

07/09/2020

Etude technico-économique sur l'opportunité de récupération des métaux contenus dans les eaux usées domestiques

Elodie VARENNES^{1,2}, Denise BLANC-BISCARAT², Lucie GUERET^{1,2}, Céline LAGARRIGUE³, Jean-Marc CHOUBERT¹

¹ INRAE REVERSAAL

² INSA DEEP

³ Agence de l'eau RMC

Action n° 70 Accord cadre AERMC / INRAE

Résumé

Récupérer les métaux contenus dans les eaux usées est un enjeu majeur pour accompagner la mutation de la station d'épuration vers la station de récupération des ressources de l'eau. Le présent rapport dresse, à partir de connaissances bibliographiques, un état de l'art comprenant la problématique et des opportunités de récupération d'une cinquantaine de métaux. Il identifie les métaux d'intérêt par matrices, en s'appuyant sur des critères de stratégie, de criticité, de concentrations et de potentiel financier. Le croisement de ces critères montre des opportunités de récupération dans les boues pour le cuivre, le chrome, le fer et l'aluminium. Dans les cendres de boues, il est opportun de récupérer le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium ou le platine. Enfin dans les eaux traitées de station d'épuration, les opportunités de récupération concernent l'antimoine, le lithium, le zinc, le magnésium ou le baryum. Ce rapport recense également les technologies de récupération disponibles et en développement. Il met en évidence les limites des connaissances disponibles, ainsi que d'importants verrous à lever au niveau de l'optimisation de l'étape d'extraction, en terme de sélectivité notamment. Ceci est indispensable pour la maîtrise des produits obtenus. Enfin, ce travail identifie les connaissances qui devraient progresser pour accompagner la mise au point de procédés de récupération des métaux. Par exemple la spéciation des métaux et les facteurs d'influence nécessitent d'être approfondis, ainsi que les processus réactionnels et leurs conditions de réversibilité dans les matrices de l'assainissement, plus particulièrement les liens entre métaux et phases solides (matière organique, sorbants, précipités, résines ...).

Ce travail a été mené dans le cadre du pôle commun de recherche Ressources Eaux et Déchets - RESEED, avec le soutien de l'agence de l'eau RMC.

Pour citer ce document : VARENNES, E., BLANC-BISCARAT, D., GUERET, L., LAGARRIGUE, C., CHOUBERT, J.M. (2020). Etude technico-économique sur l'opportunité de récupération des métaux contenus dans les eaux usées domestiques. Action n° 70 Accord cadre AERMC / INRAE. 42 p. et annexes.

Table des matières

Introduction.....	8
I. Les métaux dans le contexte français	10
1. Usage des métaux	10
a. Diversification de l'utilisation des métaux au cours du temps	10
b. Apparition de la pression liée à l'intensification de l'utilisation des métaux.....	11
2. Criticité selon la définition du BRGM	12
3. Impacts environnementaux	14
a. Sources de transfert vers l'environnement.....	14
b. Réglementations	16
4. Liste de métaux d'intérêts pour l'économie circulaire.....	17
II. Les matrices de l'assainissement	19
1. Présence des métaux dans la station de récupération des ressources de l'eau (StaRRE)	19
2. Potentiel de récupération	20
a. Concentrations dans les matrices liquides.....	20
b. Concentrations dans les matrices solides	20
3. Aspects financiers.....	22
4. Liste de couple métaux/matrice d'intérêts	23
a. Axe économie circulaire pour la matrice d'entrée.....	24
b. Axe mine urbaine par matrice de sortie.....	24
III. Les technologies de transformation pour la récupération.....	28
1. Résultats de la recherche bibliographique sur les technologies de traitement des métaux	29
2. Du traitement à la récupération.....	34
a. Les briques unitaires nécessaires à un itinéraire technologique	34
b. Opportunités de co-récupération avec le phosphore	36
3. Eléments de comparaison de procédés	36
IV. Conclusion et perspectives.....	37
Références.....	39
Annexe 1 : Liste initiale des métaux de l'étude.....	43
Annexe 2 : Utilisation des métaux dans les industries	44
Annexe 3 : Présence des métaux dans les eaux de surface	45
Annexe 4 : Présence des métaux dans la réglementation environnementale	46
Annexe 5 : Physico-chimie des métaux	48

Annexe 6 : Méthodologie d'évaluation des concentrations et flux dans la StarRE.....	51
Annexe 7 : Facteur d'enrichissement.....	58
Annexe 8 : Hypothèses financières	59
Annexe 9 : Constitution de la base de données.....	62
Annexe 10 : Description des technologies	65

Liste des Figures

Figure 1 : Diversification des éléments les plus utilisés dans la filière énergie - de l'extraction à l'utilisation - à travers les âges énergétiques (source : Achzet et al., 2011)	10
Figure 2 : Evolution de la production primaire mondiale des métaux (Labbé, 2017).....	12
Figure 3 : Eléments pour lesquelles la criticité a été évaluée – donnée en provenance des monographies : cases remplies en pointillés – donnée en provenance des fiches de criticité : cases colorées, en jaune pour 2015, en vert pour 2016, en bleu pour 2017, en rouge pour 2018 et en violet pour 2019 - carbone pour le graphite naturel (non métal) (Labbé, 2017).....	13
Figure 4 : Exemple de pollution des eaux de pluie par ruissellement (source : Les substances prioritaires de la DCE, Projet Esprit – Cemagref, Grand Lyon, INSA, Suez, 2009).....	15
Figure 5 : Criticité des métaux de l'étude.....	18
Figure 6 : Matrices (cadres en trait pleins) et flux principaux des itinéraires technologiques d'assainissement	19
Figure 7: Représentation des concentrations (75% des données ont une valeur supérieure au seuil) dans les matrices liquides : ERU et eau traitée pour 49 métaux et le phosphore (source en Annexe 6)	20
Figure 8 : Représentations des concentrations moyennes dans les matrices solides : boues et cendres d'incinération des boues pour 49 métaux et le phosphore (sources en Annexe 6)	21
Figure 9 : Potentiel financier de récupération de 39 métaux et du phosphore, sur la base du prix moyen en bourse de l'année 2019 (à l'exception du Tellure, Zirconium, Béryllium, Osmium, Ruthénium, Tantale, Thallium, Rhodium) - Disque violet : flux ERU – Lignes droites : Revenu annuel maximum estimé = gisement*prix	22
Figure 10 : Métaux des catégories peu critique/très critique, par gamme de potentiel financier exprimé en $\text{€} \cdot \text{EH}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$	24
Figure 11 : Diagramme de Venn des métaux d'intérêt pour la mine urbaine dans la matrice eau traitée. Les croix représentent les intersections vides. L'or et le césium ne satisfont aucun paramètre	25
Figure 12 : Diagramme de Venn des métaux d'intérêt pour la mine urbaine dans la matrice boue. Les croix représentent les intersections vides. L'or, le rubidium, l'étain et le thallium ne satisfont aucun paramètre.....	26
Figure 13 : Diagramme de Venn des métaux d'intérêt pour la mine urbaine dans la matrice cendre. Les croix représentent les intersections vides. L'or et le thallium ne satisfont aucun paramètre	27
Figure 14 : Principe de séparation séquentielle par adsorption (Fang et al., 2018)	35
Figure 15 : Principe de séparation d'une eau polymétallique par membranes successives (Meschke et al., 2020).....	35
Figure 16 : Métaux à l'étude (encadré violet) dans le tableau périodique des éléments (source modifiée : CEA)	43

Figure 17 : Partition des métaux entre les phases dissoute et particulaire dans les ERU de STEP (Pomiès et al., 2009).....	48
Figure 18 : Diagrammes de Pourbaix à 25°C de différents éléments métalliques.....	50
Figure 19 : Flux journalier arrivant en STEP exprimé en mg/EH/j, les données suisses (Vriens et al., 2017) en rouge et les données du projet Ampères (Choubert et al., 2011) en violet	52
Figure 20 : Plages de concentration des métaux dans les eaux traités. Données du projet Ampere (moyenne et écart type) et de l'étude nationale Suisse (médiane et extremum).....	54
Figure 21 : Répartition statistique de la concentration des éléments dans les eaux traitées des stations d'épuration suisses (N=64) (Vriens et al., 2017)	54
Figure 22 : Teneurs en métal dans les boues en mg.kg ⁻¹ MS. Moyenne et écart-type du projet Amperes (Choubert et al., 2011) ; minimum, médiane, maximum du projet Suisse (Vriens et al., 2017) ; médiane des échantillons composites du projet USA (Westerhoff et al., 2015) et médiane du projet anglais (Jackson et al., 2010)	55
Figure 23 : Répartition statistique de la concentration des éléments dans les boues des stations d'épuration Suisses (N=64) (Vriens et al., 2017)	56
Figure 24 : Facteur de concentration des métaux du passage de la matrice boues à la matrice cendres – métaux rangés du plus au moins concentré. (Jackson et al., 2010).....	56
Figure 25 : Concentration dans la matrice cendres moyenne pour Amperes (Choubert et al., 2011) et allemandes (Krüger and Adam, 2015) et médiane pour anglaise (Jackson et al., 2010)	57
Figure 26 : Classement des métaux selon leur facteur d'enrichissement dans la matrice boues d'après (Westerhoff et al., 2015)	58
Figure 27 : Evolution du prix des métaux depuis le début de l'euro (traits pleins) et projection à 20 ans (pointillés) : taux annuel moyen de croissance négatif - source : www.metalar.com	59
Figure 28 : Evolution du prix des métaux depuis le début de l'euro (traits pleins) et projection à 20 ans (pointillés) : taux annuel moyen de croissance compris entre +7 et +16 % - sources www.metalar.com et www.indexmundi.com	60
Figure 29 : Cours des métaux et du phosphore en bourse en juillet 2019 en vert foncé et extrapolation en 2039 en vert clair.....	60
Figure 30 : Etapes de la recherche bibliographique.....	62

Liste des Tableaux

<i>Tableau 1 : Effectifs des zones de criticité du BRGM en décembre 2019</i>	<i>14</i>
<i>Tableau 2 : Quelques exemples de sources de pollution des eaux par les métaux</i>	<i>16</i>
<i>Tableau 3 : Métaux conservés dans ce travail pour leur intérêt vis-à-vis de l'économie circulaire</i>	<i>18</i>
<i>Tableau 4 : Métaux intéressants pour la récupération pour chaque matrice (en termes de niveau de concentration et de facteur d'enrichissement).....</i>	<i>21</i>
<i>Tableau 5 : Classement des métaux par potentiel financier sur une base d'un million d'EH.....</i>	<i>23</i>
<i>Tableau 6 : Répartition des références incluses dans la base de données par métaux et matrices de l'assainissement - NR= non renseigné</i>	<i>29</i>
<i>Tableau 7 : Nombre de métaux différents étudiés par technologie de traitement dans les matrices de l'assainissement</i>	<i>30</i>
<i>Tableau 8 : Exemple de rendement moyen des procédés pour différents couples métal-matrice.....</i>	<i>31</i>
<i>Tableau 9 : Répartition des références incluses dans la base de données par type de matrice.....</i>	<i>32</i>
<i>Tableau 10 : Répartition des métaux inclus dans la base de données par technologie et par matrice</i>	<i>33</i>
<i>Tableau 11 : Rendements moyens et conditions opératoires du traitement du magnésium pour les couples matrice-procédé répertoriés dans la base de données - NR: non renseigné.....</i>	<i>34</i>
<i>Tableau 12 : Principales fonctions des technologies présentes dans la base de données</i>	<i>34</i>
<i>Tableau 13 : Comparaison des procédés de concentration selon le coût et la consommation électrique</i>	<i>36</i>
<i>Tableau 14 : Domaines d'utilisation de quelques métaux dans les industries françaises</i>	<i>44</i>
<i>Tableau 15 : Classement de 49 métaux, par nombre d'apparition dans la réglementation environnementale française.....</i>	<i>46</i>
<i>Tableau 16 : Métaux rangés dans l'ordre croissant de leur concentration moyenne (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) (Choubert et al., 2011).....</i>	<i>51</i>
<i>Tableau 17 : Gammes (minimum/maximum) des concentrations en métaux dans les eaux résiduaires brutes de la base de données du projet Amperes (Pomiès et al., 2009).....</i>	<i>52</i>
<i>Tableau 18 : Concentrations moyennes et écart-types des métaux (Choubert et al. 2011)</i>	<i>53</i>
<i>Tableau 19 : Comparaison du cours en bourse et du prix dans le commerce des métaux étudiés</i>	<i>61</i>
<i>Tableau 20 : Résultats de la recherche Z pour les 49 métaux de l'étude réalisée en novembre 2019 - en gras les métaux pour lesquels la méthodologie complète a été appliquée.....</i>	<i>63</i>
<i>Tableau 21 : Répartition des publications par sous-recherche pour quelques métaux après screening</i>	<i>64</i>

Introduction

Pourquoi et comment récupérer les métaux présents dans les stations d'épuration ?

Déjà connus durant la préhistoire, les métaux n'ont cessé de gagner de l'importance dans tous les aspects du quotidien. Aujourd'hui, ils sont utilisés dans de nombreux procédés industriels et dans des biens de consommation courante. La population mondiale croît de 1,2 % par an, ce qui représente 90 millions de personnes¹ supplémentaires entre 2017 et 2018. Cette population a des besoins considérables en matériaux, dont un bon nombre à base de métaux.

Mélangés dans la croûte terrestre, les métaux sont extraits des mines. Elles sont de moins en moins rentables car la qualité des minerais diminue : il faut creuser de plus en plus profond pour conserver une teneur intéressante en métal. La purification des minerais devient également plus difficile. Le procédé de production des métaux est coûteux en temps et en énergie. La pollution générée provoque des tensions politiques et sociales dans les pays producteurs tandis que l'inégale répartition des métaux est souvent source de conflits entre les pays producteurs et consommateurs (Pitron, 2018). Les métaux sont des ressources non renouvelables. Il faut donc trouver de nouvelles stratégies pour assurer l'approvisionnement en métaux afin de satisfaire l'ensemble des besoins de la société. Des projets dans les océans ou les astéroïdes sont mis en avant par les puissances politiques pour les sources primaires.

Parallèlement, le concept de mine urbaine émerge au cœur de notre société, considérant les matrices de l'assainissement comme un gisement résultant des rejets domestiques ou industriels. Lors du traitement en station d'épuration, une partie se retrouve dans les eaux usées traitées, l'autre partie est dirigée vers les boues d'épuration. Certains métaux sont toxiques pour les milieux naturels et doivent être suivis et contrôlés par les opérateurs des stations d'épuration. Le contexte réglementaire actuel pourrait à terme se renforcer avec, par exemple, des niveaux de rejets exigés plus faibles. Récupérer les métaux présents dans les eaux usées et les boues constitue un défi auquel les stations d'épuration pourraient être un jour confronté.

Le Comité pour les Métaux Stratégiques considère les effluents industriels comme un gisement non négligeable pour le recyclage des métaux (nickel, chrome et cobalt). Il recommande d'ailleurs la création d'un guide d'information relatif aux opportunités de valorisation des métaux issus des effluents industriels qui présenterait les différentes technologies disponibles en fonction des métaux et de la typologie des rejets (aqueux, poussières, mâchefers...) (COMES, 2018). Bien que les flux de métaux dans les STEP représentent une faible part de la consommation de métaux en France, leur récupération pourrait se révéler une alternative au prélèvement de ressources naturelles. Le défi technologique consiste à trouver et mettre au point des technologies de récupération.

Le présent travail s'inscrit dans le contexte de la préfiguration de la station d'épuration du futur, actrice de l'économie circulaire. Il a consisté à mener une étude bibliographique pour dresser le panorama des procédés de récupération des métaux depuis les eaux usées, les boues et les cendres. À partir de 49 métaux et métalloïdes stables (Annexe 1), l'étude établit une liste réduite des métaux présentant un intérêt à être récupérés dans les matrices de l'assainissement. Une première approche contextuelle permet de définir les métaux critiques selon trois axes : le risque d'approvisionnement, l'importance stratégique et la réglementation. Elle aborde ensuite le potentiel de récupération des métaux dans les

¹ PRB - Population Reference Bureau : <https://www.prb.org/2016-world-population-data-sheet/>

matrices de l'assainissement, d'un point de vue quantitatif puis financier. La troisième partie présente les différentes technologies de récupération existantes ou à l'étude.

incluse), fabriqués entre 1999 et 2003, contenaient en moyenne de leur poids 14 %² de cuivre, 8 % de fer, 3 % d'aluminium, 1 % de nickel et 3 % d'un mélange de 14 autres métaux. Les trois-quarts des vingt-quatre métaux présents dans un ordinateur ne représentent que 1 % de son poids, alors que le quart restant -composé de fer, aluminium, cuivre, plomb, zinc et étain- représente 51 % de la masse totale. La silice et les plastiques se partagent équitablement les 48 % restant (UNEP, 2013). Ne sont évoqués dans cet exemple que les produits commercialisés, il faudrait également prendre en compte, les serveurs, les réseaux et les processus de fabrication pour un état des lieux sur l'ensemble de la chaîne de valeurs.

Le site internet *l'elementarium*², explique pour chaque élément du tableau périodique, quelles sont les secteurs d'utilisation de la matière première (Annexe 2). De nombreux métaux sont utilisés, soit dans les processus de fabrication soit dans les objets eux-mêmes mais en très faibles quantités. On les retrouve souvent sous forme d'alliage ce qui limite le recyclage pour des questions de rentabilité des procédés et tout simplement de faisabilité.

Le tableau de l'Annexe 2 (*Tableau 14*), reprend une partie des métaux étudiés et nous indique qu'ils sont presque tous utilisés pour l'industrie française, notamment dans des domaines stratégiques comme l'aéronautique, la défense et l'armement. Si l'un des métaux venait à manquer, une crise suivrait avec une augmentation des prix et un risque pour l'approvisionnement. Cela est déjà arrivé entre 2006 et 2008 avec le titane, très utilisé par le groupe français Dassault Aviation, dont la Chine a consommé une plus grande part pendant cette période, faisant monter les prix à des taux jamais vus auparavant (Pitron, 2018).

b. Apparition de la pression liée à l'intensification de l'utilisation des métaux

La croissance de la production mondiale de métaux a été exponentielle – et donc sans précédent – depuis les années 1950 (Figure 2). L'Europe et la France sont fortement dépendantes des importations de métaux car il y a peu de sites de production. Une poignée de pays dans le monde possèdent le monopole de production sur certaines ressources. C'est le cas de la République Démocratique du Congo pour le cobalt ou de la Chine pour les terres rares. La pression sur les métaux est forte et ne cesse de grandir tandis que l'exploration minière prend parfois plus de 10 ans, et seuls 5 à 20 % des projets aboutissent à une véritable exploitation³.

² www.lelementarium.fr

³ www.mineralinfo.fr/page/exploration-miniere

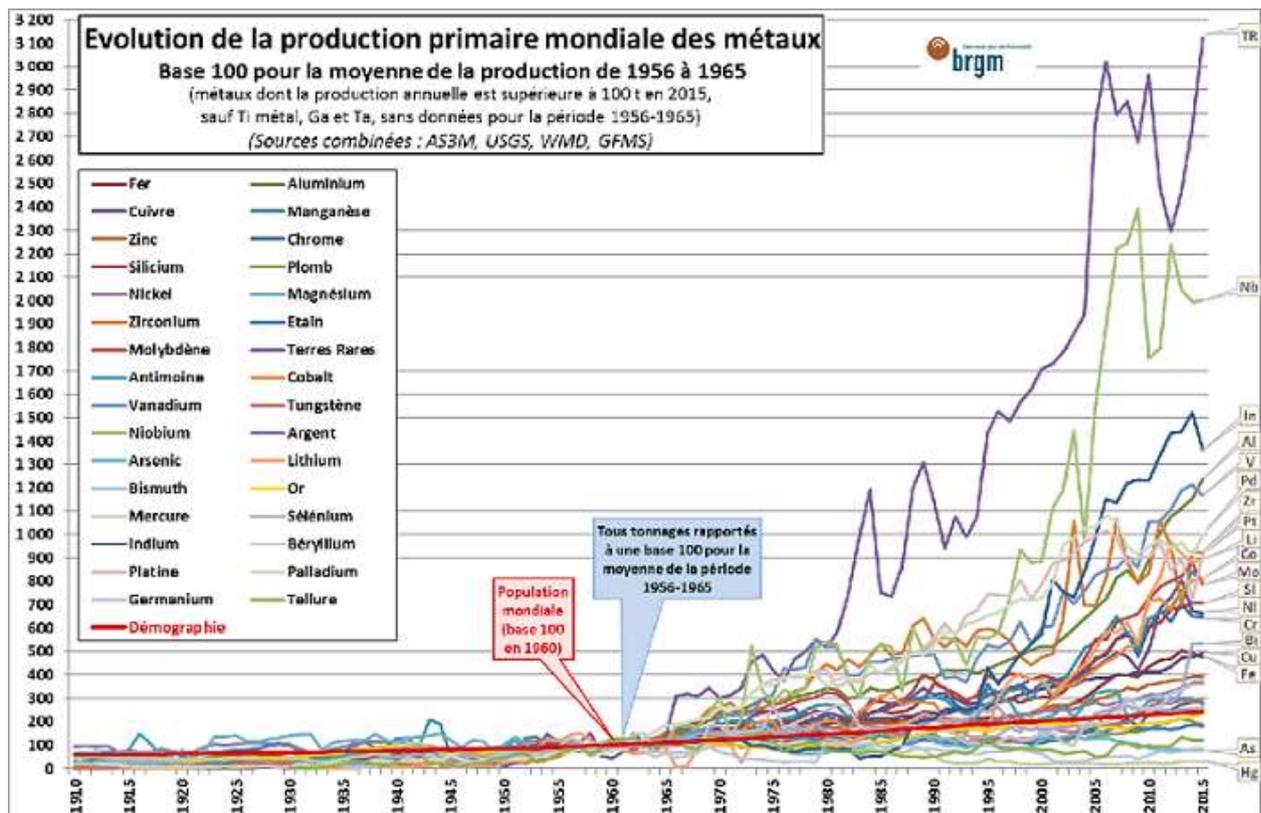


Figure 2 : Evolution de la production primaire mondiale des métaux (Labbé, 2017)

2. Criticité selon la définition du BRGM

La multiplicité des usages a conduit les puissances économiques (pays et union économique) à évaluer les métaux stratégiques pour leurs industries (NRC, 2008 ; Baranzelli et al., 2017). En France, le BRGM a réalisé des documents relatifs aux marchés de 46 métaux, du silicium et du carbone graphite (Figure 3).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57-71 Lanthanides	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89-103 Actinides															
Lanthanides :	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu		
Actinides :	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr		

Figure 3 : Eléments pour lesquelles la criticité a été évaluée – donnée en provenance des monographies : cases remplies en pointillés – donnée en provenance des fiches de criticité : cases colorées, en jaune pour 2015, en vert pour 2016, en bleu pour 2017, en rouge pour 2018 et en violet pour 2019 - carbone pour le graphite naturel (non métal) (Labbé, 2017)

La criticité des matières premières fait l'objet de nombreuses publications, scientifiques et institutionnelles. La France a choisi de déterminer la criticité des matières premières en combinant deux variables qui regroupent les notions abordées dans les différents thèmes des fiches de criticité : le risque portant sur les approvisionnements et l'importance stratégique pour les entreprises françaises. L'évaluation de chacun de ces paramètres est réalisée sur une échelle allant de 1 à 5. Chaque élément peut ainsi être positionné dans un graphique à deux dimensions. Il n'y a pas de seuil de criticité fixe mais quatre degrés de criticité (de faible à très fort) déterminés par la valeur la plus faible attribuée aux deux variables (Tableau 1). Par exemple, l'importance stratégique du silicium métal est forte pour l'industrie française mais le risque d'approvisionnement est entre faible et moyen, donc le risque pour cet élément est moyen.

