



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 98-0107/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**MISE AU POINT D'UN PROTOCOLE DE MICRO-CARACTERISATION
DE DECHETS ISSUS DE L'INCINERATION**

mai 2000

P. PIANTONE - BRGM Orléans

Synthèse

Introduction

Avant toute tentative de stockage ou de valorisation d'un déchet stabilisé ou inerté, il apparaît nécessaire de localiser les substances potentiellement toxiques qui le constituent. La connaissance de cette distribution est très importante pour la définition des processus susceptibles d'intervenir dans la dégradation des structures piégeant les substances toxiques. Une telle détermination doit entrer dans les protocoles de certification des produits inertés et être prise en compte dans les scénarios de valorisation ou de stockage des déchets. Seule l'approche minéralogique et cristalochimique peut répondre à cette nécessité.

Cette étude, réalisée à frais partagés entre le BRGM et l'Association RECORD (REseau COopératif de Recherche sur les Déchets), a pour objectif de déterminer, à partir de cas concrets, une démarche et le choix de moyens permettant une optimisation de la caractérisation des résidus d'incinération. Le rapport présenté correspond au rapport final de l'opération menée selon les termes du contrat 98-0107/A.

Les travaux ont porté sur la caractérisation minéralogique :

- de deux types de Mâchefers d'Incineration de Déchets (Mâchefers d'Incineration d'Ordures Ménagères MIOM et Mâchefers d'Incineration de Déchets Industriels MIDI) ;
- de deux types de Résidus d'Épuration de Fumées (Résidus d'Épuration de Fumées d'Incineration d'Ordures Ménagères REFIOM et Résidus d'Épuration de Fumées de Déchets Industriels REFIDI) ;
- de 4 échantillons de cendres volantes CV provenant des étapes successives d'un procédé de stabilisation par phosphatation (CV brute, CV lavé, CV phosphaté, CV calciné).

Au cours de cette étude, la majorité des outils minéralogiques classiques utilisés pour la préparation et la caractérisation des solides ont été testés : fractionnements physiques des produits, diffractométrie des rayons X, spectroscopie, analyses chimiques sur produits bruts et fractionnés, approche par bilans chimiques, confection de lames minces, observations micrographiques, microcartographie électronique, microanalyse, traitement statistique des données de la microanalyse, modélisation de la répartition massique des minéraux identifiés et spéciation des métaux.

Principaux résultats

- L'ensemble des résidus d'incinération caractérisés présente une grande hétérogénéité de constitution (tabl. A). Cette hétérogénéité dépend de facteurs multiples : composition des déchets incinérés, combustion avec des conditions de température et de fugacité en oxygène hétérogène, type des procédés utilisés pour l'épuration des fumées.

Protocole de microcaractérisation de déchets issus de l'incinération

	<i>Espèces</i>	<i>Minérales</i>	MIOM	MIDI	REFIOM	REFIDI	CV brute
Chlorures	Sylvite	KCl				•	•
	Halite	NaCl	•		•	•	•
Carbonates	Calcite	CaCO ₃	•	•	•	•	•
	Withérite	BaCO ₃		•			
	Sidérite	FeCO ₃	•				
	Dolomite	CaMg (CO ₃) ₂			•		
	Natron	Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O			•		
	Thaumasite	(1)			•		
	Vatérite	CaCO ₃			•		
Hydroxyde	Portlandite	Ca(OH) ₂	•	•	•	•	
Sulfates	Anhydrite	CaSO ₄	•		•		•
	Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	•				
	Natrojarosite	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	•				
	Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	•			•	
	Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ .26H ₂ O			•		
	Parabutlélite	Fe(SO ₄)(OH).2H ₂ O			•		
	Thénardite	Na ₂ SO ₄			•	•	
Phosphate	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	•	•		•	•
	Brushite	CaHPO ₄ .2H ₂ O		•			
	Triplite	(Mn,Fe,Mg,Ca)PO ₄ (F,OH)		•			
	Variscite	AlPO ₄ .2H ₂ O			•		
	Collinsite	Ca ₂ Mg(PO ₄) ₂ .2H ₂ O				•	
Silicates	Microcline	KAlSi ₃ O ₈	•				•
	Plagioclase	Ca _x Na _(1-x) Al _(1+x) Si _(3-x) O ₈	•		•		•
	Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	•		•		•
	Clinopyroxène	(Mg,Fe)[SiO ₃]	•				
	Orthopyroxèn	Ca(Fe,Mg) [SiO ₃] ₂	•				
	Boggsite	(2)	•				
	Rosenhahnite	Ca ₃ Si ₃ O ₈ (OH) ₂		•			
	Forstérite	Mg ₂ SiO ₄			•		
	Vésuvianite	(3)					•
	Polymorphes	SiO ₂	•	•	•	•	•
	Agrellite	NaCa ₂ Si ₄ O ₁₀ F				•	
Oxydes	Magnétite	Fe ₃ O ₄	•	•	•		
	Corindon	Al ₂ O ₃		•			
	Hématite	Fe ₂ O ₃		•	•		
	Rutile	TiO ₂		•			•
	Grossite	CaAl ₄ O ₇				•	
Autres	Fluorine	CaF ₂		•	•		
	Thomsenolite	NaCaAlF ₆ .H ₂ O				•	
	Soufre	S		•			
Sulfures			•	•			
Amorphes	Verres + phases amorphes		•	•	•	•	•

