

Chimie métallurgique et métaux rares

Jean-Claude BERNIER est professeur émérite à l'Université de Strasbourg, il fut directeur à l'ECPM et directeur du département de Chimie du CNRS.

1 Introduction

Ce chapitre a pour objectif d'examiner les contributions de la chimie à la production des métaux, pas toujours rares, mais souvent indispensables à notre vie quotidienne et donc parfois stratégiques.

1.1. Les éléments concernés

Sur la **Figure 1** est représenté un tableau de Mendeleïev un peu particulier. Il date d'il y a quelques années et a été montré lors du World

Materials Forum² qui se tient chaque année à Nancy. Les cases de certains éléments vont du rouge/violet foncé au jaune plus ou moins clair en fonction de leur difficulté d'approvisionnement que l'on appelle la criticité. On peut voir que le cobalt, l'étain, le tungstène et les terres rares posent de réels problèmes d'approvisionnement, suivis par le cuivre, le nickel et le zinc qui en posent un peu moins, mais, depuis 2022, d'autres métaux s'y sont associés.

Ils sont treize maintenant avec le lithium, le manganèse, le

1. ECPM : École européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg.

2. World Materials Forum : Forum mondial des matériaux.

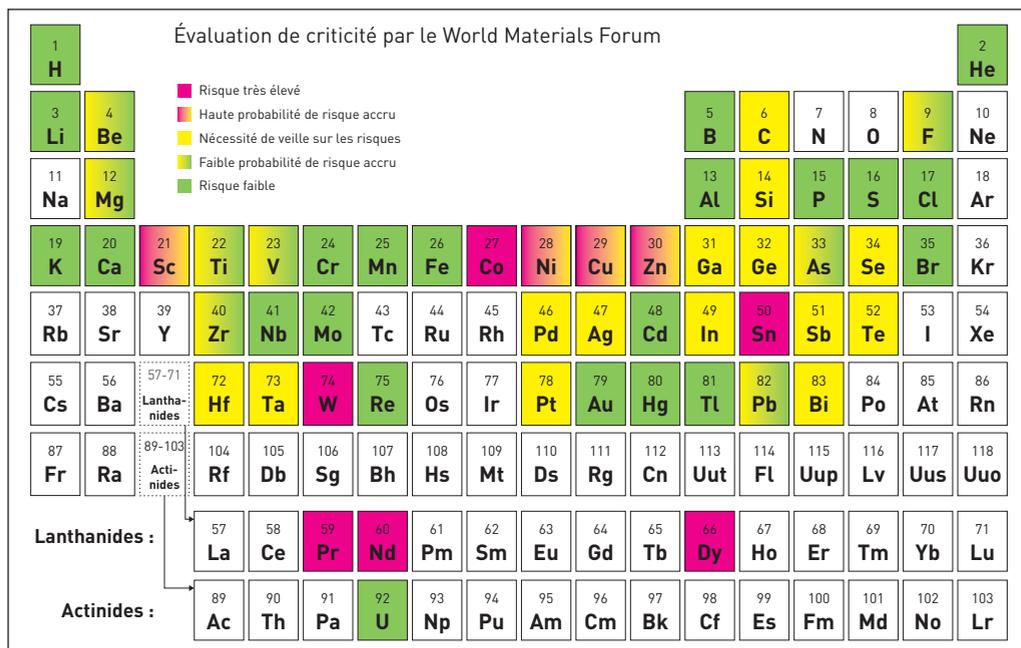


Figure 1

Tableau périodique et criticité.

- Selon le World Materials forum : augmentation du nombre de matériaux critiques en 7 ans
- Ni, Co, Li, Cu, Mn, TR (Nd, Pr, Dy), W, Ti, Pd...
- C graphite

Figure 2

Les métaux critiques en France en 2022.

titane, le palladium, sans compter le carbone sous sa forme graphite (avec ses propriétés, et ses qualités électrochimiques) (Figure 2).

Et pourtant, si nous comparons l'abondance de ces métaux dans la croûte terrestre, exprimée ici en échelle logarithmique par rapport à la référence du silicium qui est le plus abondant (Figure 3), nous voyons qu'à part les métaux très précieux du côté de la mine de platine, ces éléments ne sont pas moins rares, ni

moins abondants dans les roches, en particulier les terres rares qui finalement ne sont pas plus abondantes ou plus rares que d'autres.

1.2. Les raisons des risques de criticité

Alors quelles sont les raisons de ces risques de criticité ? On peut en citer au moins huit (Figure 4) : la demande qui a augmenté énormément, la diminution de la richesse de la concentration des minerais

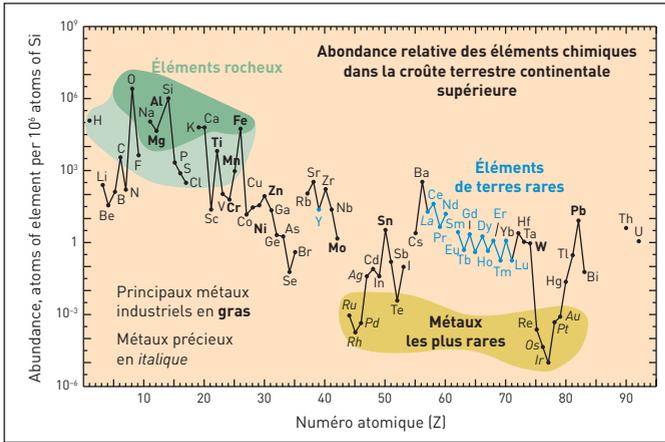


Figure 3

Abondance des métaux critiques dans la croûte terrestre.

Source : https://www.researchgate.net/figure/Abondance-fraction-atomique-des-elements-chimiques-de-la-croûte-continentale_fig9_317989282

- La demande augmentée depuis 1990 (Al)
- La baisse de la concentration des minerais (Ni)
- Le coût des investissements et traitements (Cu)
- La concentration géographique de production (TR)
- Les raisons géopolitiques (Pd)
- La transition écologique (Li)
- Le besoin toujours plus grand du numérique (Ga) (In)
- Des raisons d'acceptation sociale

Figure 4

Les raisons de la criticité en 2022.

qui entraîne des coûts d'investissements et d'exploitation considérables, les concentrations dans quelques zones géographiques particulières, des raisons géopolitiques à partir d'États qui veulent en faire un commerce important, la transition écologique pour certains métaux, et les besoins toujours plus grands pour le numérique. Il faut également ajouter une raison plus sociologique : peu de gens souhaitent avoir une mine au bout de leur jardin !

Quelques exemples vont illustrer ces huit raisons.

Le premier est l'augmentation de la demande pour un métal tel que l'aluminium qui ne peut être classé critique, bien qu'il y ait eu il y a quelques années, des problèmes d'approvisionnement, en particulier pour la fabrication des nouvelles rames de TGV en aluminium pour lesquelles on n'arrivait pas très bien à se fournir en tôle d'aluminium. La courbe de gauche de la **Figure 5** montre

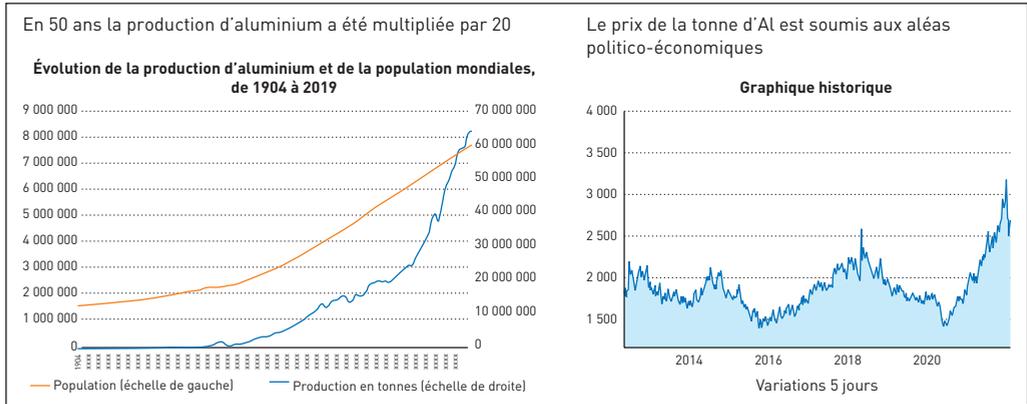


Figure 5

La pression de l'augmentation de la demande pour un jeune métal léger.

