

Ressources primaires et secondaires en métaux stratégiques

L.Filippov, professeur ENSG
Laboratoire Georessources, UL-CNRS-Cregu

***Journée de Promotion Procédés Produits
Nancy, 2014***

Les besoins en MPM devraient s'accroître

Les besoins en matières premières minérales sont largement fonction **du niveau de développement des pays** et des **fluctuations de leur activité économique**.

Au niveau mondial, Ils devraient s'accroître en raison notamment :

(1) de l'augmentation de la population,

(2) du processus d'industrialisation en cours dans de nombreux pays

(3) de la poursuite du développement urbain dans le monde entier.

(4) du progrès technologique

Donc, une économie moderne ne peut pas fonctionner sans obtenir ces matières premières dans ***de bonnes conditions***

Particularités de l'industrie minière

- Les mines sont **installées** là où se trouvent des **gisements exploitables**
- Le démarrage d'un projet minier est long : 10 à 15 ans
- L'industrie minière est devenue très capitalistique : l'investissement par travailleur est élevé et leur nombre est donc limité
- Les **marchés internationaux gouvernent** les prix de vente
- **L'exploitation minière est généralement considérée comme étant plus risquée que beaucoup d'autres activités industrielles.** En contrepartie, le profit peut être parfois très élevé
- Les ressources minérales **ne sont pas renouvelables**

Une contradiction:

les minerais métalliques sont des ressources rares (non renouvelables) *mais en partie pérennes*