Tabl. A - Synthèse des observations faites sur les résidus de l'incinération : phases majeures identifiées par diffractométrie X et spectroscopie infrarouge.

- (1) Ca₆Si₂(CO₃)₂(SO₄)₂(OH)₁₂.24H₂O
 (2) Ca₃Na₃(Si, Al)₉₆O₁₉₂.70H₂O (zéolite)
 (3) Ca₁₀Mg₂Al₄(SiO₄)₅(Si₂O₇)₂(OH)₄

Aux minéraux identifiés par diffractométrie (rayons X) ou spectroscopie infrarouge, il faut ajouter la présence d'une phase vitreuse (entre 10 à 20 %) et les phases distribuées en traces (moins de 5 %), notamment les alliages métalliques, les métaux, les sulfures très rarement identifiés par les méthodes d'analyse minéralogique de routine. Le fait qu'ils puissent présenter un poids important dans la distribution des métaux lourds justifie qu'une démarche particulière leur soit réservée (observations au microscope métallographique et électronique).

Une bonne illustration des possibilités de distribution des métaux lourds peut être donnée par l'exemple du zinc. Ce métal est susceptible d'être distribué dans les silicates (mélilite, verres), capables d'assurer un poids majoritaire dans sa distribution (entre 30 et 70 % pour les MIOM et les Cendres Volantes), les sulfates, les carbonates, les sulfures (sphalérite) et les minéraux du groupe de la zincite (oxydes). Dans les Cendres Volantes, les minéraux du groupe de la zincite, malgré une présence minimale (moins de 0,5 % de la masse globale de l'échantillon) représentent environ 7 % de la distribution du zinc. Le cas du zinc reste malgré tout exceptionnel, pour les autres métaux les possibilités de distribution sont moins larges bien que leur solubilité dans les verres et certains silicates soient aussi possibles.

- Les résultats du suivi du procédé de stabilisation chimique par phosphatation permettent une description fidèle des processus mis en jeu :
 - lavage avec un départ des sels et un gain en carbone minéral ;
 - phosphatation avec une croissance de P et une perte en carbone minéral ;
 - calcination avec un départ de la matière organique (destruction des dioxines-furanes), du Cl, S et carbone minéral.

L'augmentation du carbone minéral, synchrone au lavage des sels, marque une carbonatation du résidu. La première chute de carbone minéral correspond à son attaque ménagée lors de l'ajout d'acide phosphorique (H₃PO₄) et la phosphatation de la calcite selon une réaction que l'on peut schématiser de la manière suivante :



La deuxième chute du carbone minéral au cours de la calcination est à relier à la poursuite de la réaction précédente.