Sources : D'après « De la structuration des chaînes de valeurs aux mécanismes de formation des prix – une analyse englobante des marchés des métaux de base » – par Patrice Christmann et Yves Jegourel – p. 8. Cours de l'aluminium, octobre 2022 - data Bourse.com ou investing.com

pour ce métal, relativement jeune puisqu'il a été découvert à la fin du XIX^e siècle, que la consommation a suivi globalement la courbe d'augmentation de la population pour atteindre actuellement une demande de plus de 70 millions de tonnes d'aluminium par an. La courbe de droite montre les soubresauts du cours de l'aluminium avec un premier pic en 2018 lors du coup d'état en Guinée qui est le principal fournisseur de bauxite. Le cours actuel, autour de trois à quatre mille dollars la tonne, reste à des valeurs élevées à cause des petits problèmes de marché, notamment avec l'aluminium qui vient de Russie.

La deuxième raison est l'appauvrissement des minerais. Comme au cours du XX^e siècle, on a extrait autant de tonnes de métaux que dans tous les siècles précédents, inévitablement les teneurs en minerais exploitables se tarissent. L'exemple du nickel

est particulièrement parlant (**Figure 6**). On part d'une teneur de 6 à 8 % du minerai au début du XX^e siècle et, cent ans après, on tombe à des valeurs de l'ordre de 2 à 1,5 %. C'est un cas général pour tous les autres métaux du bas de la figure : le cuivre, l'argent, sans même parler de l'or.

Évidemment, avec l'épuisement des minerais, les frais d'extraction, les frais d'enrichissement et les frais de traitement augmentent ; il faut creuser plus profond, enrichir par hydrométallurgie³ des tonnages toujours plus importants et tout cela coûte cher. Les spécialistes disent qu'on a quasiment mangé notre pain blanc au cours des siècles précédents, et que l'on va se heurter à la barrière minéralogique qui est la teneur minimale dans

3. Hydrométallurgie : procédé d'extraction des métaux par voie liquide qui comporte une étape où le métal est solubilisé pour sa purification.

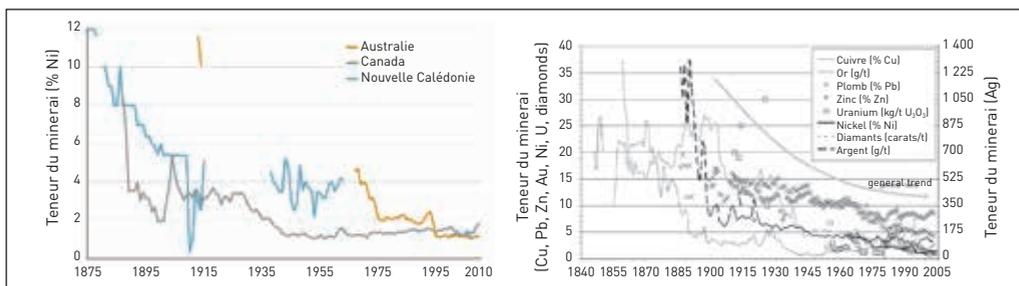


Figure 6

L'appauvrissement des minerais : à gauche, cas du nickel ; à droite, autres cas.

un filon en dessous de laquelle il n'est plus possible pour des raisons de dimensionnement et de coût, de l'exploiter. L'exemple du cuivre (**Figure 7**) est symptomatique. La courbe à gauche montre que son prix frise les 10 000 dollars la tonne en 2022, ce prix reflète une demande croissante du cuivre, mais également la difficulté des investissements dans de nouvelles mines.

La concentration de la production dans quelques pays

qui dominent le marché (partie gauche de la **Figure 8**) fait une pression à la fois financière et politique sur les approvisionnements. C'est le cas de l'extraction du cuivre au Chili, du nickel en Indonésie, du cobalt dans la République démocratique du Congo, du lithium en Australie et bien sûr des terres rares en Chine. Sur la partie droite de la **Figure 8**, on peut voir que la domination chinoise est partout prépondérante pour les traitements

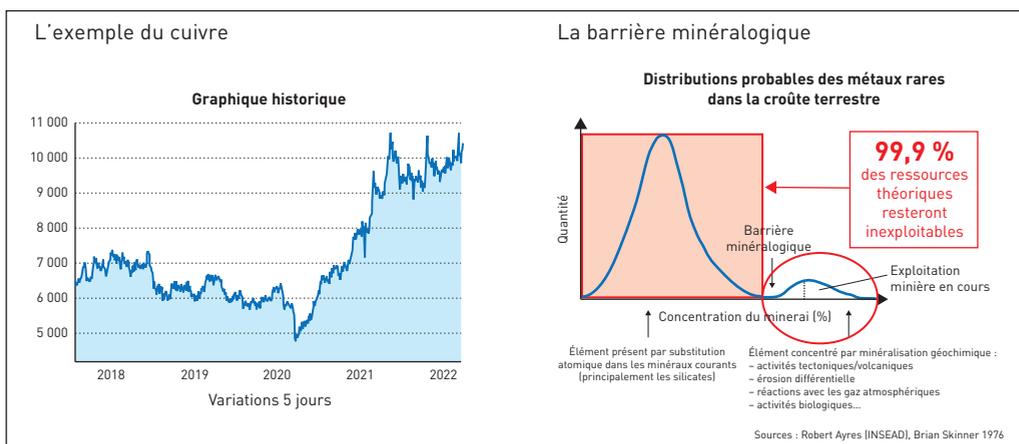


Figure 7

La barrière minéralogique : l'exemple du cuivre.

Source : Cours du cuivre, octobre 2022 - data Bourse.com ou investing.com

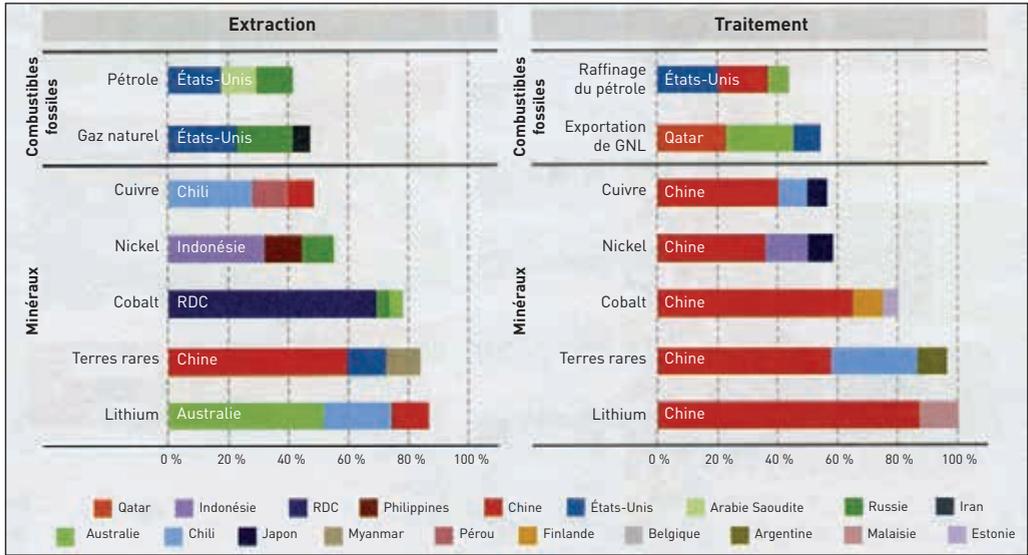


Figure 8

La production mondiale de matières premières est concentrée entre quelques pays.

et la mise sur le marché. Il est important de remarquer qu'aucun pays européen n'est présent de façon notable, et donc que nous sommes très vulnérables aux risques géopolitiques, comme l'Allemagne le fut très récemment avec le gaz russe.

L'Europe est d'autant plus vulnérable qu'elle se veut championne dans le domaine de la transition énergétique, ce qui a accéléré les demandes en matériaux de hautes technologies. Deux exemples sont présentés sur la **Figure 9**. Dans le cas de la mobilité électrique, le schéma de gauche montre qu'une voiture électrique contient à peu près cinq fois plus de métaux sensibles qu'une voiture thermique : notamment le cuivre bien sûr, mais également le nickel, le lithium et le manganèse. Les éoliennes pour les énergies

renouvelables consomment également beaucoup de métaux, surtout l'offshore⁴ qui, pour des raisons de moindre entretien en mer, en comporte plusieurs dizaines de tonnes. Il y en a moins dans les éoliennes terrestres, mais c'est bien plus que pour les centrales thermiques classiques au gaz ou au charbon.