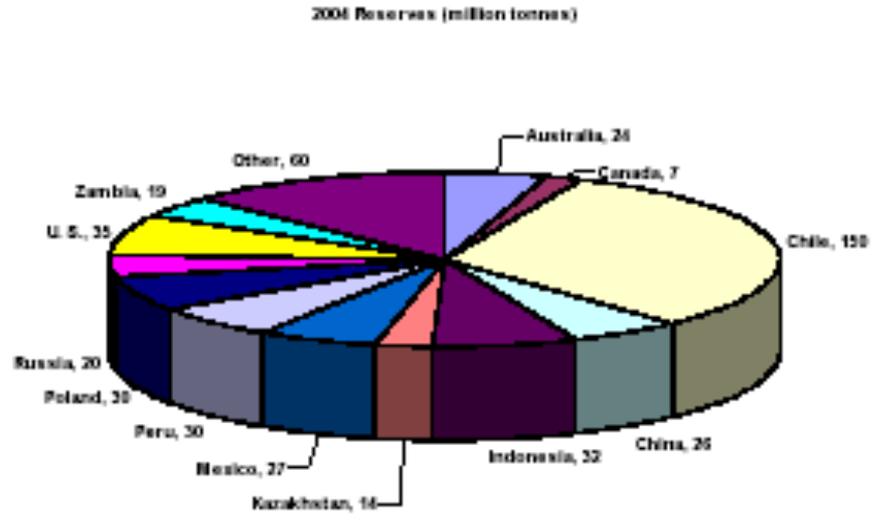
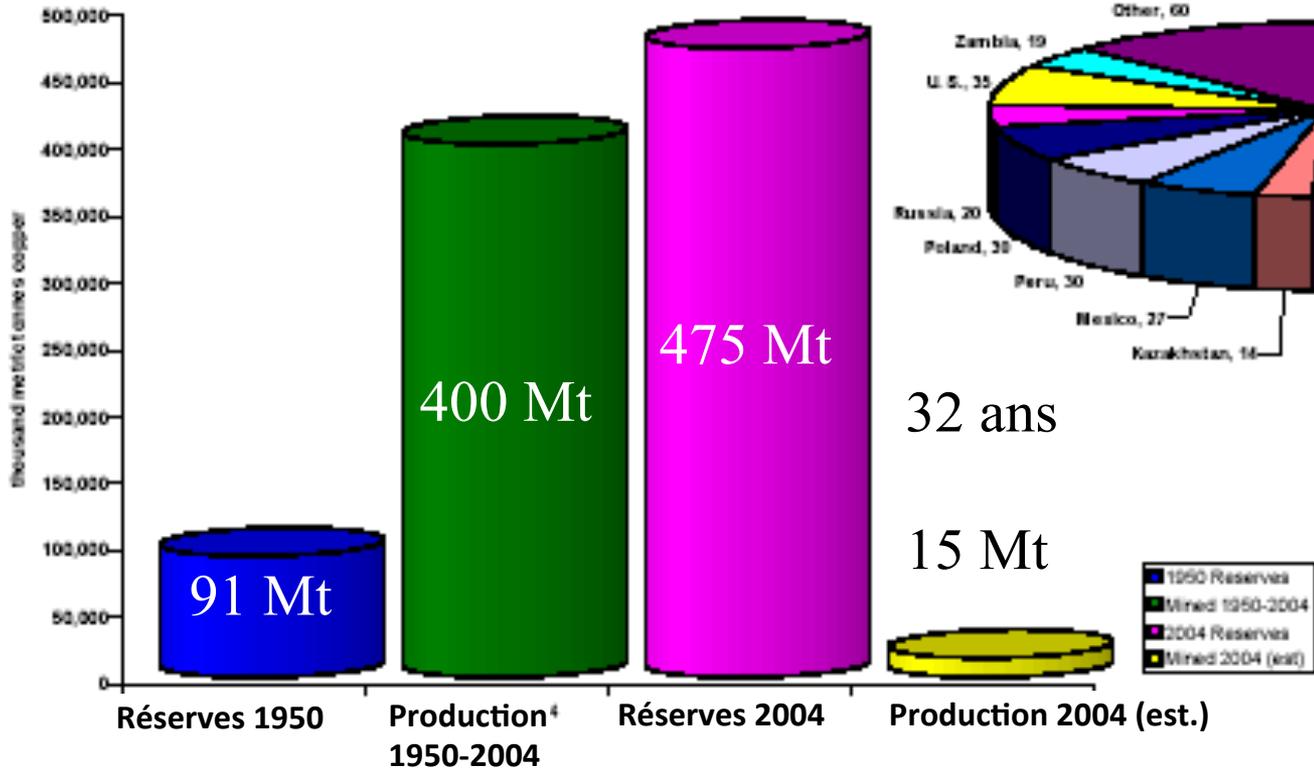
- Les grands gisements sont rares et très ***inégalement répartis dans le monde***
- Leur production ne représente que **la première étape du cycle de vie** d'un métal. Les affinages, utilisations et **recyclages** successifs sont des composantes tout aussi importantes de ce cycle.
- Les déchets de production et les produits arrivés en fin de vie permettent, lorsqu'ils **sont recyclés** par l'industrie, de réguler et d'alléger le recours aux ressources primaires dans une démarche de développement durable.



Le mythe de l'épuisement des ressources ?