- Les données analytiques rassemblées par cette étude ont permis la réalisation d'essais de réconciliation de données : reconstitution de la répartition relative des phases minérales à partir de l'analyse chimique du déchet et des minéraux présents. La pertinence de la démarche a été évaluée. Concernant le MIOM, le MIDI, le REFION et les Cendres Volantes, la démarche est pertinente pour les éléments majeurs à l'exception des alcalins (Na et K) et du chlore. Pour ces éléments, des problèmes inhérents à la caractérisation (identification des chlorures de calcium) et à l'analyse (migration ou sublimation sous le faisceau électronique) existent. Pour les REFIDI, les résultats sont peu satisfaisants : une amélioration de la démarche est nécessaire.

Pour la spéciation des métaux, cette démarche (originale) demanderait à être affinée par des approches plus spécifiques (études métaux par métaux). En effet, la qualité des résultats est très dépendante de leur localisation et des teneurs de départ. Les bilans concernant le zinc sont relativement cohérents car Zn est bien représenté et largement réparti dans les phases majeures. A l'inverse, pour le chrome, aucun bilan cohérent n'a été validé du fait de sa répartition aléatoire et de la présence d'anomalies très ponctuelles. Entre ces deux positions extrêmes, les autres métaux analysés, Pb et Cu, présentent des comportements contrastés.

Protocoles

Les essais menés au cours de cette démarche ont aussi permis de préciser des règles de préparation, de conservation, et d'analyse de chaque type d'échantillon afin d'éviter les écueils classiques auxquels peut se heurter une telle approche : aspect évolutif du produit sensible à l'air, agressivité de certains composés chimiques présents vis-à-vis des matériels, instabilité des phases minérales lors de la microanalyse...

A la suite, de cette étude, quatre organigrammes simplifiés décrivant les différentes étapes nécessaires à une caractérisation minimale optimisée sont proposés : un pour les mâchefers d'incinération, un pour les résidus d'épuration de fumées, deux pour le suivi d'un procédé de stabilisation. Un exemple d'organigramme est présenté figure A.

Dans cette synthèse, seuls quelques points clés de la démarche seront abordés.

- Le cas de l'échantillonnage constitue l'un de ces points clés. L'échantillonnage de produits hétérogènes comme les mâchefers résume bien le problème. Cette phase critique de la démarche peut se décliner en trois points :
 - pour les phases primaires réactives (portlandite) ou secondaires issues de la maturation (carbonates, sulfates), la sensibilité à l'échantillonnage sera négligeable car ces phases se trouvent surtout distribuées dans des fractions fines et seront, de ce fait, largement réparties ;
 - pour les phases de haute température (mélilite, wollastonites, verres issus de demixtion,...) le problème lié à l'échantillonnage bien que plus sensible, sera encore limité, il dépendra de la taille des noyaux de fusion ;
 - pour les métaux et les minéraux néoformés à partir des phases contenant des métaux, le problème de l'échantillonnage reste crucial. Un effet de pépité (concentration locale très riche) est toujours possible dans ce type de solide car la mobilité de la majorité des métaux reste réduite au cours des processus.

Il faut quand même remarquer, à l'encontre du point trois, que certains métaux, sont susceptibles d'être redistribués par les processus aboutissant au matériau final (exemple, le plomb et le zinc par la carbonatation, le zinc par sa prise en compte dans le réseau de silicates). Leurs teneurs seront, de ce fait, homogénéisées et l'effet de pépité diminué.

Dans le cas d'échantillonnage sur des anciens stocks, les prélèvements destructifs (tarières, forage par battage) devront s'accompagner d'études de parement car les minéraux néoformés au cours de la maturation des produits d'incinération sont généralement très fragiles (phases collomorphes chargées en eau).

