceramic processes - Analysis and modelling of technological & environmental properties. Thesis Dissertation, University of Cantabria (Spain).
- MA-100-Lix.com.1.1, 2010. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, MA. 100 – Lix.com.1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2012, 17 p.
- METHOD-1313, 2012. Liquid-Solid Partitioning (LSP) as a Function of Eluate pH for Constituents in Solid Materials Using a Parallel Batch Extraction Procedure.

- NEN-7375, 2004. Environment Agency, EA NEN 7375 : 2004, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.
- Petavratzi, E., Barton, J., 2007. Characterisation of Mineral Wastes, Resources and Processing technologies – Integrated waste management for the production of construction material. School of civil engineering. University of Leeds.
- Taha, Y., Benzaazoua, M., Mansori, M., Hakkou, R., 2015. The recovery of coal and the production of eco-friendly fired bricks from coal mine waste rocks. Mines and the Environment Symposium at UQAT. June 14-17, 2015, Rouyn Noranda, Canada.
- US-EPA, 2009. Hazardous Waste Characteristics. A User-Friendly Reference Document. October 2009.

CHAPITRE IX

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

9.1 Réalisation des objectifs

Il était question dans cette étude de répondre à plusieurs questions en relation avec la valorisation des rejets miniers dans le domaine des matériaux de construction. Ces questions ont été reformulées en objectifs qui ont été définis à la fin du chapitre I. Ces objectifs ont été développés et atteints en se basant sur une revue de littérature, vérifiés par des procédures expérimentales et analyse des résultats expérimentaux obtenus, comparés avec les résultats des autres chercheurs dans le domaine et les exigences en termes des propriétés physiques, mécaniques et environnementales. Tous ces aspects ont été analysés pour sortir avec des conclusions générales. Ci-après sont présentées les différents acquis et remarques pour chaque objectif précédemment définit dans le chapitre I.

1. Caractérisation physique, chimique, minéralogique et environnementale des matériaux de l'étude (rejets de calamine, stériles de charbon, argiles et schistes),

Toutes les matières premières et rejets miniers étudiés dans cette étude ont été caractérisés pour leurs propriétés physiques, chimiques, minéralogiques et environnementales. Chaque type de rejets miniers présentait des propriétés différentes et dépendent de la géologie d'origine, de la composition chimique et minéralogique du

gisement d'origine, du procédé de traitement dans lequel le minerai a été traité. En effet, à titre d'exemple, les rejets de calamine ont été riches en en gypse (CaSO_4) qui était le résultat de l'attaque acide (H_2SO_4) des carbonates de zinc (smithsonite) et de la calcite et de la dolomite présentes dans le minerai d'origine. Le procédé utilisé au niveau de l'usine hydrométallurgique de calamine était aussi responsable de la distribution granulométrique fine des rejets dérivés. Au contraire, les stériles de charbon été beaucoup plus grossiers comme ils sont le résultat des opérations de lavage et n'ont subis des opérations de broyage poussées. D'un point de vue environnemental, les rejets de l'usine hydrométallurgique de calamine présentaient des teneurs importantes en termes des polluants inorganiques susceptibles d'être lixiviés.

Les résultats de caractérisation des rejets miniers ont permis aussi de comprendre les différences de propriétés physico-chimiques et minéralogiques avec les argiles/schistes utilisées dans la fabrication de briques cuites. Cela nous a permis en effet de prendre des décisions de prétraitement et d'ajout de certains additifs pour remédier à certains problèmes qui ont été rencontrés au cours des travaux de laboratoire (porosité absorption d'eau élevés, apparition des taches blanches à la surface des briques, faiblesse des résistances mécaniques, etc.). C'est dans ce sens que les taux de substitution de l'argile par les rejets miniers ont été étudiés. Aussi, les carbonates de baryum ont été utilisés pour arrêter l'apparition des taches blanches à la surface des briques. Dans le cas des stériles de charbon, il était question d'enlever le charbon (matière organique) qui est responsable de l'augmentation de la porosité des briques et donc de leur capacité d'absorption d'eau.