16,3 Mt en 2011

Source: Reserves: United States Geological Service
 Mined copper: ICSG



32 ans

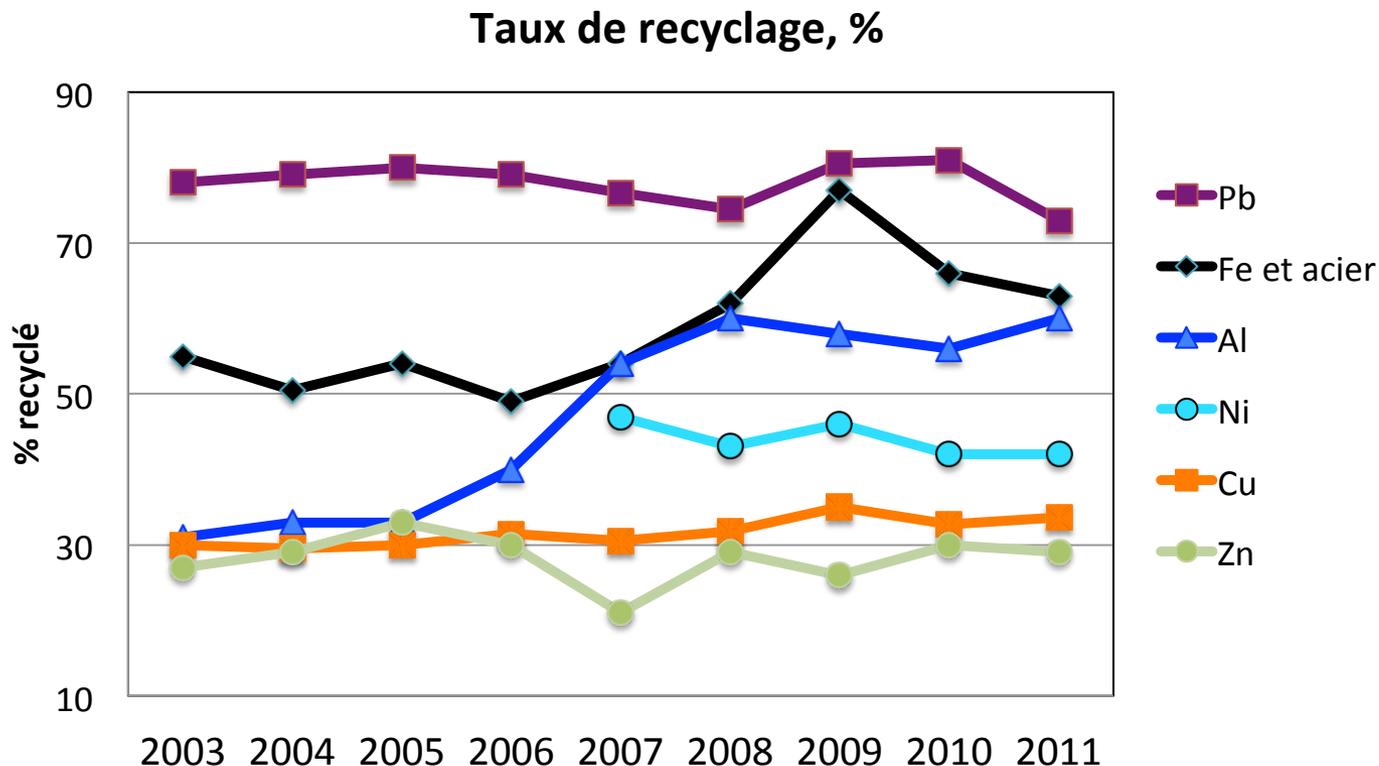
15 Mt

© International Copper Study Group 2004

✓ **ressources non renouvelables,
mais non finies,
grâce à la recherche et au recyclage**

- La gestion durable des ressources et le progrès technologique:
 - nouveaux procédés d'exploitation qui donnent accès à des gisements qui n'étaient pas exploitables auparavant => augmente les réserves ex : traitement des minerais de nickel latéritiques.
 - découverte d'autres
 - baisse du seuil des teneurs valorisables
- Recyclage

Etats Unis: taux de recyclage des métaux de base



USGS, 2011: "In 2011, the United States recycled 68.8 million metric tons (Mt) of selected metals, an amount equivalent to 62% of the apparent supply of those metals" (+ Sn, Mg, Ti, Cr)

More than 92% of recycled metal was steel.

Evolution du recyclage en France

Métal/année		Volume du métal consommé en Kt		Part du recyclage, %
		Total	Part recyclé	
Fer et acier	1980	26700	10700	40
	2000	24200	12700	52
	2007	?	?	95-75-62
Al	1980	790	200	25
	2000	1340	415	31
	2007	1037	652	63
Cu	1980	630	175	28
	2000	800	170	21
	2007	428*	110	26
Pb	1980	230	130	57
	2000	275	185	67
	2007	95,5**		84
Zn	1980	400	70	18
	2000	460	110	24
	2007	170***	75	44