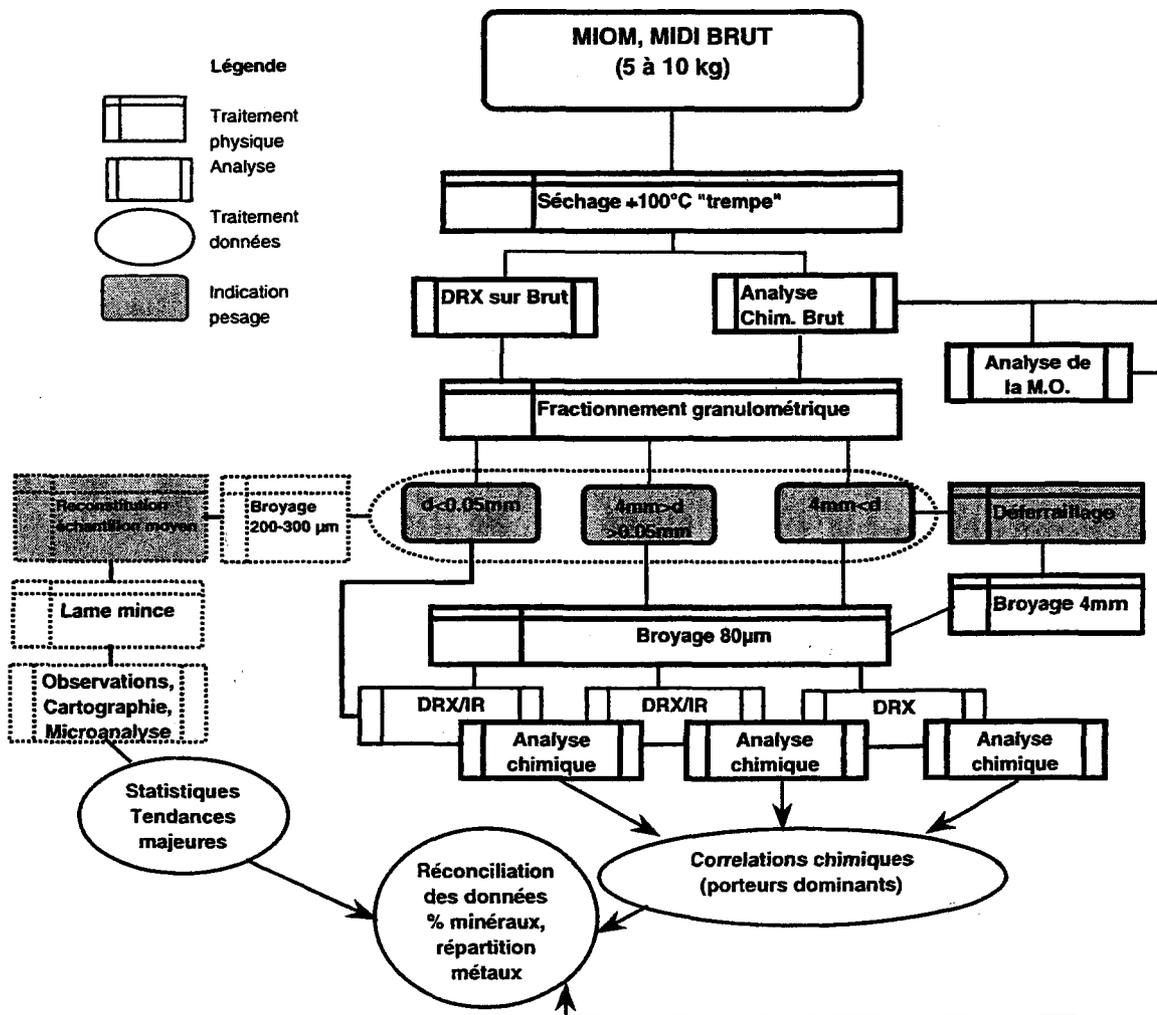


Fig. A - Mâchefer, organigramme simplifié décrivant des différentes étapes nécessaires pour une caractérisation minimale optimisée.

Dans le cas d'un échantillon hétérogène, la confection d'une lame mince ou section polie représentative de l'échantillon s'avère impérative. La lame ou section polie sera réalisée à partir d'un échantillon reconstitué. Ce dernier sera préparé à partir des « tamisats » obtenus par fractionnement granulométrique en tenant compte du poids relatif des différentes fractions. Chaque fraction, broyée à une granulométrie moyenne comprise entre 200 et 300 μm , sera prélevée après homogénéisation. L'échantillon obtenu de masse supérieure à 100 g sera homogénéisé et une prise obtenue par diviseur servira à la confection de la lame mince ou la section polie.