Tableau 1 : Effectifs des zones de criticité du BRGM en décembre 2019

Zone de Criticité	Nombre d'éléments	Liste des éléments	Action
Très forte	0	-	Actions conservatoires à prendre par l'état. Suivi de l'évolution des indicateurs de criticité
Interface fort/très fort	2	Dy, W	
Forte	15	Pd, Pt, Nb, Zr, Co, Pr, Nd, La, Ce, Rh, Hf, V, Tb, Y, Sb	Veille active recommandée (observation continue des marchés, alertes, étude de scénarios de parade)
Interface moyen/fort	8	Cr, Li, Be, Er, Eu, Gd, Im, Graphite naturel	
Moyenne	15	Ag, Be, Cu, Mo, In, Sn, Ta, Te, Re, Ir, Ru, Sc, Ti, Si, Cd	Veille spécialisée recommandée (rédaction d'un rapport mis à jour annuellement)
interface faible/moyen	7	Ge, Ga, Ho, Lu, Ni, Tm, Yb	
Faible	1	Os	Veille ponctuelle recommandée

Les scores des risques sur les approvisionnements ont été établis comme la moyenne arithmétique des cinq composantes suivantes, notées de manière estimative de 1 à 5 : quantité et concentration géographique des ressources et réserves – concentrations des exploitations minières et des raffineries – restrictions au libre commerce de la matière première – existence de problèmes environnementaux spécifiques de la filière – concentration de la métallurgie. Les scores sur l'importance économique avaient été établis, pour les monographies, après un questionnaire envoyé à une série d'acteurs industriels français, à qui il était demandé une notation de 1 à 5 sur la perception du risque associé à une éventuelle pénurie d'approvisionnement physique. Le score retenu a été une moyenne de ces notations pour celles des entreprises se sachant concernées par la substance et ayant acceptée de répondre. Pour les fiches de criticité, les estimations ont été extrapolées.

3. Impacts environnementaux

a. Sources de transfert vers l'environnement

Certains travaux ont permis de mettre en évidence les sources de pollution des eaux par les métaux (*Tableau 2*). La plupart de ces sources sont industrielles : une gestion inappropriée des mines ou des effluents industriels induit des flux de métaux vers le milieu naturel, directement ou via la station d'épuration. Les eaux de ruissellement entraînent les métaux depuis les sols ou les toitures vers les

réseaux unitaires ou séparatifs, et induit des flux de métaux vers le milieu naturel, directement ou via la station d'épuration.

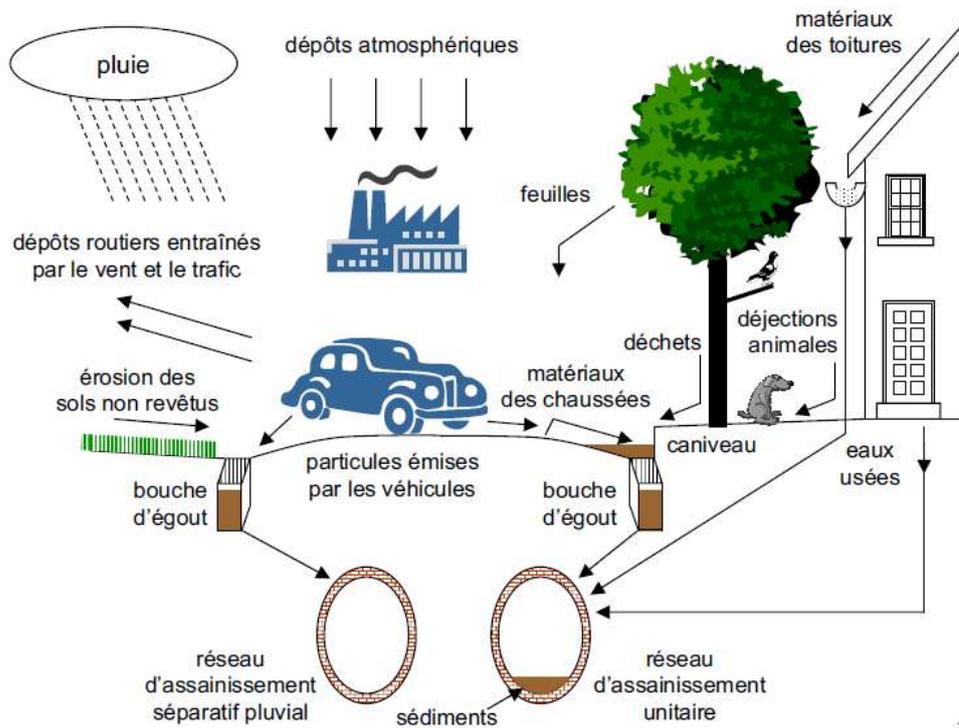


Figure 4 : Exemple de pollution des eaux de pluie par ruissellement (source : Les substances prioritaires de la DCE, Projet Esprit – Cemagref, Grand Lyon, INSA, Suez, 2009)

On peut distinguer deux types de sources de pollution dans l'eau (Bécouze, 2010 ; Gray and Becker, 2002 ; Lamprea, 2009 ; Sörme and Lagerkvist, 2002) :

- Les sources naturelles géologiques, tels que les feux de forêt, les éruptions volcaniques, l'érosion des sols ou la corrosion,
- Les sources anthropiques :
 - o Les émetteurs : par exemple l'utilisation d'engrais, de pesticides contenant des métaux, le trafic routier, les catalyseurs automobiles, le chauffage au fioul et au bois, les fumées de cigarettes, l'activité quotidienne des humains ;
 - o Les processus de transport : les retombées atmosphériques avec les retombées sèches (polluants qui tombent au sol) et les eaux météoriques (eaux qui, en tombant, se chargent de polluants de l'air et lorsqu'elles ruissellent se chargent de polluants du sol).

Le *Tableau 2* présente quelques exemples de sources de contamination des eaux par les métaux. Des éléments plus détaillés sont mentionnés en Annexe 3.

Tableau 2 : Quelques exemples de sources de pollution des eaux par les métaux

Métal	Raisons pouvant expliquer l'apport en réseau d'assainissement
Fe	Corrosion, ajout en réseau
Pb	Plomberie (canalisations anciennes), adjuvants dans les PVC
B	Présence dans l'alimentation (noix, légumineuses, fruits secs), excrétion (eaux noires)
Zn	Toits en zinc, glissières de sécurité autoroutières
Cd	Tuyaux d'eau
Cu	Fongicide
Ti	Alimentation (ex. pâtisseries), Médicaments, produits cosmétiques
Cr	Colorant (sels de chrome)

Le développement de nouvelles technologies entraîne de nouveaux usages, impliquant à terme des changements de concentrations en polluants dans les eaux usées. C'est le cas par exemple pour le titane et l'argent, qui ont des propriétés antimicrobiennes et qui au travers des nanoparticules sont utilisés dans les lessives, déodorants, vêtements et autres produits d'usage quotidien (Roy et al., 2016 ; Nawaz and Sengupta, 2017).

b. Réglementations

Plusieurs réglementations encadrent la présence de métaux dans les produits issus de l'assainissement et dans les hydrosystèmes (arrêté du 25 janvier 2010 et article R 212-10 du code de l'environnement). Les métaux de l'étude ont été ordonnés selon leur présence dans les différentes réglementations liées à l'environnement et à l'assainissement (Annexe 4).

- *Les hydrosystèmes*

La DCE (Directive Cadre européenne sur l'Eau, 2000/60/CE) fixe une liste de substances prioritaires depuis 2008 (2008/105/CE) : cadmium et mercure sont considérés comme des substances dangereuses et prioritaires, nickel et plomb des substances prioritaires. Leur quantification dans une ou plusieurs matrices (eau, biote et sédiments) intervient dans l'évaluation de l'état chimique des masses d'eau de surface (EDS). Quatre autres métaux sont suivis dans la matrice eau pour l'évaluation de l'état écologique des masses d'EDS. Il s'agit du zinc, de l'arsenic, du cuivre et du chrome. Ils interviennent dans la catégorie des polluants spécifiques. D'autres substances pertinentes sont surveillées dans les cours d'eau sans être intégrées dans l'évaluation du bon état des masses d'EDS dont 16 métaux.

L'évaluation de l'état chimique et/ou écologique des **eaux souterraines** nécessite entre autres, la mesure des 8 métaux intervenants dans l'évaluation de l'état des masses d'EDS, auxquels il faut ajouter la silice (sous forme de silicates), le potassium, le magnésium, le calcium, le sodium, le fer et le manganèse dans le cadre de l'analyse régulière.

- *Les eaux usées traitées*

La réglementation concernant les rejets des eaux usées domestiques traitées vers le milieu naturel n'inclut pas les métaux. Néanmoins le préfet peut adapter les paramètres d'autosurveillance lorsque le respect des objectifs environnementaux des masses d'eau le nécessite ou lorsque le système de collecte recueille des eaux usées non domestiques (arrêté du 21 juillet 2015). L'action nationale de

recherche et de réduction des Rejets de Substances Dangereuses dans l'Eau (RSDE) initiée en 2002 a permis de documenter les concentrations en métaux présents dans les rejets en France, notamment pour 760 STEU de plus de 10 000 EH.

- *Les boues et compost de boues*

Les boues d'épuration destinées à la valorisation agricole sont concernées par l'arrêté français du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages sur les sols agricoles. Il impose les seuils (en mg/kg de MS) pour 7 éléments-traces (Chrome, Nickel, Cuivre, Zinc, Cadmium, Plomb, Mercure). Afin d'éviter de concentrer les métaux dans les zones agricoles même si les teneurs maximales sont respectées, un flux maximum cumulé apporté par les boues en 10 ans ne doit pas être dépassé. Il se calcule en g de métal / m² de terrain.

Les composts de boues sont concernés par la norme NFU 44-095 rendue d'application obligatoire le 18 Mars 2004. Il impose les seuils (en mg/kg de MS) pour les 7 mêmes éléments traces que pour les boues, mais à de plus faibles teneurs que pour les boues.

- *Les cendres d'incinération*

Les boues d'assainissement n'entrent pas dans la définition des biodéchets (art R541-8 du code de l'environnement) : ce sont des déchets non dangereux et non inertes. A ce titre, elles peuvent être incinérées dans les mêmes conditions que les ordures ménagères, parfois en mélange avec celles-ci. Ce traitement s'effectue dans des ICPE classées à autorisation vis-à-vis des rubriques 2771 et 3520 de la nomenclature. L'arrêté du 20 septembre 2002 impose des seuils pour respectivement 12 et 9 métaux dans les rejets atmosphériques et les rejets aqueux. En revanche, il impose uniquement à l'exploitant de comptabiliser les flux des sous-produits de l'incinération dont les cendres provenant de l'épuration des fumées.

- *Stockage en décharge*

La mise en décharge est soumise à la Décision n° 2003/33/CE du 19/12/02 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges. Douze métaux et métalloïdes sont concernés par ces critères.

4. Liste de métaux d'intérêts pour l'économie circulaire

Grâce aux trois critères énoncés précédemment (*i.e.* l'importance stratégique pour l'industrie française, le risque sur les approvisionnements et la réglementation environnementale) l'intérêt des métaux pour l'économie circulaire a été hiérarchisé (Figure 5). Néanmoins le BRGM n'a pas encore publié l'évaluation de neuf des métaux apparaissant dans la réglementation environnementale (le mercure, le plomb, le zinc, l'arsenic, le tellure, le baryum, le fer, l'aluminium et le magnésium). Dix métaux n'apparaissent dans aucune réglementation et n'ont pas de fiche de criticité (le bismuth, le strontium, le sodium, le césium, le potassium, le calcium, le manganèse, le bore, le rubidium et l'or). Parmi ces 19 métaux, quatre (le baryum, le magnésium, le bismuth et le bore) sont considérés critiques pour l'Union Européenne (Baranzelli et al., 2017). La liste de métaux d'intérêt pour l'économie circulaire est constituée de 23 métaux, choisis pour avoir au moins deux des trois paramètres classés fort ou très fort.

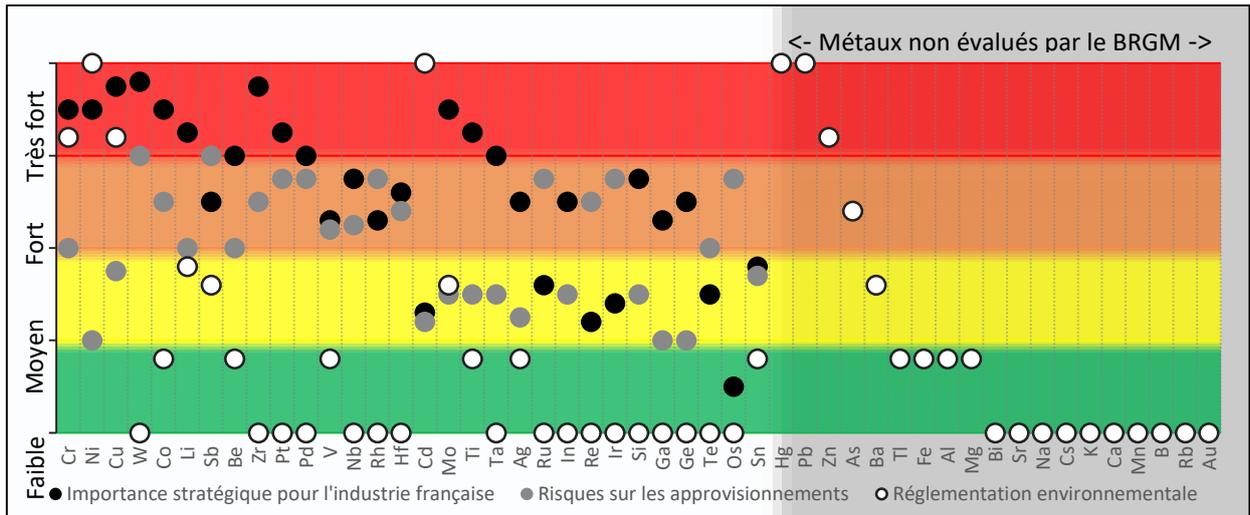


Figure 5 : Criticité des métaux de l'étude

Dans un contexte d'économie circulaire, Il apparait stratégique de se focaliser sur la récupération des 23 métaux présents dans le Tableau 3. Cette liste est vouée à évoluer au cours du temps : la situation géopolitique ou réglementaire des métaux peut être modifiée. Par ailleurs, l'aspect environnemental pourrait aller beaucoup plus loin avec une prise en compte de l'impact environnemental des méthodes d'extraction/production/fin de vie en plus de l'aspect réglementaire.

Tableau 3 : Métaux conservés dans ce travail pour leur intérêt vis-à-vis de l'économie circulaire

Métaux évalués* fort ou très fort sur plus de deux paramètres (15)	Métaux non évalués, classés fort ou très fort selon la réglementation (4)	Métaux non évalués, classés critiques par l'union européenne (4)
Antimoine	Arsenic	Baryum
Béryllium	Mercur	Bismuth
Chrome	Plomb	Bore
Cobalt	Zinc	Magnésium
Cuivre		
Hafnium		
Lithium		
Nickel		
Niobium		
Palladium		
Platine		
Rhénium		
Tungstène		
Vanadium		
Zirconium		

*Les métaux sont considérés comme évalués lorsque le BRGM a déterminé leur criticité

II. Les matrices de l'assainissement

1. Présence des métaux dans la station de récupération des ressources de l'eau (StaRRE)

Les eaux résiduaires urbaines (ERU) sont caractérisées par une forte concentration en matière organique, des graisses et huiles, ainsi que d'autres polluants en plus faibles concentrations (métaux, polluants organiques, micropolluants ...). Quels que soient les procédés de séparation, de traitement et de valorisation appliqués dans la station, les métaux sortent via l'eau traitée et/ou la boue (Figure 6). Lorsque cette boue est valorisée thermiquement par incinération, le traitement produit des cendres contenant des métaux. Cette étude envisage la récupération des métaux dans les quatre matrices de l'assainissement représentées sur la Figure 6 : les ERU, l'eau traitée, les boues et les cendres de boues.

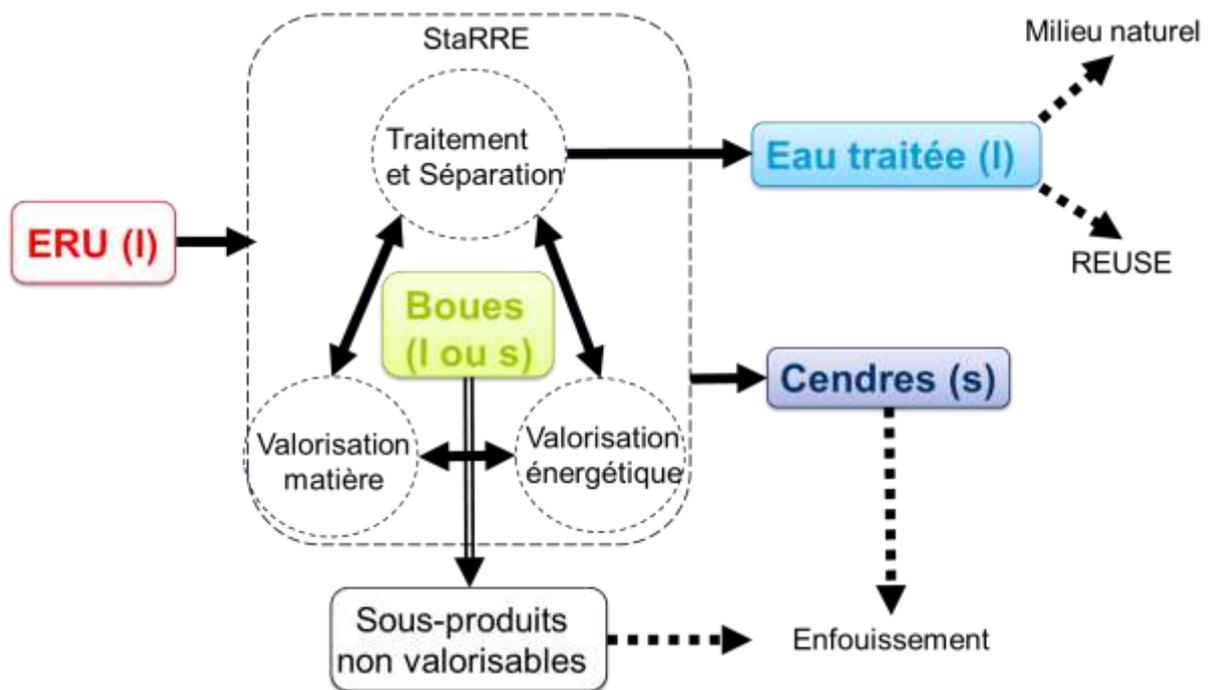


Figure 6 : Matrices (cadres en trait pleins) et flux principaux des itinéraires technologiques d'assainissement

La présence ou non d'un métal dans une matrice peut être expliquée par sa spéciation et par l'itinéraire technologique suivi. Il sera nécessaire d'appréhender les caractéristiques physico-chimiques des métaux lors du choix d'une technologie de récupération (détails fournis en Annexe 5).

La partie suivante présente les niveaux de concentrations présents aux différents points de la station d'épuration.

2. Potentiel de récupération

a. Concentrations dans les matrices liquides

La caractérisation connue des matrices liquides (Annexe 6) permet une classification relative des métaux selon leur concentration. Les informations sont représentées de manière synthétique sur la Figure 7. Les métaux les plus concentrés dans les ERU sont souvent les plus concentrés dans l'eau traitée sauf pour l'étain et le plomb qui se retrouvent principalement dans les boues. La concentration de certains métaux (bore, lithium, rubidium, arsenic, vanadium et antimoine) reste inchangée dans les matrices liquides d'entrée (ERU) et de sortie (eau traitée) de la StaRRE.

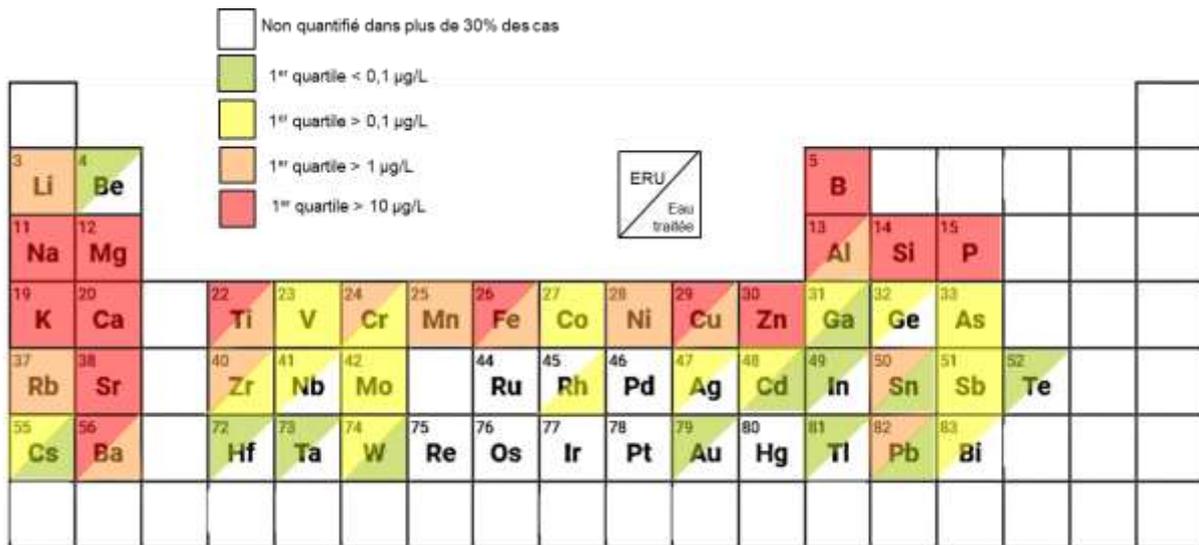


Figure 7: Représentation des concentrations (75% des données ont une valeur supérieure au seuil) dans les matrices liquides : ERU et eau traitée pour 49 métaux et le phosphore (source en Annexe 6)

Dans les **ERU**, les métaux les plus intéressants à récupérer sont **le cuivre, le titane et le baryum**. En effet, **ils sont** parmi les plus concentrés, n'ont pas de préférence pour une matrice de sortie et n'interviennent pas dans la StaRRE via l'ajout de réactifs.