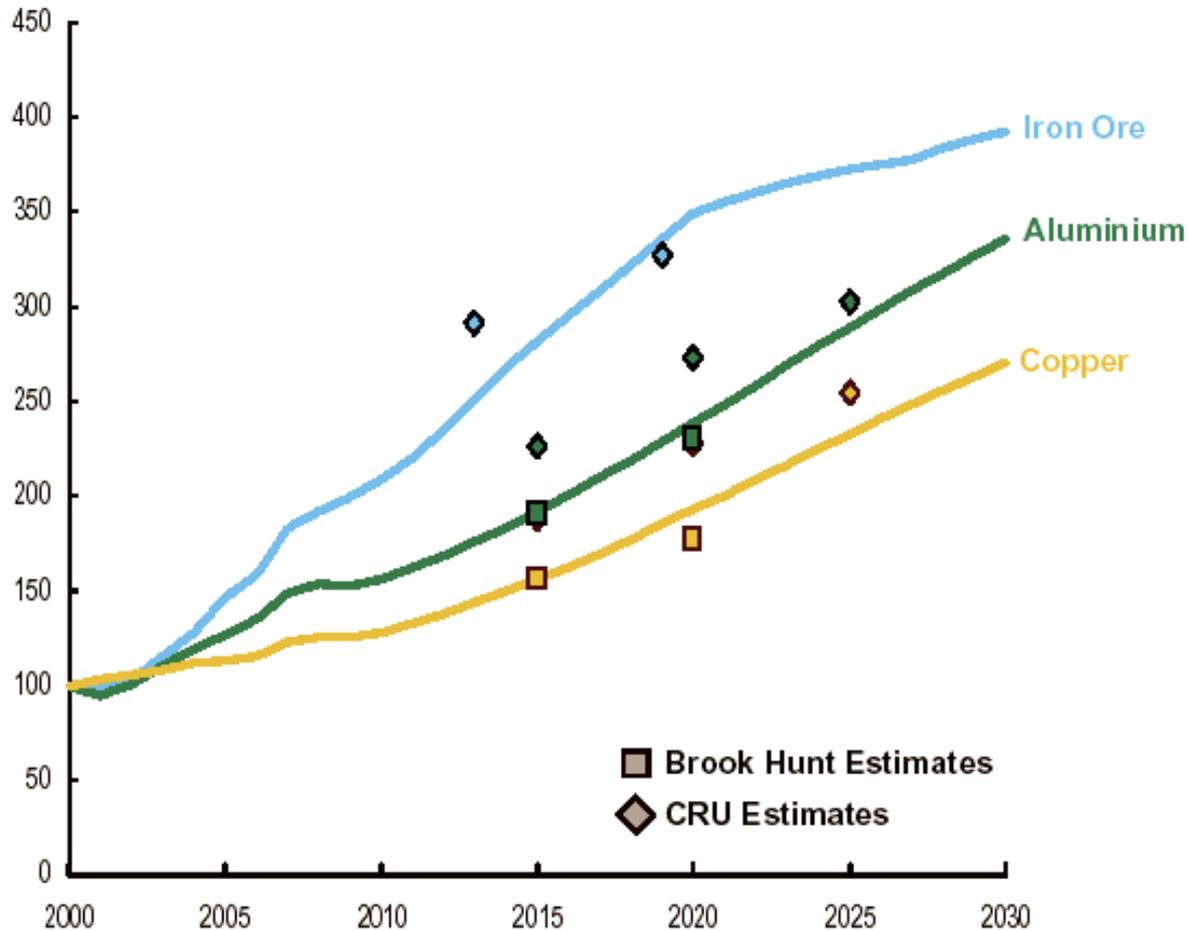
*- ** -hors batterie ; ***- non précisé

Risques:

Peut on arriver d'attenuer la pénurie des MPM en développant le recyclage et la substitution?

L'analyse des tendances du recyclage ne laisse pas beaucoup d'optimisme même en ce qui concerne les métaux de base.