- La réactivité des produits étudiés constitue un autre de ces points clés. Des précautions doivent être prises tout au long du protocole d'échantillonnage, de préparation et de conservation des échantillons. Ainsi la détermination du protocole de séchage et tamisage devra prendre en compte la présence des espèces solubles et/ou réactives générées par l'incinération (extrêmement sensibles à l'eau et au CO_2 atmosphérique). Les produits secondaires générés par ces opérations de lavage peuvent, par les quantités produites, gêner les analyses de caractérisation minéralogiques (D.R.X., infrarouge,...). Les protocoles de séchage et tamisage devront être modulés en fonction des objectifs de l'étude. L'étude du produit en l'état, un séchage rapide à $\approx 100\text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux d'air modéré permettant une « trempe » des réactions. Les échantillons seront impérativement conservés dans des sacs plastiques scellés et le tamisage réalisé à sec. La confection d'une lame mince ou section polie d'un produit brut, sera travaillée sans eau (huile Isopar®). Elle devra être conservée dans une boîte de taille limitée où l'atmosphère sera déshydratée par du silicagel.
- L'hétérogénéité des produits étudiés constitue un autre point clé qu'il faut prendre en compte dans la démarche. La réconciliation des données ne pourra être faite qu'après avoir traité un nombre important de données.

Bien que susceptible d'être encore améliorée, la démarche présentée a le mérite de formaliser un protocole d'étude qui autorise une quantification des phases constitutives d'un déchet. Cette amélioration passe une multiplication des observations pour obtenir une masse critique permettant de définir une typologie générale (chimie, phases minérales présentes, processus). Cependant, le degré de connaissance atteint reste encore insuffisant.

Malgré ces quelques réserves, la démarche décrite pourra être transposée à la caractérisation de tout type de produits issus de l'incinération et de la pyrométallurgie.

Abstract

Introduction

Before any attempt is made to store or beneficiate stabilized or inerted waste, any potentially toxic component substances must be located. Knowledge of their distribution is very important for defining the processes likely to come into play during the degradation of the structures trapping these toxic substances. Such determination must form an integral part of certification protocols for inerted products and also be taken into consideration in waste beneficiation and storage scenarios. Only a mineralogical and crystallochemical approach can respond to this necessity.

The present study, which was carried out with joint funding from BRGM and RECORD. (REseau COopératif de Recherche sur les Déchets - *an association comprising a cooperative research network for waste*), had the objective of determining, based on concrete examples, an approach for and the means toward the optimal characterization of incineration residue. The present report corresponds to the Final Report of the work carried out according to the terms of the contract 98-0107/A.

The work concentrated on the mineralogical characterization of

- two types of bottom ash from waste incineration (Municipal Solid Waste Incineration [MSWI] bottom ash and Industrial Waste Incineration [IWI] bottom ash);
- two types of fly ash from fume scrubbing (MSWI fly ash and IWI fly ash);
- four samples of Fly Ash (FA) from successive stages in a phosphating stabilization process (raw FA, washed FA, phosphatic FA, calcined FA).

During the course of this study, most of the standard mineralogical tools used in solid characterization were tested, such as physical fractionation of products, X-ray diffraction, IR spectroscopy, chemical analysis on raw and fractionated products, chemical balance approaches, thin section preparation, micrographic observations, electronic micromapping, microanalysis, statistical processing of microanalysis data, mass distribution modelling of identified minerals, metal speciation.

Main results

- The incineration residue subjected to characterization shows a marked heterogeneity in constitution (Table A), which depends on several factors: composition of the incinerated waste, combustion with heterogeneous temperature and oxygen fugacity conditions, type of processes used for fume scrubbing.