2. *Fabrication de briques cuites à base de rejets miniers; la vitesse et la durée de cuisson optimales sont fixés préalablement selon des études préliminaires pour chaque type de rejets,*

Dans cette partie de l'étude, il était question de fabriquer des briques cuites en substituant le maximum possible des argiles naturelles par des rejets miniers. Pour cela, un procédé de fabrication de briques à l'échelle du laboratoire a été développé au sein de l'URSTM (IRME-UQAT). Ce procédé est composé d'un moule (4 briques à la fois), une presse hydraulique (50 KN), une étuve et un four pour le séchage et la cuisson des briques. Des améliorations du procédé de fabrication ont été apportées au fil du temps surtout après la visite des usines de briques (Maroc et Canada). Les conditions de cuisson en termes de vitesse, durée et température de cuisson ont été étudiées dans le cadre des expériences préliminaires pour chaque type de rejets miniers. En fonction des résultats obtenus, la vitesse de cuisson optimale a été fixée pour chaque type de rejets miniers. L'influence de la température et de la durée de cuisson ont été par la suite évaluées. Le procédé nous a permis de fabriquer des briques cuites ayant des dimensions de 100 mm * 20 mm * 12 mm. Ces dimensions ont été choisies en se basant sur la norme ASTM C 674 pour réaliser des tests de flexion. Des centaines de briques ont été fabriquées et évaluées dans le cadre de cette étude.

3. *Évaluation des propriétés physiques et mécaniques des briques fabriquées, en fonction de la température de cuisson et du taux de substitution des argiles par les rejets miniers sur les propriétés des briques cuites,*

L'ensemble des propriétés physiques et mécaniques (à savoir le retrait de cuisson, la densité, l'absorption d'eau, la porosité, les pertes au feu, la résistance à la compression et/ou à la flexion) des briques cuites à base de rejets miniers ont été évaluées pour étudier l'influence de substitution des argiles par les rejets miniers. L'influence de la température de cuisson a également été évaluée. Les résultats des caractérisations ont été comparés avec les seuils et exigences des normes de construction ASTM. En fonction des résultats obtenus, il était possible de déterminer le taux de substitution optimal pour chaque rejet minier. Il en effet possible d'atteindre un taux de substitution

de 30% dans le cas des rejets de l'usine hydrométallurgique de calamine et de 100% dans le cas des stériles de charbon. Cette différence a été expliquée dans les différents chapitres.

En effet, la décomposition des sulfates et des carbonates lors du procédé de cuisson ont provoqué la formation d'une quantité importante de pores interconnectés dans la structure des briques à base de rejets de calamine. La présence de pores dans la structure des briques provoquent des taux d'absorption d'Eau élevés et une destruction des résistances mécaniques. Aussi, la faible teneur en silice dans le cas de ces rejets pourrait être une raison de plus qui expliquerait la faiblesse des résistances mécaniques. La silice est connue pour son rôle dans la formation du squelette des produits cuits. C'est dans ce sens qu'on a pensé à faire appel à un apport en silice. Le verre recyclé riche en silice et en promoteurs de fusion a en effet été utilisé pour améliorer les propriétés des briques à base de rejets de calamine. Effectivement, le verre a permis d'augmenter considérablement les résistances mécaniques des briques cuites à base de rejets de calamine. Cependant, les tests d'efflorescence et de sels solubles ont révélé les taux de substitution qu'il ne faut pas dépasser. Les briques contenant des proportions importantes du verre recyclé (> à 10%) présentaient des taches blanches à leur surface malgré l'utilisation des carbonates de baryum. En effet, les teneurs importantes des sulfates (apportés par les rejets de calamine) couplées avec des teneurs importantes en ions Na^+ (apportés par le verre recyclé) ont fourni les conditions optimales pour la formation des taches blanches (sulfates de sodium) à la surface des briques.

En ce qui concerne les stériles de charbon, il était possible d'atteindre un taux de substitution de 100% dans les deux cas de stériles de charbon non traités et après traitement. Or, les résultats de caractérisation ont révélé une différence en termes de propriétés physiques et mécaniques. Les briques à base des résidus de charbon traités présentaient une résistance mécanique deux fois plus importante que celle obtenue dans

le cas des briques à base des stériles de charbon non traités. Cette différence a été expliquée par la quantité importante de gros pores dans le cas des briques à base de stériles de charbon résultants de la décomposition du charbon. Ces pores étaient beaucoup moins importants dans le cas des briques à base de résidus de charbon traités. Les mécanismes de frittage et vitrification ont été beaucoup efficace dans ces dernières.