Les métaux les plus intéressants à récupérer dans les **eaux traitées** sont, parmi les plus concentrés, ceux dont l'abattement de la concentration est la plus faible. **Le bore, ainsi que le rubidium et le lithium**, sous forme dissoute (annexe 5) respectent ces conditions. Le sodium, le magnésium, le silicium, le potassium, le calcium le manganèse, le nickel, le zinc et le strontium nécessitent plus d'investigation, tant en termes de concentration qu'en termes de flux.

b. Concentrations dans les matrices solides

La caractérisation connue des matrices solides (Annexe 6) permet une classification relative des métaux selon leur teneur. Les informations sont représentées de manière synthétique sur la Figure 8. Le facteur de concentration moyen des métaux par une étape d'incinération a été évalué à 4 ± 1 selon les données disponibles dans l'Annexe 6 (5 métaux) mais mériterait d'être calculé sur un plus grand nombre de métaux.

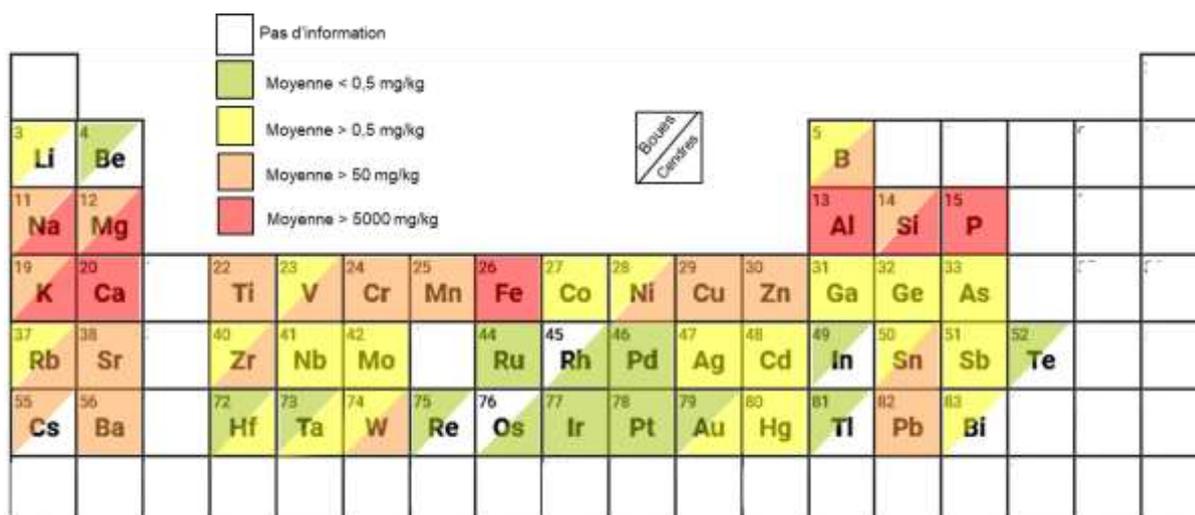


Figure 8 : Représentations des concentrations moyennes dans les matrices solides : boues et cendres d'incinération des boues pour 49 métaux et le phosphore (sources en Annexe 6)

Comparer les teneurs des métaux dans les boues et les cendres aux teneurs moyennes de la croûte terrestre (cf. définition du **facteur d'enrichissement** en Annexe 7) donne une information sur l'intérêt de récupérer les métaux dans ces matrices. De plus, la récupération des métaux sera technologiquement facilitée par **une concentration élevée**. Parmi les éléments métalliques les plus concentrés dans les boues (orange ou rouge), **le fer, le manganèse, le cuivre et le zinc** présentent un facteur d'enrichissement et une concentration élevée. Les métaux présentant un facteur d'enrichissement plus élevé (argent, iridium, or, palladium et ruthénium) ont malheureusement les concentrations parmi les plus faibles.

Le fer est d'autant plus intéressant que sa concentration élevée est souvent due à l'ajout de chlorure ferrique lors de l'étape de traitement primaire ou secondaire.

Dans les **cendres** issues de l'incinération des boues, les métaux à récupérer sont ceux qui seront identifiés comme les plus difficiles à séparer de la matière organique. Néanmoins, cette étude n'a pas permis de les identifier.

Le Tableau 4 présente les métaux les plus intéressants à récupérer (en termes de niveau de concentration et de facteur d'enrichissement) dans chacune des matrices de l'assainissement.

Tableau 4 : Métaux intéressants pour la récupération pour chaque matrice (en termes de niveau de concentration et de facteur d'enrichissement)

Eau usée brute (ERU)	Eau traitée	Boues	Cendres
Cuivre Titane Baryum	Bore Rubidium Lithium	Fer Manganèse Cuivre Zinc	Aluminium

3. Aspects financiers

L'Annexe 8 présente la valeur marchande des métaux de l'étude. Les métaux non précieux ont un cours en bourse compris entre 0,09 et 90 €.kg⁻¹ ; dix d'entre eux se vendent à plus de 10 €.kg⁻¹. Les métaux précieux ont une valeur financière beaucoup plus élevée : entre 500 et 90 000 €.kg⁻¹, soit 10 à 10 000 fois plus que les métaux non précieux. En comparaison, les prix des métaux dans le commerce sont plus élevés que les cours en bourse, et cela, pour tous les métaux. Les facteurs de multiplication sont compris entre 10 et 10000 ; le fer s'achète 30 €.kg⁻¹ et le rhénium 500 000 €.kg⁻¹. Cela est lié en partie à la qualité des métaux : dans le commerce, les métaux sont vendus purs à plus de 95 % de pureté et en petites quantités, ce qui fait monter les prix. Une projection à 20 ans de la variation des prix des métaux a également été établie sur la base de données historiques. En fonction des technologies de récupération, la StaRRE sera en mesure de procurer des métaux dont la pureté est comprise entre celle d'un minerai en bourse et celle d'un produit de grossiste.

Le potentiel financier de la récupération de chaque métal a été estimé par multiplication du prix en bourse moyen de l'année 2019 et du flux dans les ERU. Les résultats, exprimés en €.an⁻¹ pour une station de 1 million d'EH sont présentés Figure 9 pour 39 métaux, et le phosphore (P).

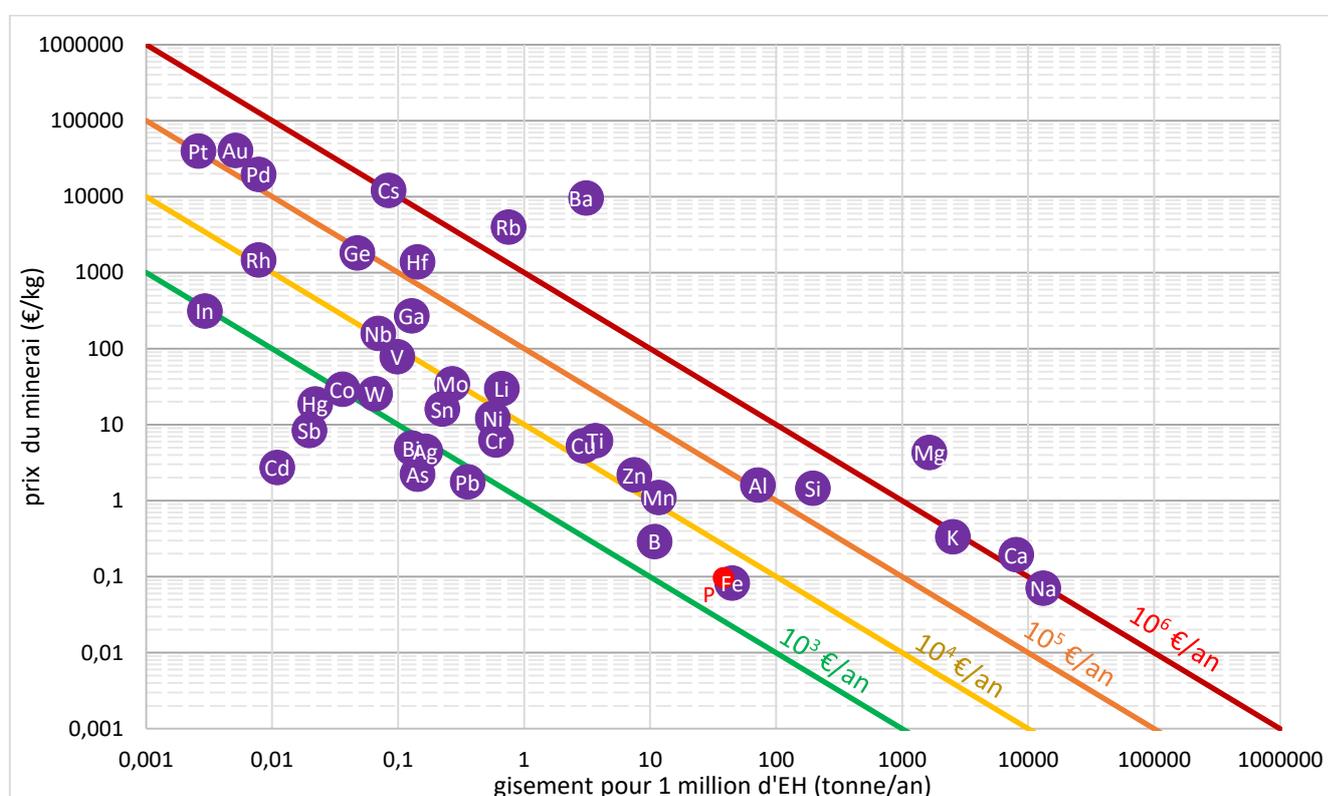


Figure 9 : Potentiel financier de récupération de 39 métaux et du phosphore, sur la base du prix moyen en bourse de l'année 2019 (à l'exception du Tellure, Zirconium, Béryllium, Osmium, Ruthénium, Tantale, Thallium, Rhodium) - Disque violet : flux ERU – Lignes droites : Revenu annuel maximum estimé = gisement*prix

Individuellement, une dizaine de métaux (sur un total de 39) représentent un gisement annuel maximum proche de 1 k€.an⁻¹ (plomb, bismuth, argent, indium, cobalt, tungstène, bore, chrome, étain et fer), comme le phosphore. La projection des prix à 20 ans (Cf. Annexe 8), soit à 2039, conforte l'appartenance de l'argent et du plomb à cette catégorie. En revanche, la projection des prix en 2039 estime un gisement à 10 k€.an⁻¹ pour le fer, le nickel, l'étain et le vanadium, rejoignant ainsi le

manganèse, le zinc, le titane, le lithium, le cuivre, le niobium, rhodium, gallium et le germanium déjà concernés par ce gisement. De manière plus marginale, quelques métaux ont un potentiel de 100 k€.an⁻¹ (aluminium, silicium, platine, palladium et or) voire de 1 M€.an⁻¹ (césium, rubidium, baryum, magnésium, potassium, calcium et sodium). À l’opposé, le cadmium fait exception avec un potentiel financier d’environ 30 €.an⁻¹. Seuls l’or et le lithium sont concernés par des projections d’augmentation du prix en minerai, donc du potentiel financier de récupération de ces métaux (Annexe 8).

Ainsi, les métaux alcalins pourraient rapporter chacun environ 1 €.EH⁻¹.an⁻¹. Le magnésium, le potassium, le calcium et le sodium ont les concentrations les plus élevées dans chacune des quatre matrices. Le rubidium, le baryum et le césium ont des concentrations très proches dans les deux matrices liquides. Un peu moins rentables pour le moment, avec un potentiel d’environ 0,1 €.EH⁻¹.an⁻¹, l’or, le palladium et le platine forment un groupe potentiellement intéressant car si leurs concentrations sont faibles, leurs prix font partis des plus élevés (30 M€.t⁻¹). L’aluminium, dont le prix est stable depuis 20 ans peut rapporter autant, tout en ayant la concentration la plus élevée après les macro-éléments. Pour comparaison, le phosphore, très proche du fer sur la Figure 9, rapporterait potentiellement moins de 0,01 €.EH⁻¹.an⁻¹ dans sa forme pure et au prix actuel du marché.

Tableau 5 : Classement des métaux par potentiel financier sur une base d’un million d’EH

>10 ⁶ €/an soit 1 €/EH.an	>10 ⁵ €/an soit 0,1 €/EH.an	>10 ⁴ €/an soit 0,01 €/EH.an	>10 ³ €/an soit 0,001 €/EH.an	<10 ³ €/an soit 0,001 €/EH.an
Baryum	Aluminium	Cuivre	Bore	Antimoine
Calcium	Hafnium	Gallium	Chrome	Argent
Césium	Or	Germanium	Etain	Arsenic
Magnésium	Paladium	Lithium	Fer	Bismuth
Rubidium	Platine	Manganèse	Molybdène	Cadmium
	Potassium	Niobium	Nickel	Cobalt
	Silicium	Rhodium	Tungstène	Indium
	Sodium	Titane	Vanadium	Mercure
		Zinc		Plomb
			Phosphore	

4. Liste de couple métaux/matrice d’intérêts

Les outils de hiérarchisation développés dans les parties précédentes (et formés à partir de plusieurs paramètres descriptifs) sont associés ici pour alimenter les concepts d’économie circulaire et de mine urbaine. L’économie circulaire est la volonté d’éviter les déchets, notamment en réinjectant dans le système économique tout ou partie de ceux-ci sous une forme désirable. Une des options d’évitement identifiée dans la littérature est le « re-mining » c’est-à-dire l’extraction et le reconditionnement des matériaux en ressources secondaires (Reike et al., 2018). Elle mène directement à la notion de mine urbaine, autrement dit la valorisation systématique des matériaux anthropiques depuis les espaces urbanisés (Brunner, 2011). L’impact environnemental partiel a été ajouté à chacun de ces concepts par le biais du paramètre réglementation (§1.3.b) souvent primordial dans les prises de décisions des activités d’assainissement.

a. Axe économie circulaire pour la matrice d'entrée

La Figure 10 présente les métaux d'intérêts pour l'économie circulaire à l'échelle d'un territoire (Jackson et al., 2014). La combinaison de la criticité (§I.4) et du potentiel financier (§II.3) réalisé pour la matrice ERU permet de définir des métaux prioritaires lors d'une décision orientée dans ce but.

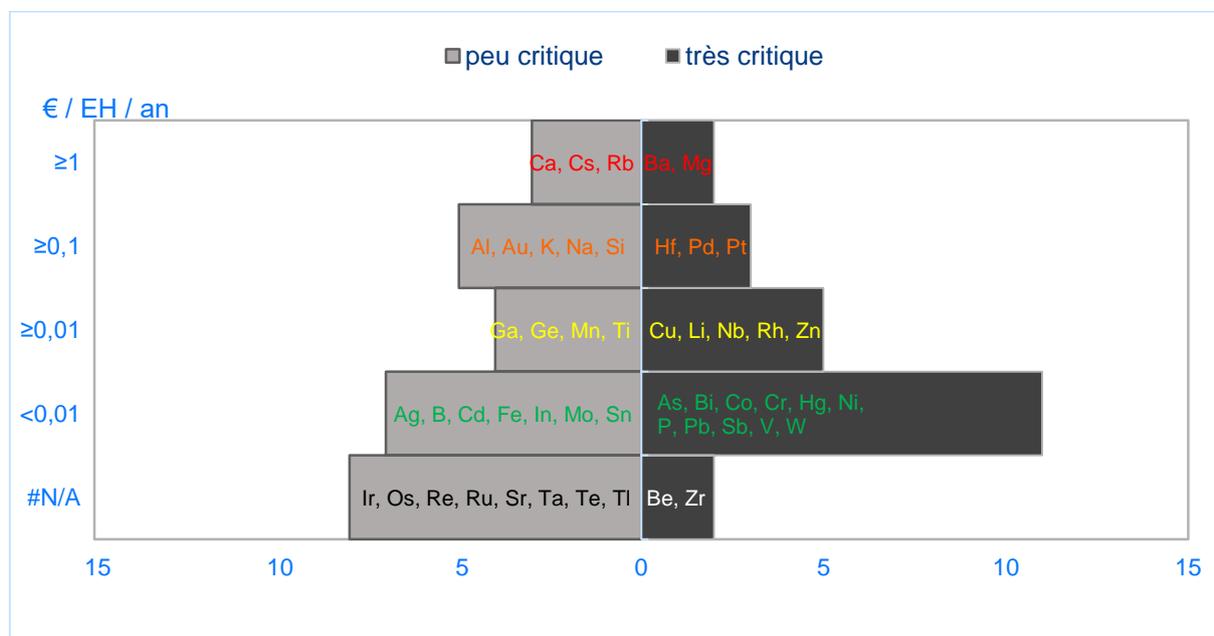


Figure 10 : Métaux des catégories peu critique/très critique, par gamme de potentiel financier exprimé en $\text{€} \cdot \text{EH}^{-1} \cdot \text{an}^{-1}$

Finalement, les métaux pourraient représenter une source de revenus intéressante s'ils étaient récupérés et purifiés. Les métaux alcalins et alcalino-terreux (magnésium, baryum, calcium, césium, rubidium, lithium, sodium, potassium, beryllium et strontium) sortent du lot, surtout le **baryum et le magnésium**. Le calcium, le potassium et le sodium sont concentrés dans toutes les matrices de la StaRRE. Néanmoins, leur intérêt agronomique et les besoins pour les réactions biologiques ou pour l'équilibre calco-carbonique doit être investigué.

D'autres métaux comme le fer et l'aluminium peuvent être récupérés et réutilisés *in situ* pour certains types de traitement de la station d'épuration (sels d'aluminium, chlorure ferrique), ce qui permettrait de faire des économies substantielles sur les achats de produits chimiques.

Les matrices de sortie n'ont pu être synthétisées sous l'angle de l'économie circulaire par manque de données sur les flux de métaux dans ces matrices.

b. Axe mine urbaine par matrice de sortie

On constate qu'il y a plusieurs lieux possibles pour implanter une solution technologique de récupération des métaux et que chaque matrice ne contient pas toujours les mêmes éléments d'intérêt que ceux mis en évidence dans le paragraphe précédent. Les Figure 11, Figure 12 et Figure 13 présentent les diagrammes de Venn des métaux d'intérêt pour la matrice Eau traitée et les matrices

solides (boues et cendres). Pour la construction des diagrammes, l'outil criticité a été rescindé en paramètres, risque, stratégie et réglementation (§I) afin de prendre en compte uniquement les métaux réglementés dans les usages fait de la matrice. Le paramètre concentration (§II.2) vient compléter l'analyse en respectant le seuil de coupure médian des Figure 7 et Figure 8. Dans ces diagrammes, les métaux non étudiés par le BRGM sont considérés sans risque et sans intérêt stratégique, sauf s'ils sont considérés par l'UE (Baryum, Bismuth, Bore et Magnésium). Les métaux en gras sont ceux qui sont à l'intersection de 3 bulles ou 2 bulles avec un intérêt particulier, financier notamment dans la matrice donnée.

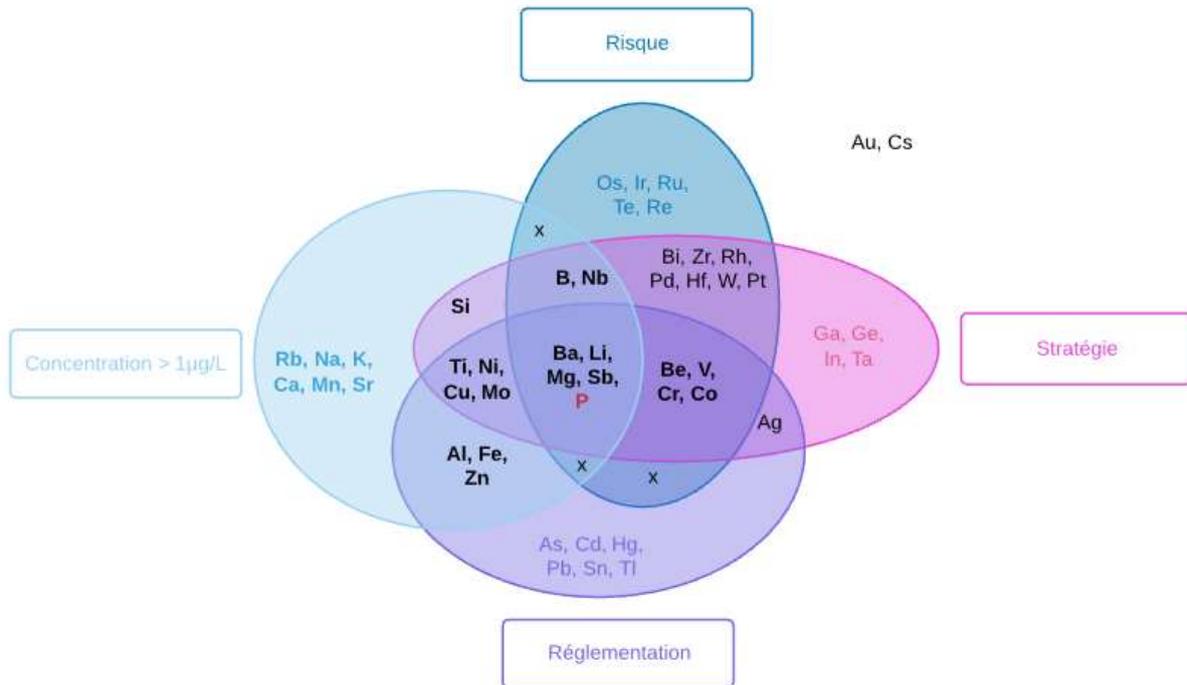


Figure 11 : Diagramme de Venn des métaux d'intérêt pour la mine urbaine dans la matrice eau traitée. Les croix représentent les intersections vides. L'or et le césium ne satisfont aucun paramètre

Dans la matrice eau traitée, la Figure 11 montre que le magnésium, le baryum, le **lithium et l'antimoine** sont les 4 métaux satisfaisants les **4 paramètres**. Tous les métaux respectant une concentration supérieure à $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (Rb, Na, K, Ca, Mn, Sr, Si, Al, Fe, Zn, Ti, Ni, Cu, Mo, B et Nb) sont envisagés comme des métaux d'intérêt dans les eaux traitées. Pour le béryllium, le vanadium, le chrome et le cobalt qui appartiennent aux trois autres bulles (risque, stratégie et réglementation), leur possibilité de récupération sera davantage dépendante de la faisabilité technique et de l'aspect économique.