	<i>Species</i>	<i>Mineral</i>	MSWI BA	IWI BA	MSWI FA	IWI FA	Raw FA
Chlorides	Sylvite	KCl				•	•
	Halite	NaCl	•		•	•	•
Carbonates	Calcite	CaCO ₃	•	•	•	•	•
	Witherite	BaCO ₃		•			
	Siderite	FeCO ₃	•				
	Dolomite	CaMg (CO ₃) ₂			•		
	Natron	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O			•		
	Thaumasite	(1)			•		
	Vaterite	CaCO ₃			•		
Hydroxides	Portlandite	Ca(OH) ₂	•	•	•	•	
Sulphates	Anhydrite	CaSO ₄	•		•		•
	Alunite	KAl ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	•				
	Natrojarosite	NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	•				
	Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	•			•	
	Ettringite	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ ·26H ₂ O			•		
	Parabutlerite	Fe(SO ₄)(OH)·2H ₂ O			•		
	Thenardite	Na ₂ SO ₄			•	•	
Phosphates	Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,OH)	•	•		•	•
	Brushite	CaHPO ₄ ·2H ₂ O		•			
	Triplite	(Mn,Fe,Mg,Ca)PO ₄ (F,OH)		•			
	Variscite	AlPO ₄ ·2H ₂ O			•		
	Collinsite	Ca ₂ Mg(PO ₄) ₂ ·2H ₂ O				•	
Silicates	Microcline	KAlSi ₃ O ₈	•				•
	Plagioclase	Ca _x Na _(1-x) Al _(1+x) Si _(3-x) O ₈	•		•		•
	Gehlenite	Ca ₂ Al ₂ SiO ₇	•		•		•
	Clinopyroxene	(Mg,Fe)[SiO ₃]	•				
	Orthopyroxene	Ca(Fe,Mg) [SiO ₃] ₂	•				
	Boggsite	(2)	•				
	Rosenhahnite	Ca ₃ Si ₃ O ₈ (OH) ₂		•			
	Forsterite	Mg ₂ SiO ₄			•		
	Vesuvianite	(3)					•
	Polymorph	SiO ₂	•	•	•	•	•
	Agrellite	NaCa ₂ Si ₄ O ₁₀ F				•	
Oxides	Magnetite	Fe ₃ O ₄	•	•	•		
	Corundum	Al ₂ O ₃		•			
	Hematite	Fe ₂ O ₃		•	•		
	Rutile	TiO ₂		•			•
	Grossite	CaAl ₄ O ₇				•	
Others	Fluorite	CaF ₂		•	•		
	Thomsenolite	NaCaAlF ₆ ·H ₂ O				•	
	Sulphur	S		•			
Sulphides			•	•			
Amorphous	Glass + amorphous phases		•	•	•	•	•

Table A - Summary of observations concerning the incineration residue: main phases identified by X-ray diffraction and IR spectroscopy.

- (1) Ca₆Si₂(CO₃)₂(SO₄)₂(OH)₁₂·24H₂O
(2) Ca₈Na₃(Si, Al)₉₆O₁₉₂·70H₂O (zeolite)
(3) Ca₁₀Mg₂Al₄(SiO₄)₅(Si₂O₇)₂(OH)₄

In addition to the minerals identified by X-ray diffraction and IR spectroscopy, we note the presence of a vitreous phase (between 10 and 20%) and phases distributed as traces (< 5 %), notably metal alloys, metals, sulphides, very rarely identified by standard mineralogical analytical methods. The fact that they can have an important weighting on the distribution of heavy metals justifies a specific approach (metallographic and electronic microscope observations).

Zinc is a good example of the possibilities of heavy metal distribution; it can occur in silicates (melilite, glass) capable of having a major weighting on its distribution (30 to 70 % for MSWI bottom ash and FA), sulphates, carbonates, sulphides (sphalerite) and minerals of the zincite group (oxides). In fly ash, zincite group minerals represent about 7 % of the distribution of zinc, despite a minimal presence in the overall mass of the sample (< 0,5 %). The case of zinc is nonetheless exceptional, and the distribution possibilities of other metals are less numerous, although solubility in glass and certain silicates is again possible.

- The results of the monitoring of the phosphating chemical stabilization enable a reliable description of the processes involved:
 - washing with removal of salts and input of mineral carbon;
 - phosphating with an increase in P and a loss of mineral carbon;
 - calcination with a loss of organic matter (destruction of dioxins-furans), Cl, S and mineral carbon.

The increase in mineral carbon, synchronous with washing of the salts, marks a carbonation of the residue. The first drop in mineral carbon corresponds to its moderate dissolution during addition of phosphoric acid (H_3PO_4) and phosphating of calcite according to a reaction summarized as: $5\text{CaCO}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}) + 5\text{CO}_2(\text{aq}) + 4\text{H}_2\text{O}$. The second drop in mineral carbon during calcination is related to a continuation of the previous reaction.