Ces évolutions entraînent les experts à des prévisions affolantes pour tenir le graal du zéro carbone en 2050. La **Figure 10** montre la multiplication de la demande de matières premières critiques pour 2030 et 2050 avec des facteurs de multiplicité de 2 à 15 pour des échelles de 1 kilotonne à 250 kilotonnes, avec parfois, pour certains métaux,

4. Offshore : en mer. Plateformes pétrolières installées en pleine mer pour le forage.

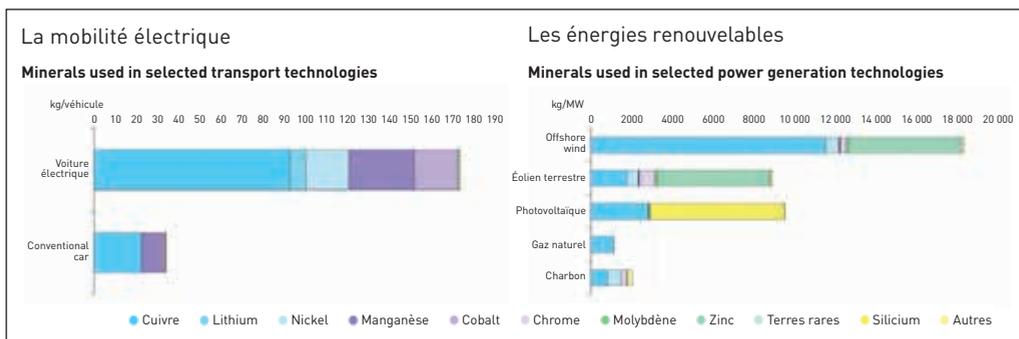


Figure 9

La transition énergétique accélère la demande en métaux sensibles.

Source : Les matériaux au cœur des enjeux stratégiques post Covid – livre blanc de la SF2M – Chapitre 2 : On ne pourra jamais se passer des matériaux, p. 5 (tiré d'une publication : *Clean energy program after the covid 19 - Crisis will need reliable supplies of crystallised minerals*).

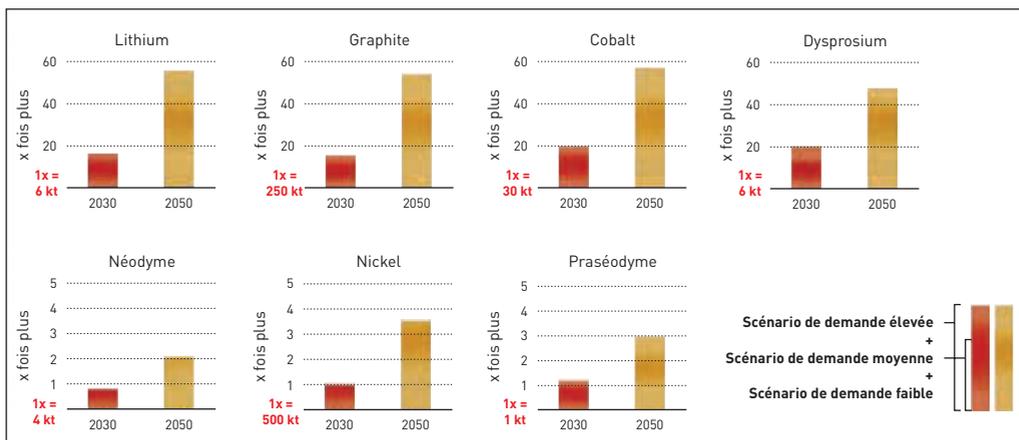


Figure 10

Prévisions des augmentations de la demande de matières premières critiques pour 2030 et 2050.

l'impossibilité de savoir si les réserves prouvées seront capables de satisfaire ces demandes.

Nous avons tous un ou plusieurs ordinateurs ou tablettes, ainsi qu'un téléphone portable. Ces instruments de notre vie quotidienne comportent une quarantaine de matériaux et de métaux.

Leur taux, compris entre 0,01 et 0,02 %, reste parfois infime par rapport au poids total (**Figure 11**), c'est-à-dire de l'ordre de quelques centaines de milligrammes pour l'or, pour le palladium, etc. Mais multiplié par des milliards d'ordinateurs et de smartphones, on arrive très vite à des centaines de tonnes.

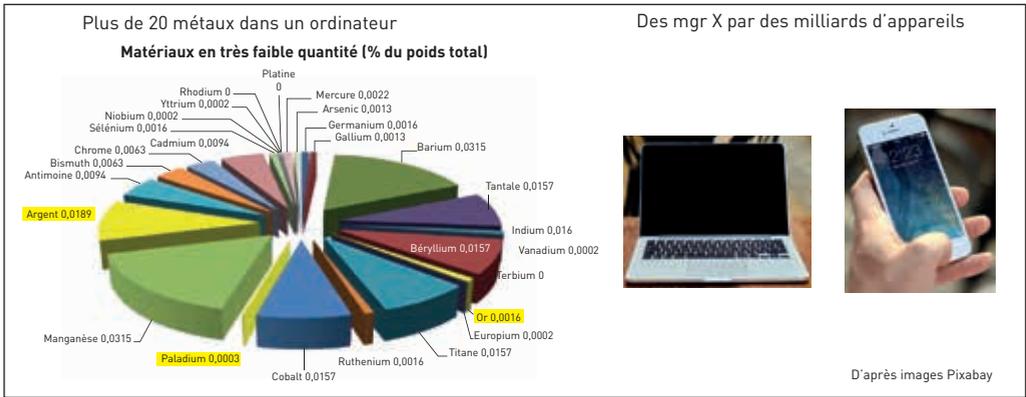


Figure 11

Les métaux de haute technologie pour les TIC.

2 Chimie de la production des métaux

2.1. Chimie de la production de l'aluminium

Abordons maintenant la chimie de la production de quelques métaux et, tout d'abord, la contribution à un métal qui n'est pas très rare, mais qui peut être stratégique et qui sera demandé de plus en plus

pour sa légèreté dans les moyens de communication par exemple. L'aluminium vient de la bauxite qui est un mélange d'alumine et de silicate de fer (Figure 12). On traite donc par la soude dans d'énormes réacteurs et on sépare l'hydroxyde d'aluminium de l'hydroxyde ferrique qui va donner les fameuses boues rouges qui ont entraîné quelques polémiques de par le monde. Après

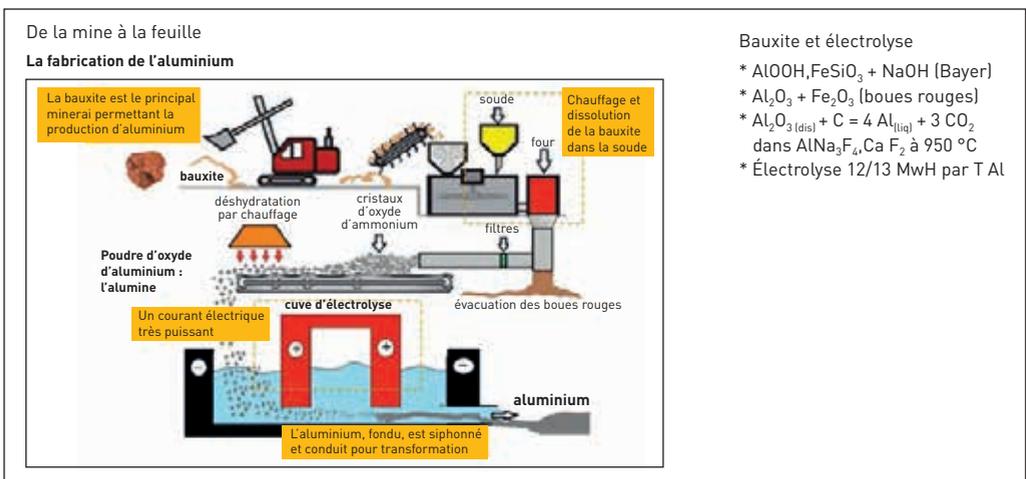


Figure 12

La chimie de la production de l'aluminium.

Source : D'après espace pédagogique académie de Poitiers/ L'aluminium prof : 2.ac-poitiers.fr

séchage, la poudre d'alumine est dissoute à 950 °C dans un mélange de fluorure de cryolite et de fluorure de calcium. L'électrolyse se fait dans des cuves en carbone avec des électrodes⁵ en graphite et conduit à de l'aluminium fondu et du gaz carbonique (CO₂). Avec un très bon rendement de Faraday⁶, on consomme entre 11 et 12 MW par tonne d'aluminium.