4. *Évaluation du comportement environnemental (lixiviation des polluants) et des performances de durabilité des briques confectionnées,*

Le comportement environnemental des briques à base de rejets miniers a été évalué en se basant sur différents tests de lixiviation. Le principe était d'évaluer la lixiviation des polluants inorganiques durant les différentes étapes de cycle de vie d'une brique : durant sa durée de vie (utilisation dans la construction) et à la fin de sa vie (déchet de construction). Ces tests ont été réalisés sur les briques représentant les recettes optimales. Les résultats des tests de lixiviation ont été comparés avec les exigences législatives de l'environnement. Les résultats de ces tests ont montrés que les teneurs des polluants inorganiques ont été au-dessous des seuils fixés par les organisations internationales de normalisation (US-EPA et BMD).

5. *Évaluation du comportement environnemental du procédé de cuisson : quantification et détermination des polluants gazeux qui peuvent se dégager au cours de la cuisson.*

Les dégagements des polluants gazeux au cours de la cuisson des briques ont été également évalués avec l'aide d'une instrumentation expérimentale et une estimation à base des calculs théoriques. L'instrumentation expérimentale a permis de condenser les gaz susceptibles d'être émis lors de la cuisson dans les parois internes d'un four tubulaire. La poudre récupérée a été analysée au MEB-EDS et s'est révélé qu'une quantité légère des polluants gazeux a été émise. Cette étude a été réalisée dans le cas

des rejets de calamine (Chapitre IV). En ce qui concerne les stériles de charbon brutes et les résidus traités, il s'est avéré, en se basant sur des calculs théoriques, que le procédé de flottation de charbon a permis de réduire considérablement les quantités émises des polluants gazeux lors de la cuisson de briques.

9.2 Retombées du projet de thèse

L'utilisation des rejets miniers pour la production de briques d'argile présente plusieurs avantages d'ordre scientifique, environnemental, économique et social.

- Apports scientifiques

Plusieurs résultats de caractérisation des rejets miniers dans leur état brut, leur comportement lors de la cuisson (dégagements gazeux et transformations minéralogiques), le comportement des briques à base de ces rejets lors de leur durée de vie et à la fin de leur vie ont été évalués dans la cadre de ce projet de thèse. L'ensemble de ces résultats présentent une base de données importante qui contribuera à la compréhension des mécanismes de stabilisation et de fixation des éléments toxiques des rejets solides dans la matrice cuite. En effet, il sera possible de comprendre les risques environnementaux associés à l'utilisation des rejets miniers dans la brique cuite (lixiviation des polluants inorganiques) ainsi que le procédé de cuisson (émanations gazeuses).

- Apports environnementaux

Cette étude présente plusieurs solutions quant à la résolution du problème de devenir d'une grande variété de rejets solides. Les résultats de ce projet pourront nourrir les études cherchant à améliorer la gestion des grandes quantités de rejets stockées à la surface ayant un risque potentiel sur l'environnement. Ils permettront de diminuer l'impact des mécanismes de drainage minier sur l'écosystème, de réduire les volumes

de rejets tout en protégeant la santé et la sécurité des populations. En plus, la réutilisation des rejets dans le domaine des matériaux de construction permettra de diminuer la consommation exhaustive des ressources naturelles non renouvelables ayant une grande importance dans le maintien des équilibres écosystémiques.

- Apports économiques et sociaux

Ce projet se positionnant comme un projet exploratoire, et aucune exploitation commerciale directe n'est attendue a priori pour les résultats du projet. Par contre, d'un point de vue économique, l'incorporation des rejets solides dans des briques d'argile permettra : (i) aux industriels miniers de diminuer les coûts de stockage des rejets à la surface, vu qu'une grande quantité sera consommée par les industriels de fabrication de briques; (ii) aux consommateurs de réduire le coût d'achat des briques qui est en augmentation continue. Dans le cas où l'étude de faisabilité l'affirme et que les lois gouvernementales l'autorisent, l'installation d'une usine de fabrication de briques d'argiles à base de rejets pourra créer des emplois et réduire les taux de chômage dans les régions concernées.