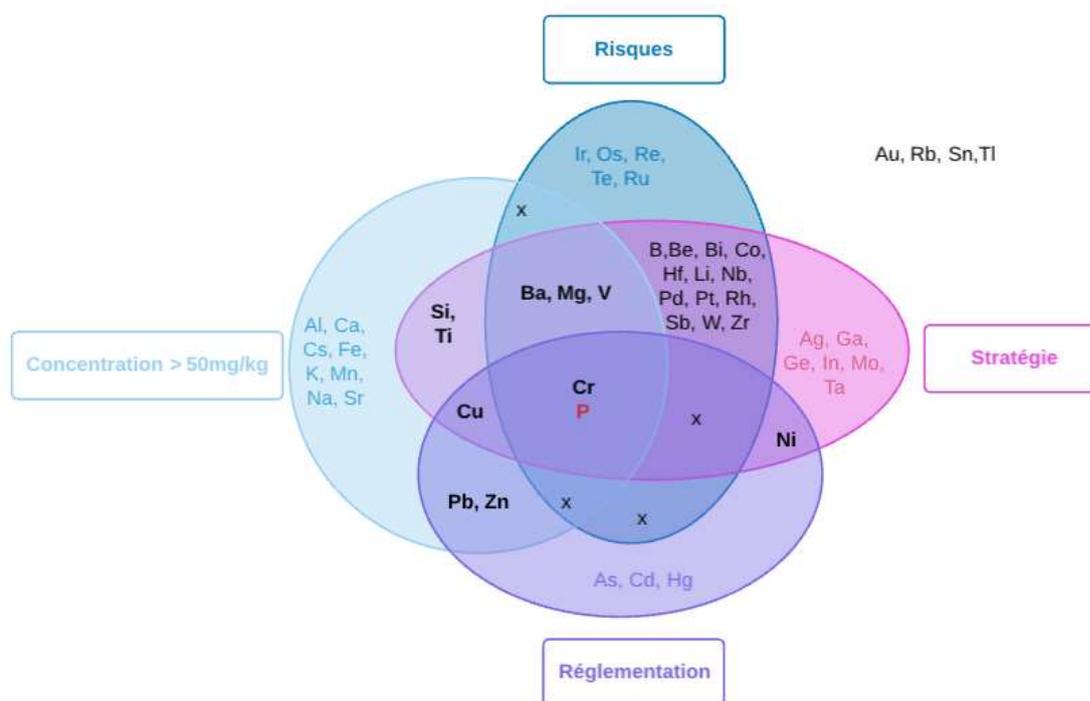


Figure 12 : Diagramme de Venn des métaux d'intérêt pour la mine urbaine dans la matrice boue. Les croix représentent les intersections vides. L'or, le rubidium, l'étain et le thallium ne satisfont aucun paramètre

Le diagramme de Venn de la matrice boue est plus contraignant dans les intersections de bulles (Figure 12). Le **chrome** est le seul métal à l'intersection des 4 bulles et 4 intersections ne contiennent aucun métaux. Le cuivre est le seul autre métal réglementé d'intérêt mais sans risque d'approvisionnement identifié pour la France. *A contrario*, le baryum, le magnésium et le vanadium également à l'intersection de 3 bulles, présentent un risque d'approvisionnement mais ne sont pas réglementés. La concentration est plus discriminante que dans les matrices liquides à cause de la notion de facteur d'enrichissement (Annexe 7) qui pourrait justifier à lui seule la récupération de **l'argent, de l'iridium, de l'or, du palladium et du ruthénium**.

LaFigure 13 met également en avant le chrome à l'intersection des 4 bulles accompagné du baryum et de l'antimoine dans les cendres. Les 4 mêmes intersections que dans la matrice boues ne contiennent aucun métaux. Le nickel rejoint le cuivre en tant que métal réglementé d'interêt mais sans risque d'approvisionnement identifié pour la France. **Le bore, le cobalt, le tungstène, le vanadium et le zirconium** sont à l'intersection de 3 bulles : stratégie, risque et concentration.

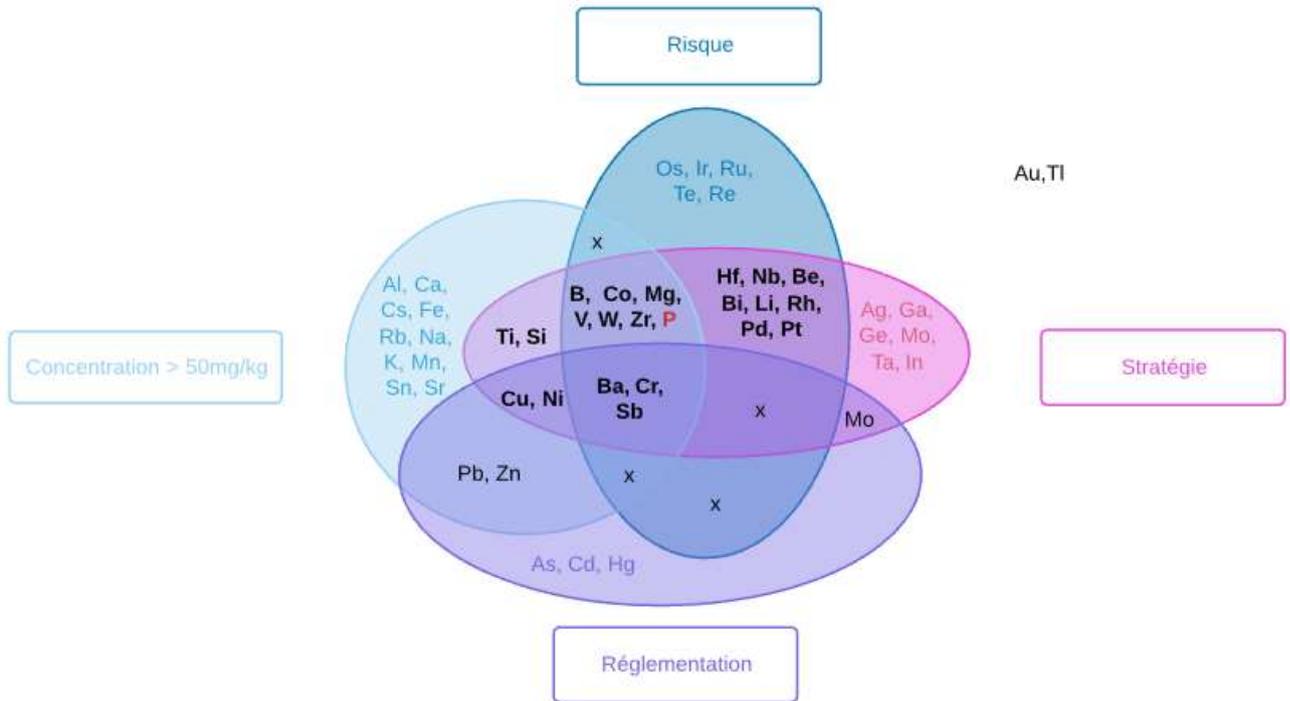


Figure 13 : Diagramme de Venn des métaux d'intérêt pour la mine urbaine dans la matrice cendre. Les croix représentent les intersections vides. L'or et le thallium ne satisfont aucun paramètre

Pour conclure, les métaux en plus grosse quantité, ne sont pas forcément les plus viables économiquement (fer vaut $\sim 0,1\text{€}\cdot\text{kg}^{-1}$ soit $1000\text{€}\cdot\text{an}^{-1}$) et inversement une faible concentration de métaux peut être financièrement intéressante ($1\text{kg}\cdot\text{an}^{-1}$ de platine soit $100000\text{€}\cdot\text{an}^{-1}$). Les métaux réglementés pour leur impact environnemental ressortent rarement comme étant critique : dans toutes les matrices de sortie l'arsenic, le cadmium et le mercure sont présents uniquement dans la bulle réglementation ; ce sont des métaux dont le levier d'action sera plutôt en amont de l'assainissement. Les deux métaux les plus clairement identifiés comme ayant un potentiel de récupération intéressant sont le baryum et le magnésium, à la fois critique pour l'Europe et pouvant rapporter plus d' $1\text{€}\cdot\text{EH}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ ils sont parmi les métaux les plus concentrés dans chaque matrice. Dans les eaux traitées, le lithium, l'antimoine et le rubidium sont ciblés pour leur criticité (Li et Sb) et leur fractionnement (Li et Rb). Dans les boues, le chrome et le cuivre sont ciblés pour leur réglementation et l'argent et l'étain pour leur facteur d'enrichissement supérieur à 100. Le platine et le palladium, ont une très faible concentration mais leur criticité, leur facteur d'enrichissement et leur potentiel économique supérieur à $0,1\text{€}\cdot\text{EH}^{-1}\cdot\text{an}^{-1}$ les rendent intéressants à aller récupérer dans les cendres.

III. Les technologies de transformation pour la récupération

Deux projets ont été identifiés sur la thématique de la récupération des métaux dans l'assainissement : l'un en Hollande et l'autre en Belgique. Les résultats ne sont pas publiés et ils n'ont pas pu être intégrés à la base de données mais cela montre que les métaux ne sont plus considérés seulement comme des polluants de l'eau, mais également comme des ressources à valoriser.

- Le laboratoire KWR, en Hollande travaille sur un projet de récupération des métaux dans l'eau, les boues et les cendres volantes d'Amsterdam. Le projet se déroule en deux phases et se termine le 31 décembre 2019. La première phase a consisté à mesurer les flux de 66 éléments dans les différentes matrices pour évaluer le potentiel de récupération. Les résultats des mesures et la méthodologie employée font l'objet d'un rapport écrit en hollandais (Roest et al., 2018). La seconde phase permettra d'évaluer l'efficacité et la faisabilité d'une résine échangeuse d'ions dans plusieurs matrices pour la sélection des métaux présélectionnés dont le cuivre.
- Le projet SUBLIMUS⁴ se focalise sur la récupération de l'or et de l'argent dans les boues des deux stations d'épuration Bruxelloises. Le projet de recherche a commencé en mars 2019, suite à un dépôt de brevet portant sur une technologie de biolixiviation. La collaboration entre trois groupes de recherche (AMGC⁵, EMNS⁶ et Meurice R&D) travaillera sur l'extraction des métaux présents dans les boues. Les premières mesures ont permis d'évaluer un potentiel de récupération de 480 kg.an⁻¹ pour l'argent et de 17 kg.an⁻¹ pour l'or. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que les concentrations répertoriées dans cette étude pour l'or et il y a un facteur 3 pour l'argent. Les différentes communications du projet dans la presse francophone mettent en avant que le choix de ces métaux s'est porté sur leur teneur dans la matrice solide, du même ordre de grandeur que celle des mines classiques (environ 1 g d'or et 10 g d'argent par tonne de boue).

Au sein de l'unité de recherche OPAALE d'INRAE, le travail de thèse en cours sur la récupération du phosphore s'attèle à la récupération du fer et de l'aluminium.

Dans la suite de ce rapport, les performances de traitement des métaux sont présentées sur la base des informations trouvées dans les publications. Elles pourront à terme être utilisées pour faire de l'extraction, de la récupération et de la valorisation.

⁴ <https://www.researchgate.net/project/SUBLIMUS-Becoming-modern-green-urban-chemists-Gold-and-silver-mining-from-Brussels-urban-sewage>

⁵ Analytical, Environmental and Geo-Chemistry - Vrije Universiteit Brussel

⁶ Engineering of Molecular NanoSystems – Université Libre de Bruxelles

1. Résultats de la recherche bibliographique sur les technologies de traitement des métaux

Cette partie présente les performances de 17 procédés pour la transformation (changement de phase, changement de forme) de 34 métaux. La méthode employée a consisté à réaliser une base de données à partir d'articles scientifiques (*cf.* Méthodologie de constitution de la base de données en Annexe 9), comprenant 423 lignes, 31 champs, s'appuyant sur plus de 64 références. Cette base de données a été utilisée afin d'identifier les procédés et métaux les plus documentés, et à l'inverse les métaux et technologies qui nécessiteraient de nouvelles investigations. C'est un état des lieux des informations actuellement disponibles dans la littérature scientifique, qui a vocation à être complété ultérieurement par d'autres publications. Au-delà de la présentation des résultats moyennés ci-dessous, l'utilisation de la base de données permet de disposer des informations contextuelles de chaque ligne de données comme, par exemple, les conditions de fonctionnement ayant permis d'atteindre les performances.

D'une manière générale, les figures ci-dessous présentent, pour chaque métal, les technologies ayant fait l'objet d'une ou plusieurs publications ainsi que leur rendement de récupération ou d'élimination du métal. Les Tableau 6, Tableau 7 et *Tableau 8* concernent uniquement les matrices de l'assainissement. Cela permet de proposer des pistes de procédé lorsqu'il s'agira de concevoir un itinéraire technologique d'extraction de tel ou tel métal.

Tableau 6 : Répartition des références incluses dans la base de données par métaux et matrices de l'assainissement - NR= non renseigné

Nombre de références	Cu	Zn	Ni	Pb	Cr	Cd	Ag	Mn	As	Mg	Ca	Al	Ba	Sb	Fe	Hg	K	Na
ERU		1	1	1		1				2	2	1	1		1		1	1
Eau brute – eaux usées – boues liquides sortie de traitement secondaire biologique	1	1	1	1	1	1	1		1					1				
Boue	15	14	10	8	12	6		5										
boue primaire	1	1	1	1	1	1												
boue activée	3	2	3	1	2	1		4		1	1	1	1		1		1	
boue digérée	2	2		2		1												
NR	22	8	8	8	8	5	4		2					1		1		

NR: non renseigné

Les métaux réglementés (cuivre, zinc, nickel, plomb, chrome et cadmium) sont les plus documentés et les travaux de recherche se rapportent principalement à la matrice boue. Aucune publication concernant le traitement des métaux contenus dans les cendres d'incinération de boues n'a été recensée. Peu d'informations sont disponibles pour la matrice eau brute ou traitée (Tableau 6). Huit technologies ont été étudiées par la communauté scientifique pour le traitement de 18 métaux présents dans les matrices de l'assainissement (Tableau 7). Aucune publication scientifique concernant le traitement du titane, du bore, du molybdène, du lithium, du rhénium et du rubidium dans les matrices de l'assainissement n'a pu être trouvée. Pour les 10 autres métaux présents dans la base, ils

n'ont pas encore été recherchés via la méthodologie unique (Annexe 9). Les technologies de sorption, d'ozonation et de flottation sont celles qui ont été testées pour le plus large panel de métaux (respectivement 12, 11 et 10 métaux).

Tableau 7 : Nombre de métaux différents étudiés par technologie de traitement dans les matrices de l'assainissement

Types de matrices	Sorption	Ozonation	Flottation	Biolixiviation	Solubilisation	Électrochimique	Filtration membranaire	Total général
ERU	11		8			2		17
Eau brute – eaux usées – boues liquides			9					9
Eau traitée (secondaire)							2	2
Boue				7				7
Boue primaire				6				6
Boue activée	5	11		7				13
Boue digérée				4	3			4
Total général	12	11	10	7	3	2	2	23

Les rendements obtenus pour les différentes technologies permettent de présélectionner des technologies de traitement qui pourraient être sélectives. Le Tableau 8 présente les résultats pour quatre métaux (baryum, chrome, magnésium et antimoine) et cinq technologies. Par exemple un procédé basé sur la sorption pourrait permettre la séparation du baryum (rendement de 16 %) et du magnésium (rendement de 94 %). Au premier abord, la biolixiviation ne semble pas être la technique la plus adaptée à l'extraction du chrome contenu dans la matrice boue (rendement < 50 %).

Tableau 8 : Exemple de rendement moyen des procédés pour différents couples métal-matrice

Métal / Matrice		Biolixiviation	Electrochimique	Flottation	Ozonation	Sorption
Ba						
	Boue issue de boue activée				NR (1) l	
	ERU					16 (1) m
Cr						
	Boue issue de boue activée	16 (1)a			NR (1) l	
	Boue primaire	14 (1)b				
	Eau usée brute – Eaux usées – Boues liquides			52 (1) j		
	Boues	45 (12) a, c				
	NR	49 (1) d	88 (5) e, f, g, h	98 (1) k	52 (1) j	
Mg						
	Boue issue de boue activée				40 (1) l	
	ERU		75 (1) i			94 (1) n
Sb						
	Eau brute – eaux usées – boues liquides			76 (1) j		
	NR				76 (1) j	

a Blais et al., 1997 ; b Filali Meknassi et al., 2000 ; c Pathak et al., 2009 ; d Shanableh and Ginige, 2000 ; e Fu et Wang, 2011 ; f Mathuriya and Yakhmi, 2014 ; g Tandukar et al., 2009 ; h Wang and Ren, 2014 ; i Lei et al., 2019 ; j Wang et al, 2007 ; k Matis et al., 2005 ; l Sui et al., 2011 ; m Roque et al., 2018 ; n Arora et al., 2016
NR : non renseigné

Le Tableau 9 met en évidence les métaux non-étudiés dans les matrices de l'assainissement mais traités dans d'autres matrices (bore, molybdène, vanadium, cobalt, lithium, rhénium, titane, silice, platine, strontium, or, palladium, rhodium, étain, germanium, rubidium). Les autres matrices liquides (eau résiduaire industrielles, eaux souterraines, eaux synthétiques...) permettent d'avoir des données supplémentaires sur les technologies de précipitation chimique, de résine échangeuses d'ions ou encore de gélification (Tableau 10).

Tableau 9 : Répartition des références incluses dans la base de données par type de matrice

Nombre de références	(vide)	Assainissement	Autre Liquide	Autre solide	Eau synthétique	Total général
Cu	4	11	2	2	11	27
Pb	3	10	2		8	20
Ni	3	10	2	1	6	20
Cd	1	9	1	1	8	20
Zn	2	11	2	2	5	20
Cr	2	7	3		9	20
Ag	1	1	3		7	10
Sb		1	1	1	6	9
Mn		6	1	1	1	9
As		2	3		3	8
Mo			3		3	6
B			3	1	2	6
Fe		2	1	1	2	6
Hg		1	2		3	6
Co			3		2	5
V			3		2	5
Ba		2	2		1	5
Al		2	1	1		4
Ca		3	1			4
Mg		3	1			4
K		2	1			3
Re			3			3
Li			2		1	3
Si			1		1	2
Na		1	1			2
Ti			1		1	2
Sr			2			2
Pd			1		2	2
Au	1		1		2	2
Pt			1		2	2
Rh			1		2	2
Sn			1			1
Ge			1			1
Rb			1			1
Total général	6	16	18	4	39	75

Les études, parfois nombreuses n'ont pas toutes été intégrées à la base de données mais permettent d'identifier les procédés de traitement bien connus dans d'autres domaines. Néanmoins, les concentrations d'étude des métaux sont généralement plus élevées, comme c'est le cas par exemple du lithium avec des concentrations 1000 à 100 000 fois plus élevées que dans les rejets de station d'épuration (Kaštánek et al., 2018 ; Siewierka et al., 2018).

Tableau 10 : Répartition des métaux inclus dans la base de données par technologie et par matrice

Nombre de métaux différents pour chaque couple matrice / procédé																Total général		
	Sorption	Electrochimique	Filtration membranaire	Précipitation chimique	Flottation	Ozonation	Biolixiviation	Echange d'ions	Extraction par solvant	Réduction chimique	Solubilisation	Gélfication	Bioaccumulation	Extraction liquide-liquide	Coagulation Flocculation		Deionization	Hydrothermale
Assainissement	12	2	2		10	11	7				3							18
Autre Liquide (ERI, eau de surface, eau potable, eau souterraine, lixiviats, perméat de nanofiltration, concentrat d'osmose inverse...)	19	7	10	13				8	3				2		1	1		34
Autre solide (résidu d'incinération de déchets municipaux solides, lisier de porc, cendres d'incinération du charbon...)		1					7		1									9
Eaux synthétiques	16	14	10	5	4			5	1	3		3		1			1	25
NR	3				2		6			2								8
Total général	30	17	14	13	12	11	9	9	5	4	3	3	2	1	1	1	1	35

NR : non-renseigné

Pour un métal donné, les conditions opératoires de différents procédés, dans différentes matrices peuvent être comparées. Le Tableau 11 prend pour exemple le magnésium et on remarque que l'ozonation est peu efficace pour extraire le magnésium (< 40 %). On remarque que le temps d'opérations peut varier de 1,5 h (ozonation ou précipitation chimique) à 480 h (sorption) en fonction de la technologie employée. Ces informations ne sont cependant pas disponibles pour tous les métaux.

Tableau 11 : Rendements moyens et conditions opératoires du traitement du magnésium pour les couples matrice-procédé répertoriés dans la base de données - NR: non renseigné

Matrice	Procédé	Conditions opératoires				
		pH	Rendement (%)	Temps d'opération (h)	Alimentation	Nombre d'études (référence)
Boues issues de boues activées	Ozonation	7	40	6	Semi-batch	1 (Sui et al., 2011)
ERU	Electrochimique	8	75	24	batch	1 (Lei et al., 2019)
ERU	Sorption	7	94	480	batch	1 (Arora et al., 2016)
Concentrât d'osmose inverse	Précipitation chimique	10	45	1,5	batch	1 (Rioyo et al., 2018)

Pour conclure sur cette partie, les données disponibles portent sur les activités de traitement. Il n'y a pas de données sur la récupération appliquée à des matrices de l'assainissement, y compris d'autres matrices environnementales.

2. Du traitement à la récupération

a. Les briques unitaires nécessaires à un itinéraire technologique

Les technologies répertoriées dans la base de données (et décrites succinctement en Annexe 10) sont des opérations unitaires, des briques, qui doivent être associées pour constituer un itinéraire technologique produisant une ressource secondaire. Cette succession de procédé a pour fonction de concentrer, sélectionner et/ou transformer les métaux ciblés comme indiqué dans le Tableau 12. Les possibilités de combinaison sont nombreuses et dépendent essentiellement de la composition de la matrice ainsi que du produit final souhaité pour le métal.