C'est une industrie électro-intensive⁷. C'est pourquoi Péchiney en France était installé près des barrages hydrauliques des Pyrénées et des Alpes. L'aluminium recyclé de seconde fusion (**Figure 13**) utilise quatre fois moins d'énergie, à peu près 3 MW, et il n'y a aucun dégagement de CO₂. En France, à peu près 60 % de l'aluminium est recyclé. Cela n'empêche pas les grands industriels de l'aluminium (Péchiney, Alcoa, Rio Tinto, Alcan) depuis les années 1995 à peu près, à chercher à faire de l'électrolyse sans dégager de gaz carbonique et donc à réduire l'aluminium avec une électrode inerte⁸. On y est arrivé à peu près en 2022, donc pratiquement 30 ans après, en utilisant des cuves d'électrolyse

5. Électrode : pièce conductrice destinée à être mise en contact avec un milieu de conductivité différente.

6. Rendement de Faraday : rapport entre le volume de gaz théoriquement produit par une réaction et celui réellement produit lors d'une électrolyse.

7. Électro-intensive : qui consomme beaucoup d'électricité.

8. Électrode inerte : électrode faite à partir d'une substance inerte, c'est-à-dire qui n'intervient pas dans les réactions du milieu.

Aluminium de re-fusion



- Pour refondre l'aluminium il faut 3 MWh/ T soit 4 fois moins d'électricité et aucun dégagement de CO₂
- Plus de 60 % de l'aluminium en France est issu du recyclage

Anodes inertes

- Remplacer les anodes en carbone par des anodes céramiques (FexNiyO₂)
- La réaction : $2 \text{Al}_2\text{O}_3(\text{diss}) = 4 \text{Al}_{(\text{liq})} + 3 \text{O}_2$
- Après 30 ans la recherche Péchiney, Rio Tinto, Alcoa co entreprise ELYSIS

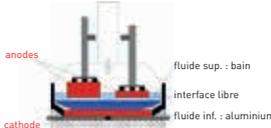


Figure 13

Production de l'aluminium « vert ».

Illustration de gauche : Image Adobe Stock : 580999585

avec des électrodes inertes qui sont en général des céramiques à base de ferrites, de type ferrites de nickel substituées et on prépare l'aluminium dit « vert ». Plusieurs tonnes d'aluminium dit « vert » ont été préparées au Canada par une société mixte : où ELYSIS, Péchiney (qui ne s'appelle à présent plus Péchiney), Rio Tinto et Alcoa sont en co-entreprise et ont fait des tonnes d'aluminium « vert » avec de l'électricité venant des barrages hydroélectriques du Canada.

2.2. Chimie de la production du nickel

Pour le nickel, grâce aux mines de Nouvelle-Calédonie, la France est dans le top dix des productions industrielles. Les minerais étaient soit sulfurés comme la garniérite, mais maintenant c'est plutôt la latérite qui peut être exploitée si elle contient un peu plus que 1,3 ou 1,5 % de nickel et de cobalt. La chimie extractive du nickel est résumée sur la **Figure 14**. Après broyage et

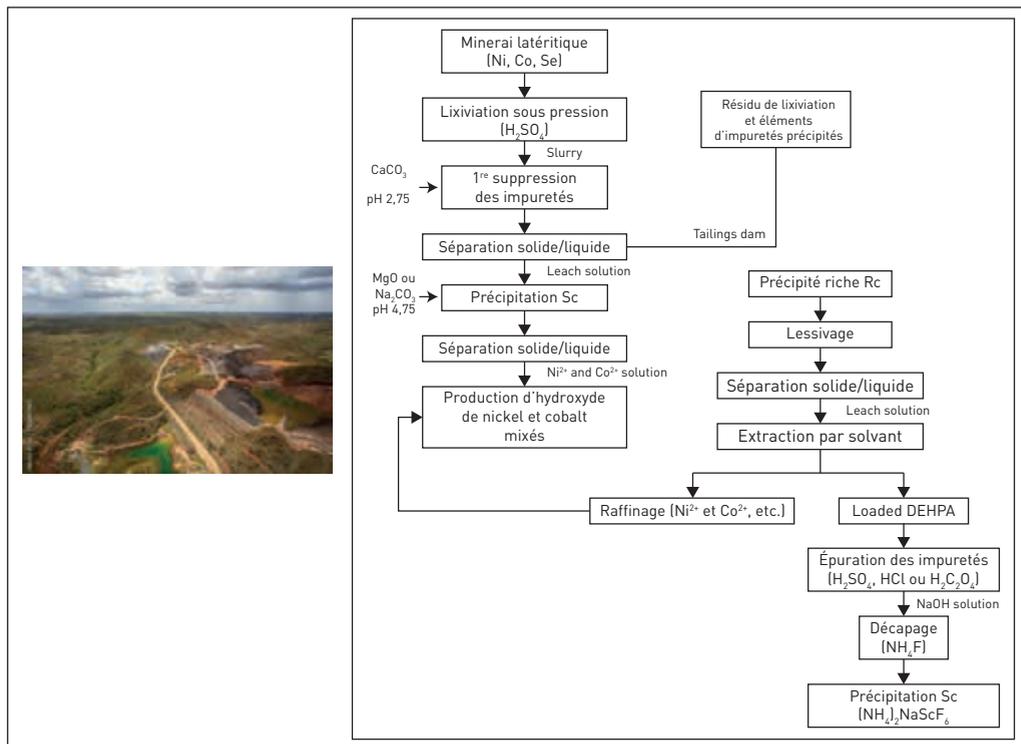


Figure 14

Chimie extractive du nickel.

Illustration de gauche : Image Adobe Stock 302807965

enrichissement par flottation⁹ et hydrométallurgie, on dissout le minerai sous pression par l'acide sulfurique à 250 °C, et ensuite on opère toutes les précipitations : c'est-à-dire on élimine d'abord le calcium, ensuite le magnésium, puis les autres impuretés pour obtenir *in fine* des solutions qui contiennent le nickel et le cobalt. Ces solutions peuvent être affinées par séparation liquide-liquide et par des précipitations spécifiques des hydroxydes de nickel et des hydroxydes de cobalt.

9. Flottation : processus de séparation par différence de densité et d'affinité avec l'eau.

2.3. Chimie extractive du cuivre

Le cuivre est surtout obtenu à partir du minerai sulfuré, la chalcoppyrite, qui est un mélange de sulfure de fer et de sulfure de cuivre (**Figure 15**). Par flottation et par hydrométallurgie, on enrichit le minerai et ensuite on grille les sulfures pour obtenir un mélange d'oxyde et de sulfure que l'on fond à haute température pour obtenir ce qu'on appelle la « matte ». On va progressivement la débarrasser du fer pour obtenir un mélange de cuivre et d'oxyde de cuivre, que l'on appelle « blister », qui va être purifié *in fine* pour

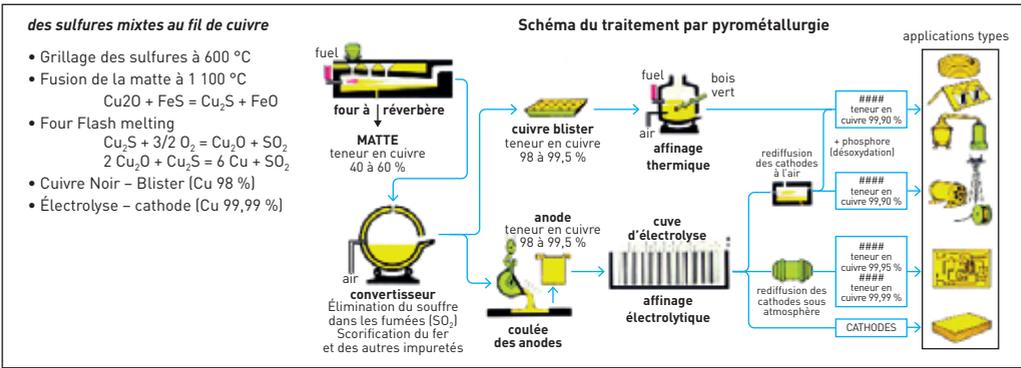


Figure 15

Chimie extractive du cuivre.

Source : La filière du cuivre – open ressources.fr : élaboration et raffinage (source Institut européen du cuivre 2015).

obtenir du cuivre à 99,5 %. Ce cuivre que l'on va raffiner par électrochimie sera mis à l'anode, et à la cathode¹⁰ on va récupérer un cuivre à 99,99 % pour les usages multiples bien connus : les fils conducteurs, les contacts électriques...