- The analytical data collected during the study have made it possible to carry out data reconciliation tests: reconstruction of the relative distribution of the mineral phases based on chemical analysis of the waste and the minerals present. The pertinence of the approach has been evaluated and proved pertinent for major elements of the MSWI bottom ash, IWI bottom ash, MSWI fly ash and FA, except for alkalines (Na and K) and chlorine —elements that present inherent problems for characterization (identification of calcium chlorides) and analysis (migration or sublimation under electronic beam). The results are not satisfactory for the IWI fly ash and the approach needs to be improved.

For metal speciation, the initial approach thus needs to be refined through more specific approaches (e.g. metal-by-metal studies). The quality of the results depends heavily on the metal locations and initial contents. Zinc shows relatively coherent balances because it is well represented and widely distributed within the main phases. Conversely, no coherent balance is obtained for chromium, which shows a random

distribution and extremely punctual anomalies. Between these two extreme cases, other analysed metals (Pb and Cu) show a contrasted behaviour.

Protocols

The tests carried out during this approach also made it possible to specify rules of conduct for the preparation, storage and analysis of each sample type so as to avoid the classic pitfalls associated with such an approach: evolution of products sensitive to air, aggressiveness of certain chemical components with respect to the equipment, instability of mineral phases during microanalysis, etc.

Upon completion of the study, four simplified flowcharts (one for incineration bottom ash [Fig. A], one for fume scrubbing fly ash, and two for the stabilization process monitoring) showing the necessary stages for an optimized minimal characterization were proposed.

In this summary, only certain key points will be considered.

- **Sampling** – the sampling of heterogeneous products, such as bottom ash, reflects the problems associated with this key point. This critical phase of the approach can be divided into three points:
 - the sensitivity of reactive primary phases (portlandite) and secondary phases issued from maturation (carbonates, sulphates) to sampling is negligible because they are essentially distributed in the fine fractions and thus widely distributed;
 - for high-temperature phases (melilite, wollastonite, glass from demixing, etc.), the problem related to sampling, although more sensitive, is again limited and depends on the size of the fusion cores;
 - for metals and minerals neoformed from metal-bearing phases, the sampling problem is crucial. A nugget effect (very high local concentration) is always possible in this type of solid because the mobility of most metals remains low during the processes.

It should nevertheless be noted, contrary to the third point, that certain metals are likely to be redistributed by processes leading to the final material (e.g. lead and zinc through carbonatation, zinc taken up by silicate networks). Consequently, their contents will be homogenized and the nugget effect diminished.

In the case of sampling old stocks, destructive sampling (auger drilling, spudding) should be accompanied by trenching studies because the minerals neoformed during maturation of incineration products are generally extremely fragile (water-bearing collomorph phases).

In the case of heterogeneous samples, thin or polished sections must be prepared from a representative sample. The sample is thus reconstituted from sifted material obtained by granulometric fractionation, taking into consideration the relative weight of the different

fractions. Each fraction, crushed to an average size of 200 to 300 μm , is sampled after homogenization. The resultant sample, with a mass greater than 100 g, is homogenized and quartered before thin or polished section preparation.