9.3 Perspectives

L'étude de faisabilité de fabrication de briques cuites à base de rejets miniers, effectuée à l'échelle du laboratoire, a permis de déterminer les mélanges optimaux ainsi que les conditions optimales pour la fabrication des briques cuites pour chaque type de rejet minier. Or, des études à une échelle industrielle devraient être réalisées pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus au laboratoire. Une évaluation des propriétés en se basant sur des normes de construction et des normes législatives en matière d'environnement devront également être réalisées. Par la suite, il sera question d'étudier le comportement environnemental des briques dans des conditions réelles (maison type) selon le climat de la région en question. Aussi, la construction d'une

maison permettra de réaliser un suivi in situ de la qualité de l'air à l'intérieur, de la qualité des eaux lixiviables à partir des murs et de la durabilité des briques dans les conditions locales où elles seront utilisées. Un autre challenge pourrait être pris en réalisant une étude d'évaluation du cycle de vie (life cycle assessment) général en termes de l'utilisation des rejets miniers dans la fabrication des briques cuites. Cela en prenant en considération les différents aspects d'ordre énergétique, économique, environnemental et social.

DIFFUSION DES RÉSULTATS

Les plus importants résultats des travaux expérimentaux menés au cours de ces années ont été diffusés dans les publications suivantes:

Articles scientifiques :

1. **Y. Taha**, M.Benzaazoua, M.Mansori, J.Yvon, N.Kanari, R.Hakkou. Manufacturing of ceramic products using calamine hydrometallurgical processing wastes. Journal of Cleaner Production, 127:500-510 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.056>. Impact Factor: 4.96
2. **Y. Taha**, M.Benzaazoua, R.Hakkou, M.Mansori. Natural clay substitution by calamine processing wastes to manufacture ecofriendly fired bricks. Journal of Cleaner Production, 135: 847-858 (2016). Doi: 10.1016/j.jclepro.2016.06.200. Impact Factor: 4.96
3. **Y. Taha**, M.Benzaazoua, R.Hakkou, M.Mansori. Recycling feasibility of glass wastes and calamine processing tailings in fired bricks making. Waste and Biomass Valorization journal. (2016) Doi:10.1007/s12649-016-9657-3. Impact Factor: 0.91
4. **Y. Taha**, M.Benzaazoua, R.Hakkou, M.Mansori. Coal mine wastes recycling for coal recovery and eco-friendly bricks production. Miner. Eng. (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2016.09.001>. Impact Factor: 1.81

Articles de conférences

1. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. Reuse of treated calamine process mine tailings and glass wastes in fired bricks making. 9th International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials. WASCON 2015, Resources efficiency in construction. June 10-12, 2015, Santander, Spain.

2. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. Recycling of mine wastes in clay bricks: scientific, technical and environmental approach. Sustainable Minerals'16, June 23-24, Falmouth, UK.
3. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. Leaching behavior of heavy metals from fired bricks containing different mine wastes. Sustainable Minerals'16, June 23-24, Falmouth, UK.

Communications (orales et posters)

1. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. Recycling of mine wastes in clay bricks: scientific, technical and environmental approach. Sustainable Minerals'16, June 23-24, Falmouth, UK. (Oral communication)
2. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. Leaching behavior of heavy metals from fired bricks containing different mine wastes. Sustainable Minerals'16, June 23-24, Falmouth, UK. (Poster)
3. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. Valorization of three types of mine wastes in clay bricks: Moroccan case study. Gesrim conference 2016, April 2016, Marrakech, Morocco. (Oral communication)
4. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, R. Hakkou, R. Argane, Y. Benarchid, K. Azzouzi, M. Mansori. « Traitement des rejets miniers en vue d'une valorisation comme matière première secondaire ». 27^{ème} rencontre annuelle - Canadian Mineral Processors section Nord-Ouest Québécois (CMPNOQ), 16 Septembre 2015, Val D'Or, Canada. (Oral communication)
5. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. « The recovery of coal and the production of eco-friendly fired bricks from coal mine waste rocks ». Mines and the Environment Symposium at UQAT. June 14-17, 2015, Rouyn Noranda, Canada. (Poster)
6. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. « Reuse of treated calamine process mine tailings and glass wastes in fired bricks making ». 9th International Conference on the Environmental and Technical Implications of Construction with Alternative Materials. WASCON 2015, Resources efficiency in construction. June 10-12, 2015, Santander, Spain. (Oral communication)
7. **Y. Taha**, M. Benzaazoua, M. Mansori, R. Hakkou. « Valorisation du rejet minier de calamine de l'usine hydrometallurgique Hajjar dans la brique