10. Anode et cathode : électrodes où ont lieu les réactions d'électrochimie respectivement d'oxydation et de réduction.

La **Figure 16** montre une installation intégrée de chimie extractive du cuivre. Le premier stade se fait par « flash smelting¹¹ », puis à droite, la fusion de la matte et on récupère les

11. *Flash smelting* : fusion éclair, il s'agit d'un procédé permettant d'extraire les métaux non ferreux. Il consiste à oxyder et fondre simultanément les métaux contenus dans un minerai contenant du soufre comme la chalcoppyrite.

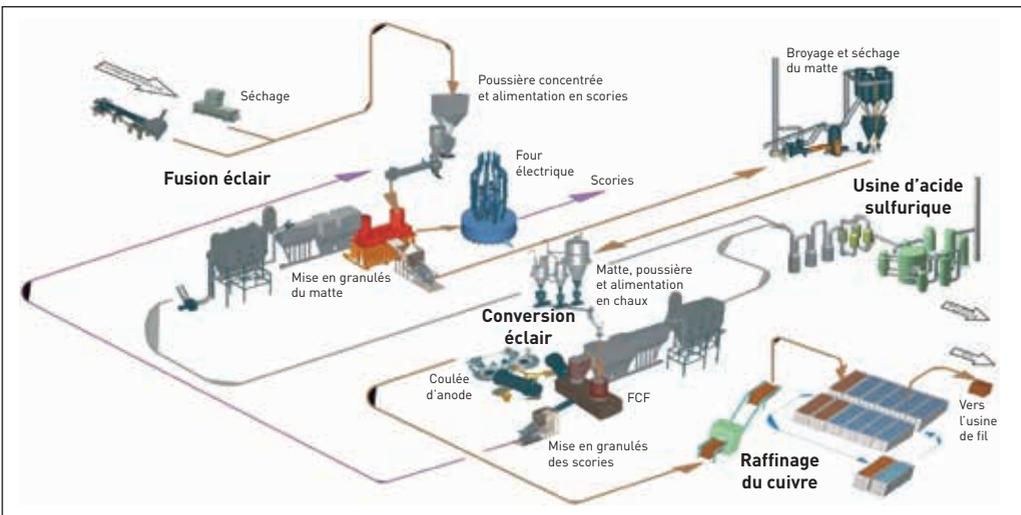


Figure 16

Installation de métallurgie intégrée du cuivre.

vapeurs d'oxyde de soufre SO_2 pour une installation d'acide sulfurique qui servira ensuite à dissoudre le cuivre pour faire l'affinage électrolytique. Cette figure montre les nécessaires et très lourds investissements qui doivent être faits pour exploiter, traiter, séparer, affiner le métal. Ces investissements sont rentables à partir du moment où le marché est porteur, ce qui est le cas du cuivre pour l'instant.

Une méthode plus douce pour valoriser les minerais de faible teneur (**Figure 17**) a été trouvée grâce des bactéries extrêmophiles car elles vivent dans des milieux acides et parfois jusqu'à 100 °C. Ce sont des bactéries sulfato et oxydo-réductrices. C'est un moyen élégant de valoriser les montagnes de déchets qui résultent de l'enrichissement des minerais, ces déchets étant trop pauvres pour être exploités par voie chimique normale. L'exemple donné ici est issu de la valorisation de déchets de minerais de cuivre qui contiennent à peine 0,4 % de cuivre. On peut obtenir des quantités appréciables de

ce métal. Le BRGM¹² met au point de nouvelles méthodes dites d'hydrobiométabolisme avec des nouvelles bactéries qui pourraient s'appliquer à d'autres déchets miniers.

2.4. Chimie extractive du lithium

Le lithium est un métal qui avant était utilisé simplement pour les verres et quelques médicaments. Depuis la découverte des batteries au lithium et surtout la commercialisation de ces batteries, son intérêt et sa production ont été multipliés par dix, ainsi d'ailleurs que le prix du carbonate de lithium. Il y a deux sources de lithium, la première est un silicate double : le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), exploité notamment en Australie qui en est le premier producteur. Avec des surfactants¹³ adaptés, qui d'ailleurs viennent de chez

12. BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières.

13. Surfactant : ou tensioactif, composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces.



Figure 17

Valoriser les déchets miniers de faible teneur par biolixiviation.

Illustrations : D'après la revue *Bioscience* n° 26, p. 76. Valoriser les déchets miniers et limiter leur impact sur l'environnement. Anne Gwenaëlle Guezennec et Françoise Bodemnan.

Arkema, on enrichit le minerai (**Figure 18**) en spodumène, et parfois le spodumène est directement utilisé tel quel en verrerie. Mais pour répondre aux besoins des gigafactories¹⁴, ce minerai doit subir un traitement chimique après décrépitation¹⁵, parce que le spodumène a deux formes cristallines dont l'une, quand elle est chauffée, conduit à une forme cristalline de volume nettement différent et donc, par simple chauffage, on peut obtenir une poudre. On attaque cette poudre par l'acide sulfurique, suivi d'un

lavage pour récupérer le sulfate de lithium et enfin d'une précipitation des carbonates par ajout de carbonate de sodium. Tesla au Texas, à côté de sa gigafactory, a installé une usine qui travaille à la purification du spodumène pour obtenir le lithium pour sa gigafactory.

L'autre source de lithium provient des « salars » de la cordillère des Andes, au Chili ou en Bolivie, qui sont d'immenses champs salins (**Figure 19**) qui profitent du soleil, et de l'évaporation des saumures naturelles pour précipiter le sel : d'abord le chlorure de potassium, puis les saumures enrichies en lithium. Les saumures en lithium sont descendues sur la côte chilienne à

14. Gigafactories : « giga usines », usines permettant la production de très grands volumes.

15. Décrépitation : fragmentation des roches par la chaleur.

Minerais de spodumène ou de mica lithié enrichi



Obtention du carbonate de Lithium

- Flottation pour enrichir le minerai jusqu'à 6 % en Li
- Calcination à 1 100 °C pour transformation de phase et décrépitation
- Rebroyage fin
- Traitement à SO₃H₂ à 250 °C séparation des métaux
- Lavage pour récupérer Li₂SO₄
- Précipitation du CO₃Li₂

Figure 18

Extraction et chimie du lithium.

Illustration de gauche : Image Adobe Stock 556562236

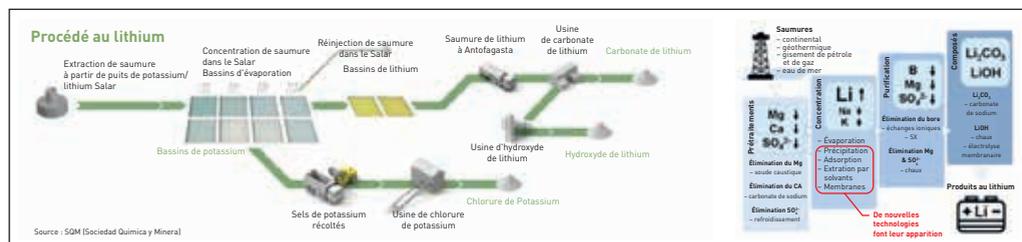


Figure 19

Extraction et chimie du lithium (bis).

Antofagasta où on effectue la précipitation du carbonate ou de l'hydroxyde, qui est ensuite envoyé par bateau vers les fabricants de batteries mais surtout vers les affineurs. La qualité électronique nécessite effectivement plusieurs stades d'affinage puis de purification pour éliminer les traces de calcium et les traces de magnésium, et pour éliminer les restes de sulfates et les borates. Ce raffinage assez coûteux est principalement fait en Chine, en Russie et aux États-Unis.

Cette extraction par les saumures exige beaucoup d'eau et a suscité des plaintes sur les dégâts sur l'environnement des hauts plateaux andins et sur l'épuisement des nappes phréatiques. Cela a conduit les grandes sociétés d'exploitation, ici notamment Eramet, à mettre au point une technique d'échange cationique sur résine ou alumine

(**Figure 20**), pour fixer le lithium. Ensuite on peut réinjecter les saumures débarrassées du lithium dans le sous-sol et rétablir l'équilibre hydrique. Cette solution, obtenue par élution des résines, est ensuite concentrée, et, par purification, donne un hydroxyde ou un carbonate de bonne pureté. Ce procédé peut être exploité en Europe, et particulièrement dans le fossé rhénan, dans le Bade-Wurtemberg et en Alsace, en couplant une station géothermique profonde avec ce procédé de récupération du lithium sur résine ou sur alumine avec des concentrations inférieures à 0,5 %, même parfois inférieures à 0,1 %. Plusieurs exploitations et un pilote laissent à penser que près des 10 % des besoins lithium en France et en Allemagne pourraient être obtenus de cette façon.