Tableau 12 : Principales fonctions des technologies présentes dans la base de données

Procédé	Concentrer	Sélectionner	Transformer
Coagulation-Floculation	*	**	***
Précipitation chimique	**	*	***
Electrochimie	**	***	*
Echange d'ions	**	***	
Sorption - Désorption	*	**	
Filtration membranaire	***	*	
Bioaccumulation	***	**	
Thermique	***		*
Solubilisation		*	**
Gélification		***	**
Ozonation			***
Réduction chimique			**
Biolixiviation-Extraction par solvant		**	
Flottation		**	

Un article paru en mars 2019 propose un système de récupération du plomb (Hoang et al., 2019) à partir d'une eau usée synthétique composée de plomb (100 mg.L^{-1}), de calcium et de magnésium. L'itinéraire technologique proposé est composé de deux étapes : adsorption-désorption sur matériau à base de fibre de canne à sucre puis cristallisation à l'aide de carbonates de sodium. Dans les conditions optimales, le plomb présent initialement dans la solution synthétique est récupéré à 79 % sous forme de PbCO_3 .

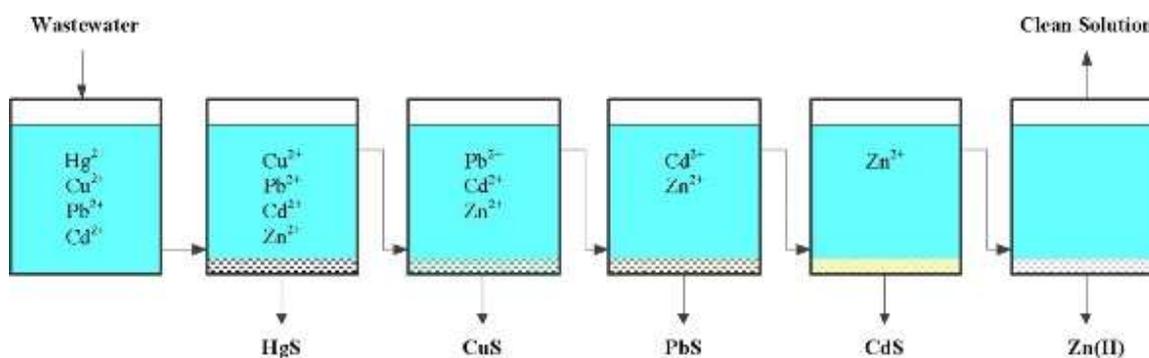


Figure 14 : Principe de séparation séquentielle par adsorption (Fang et al., 2018)

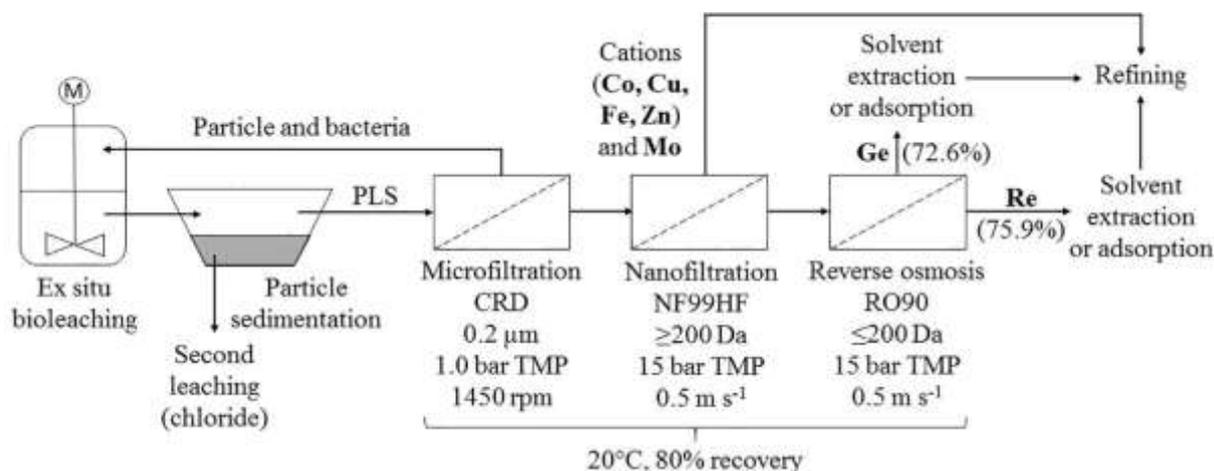


Figure 15 : Principe de séparation d'une eau polymétallique par membranes successives (Meschke et al., 2020)

Les itinéraires technologiques créés pour les usages d'hydrométallurgie et de dessalement pourront également servir de base au choix initial de l'enchaînement de briques unitaires pour un projet de récupération dans une matrice liquide, alors que ceux liés à la pyrométallurgie et à la biométallurgie pourraient servir pour les matrices solides. Dans sa revue de littérature sur la récupération de l'argent depuis des sources primaires et secondaires, Syed (2016) présente le transfert en phase liquide comme la première étape des itinéraires technologiques basés sur l'hydrométallurgie. Quelques exemples de biolixiviation et d'extraction par solvant sont présents dans la base de données pour la matrice boue (Blais et al., 1997, 1993; Couillard and Chartier, 1991; Filali-Meknassi et al., 2000; Jain et al., 2018; Pathak et al., 2009; Tyagi et al., 1988; Vyrides et al., 2017).

b. Opportunités de co-récupération avec le phosphore

La récupération du phosphore est un sujet d'actualité dans le monde de l'assainissement, notamment en Allemagne. En Europe, de nombreux projets de recherche sont en cours sur ce sujet. Plusieurs produits minéraux constitués de phosphore et de métaux peuvent être obtenus : l'apatite (calcium), la struvite (magnésium) et la vivianite (fer). Dans les cendres d'incinération des boues, il est possible de récupérer le fer et l'aluminium en co-produits dans les solutions de lixiviation sous forme de coagulant (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ et $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) ou d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (voir par exemple la solution Ash2Phos d'EasyMining). Dans les boues, la récupération du phosphore, du fer et de l'aluminium fait l'objet d'une recherche de l'UR OPAALE d'INRAE, en vue d'une réutilisation dans la station d'épuration.

3. Éléments de comparaison de procédés

La sélection d'une technologie de récupération dépend de la concentration initiale en métaux, des autres composés présents dans les eaux usées ou les boues, de l'impact environnemental potentiel de la technologie, des coûts d'investissement et opérationnels des technologies, de la flexibilité de la station d'épuration, de l'emprise au sol et de sa fiabilité. Le Tableau 13 prend pour exemple les procédés dont la fonction principale est de concentrer. Néanmoins, ce sont des éléments de contexte qui doivent être adaptés au cas des matrices de l'assainissement, des concentrations mises en jeu et des objectifs de récupération.

Tableau 13 : Comparaison des procédés de concentration selon le coût et la consommation électrique

Procédés	Coût	Consommation électrique (kWh.m^{-3})	Commentaire
Evapoconcentration	OPEX 10-20 $\text{€}.\text{m}^{-3}$	50	Très bonne qualité eau produite
Adsorption / désorption	dépend du nombre de régénération	-	90-100% d'efficacité adsorption, sélectivité
Distillation	-	15	-
Nanofiltration	-	< 3,5	-

Les autres technologies (extraction par solvant, séchage, microonde, ultrasons, ...) sont difficiles à évaluer selon ces critères mais il existe quelques informations disponibles. Notamment, une étude estime que les coûts de biolixiviation sont 80 % moins élevés que les coûts liés à la lixiviation chimique conventionnelle. Dans le cas de l'osmose inverse, il n'y a encore aucune application industrielle sur la récupération des métaux. La consommation d'électricité est élevée ($3,5 \text{ kWh.m}^{-3}$) du fait des pressions et de la nécessité de régénérer les membranes. En comparaison, la nanofiltration nécessite moins d'électricité (< $3,5 \text{ kWh.m}^{-3}$), est facile à gérer et fiable.

IV. Conclusion et perspectives

La sélection d'une technologie de récupération de métaux contenus dans les eaux et les boues dépend des métaux présents, de leurs concentrations initiales, ainsi que des autres composés présents. Son choix dépend de l'impact environnemental, des coûts d'investissement et de fonctionnement, de la flexibilité et de la fiabilité, *etc.* Pour la plupart des technologies de récupération documentées dans la littérature scientifique, les données disponibles sont issues d'eau synthétique dopée (tous les exemples concernaient des eaux synthétiques souvent constituée d'un seul métal, présent à des concentrations élevées).

L'étude a également mis en évidence, que l'itinéraire technologique à envisager devraient comporter différentes étapes pour transférer du solide au liquide, si possible de manière sélective, et pour purifier le produit obtenu afin d'en maîtriser la qualité. Les coûts d'investissement et de fonctionnement (notamment d'énergie) n'ont pas pu être abordés dans ce travail par manque d'informations disponibles dans la littérature.

Les procédés d'adsorption sur matériaux réactifs, de précipitation physico-chimique ou de rétention sur résines échangeuses d'ions sont plusieurs options pressenties pour la récupération des métaux. Une étude détaillée serait nécessaire pour définir les conditions opératoires, les performances et les conditions d'exploitation (notamment les aspects régénération).

Récupérer les métaux au niveau de la station d'épuration du futur nécessiterait de faire progresser un certain nombre de connaissances. Il s'agit de mieux connaître sous quelle(s) forme(s) les métaux sont présents dans les matrices complexes de l'assainissement, de manière à développer des procédés adaptés à leur récupération sélective. Sur ces aspects scientifiques et techniques, nous proposons :

- de gagner en connaissance sur :
 - la spéciation des métaux ;
 - les processus (ex. complexation) liant les métaux avec la matière organique particulaire et colloïdale, notamment pour différentes conditions de pH et d'oxydoréduction ;
 - l'influence des traitements physico-chimiques appliqués en station sur la spéciation des métaux, et leur récupération (réversibilité des réactions, ...),
- de concevoir :
 - une procédure d'extraction (concentration, rétention, précipitation, ...) à partir d'un mélange, qui soit sélective, et qui permette d'atteindre un niveau de récupération donné et un niveau de pureté du produit obtenu ;
 - une démarche logique permettant de choisir l'itinéraire technologique et la technique la plus adaptée en fonction de la matrice source et du métal ;
 - une représentation numérique du devenir des métaux, à l'échelle locale dans la matrice, mais aussi à l'échelle du procédé.

Pour les différentes matrices, nous avons identifié les métaux d'intérêt suivants sur la base des critères de stratégie, de criticité, de concentrations, de facteurs d'enrichissement et de potentiel financier :

- le cuivre et le chrome dans les boues. Le fer et l'aluminium sont d'intérêt au niveau du recyclage dans la station d'épuration (ce sujet est abordé par l'UR OPALE d'INRAE) ;
- le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine dans les cendres de boues ;

- l'antimoine, le lithium, le zinc, ... dans les eaux traitées de stations d'épuration, à envisager de manière concomitante au niveau d'un traitement complémentaire des micropolluants ;
- le magnésium et le baryum, mais l'implantation reste à définir.

Enfin, pour accompagner le développement technique de procédé, nous suggérons de progresser sur les aspects organisationnels et planification, comme par exemple les coûts financiers et environnementaux, les coûts évités, et de les mettre en regard de l'intérêt économique et environnemental. Nous suggérons également de réfléchir aux outils qui permettraient d'avoir une visibilité sur les flux au sein d'un territoire où l'on souhaiterait organiser la récupération des métaux, en mettant en balance sources et débouchés potentiels.

Références

- Achzet, B., Reller, A., Zepf, V., Rennie, C., Ashfield, M., Simmons, J., 2011. Materials critical to the energy industry. An introduction. ON Communication. ed.
- Arora, N., Patel, A., Sartaj, K., Pruthi, P.A., Pruthi, V., 2016. Bioremediation of domestic and industrial wastewaters integrated with enhanced biodiesel production using novel oleaginous microalgae. *Environ Sci Pollut Res* 23, 20997–21007. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7320-y>
- Arrêté du 21 juillet 2015 relatif aux systèmes d'assainissement collectif et aux installations d'assainissement non collectif, à l'exception des installations d'assainissement non collectif recevant une charge brute de pollution organique inférieure ou égale à 1,2 kg/j de DBO5. *Journal Officiel JORF n°0190 du 19 août 2015*.
- Baranzelli, C., Blagoeva, D., Blengini, G.A., Ciupagea, C., Dewulf, J., Dias, P., Kayam, Y., Latunussa, C.E.L., Mancini, L., Manfredi, S., Marmier, A., Mathieux, F., Nita, V., Nuss, P., Pavel, C., Pennington, D., Talens Peirò, L., Torres De Matos, C., Tzimas, E., Vidal-Legaz, B., European Commission, Directorate-General for Internal Market, I., Entrepreneurship and SMEs, 2017. Methodology for establishing the EU list of critical raw materials: guidelines.
- Bécouze, C., 2010. Caractérisation et estimation des flux de substances prioritaires dans les rejets urbains par temps de pluie sur deux bassins versants expérimentaux.
- Blais, J.F., Meunier, N., Tyagi, R.D., 1997. Simultaneous Sewage Sludge Digestion and Metal Leaching at Controlled pH. *Environmental Technology* 18, 499–508. <https://doi.org/10.1080/09593331808616565>
- Blais, J.F., Tyagi, R.D., Auclair, J.C., 1993. Bioleaching of metals from sewage sludge: Microorganisms and growth kinetics. *Water Research* 27, 101–110. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(93\)90200-2](https://doi.org/10.1016/0043-1354(93)90200-2)
- Brunner, P.H., 2011. Urban mining : a contribution to reindustrializing the city. *Material flow analysis*, 339-341.
- Chino M., Moritama K., Saito H., Mori T., 1991. The amount of heavy metal s derived from domestic sources in Japan. *Water, Air and Soil Pollution*, 57-58, 829-837.
- Choubert, J.-M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Lagarrigue, C., Coquery, M., 2011. Évaluer les rendements des stations d'épuration: Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *TSM* 44–62. <https://doi.org/10.1051/tsm/201101044>
- COMES, 2018. Recommandations du Comité des Métaux Stratégiques pour le développement de compétences industrielles françaises dans le recyclage des métaux critiques.
- Coquery, M., Pomiès, M., Martin-Ruel, S., Budzinski, H., Miège, C., Esperanza, M., Soulier, C., Choubert, J.-M., 2011. Mesurer les micropolluants dans les eaux usées brutes et traitées: Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences Méthodes* 25–43. <https://doi.org/10.1051/tsm/201101025>
- Couillard, D., Chartier, M., 1991. Removal of metals from aerobic sludges by biological solubilization in batch reactors. *Journal of Biotechnology* 20, 163–180. [https://doi.org/10.1016/0168-1656\(91\)90225-K](https://doi.org/10.1016/0168-1656(91)90225-K)
- Eme, C., Boutin, C. (2015). Composition des eaux usées domestiques par source d'émission à l'échelle de l'habitation. *Rapport AFB-Irstea*, 90 p.

- Fang, L., Li, L., Qu, Z., Xu, H., Xu, J., Yan, N. (2018). A novel method for the sequential removal and separation of multiple heavy metals from wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 342, 617-624.
- Filali-Meknassi, Y., Tyagi, R.D., Narasiah, K.S., 2000. Simultaneous sewage sludge digestion and metal leaching: effect of aeration. *Process Biochemistry* 36, 263–273. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00213-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00213-2)
- Fu, F., Wang, Q., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 92, 407–418. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011>
- Gray, S.R., Becker, N.S.C., 2002. Contaminant flows in urban residential water systems. *Urban Water* 4, 331–346. [https://doi.org/10.1016/S1462-0758\(02\)00033-X](https://doi.org/10.1016/S1462-0758(02)00033-X)
- Hoang, M.T., Pham, T.D., Nguyen, V.T., Nguyen, M.K., Pham, T.T., Van der Bruggen, B., 2019. Removal and recovery of lead from wastewater using an integrated system of adsorption and crystallization. *Journal of Cleaner Production* 213, 1204–1216. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.12.275>
- Jackson, M.T., Prichard, H.M., Sampson, J., 2010. Platinum-group elements in sewage sludge and incinerator ash in the United Kingdom: Assessment of PGE sources and mobility in cities. *Science of The Total Environment* 408, 1276–1285. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.09.014>
- Jackson M., Lederwasch A., Giu D., 2014. Transitions in Theory and Practice: Managing Metals in the Circular Economy. *Resources* 3, 516-543; doi:10.3390/resources3030516
- Jain, R., Peräniemi, S., Jordan, N., Vogel, M., Weiss, S., Foerstendorf, H., Lakaniemi, A.-M., 2018. Removal and recovery of uranium(VI) by waste digested activated sludge in fed-batch stirred tank reactor. *Water Research* 142, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.042>
- Kaštanek, P., Kronusová, O., Kaštanek, F., Brányiková, I., Prochazková, G., Jandová, J., Brányik, T., Bišová, K., 2018. Selective bioaccumulation of rubidium by microalgae from industrial wastewater containing rubidium and lithium. *J Appl Phycol* 30, 461–467. <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1236-x>
- Krüger, O., Adam, C., 2015. Recovery potential of German sewage sludge ash. *Waste Management, Urban Mining* 45, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.025>
- Labbé, J.F., 2017. Point de vue sur la criticité des matières premières minérales non-énergétiques, et en particulier des métaux.
- Lamprea, K., 2009. Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. 296 p.
- Lei, Y., Hidayat, I., Saakes, M., van der Weijden, R., Buisman, C.J.N., 2019. Fate of calcium, magnesium and inorganic carbon in electrochemical phosphorus recovery from domestic wastewater. *Chemical Engineering Journal* 362, 453–459. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.056>
- Mathuriya, A.S., Yakhmi, J.V., 2014. Microbial fuel cells to recover heavy metals. *Environmental Chemistry Letters* 12, 483–494. <https://doi.org/10.1007/s10311-014-0474-2>
- Matis, K.A., Lazaridis, N.K., Zouboulis, A.I., Gallios, G.P., Mavrov, V., 2005. A hybrid flotation—microfiltration process for metal ions recovery. *Journal of Membrane Science* 247, 29–35. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.07.031>
- Meschke, K., Hofmann, R., Haseneder, R., Repke, J.U., 2020. Membrane treatment of leached mining waste – A potential process chain for the separation of the strategic elements germanium and rhenium. *Chemical Engineering Journal*, n°122476

- Nawaz, T., Sengupta, S., 2017. Silver recovery from greywater: Role of competing cations and regeneration. *Separation and Purification Technology* 176, 145–158. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.11.076>
- National Research Council, 2008. Minerals, Critical Minerals, and the U.S. Economy. U.S. National Research Council, National Academies Press, Washington, DC, 262 p., ISBN 978-0-309-38812-2. DOI 10.17226/12034.
- Pathak, A., Dastidar, M.G., Sreekrishnan, T.R., 2009. Bioleaching of heavy metals from sewage sludge: A review. *Journal of Environmental Management* 90, 2343–2353. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.11.005>
- Pitron, G., 2018. La Guerre des métaux rares - La Face cachée de la transition énergétique et numérique. Ed. Les Liens qui Libèrent, 296 p.
- Pomiès, M., Choubert, J.-M., Coquery, M., 2009. Devenir des métaux au sein des stations d'épuration – Analyse d'une base de données spécifique 33.
- Reike, D., Vermeulen, W.J.V., Witjes, S., 2018. The circular economy: New or Refurbished as CE 3.0? — Exploring controversies in the conceptualization of the circular economy through a focus on history and resource value retention options. *Resources, Conservation & Recycling*, 135, 246-264
- Rioyo, J., Aravinthan, V., Bundschuh, J., Lynch, M., 2018. Research on 'high-pH precipitation treatment' for RO concentrate minimization and salt recovery in a municipal groundwater desalination facility. *Desalination* 439, 168–178. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.04.020>
- Roest K., de Buijzer E., Muñoz Sierra J., Palmen L., 2018. Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas. Rapport de projet, KWR Watercycle Research Institute.
- Roque, F., Diaz, K., Ancco, M., Delgado, D., Tejada, K., 2018. Biodepuration of domestic sewage, textile effluents and acid mine drainage using starch-based xerogel from recycled potato peels. *Water Science and Technology*, 77, 1250–1261. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.008>
- Roy, M.L., Gagnon, C., Gagnon, J., 2016. New method for sequestration of silver nanoparticles in aqueous media: in route toward municipal wastewater. *Chemistry Central Journal* 10, 54. <https://doi.org/10.1186/s13065-016-0198-4>
- Shanableh, A., Ginige, P., 2000. Acidic bioleaching of heavy metals from sewage sludge. *J Mater Cycles Waste Management* 2, 43–50. <https://doi.org/10.1007/s10163-999-0019-0>
- Siekierka, A., Tomaszewska, B., Bryjak, M., 2018. Lithium capturing from geothermal water by hybrid capacitive deionization. *Desalination* 436, 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.02.003>
- Sörme, L., Lagerkvist, R., 2002. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *Science of the total environment* 298, 131–145. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00197-3](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00197-3)
- Sui, P., Nishimura, F., Nagare, H., Hidaka, T., Nakagawa, Y., Tsuno, H., 2011. Behavior of inorganic elements during sludge ozonation and their effects on sludge solubilization. *Water Research* 45, 2029–2037. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.12.011>
- Syed, S., 2016. Silver recovery aqueous techniques from diverse sources: Hydrometallurgy in recycling. *Waste Management*, 50, 234–256.
- Tandukar, M., Huber, S.J., Onodera, T., Pavlostathis, S.G., 2009. Biological Chromium(VI) Reduction in the Cathode of a Microbial Fuel Cell. *Environ. Sci. Technol.* 43, 8159–8165. <https://doi.org/10.1021/es9014184>
- Tyagi, R.D., Couillard, D., Tran, F., 1988. Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. *Environmental Pollution* 50, 295–316. [https://doi.org/10.1016/0269-7491\(88\)90194-7](https://doi.org/10.1016/0269-7491(88)90194-7)