d'argile ». Conférence Internationale : Régler le cas des rejets miniers à travers de meilleures pratiques de gestion, 5-7 Mai 2014, Marrakech, Maroc. (Oral communication).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Acchar, W., Dultra, E.J.V., Segadães, A.M., 2013. Untreated coffee husk ashes used as flux in ceramic tiles. *Applied Clay Science* 75–76, 141-147.
- Acme-Brick, 2009. Company pocket guide to brick construction. Acme Brick Company.
- Ahmari, S., Zhang, L., 2012. Production of eco-friendly bricks from copper mine tailings through geopolymerization. *Construction and building materials* 29, 323-331.
- Alonso-Santurde, R., Andrés, A., Viguri, J.R., Raimondo, M., Guarini, G., Zanelli, C., Dondi, M., 2011. Technological behaviour and recycling potential of spent foundry sands in clay bricks. *Journal of Environmental Management* 92, 994-1002.
- Alviset, L., Kornmann, M., 2009. Matériaux de terre cuite - Propriétés et produits. Éditions Techniques de l'Ingénieur-C906 –1.
- Argane, R., 2015. Valorisation des rejets miniers à faible teneur en sulfures comme granulats pour mortiers.
- Argane, R., Benzaazoua, M., Hakkou, R., Bouamrane, A., 2015. Reuse of base-metal tailings as aggregates for rendering mortars: Assessment of immobilization performances and environmental behavior. *Construction and Building Materials* 96, 296-306.
- Aubé, B., Zinck, J., 1999. Comparaison of AMD treatment processes and their impact on sludge characteristics. In: proceedings for Sudbury '99, Mining and the environment II, 261-270.
- Aubertin, M., Bussiér, e.B., Bernier, L., 2002a. Environnement et gestion des résidus miniers. (On CD). Les Presses Internationales Polytechnique, École Polytechnique de Montréal, Québec, Canada.
- Aubertin, M., Bussière, B., Bernier, L., 2002b. Environnement et gestion des résidus miniers. . CD-ROM, Presses Internationales Polytechnique, Montreal (Canada).
- Benzaazoua, M., Bussière, B., Demers, I., Aubertin, M., Fried, É., Blier, A., 2008. Integrated mine tailings management by combining environmental

- desulphurization and cemented paste backfill: Application to mine Doyon, Quebec, Canada. *Minerals Engineering* 21, 330-340.
- Benzaazoua, M., Fiset, J.-F., Bussière, B., Villeneuve, M., Plante, B., 2006. Sludge recycling within cemented paste backfill: Study of the mechanical and leachability properties. *Minerals Engineering* 19, 420-432.
- Bories, C., Borredon, M.-E., Vedrenne, E., Vilarem, G., 2014. Development of eco-friendly porous fired clay bricks using pore-forming agents: A review. *Journal of Environmental Management* 143, 186-196.
- Bouzahzah, H., 2013. Modification et amélioration des tests statiques et cinétiques pour une prédiction fiable di drainage minier acide Thèse du doctorat en sciences de l'environnement. Université de Québec en Abitibi Témiscamingue, Québec (Canada).
- BREF, 2007. Fabrication des céramiques. Document de référence sur les meilleures techniques disponibles.
- Bussière, B., 2007. Colloquium 2004: hydro-geotechnical properties of hard rock tailings from metal mines and emerging geo-environmental disposal approaches. *Canadian Geotechnical Journal* 44, 1019-1054.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G.J., Potvin, P., Benzaazoua, M., 2005. Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnées. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines. Rouyn-Noranda.
- Chen, Y.L., Lin, C.J., Ko, M.S., Lai, Y.C., Chang, J.E., 2011. Characterization of mortars from belite-rich clinkers produced from inorganic wastes. *Cement and Concrete Composites* 33, 261-266.
- Chou, M., Chou, J., Patel, V., Pickering, M., Stucki, J., 2004. Manufacturing fired bricks with class F fly ash from Illinois basin coals. Final Reports to the Illinois Clean Coal Institute 2006.
- Ciesielczuk, J., 2015. Chapter 16 - Coal Mining and Combustion in the Coal Waste Dumps of Poland, in: Sokol, G.B.S.P.V. (Ed.), *Coal and Peat Fires: a Global Perspective*. Elsevier, Boston, pp. 463-473.
- Contreras, M., Martín, M.I., Gázquez, M.J., Romero, M., Bolívar, J.P., 2014. Valorisation of ilmenite mud waste in the manufacture of commercial ceramic. *Construction and Building Materials* 72, 31-40.
- Coronado, M., 2014. Foundry wastes as new resources in ceramic processes - Anaylisis and modelling of technological & environmental properties. Thesis Dissertation, University of Cantabria (Spain).