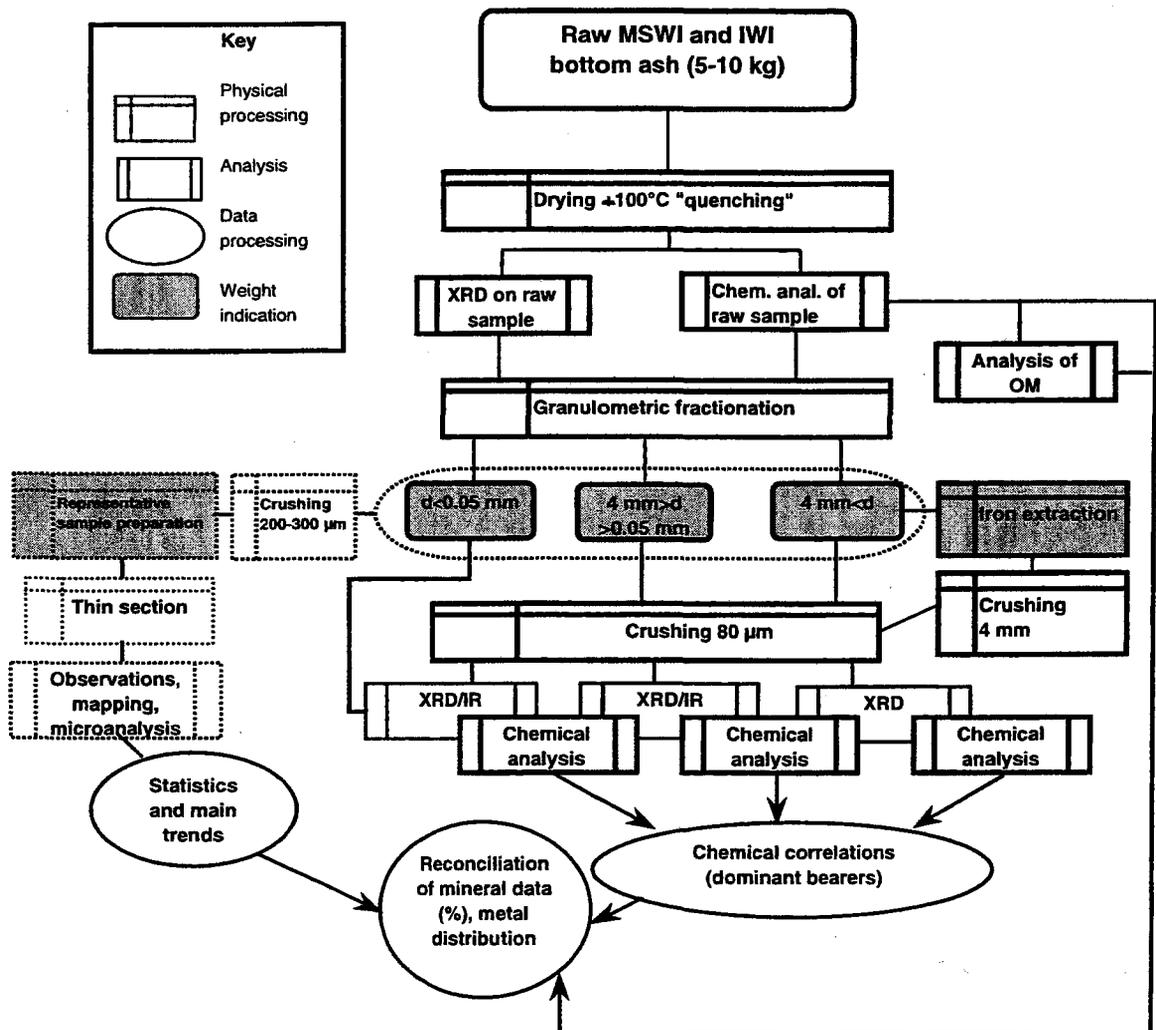


Fig. A - Bottom ash: simplified flowchart showing the necessary stages for an optimized minimal characterization.

- The *reactivity of the studied products* constitutes another key point and precautions must be taken throughout the entire sample collection, preparation and storage protocol. The drying and sieving protocol must take into consideration the presence of any soluble and/or reactive species generated by incineration (extremely sensitive to water and atmospheric CO_2). Secondary products generated by such washing operations can, through the quantities produced, hinder mineralogical characterization analysis (XRD, IR, etc.). The drying and sieving protocol must be designed with the

study objectives in mind. Analysis of the raw product with rapid drying at $\approx 100^{\circ}\text{C}$ under a moderate air flow enables a "quenching" of the reactions. The samples are systematically stored in sealed plastic bags and sieved in a dry state. Thin or polished sections are prepared without water (Isopar® oil) and stored in a small box under silicagel-dehydrated conditions.

- The ***heterogeneity of the studied products*** constitutes another key point that must be considered by the approach. Data can only be reconciliated after the processing of a large quantity of data.

Although there is room for further improvement, the presented approach has the quality of formalizing a study protocol that enables quantification of the phases making up a type of waste. The approach could be improved through increased observations so as to obtain a critical mass for defining a typology (chemistry, mineral phases present, process). Unfortunately, the present level of knowledge is still insufficient.

Despite these minor reservations, the described approach could be transposed to the characterization of all types of incineration and pyrometallurgy products.