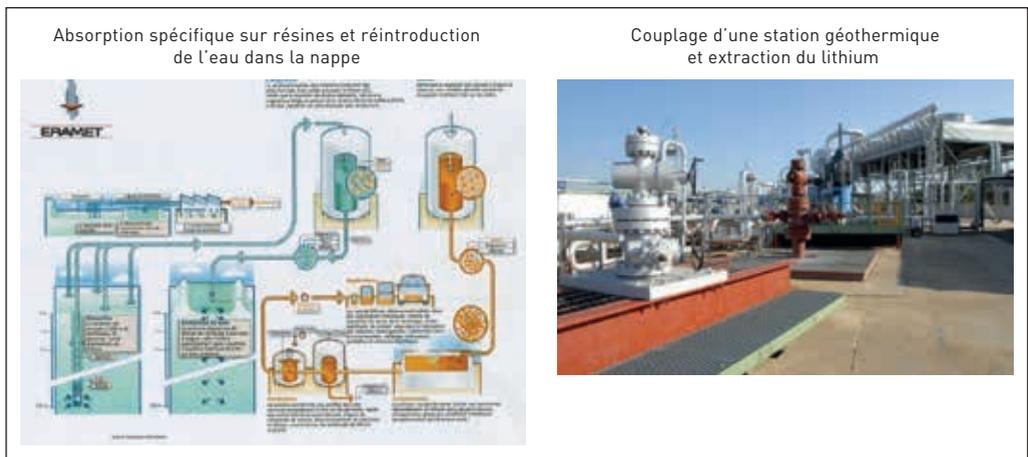


Figure 20

Procédé de récupération du lithium sur résine.

Source : D'après <https://www.lalsace.fr/encadres/2020/11/17/une-rentabilite-liee-au-tarif-de-rachat-du-kwh-par-l-etat> - Ph.R. avec G.J. - 17 nov. 2020.

3 Les terres rares

3.1. Présentation et usage des terres rares

Les terres rares sont des matériaux spécialement précieux pour la haute technologie. Ces éléments ne sont pas tellement rares, mais ils sont souvent obtenus en faibles quantités à partir de l'exploitation d'un autre majeur, d'un autre métal majoritaire, et ils sont donc difficilement extraits et surtout difficilement purifiés à cause de leurs propriétés extrêmement voisines (**Figure 21**).

Le problème pour les terres rares, c'est qu'elles sont malheureusement mal réparties sur la planète. La Chine et la Russie en capitalisent à peu près les deux tiers, et la Chine plutôt que d'exporter les oxydes, a trouvé plus intelligent et plus intéressant d'exporter des produits à plus fortes valeurs ajoutées comme les aimants

ou les photophores qu'on utilise dans les lampes LED et les alliages. De telle sorte que la Chine monopolise près de 80 % de la production actuellement (**Figure 22**), mettant notamment le secteur automobile dans une dépendance dangereuse tel que visible sur la figure de droite qui montre que l'on utilise les terres rares pour beaucoup de choses : les pots catalytiques, les additifs au carburant, les écrans, et surtout pour les véhicules électriques comme on l'a déjà vu, pour les moteurs à base d'aimants néodyme-fer-bore.

3.2. Procédés d'exploitation des terres rares

Le schéma de la **Figure 23** présente le principe de la séparation des terres rares. C'est un schéma qui est directement inspiré du procédé mis au point par Rhône-Poulenc (devenu maintenant Solvay), qui, dans les années soixante-dix, a été

1																	2
H																	He
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
55	56	57-71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs	Ba	Lanthanides	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
87	88	89-103	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118
Fr	Ra	Actinides	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Uus	Uuo
Lanthanides :			57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Actinides :			89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

14 éléments du Lanthane au Lutécium dont les propriétés chimiques sont très proches. Souvent présents en faible pourcentage dans des minerais d'autres métaux : Al, Fe, Cu, Ni ...
Exigent une extraction et séparation souvent complexes

Figure 21

Les lanthanides précieuses pour le High-Tech.

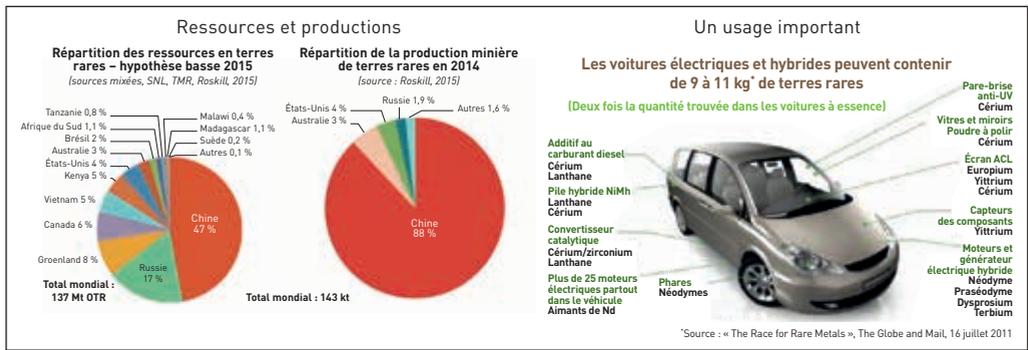


Figure 22

Les terres rares, ressources et usages.

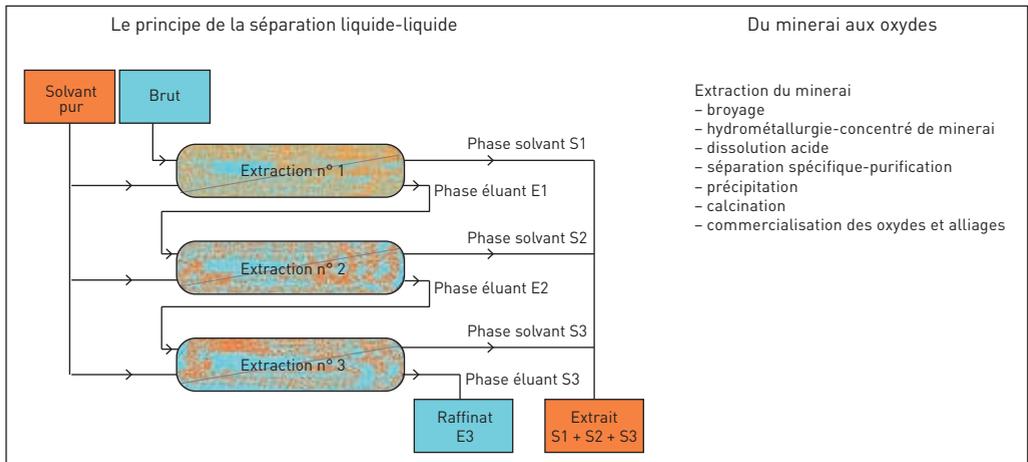


Figure 23

Les étapes du traitement des terres rares.

le champion mondial de la séparation et de la production des terres rares. Les différentes étapes du traitement sont : extraction des minerais, broyage, enrichissement, hydrométallurgie, dissolution acide, séparation spécifique, purification et séparation liquide-liquide et calcination.

La **Figure 24** résume la chimie du traitement des terres rares : suspension, attaque, séparation des terres rares par extraction liquide-liquide, ensuite filtration et calcination. Telle est la batterie des séparateurs à La Rochelle.

4 Enjeux de la production des métaux

4.1. Énergie mise en jeu

L'industrie minière, la métallurgie, la chimie de la production sont des industries capitalistiques exigeant de gros investissements et électro ou gazo-intensives, c'est-à-dire consommatrices de beaucoup d'énergie. Sur la **Figure 25** sont donnés plusieurs exemples. À gauche, pour obtenir 1 kg de cuivre à partir d'un minerai à 0,5 % de cuivre, il faut dépenser dans

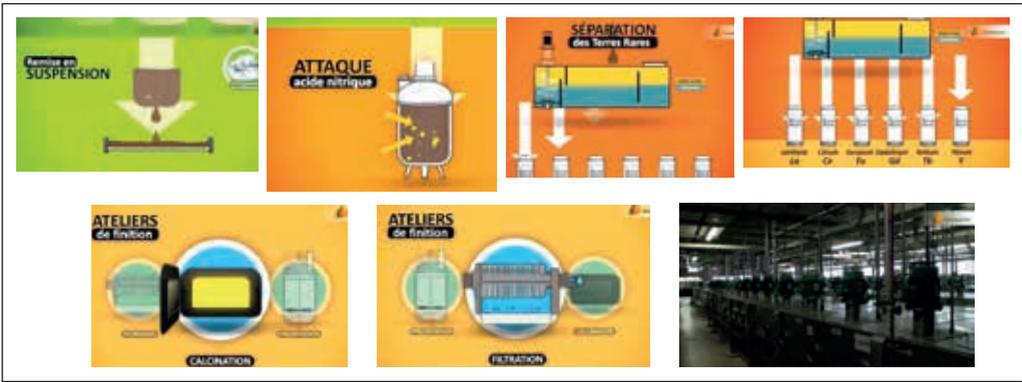


Figure 24

Chimie du traitement des terres rares.