- Coronado, M., Blanco, T., Quijorna, N., Alonso-Santurde, R., Andrés, A., 2015. 7 - Types of waste, properties and durability of toxic waste-based fired masonry bricks, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, P.B.L.A., Chindaprasirt, S.K. (Eds.), *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 129-188.
- Cultrone, G., Rodriguez-Navarro, C., Sebastian, E., Cazalla, O., De La Torre, M.J., 2001. Carbonate and silicate phase reactions during ceramic firing. *European Journal of Mineralogy* 13, 621-634.
- Cusido, J.A., Cremades, L.V., Gonzalez, M., 2003. Gaseous emissions from ceramics manufactured with urban sewage sludge during firing processes. *Waste Management* 23, 273-280.
- Cusido, J.A., Soriano, C., 2011. Valorization of pellets from municipal WWTP sludge in lightweight clay ceramics. *Waste Management* 31, 1372-1380.
- de la Casa, J.A., Castro, E., 2014. Recycling of washed olive pomace ash for fired clay brick manufacturing. *Construction and Building Materials* 61, 320-326.
- Demir, I., 2009. Reuse of waste glass in building brick production. *Waste Management & Research* 27, 572-577.
- Deschamps, T., 2009. Étude du comportement physique et hydrogéochimique d'un dépôt de résidus miniers en pate dans des conditions de surface. Thèse de doctorat UQAT, Canada, 315p.
- Dondi, M., Fabbri, B., Guarini, G., Marsigli, M., Mingazzini, C., 1997. Soluble salts and efflorescence in structural clay products: a scheme to predict the risk of efflorescence. *Boletín de la sociedad española de cerámica y vidrio* 36, 619-629.
- Dunham, A.C., 1992. Developments in industrial mineralogy: the mineralogy of bricks making. *Proceedings of the Yorkshire Geological Society* 49, 95-104.
- EPA-1313, 2012. Liquid-Solid Partitioning (LSP) as a Function of Eluate pH for Constituents in Solid Materials Using a Parallel Batch Extraction Procedure.
- EWC, 2002. The European waste catalogue. Environmental protection agency. Information on <http://www.epa.ie>.
- Fernández-Pereira, C., de la Casa, J.A., Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., Luna, Y., 2011a. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90, 220-232.

- Fernández-Pereira, C., de la Casa, J.A., Gómez-Barea, A., Arroyo, F., Leiva, C., Luna, Y., 2011b. Application of biomass gasification fly ash for brick manufacturing. *Fuel* 90, 220-232.
- Hakkou, R., Benzaazoua, M., Bussière, B., 2008a. Acid mine drainage at the abandoned Kettara mine (Morocco): 1. Environmental characterization. *Mine Water Environ* 27, 145-159.
- Kavas, T., 2006. Use of boron waste as a fluxing agent in production of red mud brick. *Building and Environment* 41, 1779-1783.
- Kavas, T., Christogerou, A., Pontikes, Y., Angelopoulos, G.N., 2011a. Valorisation of different types of boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates. *Journal of hazardous materials* 185, 1381-1389.
- Kavas, T., Christogerou, A., Pontikes, Y., Angelopoulos, G.N., 2011b. Valorisation of different types of boron-containing wastes for the production of lightweight aggregates. *Journal of hazardous materials* 185, 1381-1389.
- Kontogeorgos, D.A., Founti, M.A., 2012. Gypsum board reaction kinetics at elevated temperatures. *Thermochimica Acta* 529, 6-13.
- Korrmann, M., 2005. *Matériaux de construction en terre cuite-Fabrication et propriétés*. Livre Éditions Septima.
- Korrmann, M., 2009. *Matériaux de terre cuite, Matières de base et fabrication*. Éditions Techniques de l'Ingénieur-C 905v2-20.
- Kreimeyer, R., 1987. Some notes on the firing colour of clay bricks. *Applied Clay Science* 2, 175-183.
- Lafhaj, Z., Samara, M., Agostini, F., Boucard, L., Skoczylas, F., Depelsenaire, G., 2008. Polluted river sediments from the North region of France: Treatment with Novosol® process and valorization in clay bricks. *Construction and Building Materials* 22, 755-762.
- Li, C., Sun, H., Yi, Z., Li, L., 2010. Innovative methodology for comprehensive utilization of iron ore tailings: Part 2: The residues after iron recovery from iron ore tailings to prepare cementitious material. *Journal of hazardous materials* 174, 78-83.
- Lin, K.L., 2006. Feasibility study of using brick made from municipal solid waste incinerator fly ash slag. *Journal of hazardous materials* 137, 1810-1816.
- Liu, H., 2009. Environmental properties of fly ash bricks. World of Coal Ash (WOCA) Conference, May 4-7, 2009 in Lexington, KY, USA.