- UNEP (2013). Metal recycling: opportunities, limits, infrastructures. 320 p. Téléchargé le 17/04/2020 à l'adresse http://wedocs.unep.org/bitstream/handle/20.500.11822/8423/Metal_Recycling-FReport.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Vriens, B., Voegelin, A., Hug, S.J., Kaegi, R., Winkel, L.H.E., Buser, A.M., Berg, M., 2017. Quantification of Element Fluxes in Wastewaters: A Nationwide Survey in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 51, 10943–10953. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b01731>
- Vyrides, I., Anayiotou, E., Banković, P., De Schepper, W., Dominguez-Benetton, X., 2017. Metal recovery from sludge: Problem or opportunity, in: Lema, J.M., Suarez, S. (Eds.), *Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies: Impacts on Energy, Economy and Environment*. International Water Association, pp. 355–368. https://doi.org/10.2166/9781780407876_0355
- Wang, H., Ren, Z.J., 2014. Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: A review. *Water Research* 66, 219–232. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.08.013>
- Wang, L.K., Hung, Y.-T., Shammass, N.K., 2007. *Advanced Physicochemical Treatment Technologies*. Humana Press Inc. : Springer e-books, Totowa, NJ.
- Westerhoff, P., Lee, S., Yang, Y., Gordon, G.W., Hristovski, K., Halden, R.U., Herckes, P., 2015. Characterization, Recovery Opportunities, and Valuation of Metals in Municipal Sludges from U.S. Wastewater Treatment Plants Nationwide. *Environmental Science & Technology* 49, 9479–9488. <https://doi.org/10.1021/es505329q>

Annexe 2 : Utilisation des métaux dans les industries

Le tableau ci-dessous présente des exemples d'utilisations des métaux dans l'industries. Plus de détails sur le site internet www.lelementarium.fr

Tableau 14 : Domaines d'utilisation de quelques métaux dans les industries françaises

Métal	Exemples d'utilisations en France
Ag	Industries utilisant de l'électronique, soudage/brasage, électricité ; fabricants et utilisateurs de panneaux solaires ; industrie de la bijouterie/joaillerie/horlogerie ; fabricants de pièces et médailles ; industrie artistique (cinéma, photographie)
Al	Transport, bâtiment, emballage, équipements électriques, chimie, mécanique, pharmacie.
As	industrie du verre, sidérurgie, fonderie, tannerie, industries chimiques, produits phytosanitaires et engrais, traitement du bois, industries diverses
Ba	Tubes cathodiques, pyrotechnie, opacifiant en radiologie, électronique, test de reconnaissance des ions sulfate dans les eaux
Co	Aéronautique, défense, superalliages, industrie automobile, industries chimique et pétrochimique, TIC. Utilisateurs d'appareils nomades à batteries Li-ion (LCO, NMC etc.)
Cr	Inox (nucléaire, industries chimique et pétrochimique, constructions ferroviaires et navales, automobile, bâtiment, fabricants d'ascenseurs, escalators, fabricants d'électroménager et ustensiles de cuisine, fabricants d'équipements pour IAA et restauration, IAA et restauration), superalliages (aéronautique, défense, spatial, turbines à gaz)
Cu	industries utilisant de l'électricité (aéronautique, défense, nucléaire, constructions aéronautiques, ferroviaires, navales, automobile, bâtiment, fabricants d'électroménager et EEE), Foyer privé (éclairage, chauffage, électroménager, communication), bâtiment public ou d'usage collectif (hôpitaux, écoles, administrations, gares, aéroports, établissements culturels et sportifs), réfrigération, climatisation, Plomberie.
Fe	Alliages d'acier pour l'utilisation domestique (couverts, réfrigérateurs, cuisinières, machines à laver, fours et micro-ondes, installations électriques), le transport, la fabrication de machines industrielles, industrie pharmaceutique...
Hg	Utilisation du mercure interdite en France depuis 1999
Li	Fabricants de batteries (Saft, Blue solutions, E4V), constructeurs de véhicules électriques (Bolloré, Renault, PSA), défense et aérospatial (MBDA, Airbus/EADS), pharmacie (Sanofi Aventis)
Mn	Alliages d'acier utilisés dans les rails et aiguillages, outillages, roulements, coffres forts, barreaux et portes de prison. Dioxyde de manganèse dans les piles salines
Ni	Superalliages (aéronautique, défense, spatial, turbines à gaz) ; inox
Pt	Constructeurs et équipementiers automobiles, industrie pétrolière (raffinage et pétrochimie), industrie chimique (catalyse, silicones), industrie pharmaceutique, joaillerie, matériel de laboratoire, électronique, piles à combustible, prothèse dentaire
Pd	Constructeurs et équipementiers auto, industrie pétrolière (raffinage et pétrochimie), industrie chimique (catalyse), électronique, aéronautique et défense (condensateurs céramiques), joaillerie, prothèse dentaire
Sb	Plasturgie, Aéronautique, Automobile, Equipementiers, Câbliers, Construction électrique, Réseaux de distribution d'énergie et de télécommunication, Chimie
Ti	Industries liées au secteur de l'aéronautique, de l'industrie navale (civile et militaire), de l'automobile, de l'énergie (pétrole, gaz naturel, nucléaire), de la chimie, du médical, du sport, de la lunetterie, de l'horlogerie, de l'architecture etc.

Annexe 3 : Présence des métaux dans les eaux de surface

Métal	Source(s) de pollution des eaux	Possibilité d'atteindre le réseau
Fe	déchets industriels	Corrosion, ajout dans le réseau
Mn	Mines, déchets industriels, lixiviation acide, réduction biologique des minéraux contenant du manganèse	
Pb	Sources industrielles, batteries, mines, fuel, charbon, peintures à base de plomb,	Plomberie (canalisations anciennes), adjuvants dans les PVC
As	Mines, sous-produits de production de pesticides, déchets chimiques	
B		Présence dans l'alimentation (noix, légumineuses, fruits secs), se retrouve dans les eaux usées domestiques (eaux noires)
Zn	Résidus industriels, solubilisation du métal (zinguerie), pigments pour la peinture, fabrication de produits phytosanitaires	Toits en zinc, glissières de sécurité autoroutières
Cd	Déchets industriels, résidus de mines (industrie du zinc), métallisation, utilisation d'engrais phosphatés	Tuyaux d'eau (soudure)
Cu	Dépôt de métaux, déchets ménagers et industriels, lixiviats de minéraux, mines, fongicide, algicide en agriculture, industrie électrique, peinture antisalissure, industrie agroalimentaire	Fongicide
Ti		Alimentation (ex. pâtisseries), Médicaments, produits cosmétiques
Cr	Métallisation, additifs dans les eaux de refroidissement, Cr(VI) dans les eaux usées, production de conservateurs alimentaires, colorant (sels de chrome)	
Ni	Combustion du charbon, feux de forêts, volcans, utilisation de combustibles fossiles, production de métaux ferreux et non ferreux	
Se	Sources naturelles géologiques, sulfures, charbons	
Hg	Résidus industriels, mines, charbons, piles, cathodes pour la production de chlore et de soude caustique	
Li	épaississant de lubrifiant, lustrage de porcelaine, piles alcalines, soudage autogène / laiton	
Mo	Résidus industriels, sources naturelles, additif dans les eaux de refroidissement	
Ag	sources naturelles géologiques, électrodéposition, résidus de dépôts de film, catalyseurs, batteries	

Annexe 4 : Présence des métaux dans la réglementation environnementale

La prise en compte de l'aspect environnemental dans la criticité est réalisée par la création d'une note (1 à 5), qui correspond à la fréquence de la présence des métaux dans la réglementation française (Cf. détails des textes ci-dessous pour l'enfouissement, l'épandage, le compost, la directive cadre eau, l'état et la surveillance des eaux de surface). Ces indications chiffrées ont permis de construire, pour les différentes matrices de l'assainissement, l'axe « réglementation » des diagrammes de Venn (Cf. partie II-4.b).

Tableau 15 : Classement de 49 métaux, par nombre d'apparition dans la réglementation environnementale française

Famille	Métal	Symbole	Enfouissement	Epandage	Compost	DCE	RSDE / état EDS	surveillance EDS	Note (1 à 5)
Alcalins	Lithium	Li						X	1,67
	Sodium	Na							1,00
	Potassium	K							1,00
	Rubidium	Rb							1,00
	Césium	Cs							1,00
Alcalino-terreux	Beryllium	Be					X		1,67
	Magnésium	Mg					X		1,67
	Calcium	Ca							1,00
	Strontium	Sr							1,00
	Baryum	Ba	X					X	2,33
Autres métaux	Aluminium	Al					X		1,67
	Gallium	Ga							1,00
	Indium	In							1,00
	Thallium	Tl					X		1,67
	Etain	Sn					X		1,67
	Plomb	Pb	X	X	X	X	X	X	5,00
	Bismuth	Bi							1,00
	Bore	B							1,00
Metalloïdes	Silicium	Si							1,00
	Germanium	Ge							1,00
	Arsenic	As	X		X		X	X	3,67
	Antimoine	Sb	X					X	2,33
	Tellure	Te							1,00

Transitions	Titane	Ti						X	1,67
	Vanadium	V						X	1,67
	Chrome	Cr	X	X	X		X	X	4,33
	Manganèse	Mn							1,00
	Fer	Fe					X		1,67
	Cobalt	Co					X		1,67
	Nickel	Ni	X	X	X	X	X	X	5,00
	Cuivre	Cu	X	X	X		X	X	4,33
	Zinc	Zn	X	X	X		X	X	4,33
	Zirconium	Zr							1,00
	Niobium	Nb							1,00
	Molybdène	Mo	X				X		2,33
	Ruthénium	Ru							1,00
	Rhodium	Rh							1,00
	Palladium	Pd							1,00
	Argent	Ag					X		1,67
	Cadmium	Cd	X	X	X	X	X	X	5,00
	Hafnium	Hf							1,00
	Tantale	Ta							1,00
	Tungstène	W							1,00
Rhénium	Re							1,00	
Osmium	Os							1,00	
Iridium	Ir							1,00	
Platine	Pt							1,00	
Or	Au							1,00	
Mercure	Hg	X	X	X	X	X	X	5,00	

Les textes réglementaires considérés sont les suivants:

Enfouissement : Décision n° 2003/33/CE du 19/12/02 établissant des critères et des procédures d'admission des déchets dans les décharges, conformément à l'article 16 et à l'annexe II de la directive 1999/31/CE

Épandage : Arrêté du 8 janvier 1998 fixant les prescriptions techniques applicables aux épandages de boues sur les sols agricoles pris en application du décret n° 97-1133 du 8 décembre 1997 relatif à l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées

Compost : La norme NF U 44-051 : Amendements organiques - Dénominations spécifications et marquage.

DCE: Directive Cadre européenne sur l'Eau, 2000/60/CE

RSDE: Arrêté du 24 août 2017 modifiant dans une série d'arrêtés ministériels les dispositions relatives aux rejets de substances dangereuses dans l'eau en provenance des installations classées pour la protection de l'environnement

Etat et surveillance des eaux de surface (EDS): Arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

Annexe 5 : Physico-chimie des métaux

La physico-chimie des métaux est détaillée dans cette annexe sur la base de la fraction en phase dissoute (vs. Particulaire) et de la spéciation dans les effluents.

Fraction dissoute

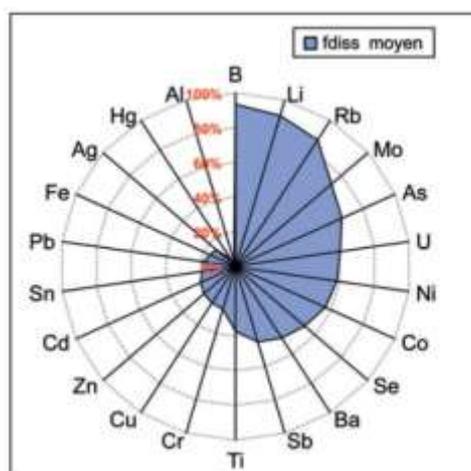


Figure 17 : Partition des métaux entre les phases dissoute et particulaire dans les ERU de STEP (Pomiès et al., 2009)

Cette partition (Figure 17) permet de prévoir les flux de métaux dans la station d'épuration : la fraction dissoute va plutôt rester de manière privilégiée dans les eaux usées traitées car elle ne va pas être éliminée efficacement par les différents traitements de la station (excepté en cas de sorption ou complexation avec la matière organique). Au contraire, la fraction particulaire va, elle, se retrouver dans les boues grâce au traitement primaire (floculation) et/ou aux étapes de décantation ou de filtration.

Spéciation (diagrammes de Pourbaix)

Les diagrammes de Pourbaix représentent la coexistence de différentes espèces métalliques sur la base des caractéristiques acido-basiques et d'oxydoréduction. Ils sont établis pour une température et une concentration fixée. La superposition de deux diagrammes permet de prévoir les réactions (oxydation, acido-basique, précipitation, dissolution) possibles, sans toutefois prendre en compte la vitesse de réaction. La lecture des diagrammes de Pourbaix du vanadium et de l'aluminium (Figure 18), indique que pour une température de 25 °C, des concentrations en vanadium total de 10 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ (soit 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$) et en aluminium totale de 1 mol.L^{-1} (*i.e.* 27 g.L^{-1}), pour un pH compris entre 6,5 et 8,5 on trouve en mélange dans une solution aqueuse des solides (V_2O_3 , V_3O_5 , V_2O_4 , V_6O_{13} et Al_2O_3) et une espèce ionique $\text{VO}_2(\text{OH})_2^-$.

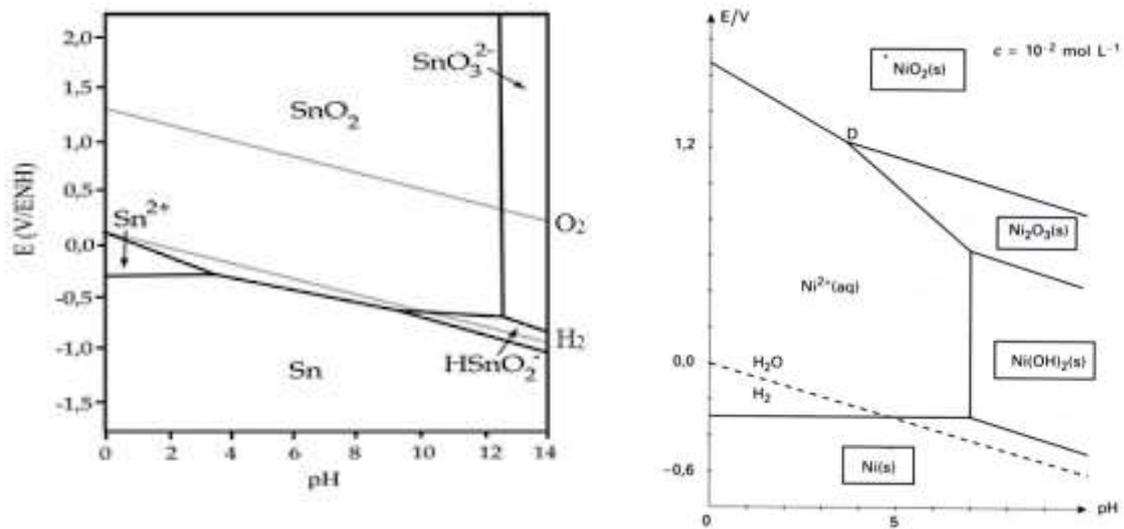


Figure 18 : Diagrammes de Pourbaix à 25°C de différents éléments métalliques.

Par ailleurs, pour prévoir les réactions de complexation⁷, il faut s'intéresser aux diagrammes potentiel-ligand. Dans ceux-ci, le pH est remplacé par $-\log[L]$ avec $[L]$ la concentration en ligand.

⁷ Un complexe est une molécule formée de chlorures, cyanures, sulfures... et d'un cation métallique central.

Annexe 6 : Méthodologie d'évaluation des concentrations et flux dans la StaRRE

Cette annexe s'intéresse à la caractérisation des quatre matrices (ERU, eau traitée, boue et cendres d'incinération de boues), de la manière suivante :

- La présence dans les **ERU** et l'origine anthropique des 8 métaux historiquement liés à la réglementation a été largement étudiée dans la littérature internationale (Chino et al. 1991; Gray et Becker 2002; Sörme et Lagerkvist 2002 ; Eme et Boutin 2015). Dans le cadre du projet Amperes, les concentrations de 21 métaux entrants dans 17 stations françaises entre 2006 et 2009 ont été mesurées (Coquery et al., 2011).
- **Les eaux traitées** font l'objet de peu d'études en dehors des 8 métaux réglementés (Pomiès et al., 2009). Récemment les eaux traitées de 64 stations suisses ont été caractérisées avec le suivi de 69 éléments du tableau périodique : des métaux (dont 16 terres rares) ainsi que le phosphore, le soufre et le sélénium (Vriens et al., 2017). Les résultats de 6 stations du projet Amperes sont également exploités (Choubert et al., 2011).
- **La boue traitée** a été l'objet d'un grand nombre de publications sur différents panels de métaux. Les résultats du projet Amperes sont privilégiés et complétés par deux études nationales réalisées aux États-Unis et en Suisse. L'étude du Royaume-Uni (Jackson et al., 2010) spécifique aux éléments du groupe platine vient confirmer les résultats.
- La récupération et la valorisation matière **des cendres d'incinération de boue** ont été davantage étudiées dans certains pays mais peu d'études s'intéressent à d'autres métaux que les 8 classiques. L'étude nationale allemande (Krüger and Adam, 2015) est la plus vaste connue à ce jour. Rares sont les études qui permettent de comparer la concentration dans les boues et dans les cendres. Par soucis de continuité, l'étude du Royaume-Uni est réutilisée pour les éléments du groupe platine .

ERU

Les métaux étudiés dans le cadre du projet Amperes et présents dans les eaux résiduaires urbaines ont des concentrations moyennes allant de 0,2 µg.L⁻¹ à 1,4 mg.L⁻¹ (Tableau 16). On remarque que les écarts-types sont très élevés, parfois même d'une valeur supérieure à la mesure. Cela révèle l'hétérogénéité des stations d'épuration choisies pour les échantillonnages, notamment en terme d'implantation géographique. La base de données du projet a permis un meilleur encadrement des concentrations pour les 8 métaux les plus réglementés (Tableau 17).

Tableau 16 : Métaux rangés dans l'ordre croissant de leur concentration moyenne (en µg.L⁻¹) (Choubert et al., 2011)

>1000		> 100				>10				>1				>0,1						
Al	Fe	B	Zn	Ti	Ba	Cu	Rb	Li	Cr	Ni	Pb	Mo	Sn	Ag	As	V	Co	Hg	Sb	Cd

Tableau 17 : Gammes (minimum/maximum) des concentrations en métaux dans les eaux résiduaires brutes de la base de données du projet Ampères (Pomiès et al., 2009)

Métaux	Concentration totale (µg/L)
Cadmium et Mercure	0,1 - 3
Arsenic, Nickel et Plomb	1 - 12
Cuivre et Chrome	8 - 110
Zinc	60 - 230

Pour comparer les résultats du projet Ampères avec ceux de l'étude suisse, les concentrations ont été converties en flux journaliers. Les flux journaliers minimaux, médians et maximaux de l'étude Suisse sont disponibles dans les informations supplémentaires de leur publication. Les flux journaliers correspondant au projet Ampères ont été recalculés, uniquement grâce à la concentration moyenne des 6 stations à boues activées en zone urbaine. On fait l'hypothèse d'une charge hydraulique de 150 L.j⁻¹ par équivalent-habitant.

Lorsqu'il y a des données sur l'étude française et l'étude suisse, on observe (Figure 19) que les ordres de grandeur sont similaires exceptés pour 3 éléments : le fer, l'aluminium et l'antimoine.

Le fer s'explique facilement car les données de l'étude suisse sont une recombinaison de l'entrée à partir des deux sorties boues et eaux. L'ajout de chlorure ferrique dans l'étape de boue activée explique cette divergence.

D'autre part, ces deux études n'apportent pas d'information sur les flux d'entrée de quelques métaux : Re, Os, Ir, Ru, Rh, Pd et Pt.

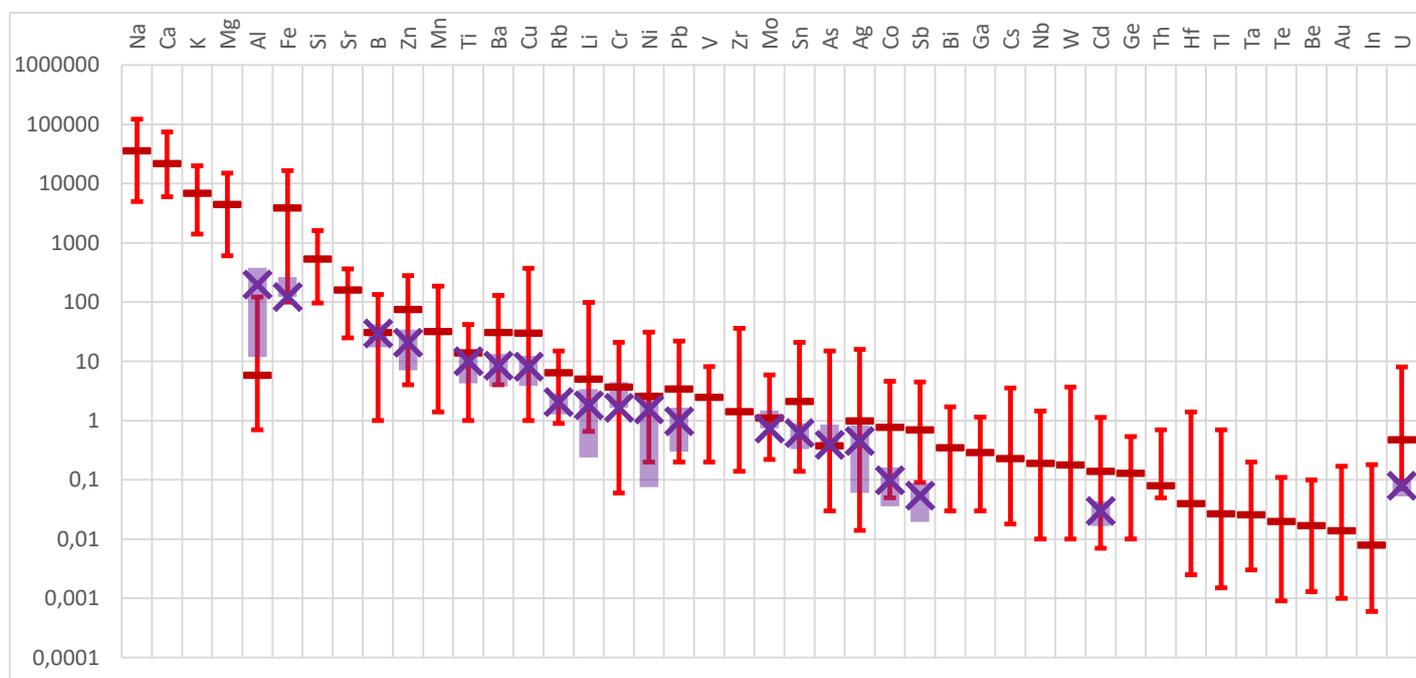


Figure 19 : Flux journalier arrivant en STEP exprimé en mg/EH/j, les données suisses (Vriens et al., 2017) en rouge et les données du projet Ampères (Choubert et al., 2011) en violet

Tableau 18 : Concentrations moyennes et écart-types des métaux (Choubert et al. 2011)

Métal	Eaux usées d'entrée		Eaux usées traitées	
	µg.L ⁻¹		µg.L ⁻¹	
	moyenne	std	moyenne	std
Al	1310	1231	104	170
Fe	816	955	107	102
B	198	82,5	201	87,7
Zn	137	89,7	53	20
Ti	67,3	38,8	13,3	12,5
Ba	56,6	31,6	20,3	8,6
Cu	54	28,5	8	9,4
Rb	13,7	5,2	13	6,1
Li	12,1	10,5	13,1	11,6
Cr	10,9	18,8	1,8	3,4
Ni	10,3	9,8	5	5
Pb	6,5	4,5	1,5	1,2
Mo	4,9	5	3	3
Sn	4,1	1,9	0,57	0,73
Ag	3	2,6	0,24	0,27
As	2,6	3,1	2,3	3
Se	1,9	1,3	0,7	0,41
V	1,8	0,65	4,4	6,3
Co	0,66	0,42	0,49	0,25
Hg	0,4	0,41	0,02	0,04
Sb	0,36	0,23	0,4	0,15
Cd	0,2	0,09	0,06	0,04

Le Tableau 18 met en évidence que les concentrations en certains métaux sont inchangées au passage dans la STEP comme pour le bore, le lithium, le rubidium et l'arsenic, et Co, ce qui est cohérent avec la partition entre la phase dissoute et particulaire (Annexe 5). Le vanadium et l'antimoine sont également dans ce cas mais n'avaient pas été prévus par la fraction dissoute. Le molybdène semble davantage se retrouver dans les boues que ce qui avait été prévu, suggérant une sorption. **Plus une part importante d'un métal reste dans la file eau et plus sa concentration est élevée, plus il est intéressant de le récupérer.**

Les concentrations de métaux dans l'eau traitée varient de façon importante en fonction des procédés de traitement installés dans la file eau (Choubert et al., 2011). La base de données du projet Amperes avait permis de définir des gammes de concentration dans les eaux traitées pour 8 métaux (Pomiès et al., 2019).