Source : D'après captures d'écrans - reportage terres rares You tube - Usine de La Rochelle - Solvay 2013.

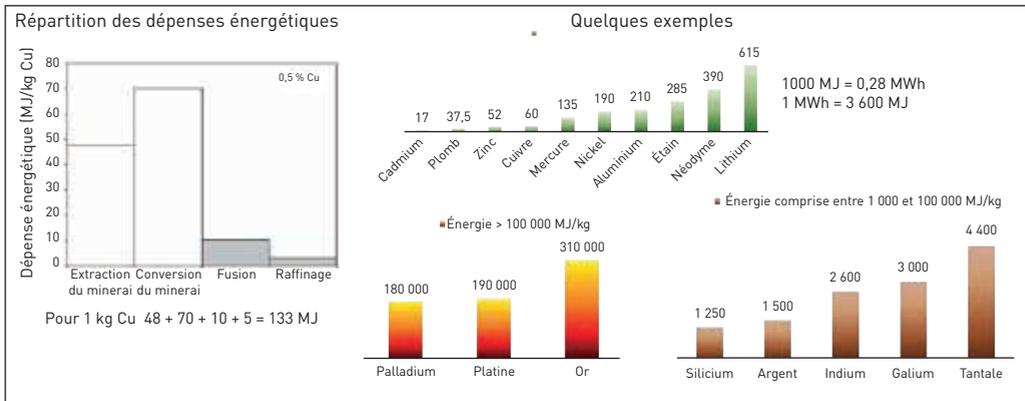


Figure 25

Énergie nécessaire pour obtenir les métaux.

les mines 48 MJ pour le traitement des minerais, 70 MJ pour le traitement et 10 et 5 MJ pour la purification chimique, ce qui fait de l'ordre de 133 kWh/kg. À droite, quelques exemples de l'énergie exigée en moyenne par kilo, de 1 000 à 100 000 MJ, du lithium, à l'or ou au tantale.

4.2. Recyclage des métaux et terres rares

Devant cette débauche d'énergie nécessaire pour la production, doit se poser la question du recyclage et d'une économie

circulaire. Car contrairement au gaz et au pétrole, un métal ne disparaît pas après son utilisation. Après usages, on peut théoriquement l'utiliser et le recycler à l'infini. En fait c'est un peu plus compliqué. Sur le tableau périodique à gauche de la **Figure 26**, les cases en bleu sont celles des éléments pour lesquels le recyclage est appréciable et de l'ordre de 40 à 50 %. À droite, les économies d'énergie que l'on peut faire en recyclant ces métaux : près de 92 % de l'énergie pour l'aluminium, 90 % pour le cuivre,

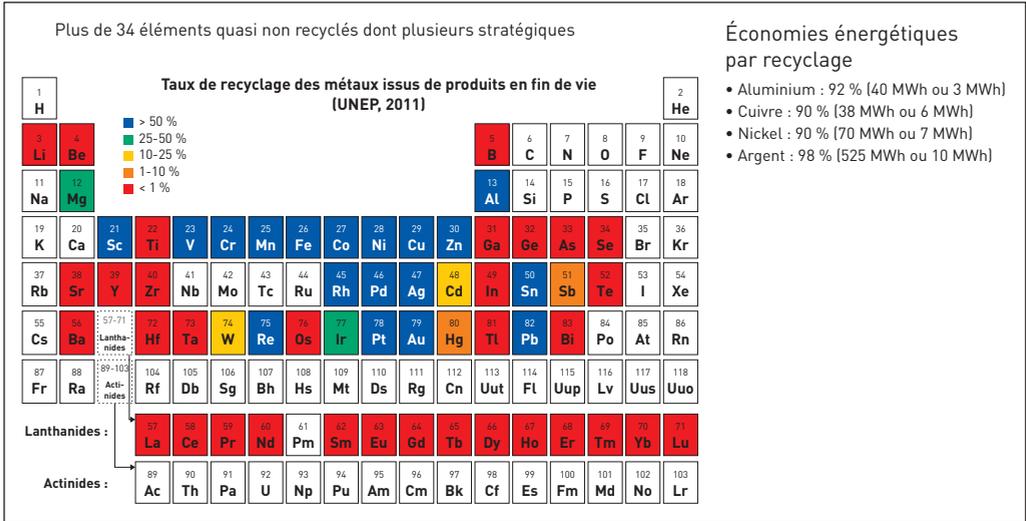


Figure 26

Le recyclage des métaux.

90 % pour le nickel, 98 % pour l'argent puisque là on n'a dépensé que de l'énergie pour le collecter et le fondre. Mais on peut voir à gauche beaucoup de cases rouges et marron, pour lesquelles le recyclage de ces métaux est quasi inférieur à 1 %, alors que beaucoup d'entre eux sont nécessaires à nos usages high-techs.

Nous avons dans nos placards des tonnes de déchets de télécommunication et de télévision : nos déchets TIC¹⁶. Dans cette mine à ciel ouvert, un certain nombre de métaux sont récupérés : le cuivre, l'argent, l'or des contacts électriques entre autres, en revanche les autres peu ou pas (**Figure 27**). Toute une série de métaux et de composés est recyclée à moins de 1 %. Les raisons en sont diverses : une concentration

faible et assez dispersée, le coût du recyclage, la pureté non électronique obtenue sur les métaux recyclés.

Toutes ces bonnes raisons devraient inciter des programmes de recherches importants, intelligents, pour trouver des procédés efficaces et surtout rentables économiquement, à moins que n'intervienne une injonction européenne imposant comme pour les plastiques un pourcentage de matières recyclées dans les instruments. Dans le cas des batteries au lithium, l'Europe veut imposer 45 % de recyclées en 2025, et quasi les deux tiers en 2030. C'est pourquoi plusieurs grands groupes spécialistes des déchets et de la chimie se mettent en route en France et en Europe. Le challenge n'est pas facile.

La partie gauche de la **Figure 28** résume les opérations de recyclage des batteries Ion-Li :

16. TIC : Technologies de l'Information et de la Communication.

Il y a des tonnes de cartes électroniques disponibles (dans vos placards ?)



Une partie est recyclée

- Al, Ag, Cu, Sn, Au, Pt, Pd, Pb entre 25 et 50 %
- Be, In, Ga, Ge, Li, Si, Ta, TR à moins de 1 %
- **Pb** : cours des métaux, taux de collecte, faibles quantités dispersées, coûts du recyclage, niveau de pureté

Figure 27

Recyclage des déchets TIC.

Illustration de gauche : © BRGM.

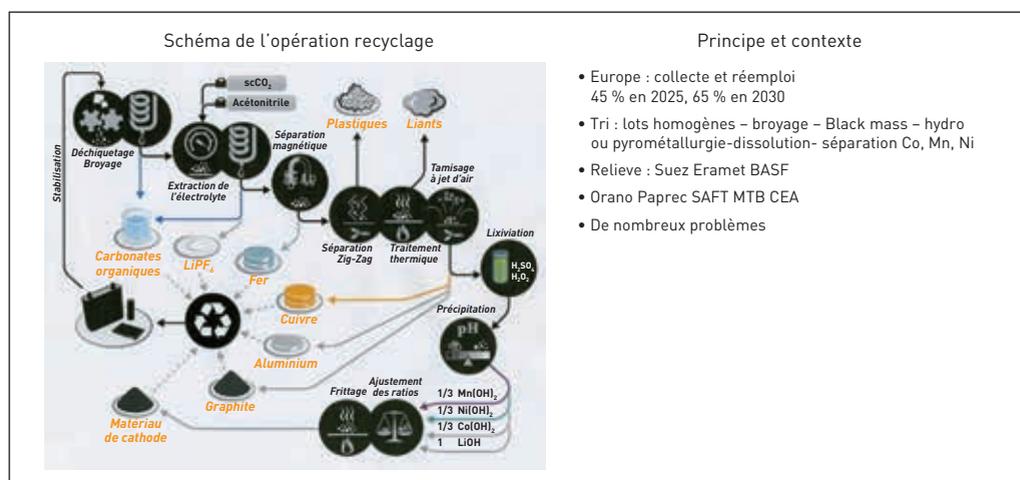


Figure 28

Recyclage des batteries Ion-Li.