- Loryuenyong, V., Panyachai, T., Kaewsimork, K., Siritai, C., 2009. Effects of recycled glass substitution on the physical and mechanical properties of clay bricks. *Waste Management* 29, 2717-2721.
- Lourenço, P.B., Vasconcelos, G., 2015. 2 - The design and mechanical performance of high-performance perforated fired masonry bricks, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, P.B.L.A., Chindaprasirt, S.K. (Eds.), *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 13-44.
- Lynch, G., 1994. *Brickwork: history, technology (in italics) and practice*. London: Donhead.
- Mathy, P., 2000. Guide: Briqueteries-10000 à 30000 tonnes/an. Série Technologies - centre pour le développement industriel 14.
- Menezes, R.R., Ferreira, H.S., Neves, G.A., Lira, H.d.L., Ferreira, H.C., 2005. Use of granite sawing wastes in the production of ceramic bricks and tiles. *Journal of the European Ceramic Society* 25, 1149-1158.
- Moedinger, F., 2010. Advances in the utilization of waste materials and alternative sources of energy in clay brick making. A South Tyrolean case study investigating environmental and financial impacts. Thesis at Staffordshire University, Doctor of Philosophy, UK.
- Morillas, H., Maguregui, M., Trebolazabala, J., Madariaga, J.M., 2015. Nature and origin of white efflorescence on bricks, artificial stones, and joint mortars of modern houses evaluated by portable Raman spectroscopy and laboratory analyses. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 136, Part B, 1195-1203.
- Muñoz Velasco, P., Morales Ortiz, M.P., Mendivil Giró, M.A., Muñoz Velasco, L., 2014. Fired clay bricks manufactured by adding wastes as sustainable construction material – A review. *Construction and Building Materials* 63, 97-107.
- NEN-7375, 2004. Environment Agency, EA NEN 7375 : 2004, Leaching characteristics of moulded or monolithic building and waste materials. Determination of leaching of inorganic components with the diffusion test.
- Nordstrom, D.K., Alpers, C.N., 1999. Geochemistry of acid mine waters. In *The environmental Geochemistry of mineral deposits Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. In: G. S. Plumlee and M. J. Logsdon, *Society of Economic Geologists* 6, 133-160.
- ONHYM, 2014. Mining sector overview.