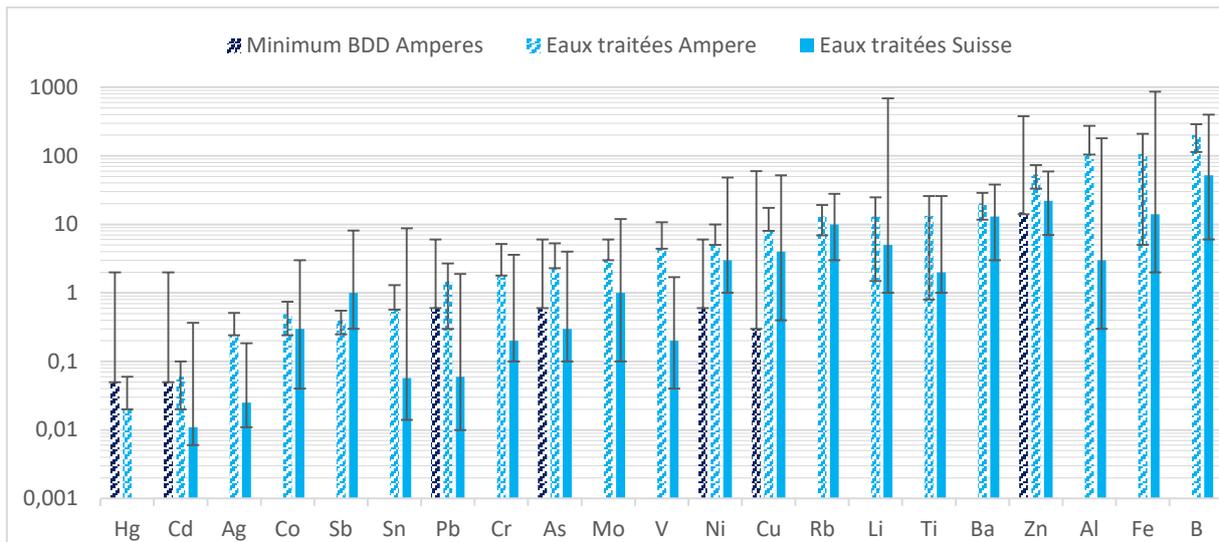


Figure 20 : Plages de concentration des métaux dans les eaux traitées. Données du projet Ampere (moyenne et écart type) et de l'étude nationale Suisse (médiane et extremum)

La moyenne du projet Ampere et la médiane du projet Suisse ont le même ordre de grandeur dans 70 % des cas (Figure 20). Dans tous les autres cas, l'intervalle [min : max] du projet suisse se chevauche avec l'intervalle [moy- σ ; moy+ σ] du projet Ampere. Dans les deux projets, l'argent a été détecté dans moins de 70 % des cas. Les similarités entre les résultats des deux études permettent de s'appuyer sur l'étude suisse pour classer les métaux selon leur concentration dans la matrice eaux traitées (Figure 21).

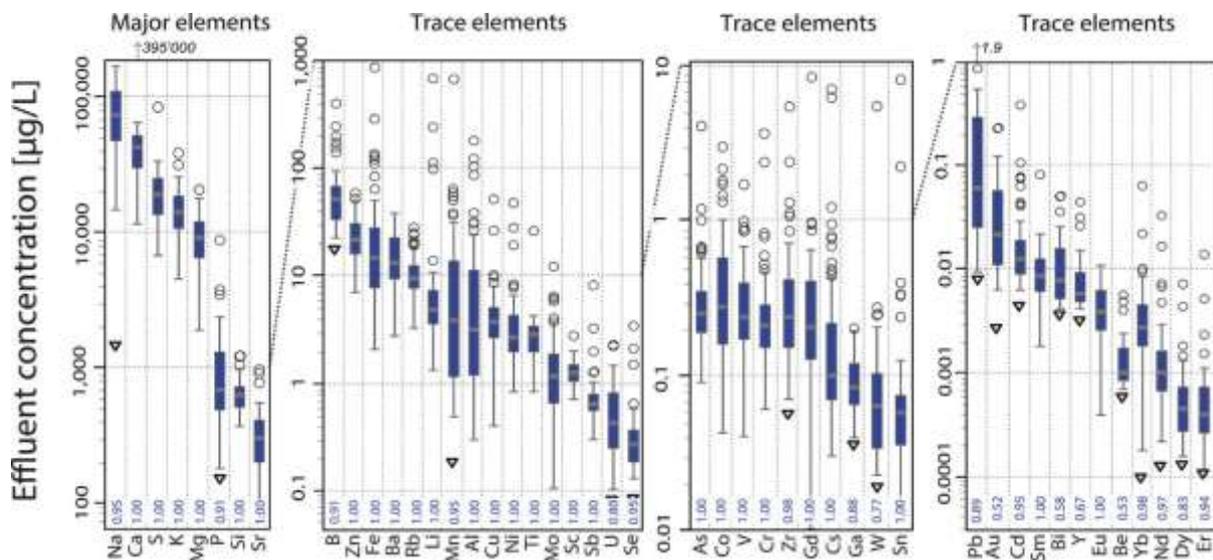


Figure 21 : Répartition statistique de la concentration des éléments dans les eaux traitées des stations d'épuration suisses (N=64) (Vriens et al., 2017)

Boue

Les types de traitements utilisés pour les différentes étapes de la file eau ont un impact sur les concentrations en métaux dans les boues et sur leur spéciation. Différentes techniques retiennent différemment les métaux dans les boues. Les boues peuvent ensuite subir des transformations :

digestion, stockage de longue durée, séchage, calcination... Leurs propriétés se voient alors modifiées ce qui peut influencer la spéciation des métaux et leur disponibilité.

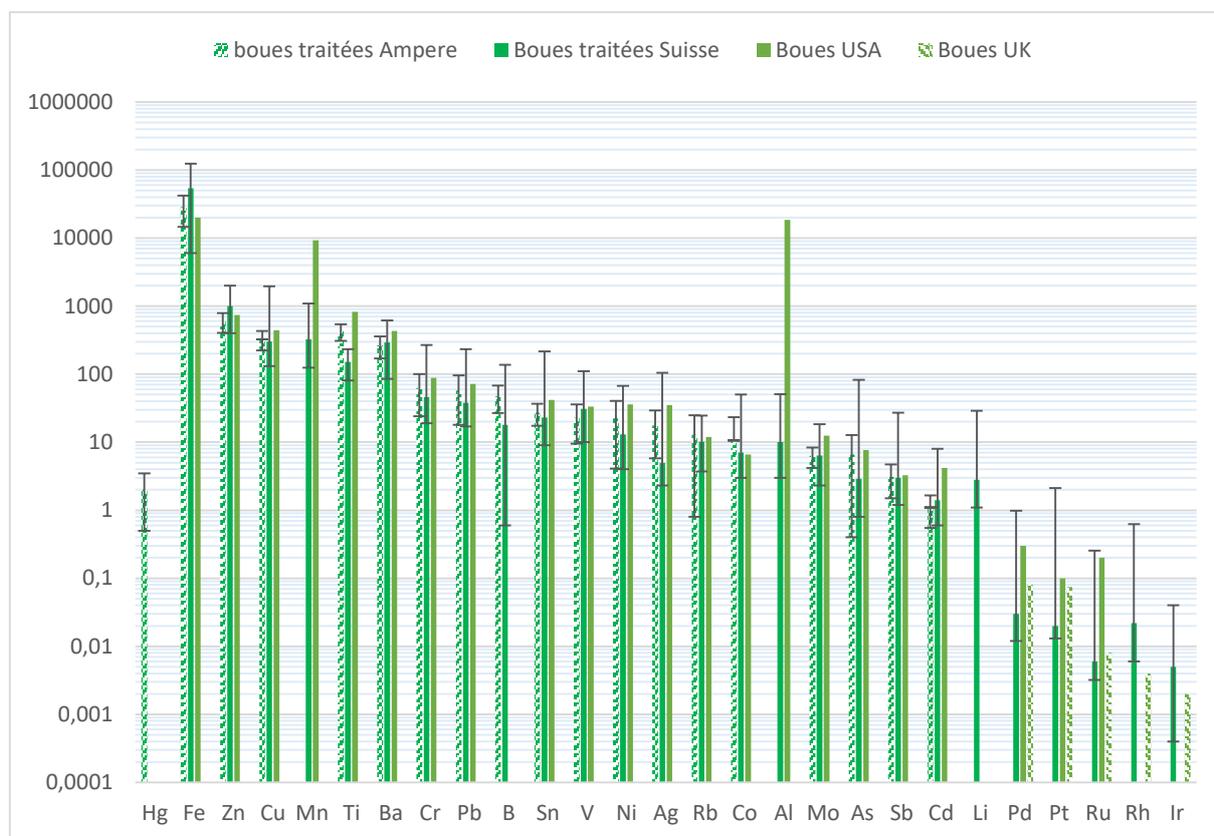


Figure 22 : Teneurs en métal dans les boues en $\text{mg.kg}^{-1}\text{MS}$. Moyenne et écart-type du projet Ampere (Choubert et al., 2011) ; minimum, médiane, maximum du projet Suisse (Vriens et al., 2017) ; médiane des échantillons composites du projet USA (Westerhoff et al., 2015) et médiane du projet anglais (Jackson et al., 2010)

La teneur moyenne du projet Ampere, la médiane du projet suisse et la médiane du projet états-unien sont du même ordre de grandeur pour les 18 éléments communs sauf l'argent (Figure 22). Les résultats du projet anglais sur les éléments du groupe-platine viennent renforcer ceux du projet suisse. On observe une plus grosse variabilité sur ces éléments. Certains métaux n'ont été analysés que dans une seule étude : le mercure pour Ampere ; le lithium, le béryllium, le germanium, le zirconium, le rhodium, l'indium, le tellure, le thallium et le bismuth pour la Suisse.

Le rhodium, le rhénium ont été détectés dans moins de 70 % des cas. L'iridium et l'osmium ont été détectés dans moins de 25 % des cas. Les similarités entre les résultats des trois études permettent de s'appuyer sur les études suisse (Vriens et al., 2017) et états-unienne (Westerhoff et al., 2015) pour classer les métaux selon leur concentration dans la matrice boue traitée (Figure 23).

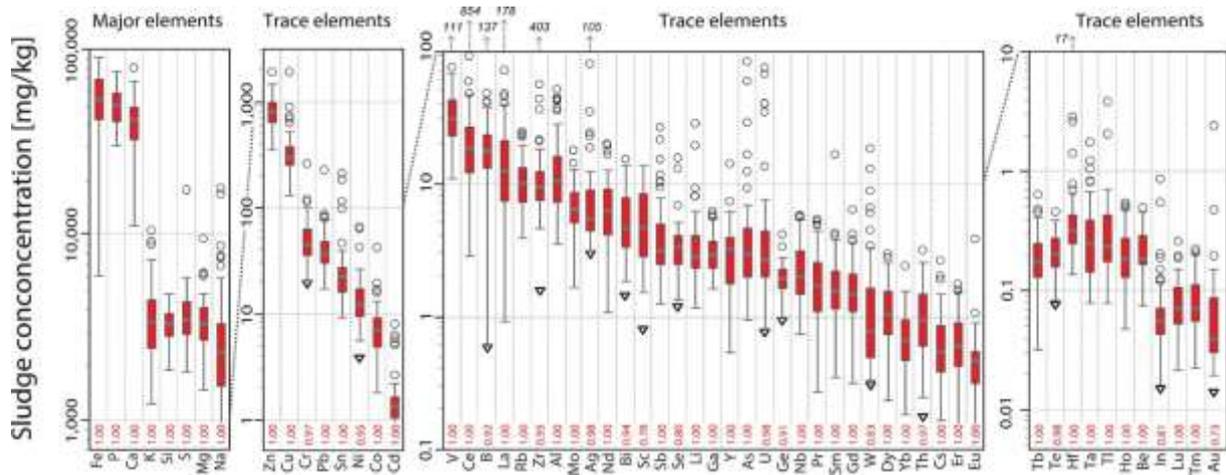


Figure 23 : Répartition statistique de la concentration des éléments dans les boues des stations d'épuration Suisses (N=64) (Vriens et al., 2017)

Cendres

Les cendres sont les résidus solides de l'incinération des boues de station d'épuration. Il peut être intéressant de récupérer les métaux à ce niveau, car les concentrations sont plus élevées et les métaux ne sont plus liés à la matière organique.

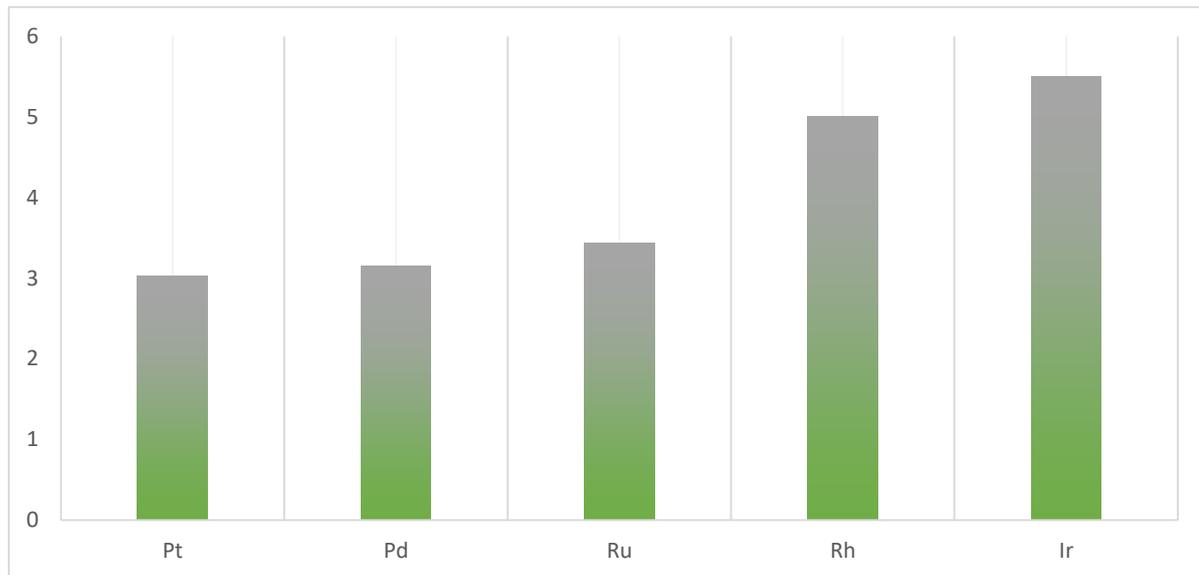


Figure 24 : Facteur de concentration des métaux du passage de la matrice boues à la matrice cendres – métaux rangés du plus au moins concentré. (Jackson et al., 2010)

D'après la Figure 24, les métaux du groupe platine dans les cendres de l'étude anglaise sont en moyenne 4 fois plus concentrés que dans les boues. Sur cette hypothèse, les concentrations dans les boues du projet Amperes ont été multipliées par 4 pour comparaison avec les cendres du projet allemand (Figure 25). Les concentrations sont du même ordre de grandeur, excepté pour l'argent et le mercure. Les similarités entre les résultats des trois études permettent de s'appuyer sur l'étude allemande pour classer les métaux selon leur concentration dans la matrice cendres de boues.

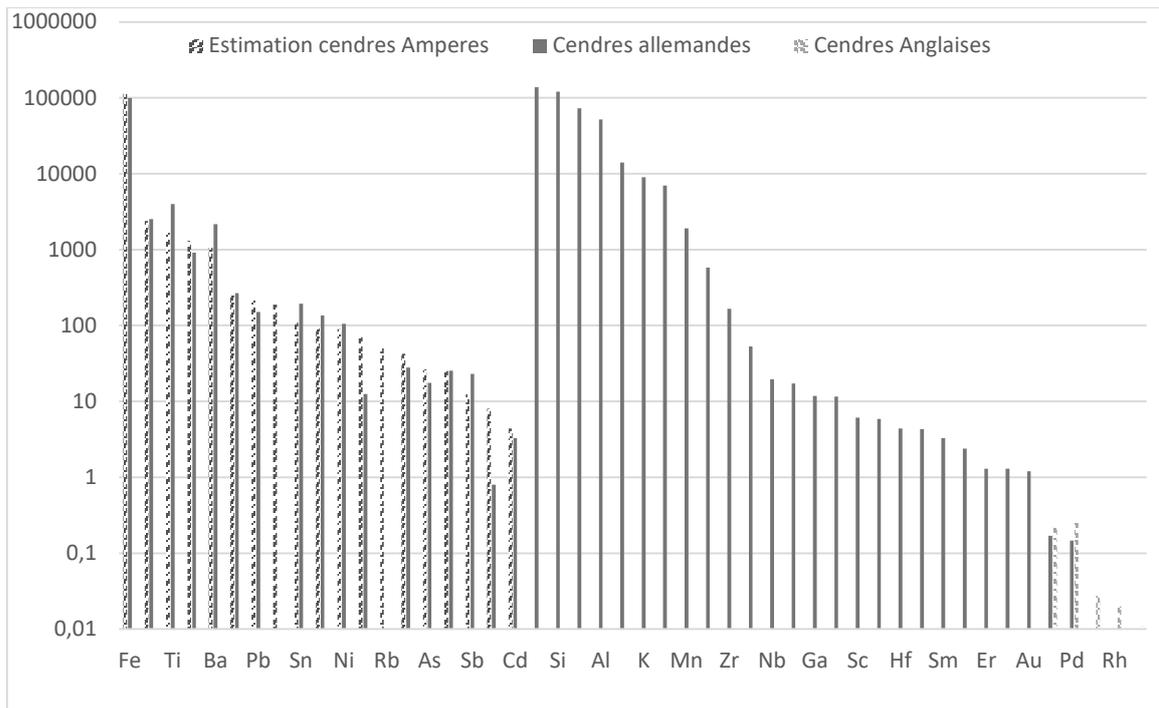


Figure 25 : Concentration dans la matrice cendres moyenne pour Amperes (Choubert et al., 2011) et allemandes (Krüger and Adam, 2015) et médiane pour anglaise (Jackson et al., 2010)

Le lithium, le rhénium, le bismuth, le césium, l'indium, le tellure et le thallium ne sont évalués par aucune de ces trois études.

Annexe 8 : Hypothèses financières

L'historique des prix de revente sous forme pure a été établi pour 21 métaux. Les données disponibles peuvent remonter à 2012 (molybdène) ou jusqu'à 1900 (mercure). Le molybdène, le tantale et le titane ont un taux annuel moyen de croissance négatif (Figure 27). L'aluminium est le seul métal avec un taux annuel moyen de croissance positif (0,86 %) mais inférieur à l'inflation sur la période 1999-2019 (1,38 %).