Source : CultureScience Chimie - mars 2021 [schéma adapté de Chemsuschem 9- 2016 -3473].

après collecte, il faut décharger la batterie sous peine d'incendie, ensuite, trier pour avoir des lots homogènes, puis séparer les lithiums-cobalts des cobalts-nickels-manganèses-lithiums, des phosphates de fer-lithiums, etc. Les lots homogènes obtenus sont broyés sous gaz neutre, on brûle les polymères ou on les récupère, on les dissout sous gaz carbonique critique,

puis on sépare les électrolytes et les métaux libres par séparation magnétique. On récupère à ce moment-là ce qu'on appelle la « *black mass*¹⁷ », cette *black mass* est traitée par l'acide sulfurique, pour obtenir une solution de sulfates métalliques qu'on va séparer par précipitation sélective à pH variable des hydroxydes.

17. *Black mass* : masse noire.

Plusieurs sociétés en France se sont alliées pour réaliser ces opérations, en particulier Suez, Eramet et BASF, Orano Paprec SAFT MTB et le CEA. Évidemment les problèmes d'ingénierie sont nombreux, mais certaines usines pilotes démarrent ; pour l'instant les procédés les plus rentables sont ceux qui récupèrent le cobalt et le graphite. Mais on espère que cela va se développer, le tout est d'avoir suffisamment de batteries au lithium qui ont une durée de vie de l'ordre d'une dizaine d'années.

La **Figure 29** montre la récupération des terres rares par traitement des luminophores des milliards de lampes LED que l'on va récupérer et traiter. Ceci avait été fait à La Rochelle en 2016 pour les luminophores. Malheureusement, à ce moment-là, la Chine a fait du dumping¹⁸ sur le coût des terres rares et l'opération momentanément arrêtée a redémarré en 2022 sur les luminophores et également

18. Dumping : économie ; pratique qui consiste à vendre un produit moins cher à l'international que sur le territoire national.

sur les aimants terres rares et les terres rares qui sont sur les écrans électroniques.

4.3. L'Europe et la France dans la chaîne d'exploitation

La **Figure 30** montre la fragilité de l'Europe dans la chaîne de valeurs de production des métaux rares. Nous sommes très peu présents dans la partie rouge du tableau qui regroupe les ressources géologiques, l'exploration, le développement, l'extraction minière et la minéralurgie. Dans la partie jaune, pour la purification et le raffinage par métallurgie, nous sommes un peu présents, et enfin, dans la partie bleu clair pour l'usinage, la production de composants et les produits finaux, là nous savons faire en Europe et nous sommes présents.

L'Europe minière existe un peu (**Figure 31**) mais le pourcentage de producteurs européens est faible comme montré sur la carte à gauche et la majorité des tonnages est inférieure au 1 % mondial. À droite, figurent quelques métaux pour lesquels la production n'est pas ridicule : le



Figure 29

Chimie et recyclage industriel des terres rares.

Source : Solvay La Rochelle.

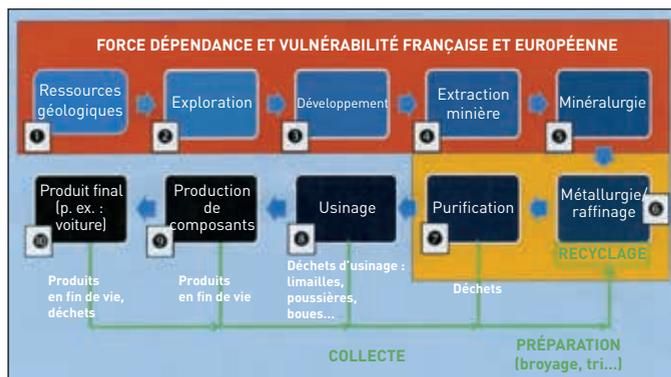


Figure 30

Fragilité de l'Europe dans la chaîne de valeurs.

Source : Responsabilité & Environnement n° 99 - Juillet 2020 - Matières premières et nouvelles dépendances (annales.org)

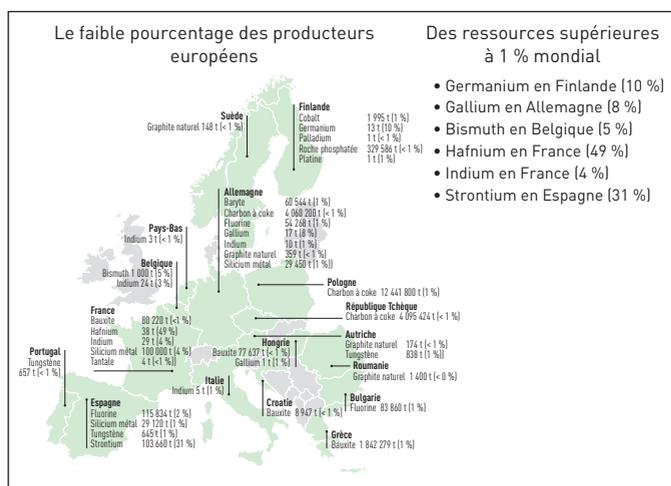


Figure 31

L'Europe minière.

Source : BRGM - Geoscience - D'après revue du BRGM n° 26 juin 2022 : Métaux critiques, concilier Éthique et souveraineté - dépendance de l'UE à l'égard des métaux stratégiques par Milan Grohol, p. 22.

germanium en Finlande, le gallium en Allemagne, le bismuth en Belgique, le hafnium et l'indium en France et le strontium en Espagne. En dehors de ces exemples, la plupart des mines produisent

de l'ordre du pourcent mondial.

Même en France il y a eu des activités minières (Figure 32) : nous étions le premier producteur de tungstène jusqu'en 1998, de germanium jusqu'en

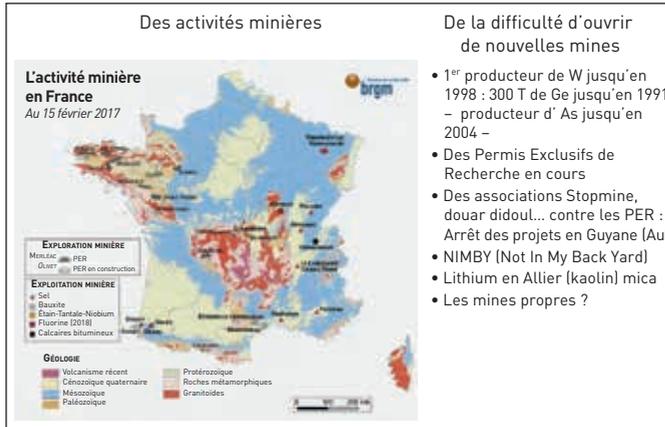


Figure 32

Possibilités en France ?

Source : D'après le BRGM.

1991, et nous produisons aussi de l'arsenic jusqu'en 2004. Des permis exclusifs de recherches ont été délivrés par l'État et sont en cours, mais il y a évidemment beaucoup d'associations écologiques qui ont fait des recours administratifs contre ces permis d'exploitation. Nous avons également un projet de lithium dans l'Allier, où nous avons actuellement une mine de kaolin, et il y a du mica lithié en profondeur qui pourrait être exploité d'ici 2026-2027.

Conclusion

Quelles solutions proposer en conclusion (**Figure 33**) ? Je pense qu'il faut essayer de s'affranchir des dépendances géopolitiques, en prenant des participations dans des sociétés et des industries minières dans les compagnies en Australie, en Afrique, en Amérique, relocaliser en France des industries de traitement et de raffinage, développer des procédés de recyclage rentables économiquement, et enfin se lancer sur la recherche de moyens de remplacement. On peut citer par exemple les moteurs électriques des voitures Renault, où le rotor en aimant néodyme-fer-bore est remplacé par un rotor bobiné en cuivre. C'est un moyen de s'émanciper des aimants.

- Nous devons nous affranchir de dépendances géopolitiques
- Développer une nouvelle industrie minière ou prendre des participations dans les compagnies en Afrique, Australie, Amérique
- Relocaliser les usines de traitement et d'affinages métallurgiques
- Développer des chaînes de recyclage rentables
- Rechercher des solutions alternatives de remplacement

Figure 33

Conclusions.