- Onuaguluchi, O., Eren, Ö., 2012. Recycling of copper tailings as an additive in cement mortars. *Construction and Building Materials* 37, 723-727.
- Petavratzi, E., Barton, J., 2007. Characterisation of Mineral Wastes, Resources and Processing technologies – Integrated waste management for the production of construction material. School of civil engineering. University of Leeds.
- Phonphuak, N., Chindaprasirt, P., 2015. 6 - Types of waste, properties, and durability of pore-forming waste-based fired masonry bricks, in: Pacheco-Torgal, F., Labrincha, P.B.L.A., Chindaprasirt, S.K. (Eds.), *Eco-Efficient Masonry Bricks and Blocks*. Woodhead Publishing, Oxford, pp. 103-127.
- Quijorna, N., Andrés, A., 2013. Incorporacion de escoria Waelz al sector ceramico al sector ceramico: ejemplo de ecología industrial (Ph.D. thesis). . Departamento de Ingeniería Química y Química Inorganica. Universidad de Cantabria.
- Quijorna, N., Coz, A., Andres, A., Cheeseman, C., 2012. Recycling of Waelz slag and waste foundry sand in red clay bricks. *Resources, Conservation and Recycling* 65, 1-10.
- Quijorna, N., de Pedro, M., Romero, M., Andrés, A., 2014. Characterisation of the sintering behaviour of Waelz slag from electric arc furnace (EAF) dust recycling for use in the clay ceramics industry. *Journal of Environmental Management* 132, 278-286.
- Quijorna, N., Miguel, G.S., Andrés, A., 2011. Incorporation of Waelz Slag into Commercial Ceramic Bricks: A Practical Example of Industrial Ecology. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, 5806-5814.
- Ripley, E.A., Redmann, R.E., Crowder, A.A., 1996. *Environmental Effects of Mining*, St. Lucie Press.
- Ritcey, G.M., 1989. *Tailings Management: Problems and Solutions in the Mining Industry*. Elsevier Science Publishers, B.U. Amsterdam, The Netherlands.
- Ritcey, G.M., 2005. Tailings management in gold plants. *Hydrometallurgy* 78, 3-20.
- Ryncarz, A., Białas, J., 1995. Coal mining waste suitability for red ceramic production. Processing waste testing for usability in ceramic red products 7, 25-28.
- Samara, M., 2007. Valorisation des sédiments fluviaux pollués après inertage dans la brique cuite. Thèse de doctorat en génie civil, Ecole Centrale de Lille.

- Samara, M., Lafhaj, Z., Chapiseau, C., 2009. Valorization of stabilized river sediments in fired clay bricks: factory scale experiment. *Journal of hazardous materials* 163, 701-710.
- Schilderman, T., Mason, K., 2009. Using residues as fuel in small-scale brickmaking. *Proceedings of the 11th International Conference on Non-conventional Materials and Technologies (NOCMAT 2009) 6-9 September 2009, Bath, UK.*
- Shahidzadeh-Bonn, N., Desarnaud, J., Bertrand, F., Chateau, X., Bonn, D., 2010. Damage in porous media due to salt crystallization. *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* 81.
- Shakir, A.A., Naganathan, S., Mustapha, K.N., 2013. Properties of bricks made using fly ash, quarry dust and billet scale. *Construction and Building Materials* 41, 131-138.
- Shih, P.-H., Wu, Z.-Z., Chiang, H.-L., 2004. Characteristics of bricks made from waste steel slag. *Waste Management* 24, 1043-1047.
- Singer, P.C., Stumm, W., 1970. Acidic mine drainage: the rate determining step. *Science* 167, 1121-1123.
- Sutcu, M., Akkurt, S., 2009. The use of recycled paper processing residues in making porous brick with reduced thermal conductivity. *Ceramics International* 35, 2625-2631.
- Thomas, B.S., Damare, A., Gupta, R.C., 2013. Strength and durability characteristics of copper tailing concrete. *Construction and Building Materials* 48, 894-900.
- Tucci, A., Esposito, L., Rastelli, E., Palmonari, C., Rambaldi, E., 2004. Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix. *Journal of the European Ceramic Society* 24, 83-92.
- Villeneuve, M., 2004. Évaluation du comportement géochimique à long terme de rejets miniers à faible potentiel de génération d'acide à l'aide d'essais cinétiques. *Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées (Génie minéral).*
- Winkler, H.G.F., 1954. Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 31, 337- 343.
- Wong, R.C.K., Gillott, J.E., Law, S., Thomas, M.J., Poon, C.S., 2004. Calcined oil sands fine tailings as a supplementary cementing material for concrete. *Cement and concrete research* 34, 1235-1242.

- Zhang, L., 2013. Production of bricks from waste materials – A review. *Construction and Building Materials* 47, 643-655.
- Zinck, J., Aubé, B., 2000. Optimization of lime treatment processes. *CIM Bulletin*, 93 (1043-September), 98-105.
- Zinck, J., Griffith, W., 2013. Review of Mine Drainage Treatment and Sludge Management Operations. MEND Report 3.43.1, March 2013