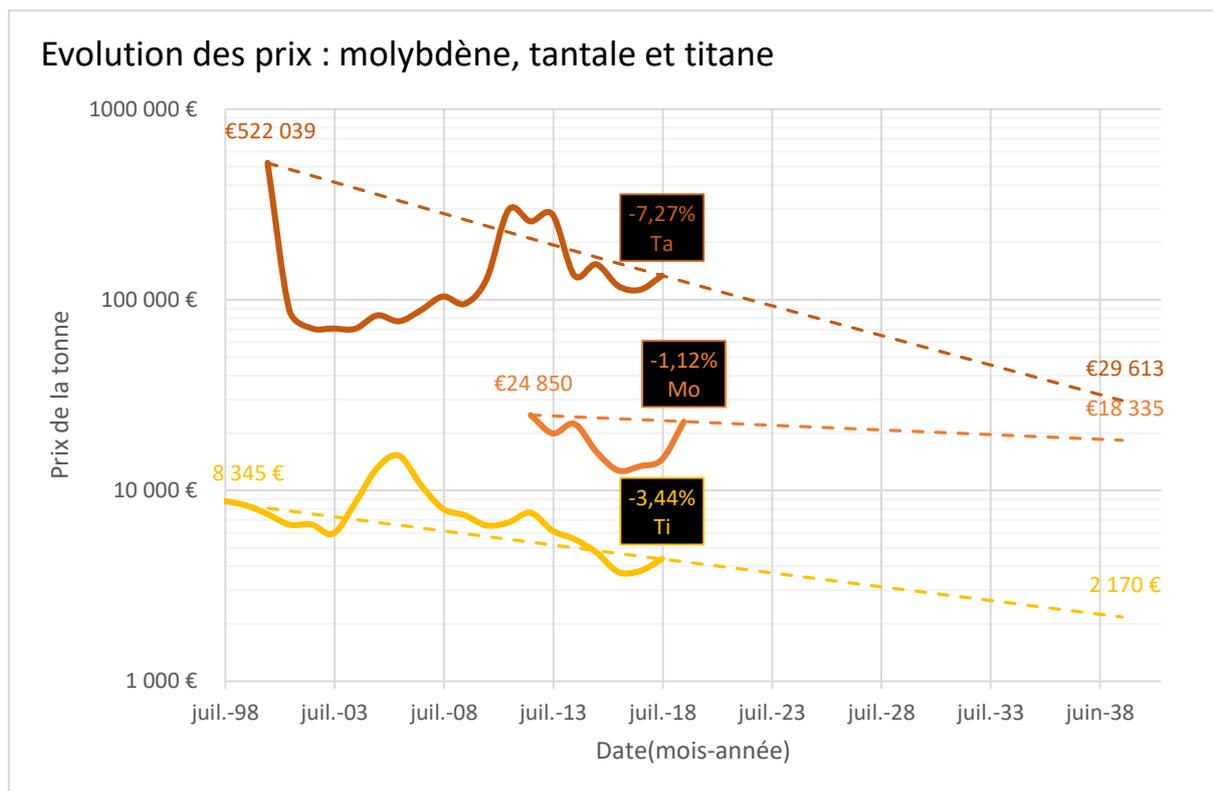


Figure 27 : Evolution du prix des métaux depuis le début de l'euro (traits pleins) et projection à 20 ans (pointillés) : taux annuel moyen de croissance négatif - source : www.metalar.com

Le taux annuel de croissance médian est de 5 %. Le fer resterait en dessous d'1 €. kg^{-1} . Cinq métaux ont un taux de croissance annuel supérieur à 7 % : le palladium (7,7 %), le rhodium (7,8 %), l'or (8,6 %), l'iridium (8,7 %) et le lithium (15,7 %) (Figure 28).

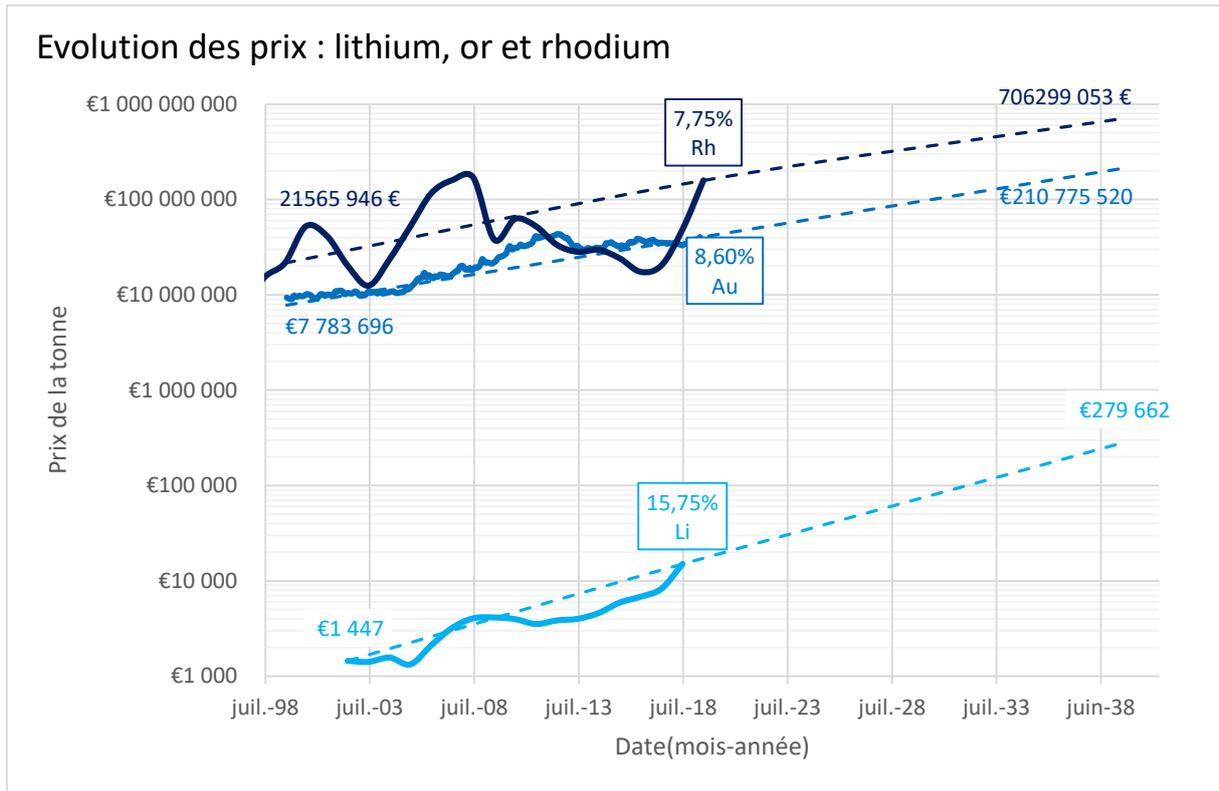


Figure 28 : Evolution du prix des métaux depuis le début de l'euro (traits pleins) et projection à 20 ans (pointillés) : taux annuel moyen de croissance compris entre +7 et +16 % - sources www.metalary.com et www.indexmundi.com

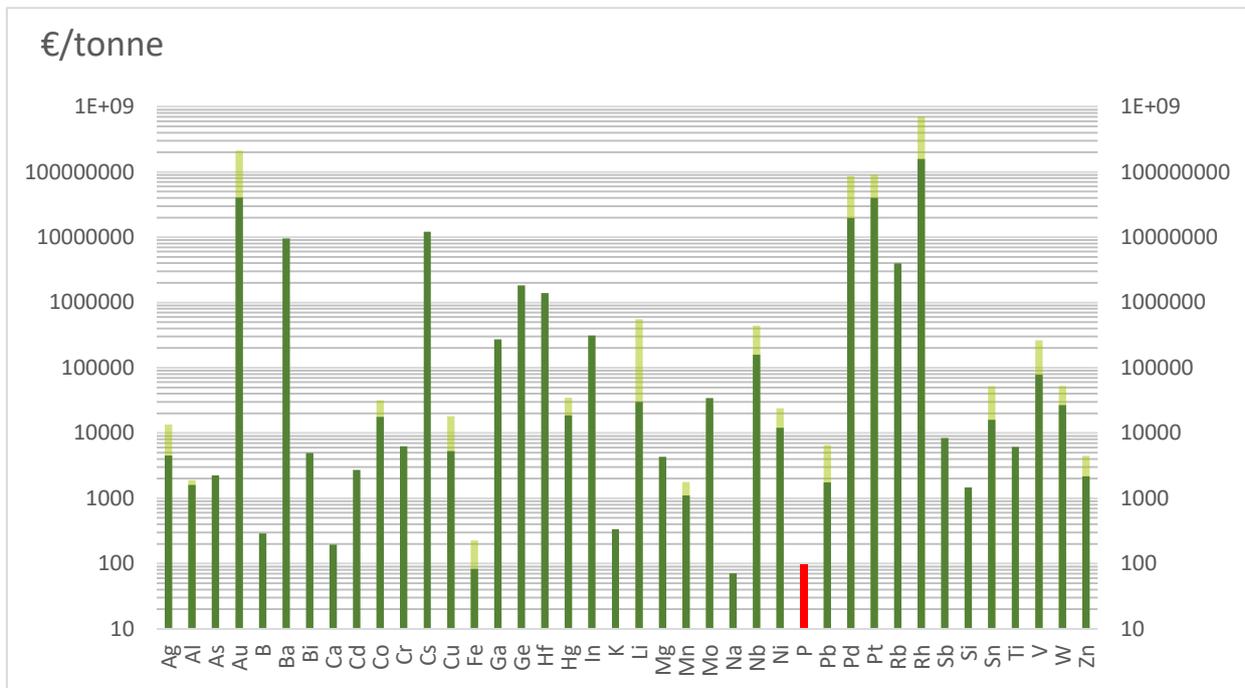


Figure 29 : Cours des métaux et du phosphore en bourse en juillet 2019 en vert foncé et extrapolation en 2039 en vert clair

Tableau 19 : Comparaison du cours en bourse et du prix dans le commerce des métaux étudiés

Métal	Cours bourse (€/kg) 03/2019	Prix commerce (€/kg) (Merck)	Ratio commerce / bourse
Fe	0,067	37,8	564
Mn	1,10	157,6	143
Al	1,64	294	179
Pb*	1,86	65,4	35
As*	2,24	21900	9780
B	2,26	7540	3338
Zn*°	2,46	80,8	33
Cd*	2,73	586	215
Cu*°	5,67	197,2	35
Ti	6,14	2960	482
Cr*	6,28	1160	185
Sb	8,39	256	31
Ni*°	11,6	404	35
Se	18,0	1052	58
Hg*	18,7	1710	91
Sn°	19,2	254	13
Co°	29,1	28839,3	989
Li	29,8	3550	119
Mo	34,4	1290	37
V	68,5	13760	201
Ag	432,8	44200	102
Ba	11,6	9620	
Pt	23496	310000	13
Au	36569	453000	12
Pd	42841	112400	2,6
Rb	89,1	74000	
Rh	79799	528000	6,6

Annexe 9 : Constitution de la base de données

Dans le cadre de cette étude, une base de données recensant les publications scientifiques sur la thématique de la récupération des métaux a été constituée. Elle a été conçue de la manière suivante :

- une première étape s'est focalisée sur des articles de synthèse concernant souvent une technologie ou une famille de procédés. 24 articles scientifiques publiés entre 1988 et 2018 ont été sélectionnés. Leur analyse a permis l'ajout de 320 lignes de données sur 23 métaux et 12 technologies ;
- la seconde étape a été l'approfondissement de certains métaux (lithium, magnésium, titane, rubidium, molybdène, baryum et rhénium) avec une méthodologie unique, ce qui a permis l'ajout de 106 lignes de données et 5 technologies.

Méthodologie de recherche bibliographique

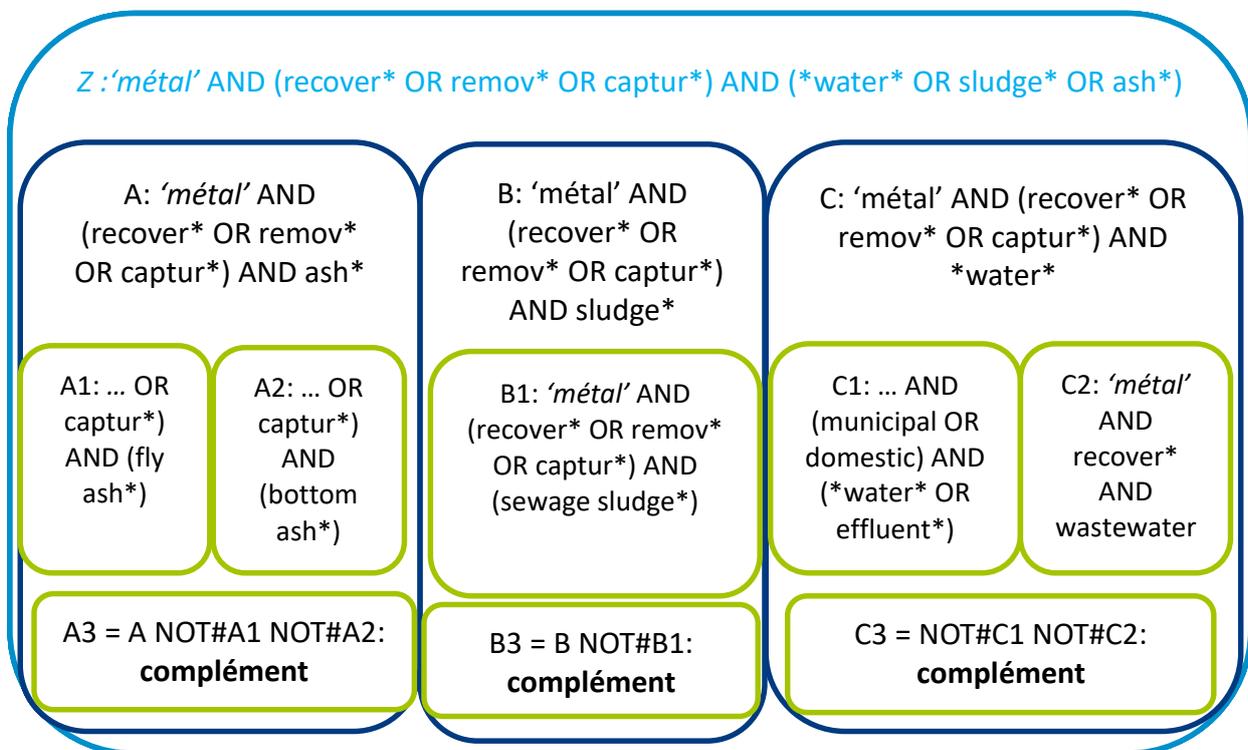


Figure 30 : Etapes de la recherche bibliographique

Pour un métal donné, la recherche Z (Tableau 20) a été lancée dans la base bibliographique Web Of Science. Le nombre de résultats a été noté. Pour simplifier l'analyse de ces résultats, trois sous-recherche A, B et C ont été effectuées, dans cet ordre. Des filtres ont été ajoutés afin que ces 3 sous-ensembles forment une partition de l'ensemble Z. C'est-à-dire que $A \cup B \cup C = Z$ et $A \cap B = \emptyset$, $A \cap C = \emptyset$, $B \cap C = \emptyset$. Lorsque le nombre de résultats renvoyés par une sous-recherche était supérieur à 50, la recherche était de nouveaux scindée en plusieurs sous-recherche afin de former une partition de A, B ou C. Pour une sous-recherche données, un screening (Tableau 21) des résumés a été réalisé

afin d'évaluer la concordance de l'article vis-à-vis du sujet. Les articles ainsi sélectionnés ont ensuite été analysés pour que leurs données viennent enrichir la base lorsqu'ils étaient pertinents.

Tableau 20 : Résultats de la recherche Z pour les 49 métaux de l'étude réalisée en novembre 2019 - en gras les métaux pour lesquels la méthodologie complète a été appliquée

Métal	Résultats WoS	Métal	Résultats WoS	Métal	Résultats WoS
Plomb	45170	Argent	4505	Ruthénium	750
Fer	24119	Magnésium	4311	Barium	551
Sodium	18950	Cobalt	3375	Indium	485
Cuivre	16664	Bore	3373	Gallium	379
Calcium	10546	Silicium	3121	Rhodium	297
Chrome	9923	Palladium	2227	Iridium	242
Cadmium	9659	Platine	1971	Germanium	230
Zinc	8822	Molybdène	1572	Thallium	224
Aluminium	7414	Strontium	1352	Beryllium	190
Arsenic	7386	Césium	1289	Niobium	173
Nickel	6405	Lithium	1264	Rhenium	166
Titane	6268	Etain	1245	Tantale	137
Mercure	5975	Zirconium	1235	Rubidium	137
Potassium	5857	Vanadium	1108	Tellurium	119
Manganèse	5514	Antimoine	794	Osmium	96
Or	4703	Tungstène	786	Hafnium	72
		Bismuth	782		

Tableau 21 : Répartition des publications par sous-recherche pour quelques métaux après screening

% par métal et sous-recherche	Ashes			Sludge			Water		Total général
	A#	A1= fly	A2= ash	B#	B1=sewage sludge	C#	C1=domestic	C2=recovey	
Antimoine									
Non	97,3%	94,9%		92,5%		99,6%	82,4%	73,3%	601/610
Oui	2,7%	5,1%		7,5%		0,4%	17,6%	26,7%	9/610
Magnésium									
Non	100,0%	98,4%		100,0%	94,7%	100,0%	86,0%	100,0%	195/196
Oui	0,0%	1,6%		0,0%	5,3%	0,0%	14,0%	0,0%	1/196
Molybdène									
Non	100,0%	98,6%		100,0%	94,4%	100,0%	85,7%	80,0%	833/838
Oui	0,0%	1,4%		0,0%	5,6%	0,0%	14,3%	20,0%	5/838
Titane									
Non	100,0%	92,3%	100,0%	100,0%	88,1%	100,0%	100,0%	100,0%	523/524
Oui	0,0%	7,7%	0,0%	0,0%	11,9%	0,0%	0,0%	0,0%	1/524
Lithium									
Non	85,4%	100,0%		90,0%		100,0%	100,0%	88,9%	599/604
Oui	14,6%	0,0%		10,0%		0,0%	0,0%	11,1%	5/604
barium									
Non	91,9%			96,9%		100,0%	100,0%	100,0%	565/569
Oui	8,1%			3,1%		0,0%	0,0%	0,0%	4/569
Rubidium									
Non	100,0%			100,0%		97,5%	100,0%	100,0%	130/133
Oui	0,0%			0,0%		2,5%	0,0%	0,0%	3/133

Six typologies d'informations sont ajoutées lorsque la donnée est disponible :

- **Couple métal ; procédé**, constitué des champs « procédé, sous-procédé et métal » ;
- **Caractérisation entrée**, constitué des champs « métamatrice, matrice, concentration dans la phase liquide, concentration dans la phase solide, pH et forme métal » ;
- **Conditions opératoires**, constitué des champs « réactif, énergie, débit d'alimentation, pH et temps d'opération » ;
- **Efficacité**, constitué des champs « rendement minimal, rendement maximal et rendement » ;
- **Caractérisation sortie**, constitué des champs « matrice, concentration dans la phase liquide, concentration dans la phase solide, pH et forme métal » ;
- **Informations sur la donnée**, constitué des champs « auteur principal, année, pays, échelle, coût, commentaire, ajout ».

Annexe 10 : Description des technologies

Si les technologies présentées ne sont pas des technologies de récupération à proprement parler, les processus qu'elles mettent en œuvre constituent un maillon possible dans la récupération des métaux. Certaines d'entre elles sont détaillées dans cette annexe.

Adsorption / Désorption

L'adsorption est un processus de transfert d'un fluide (liquide ou gaz) vers une phase solide : l'adsorbant. Le milieu solide est poreux : il retient certaines molécules présentes dans le fluide jusqu'à la saturation des pores. Les caractéristiques (porosité, taille des particules, surface spécifique, composition (dont la présence de groupes fonctionnels), stabilité, sélectivité) de l'adsorbant déterminent sa capacité à fixer les molécules d'intérêt. Le matériau adsorbant (Les charbons actifs, les zéolites, les gels de silice, les alumines activées, les matériaux organométalliques poreux, les nanomatériaux, les biosorbants...) peut continuer à être utilisé, après désorption et régénération. La désorption est le processus inverse de l'adsorption, c'est-à-dire le transfert de molécules présentes dans les pores du matériau vers un fluide. La régénération est la remise en condition du matériau pour que ces pores soient accessibles. L'efficacité et le coût du système doivent être évalués sur plusieurs cycles (adsorption/désorption/régénération).

Systèmes (bio)électrochimiques

Les systèmes électrochimiques sont très utilisés pour récupérer des métaux dans l'industrie minière (mines, drainages acides de mines). Il existe plusieurs types de systèmes : électrocoagulation, électroflottation, électrodéposition, électrolyse, électro oxydation... Tous sont basés sur une différence de potentiel électrique entre une anode et une cathode de différentes natures. Lorsqu'un courant électrique est appliqué entre deux électrodes dans une solution électrolytique (souvent de l'eau), les cations se déplacent vers la cathode où ils sont réduits, et les anions vers l'anode où ils sont oxydés. Souvent, plusieurs procédés électrochimiques ont lieu en même temps ou sont complémentaires. Ce sont des procédés de récupération pouvant être sélectif grâce aux différents potentiels électrochimiques des métaux. Dans les systèmes bioélectrochimiques, les microorganismes transforment la matière organique en courant électrique pendant leur phase de développement.

Echange d'ions

L'échange d'ions se réalise dans une colonne remplie de résine sur un principe de sorption réversible et sélectif. L'échange d'ion entre la résine et le fluide s'effectue entre deux ions de même charge, jusqu'à la saturation de la résine. La sélectivité d'une résine échangeuse pour un ion plutôt qu'un autre réside dans le polymère utilisé, les groupes fonctionnels attachés, la structure de la résine ou le contact avec le fluide (colonnes à co-courant, à contre-courant, lits compacts (colonnes pleines), lits flottants...). La résine nécessite une phase de régénération. Il est possible de créer des systèmes multi-étages avec des résines échangeuses de cations et d'anions qui permettent une plus grande performance.

Filtration membranaire

Le principe de la filtration membranaire tangentielle est le suivant : un liquide chargé de polluants passe à travers une membrane, les particules de taille supérieure au seuil de coupure (ou à la taille des pores) sont retenues, le liquide passe au travers. Il existe différents seuils de coupure qui définissent la classe de la membrane de filtration (microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration). Le rétentat ou concentrat est la partie liquide qui contient les polluants concentrés. La consommation d'énergie de la filtration membranaire est faible si le procédé utilise la gravité et le débit d'eau usée comme moyen de passage. Le matériau choisi peut également influencer la sélectivité de la membrane (organique, minérale, polymère, céramique...). L'osmose directe et l'osmose inverse sont également des procédés membranaires.

(Bio)lixiviation

Un réactif chimique (généralement acide) en solution est versé en continu sur un tas (boues, cendres ou minerais) et percole à l'intérieur du tas. Le « jus » appelé lixiviat se charge en métaux pour être ensuite nettoyé / purifié. On peut donc récupérer par la suite les métaux par d'autres moyens.

Dans le cas de la biolixiviation, le réactif chimique est remplacé par des microorganismes ayant une aptitude à produire de l'acide, souvent des familles *Acidithiobacillus ferrooxidans* et thiooxidans (bactéries sulfato-réductrices), à partir d'un substrat carboné. On peut également utiliser des bactéries hétérotrophes (espèce *Bacillus*), des champignons (familles *Aspergillus* et *Penicillium*), ou même des cultures mixtes afin d'améliorer l'efficacité du procédé.

Les paramètres les plus importants lors de la biolixiviation sont le pH et le potentiel d'oxydo-réduction : le pH doit être faible et le potentiel rédox élevé pour une solubilisation idéale.