La demande de métaux pourrait doubler dans les prochains 15 à 20 ans



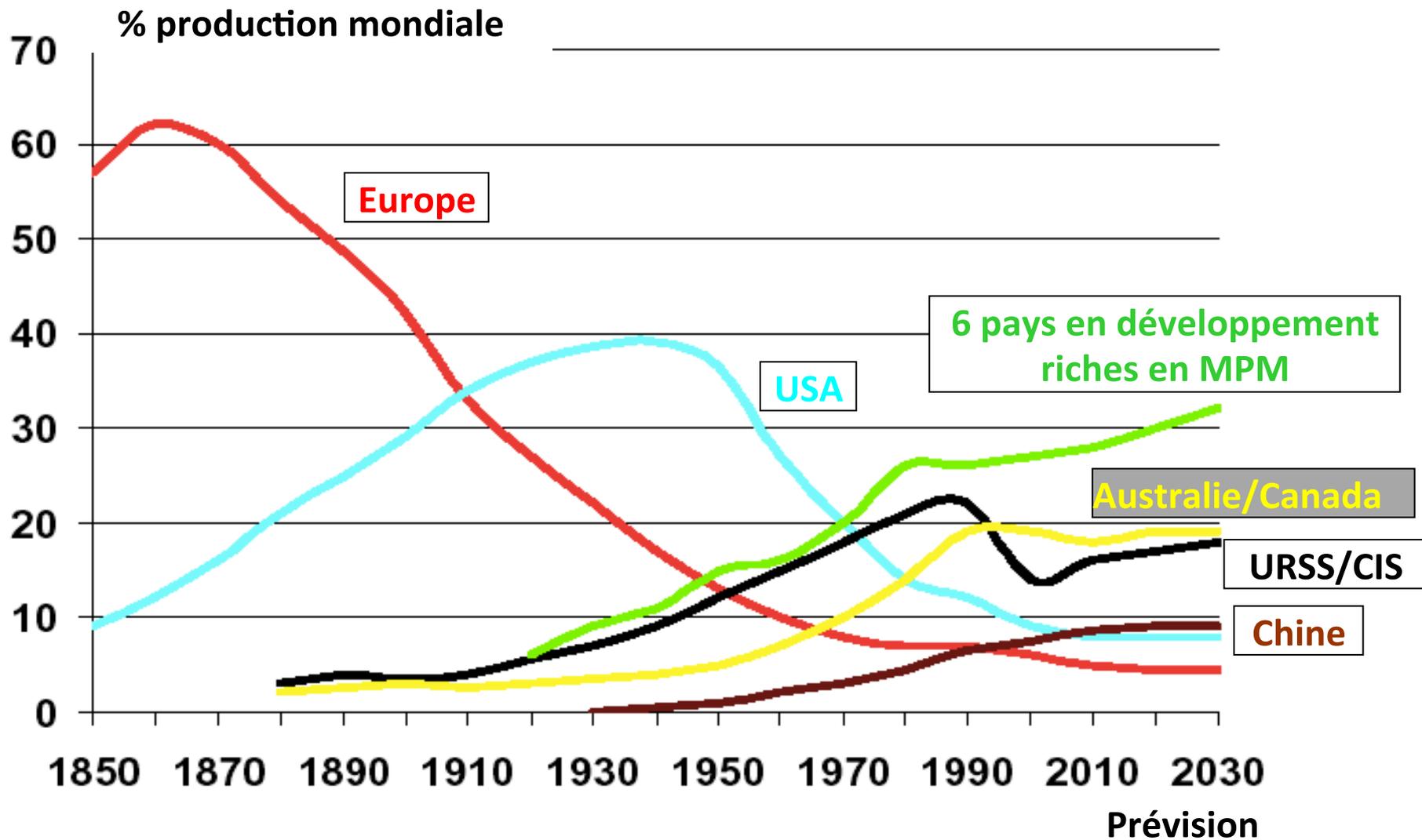
Une tendance d'augmentation de 3 à 6 % pour la plupart d'autres métaux

✓ **Risques:**

gisements localisées loin des centres de transformation et de consommation

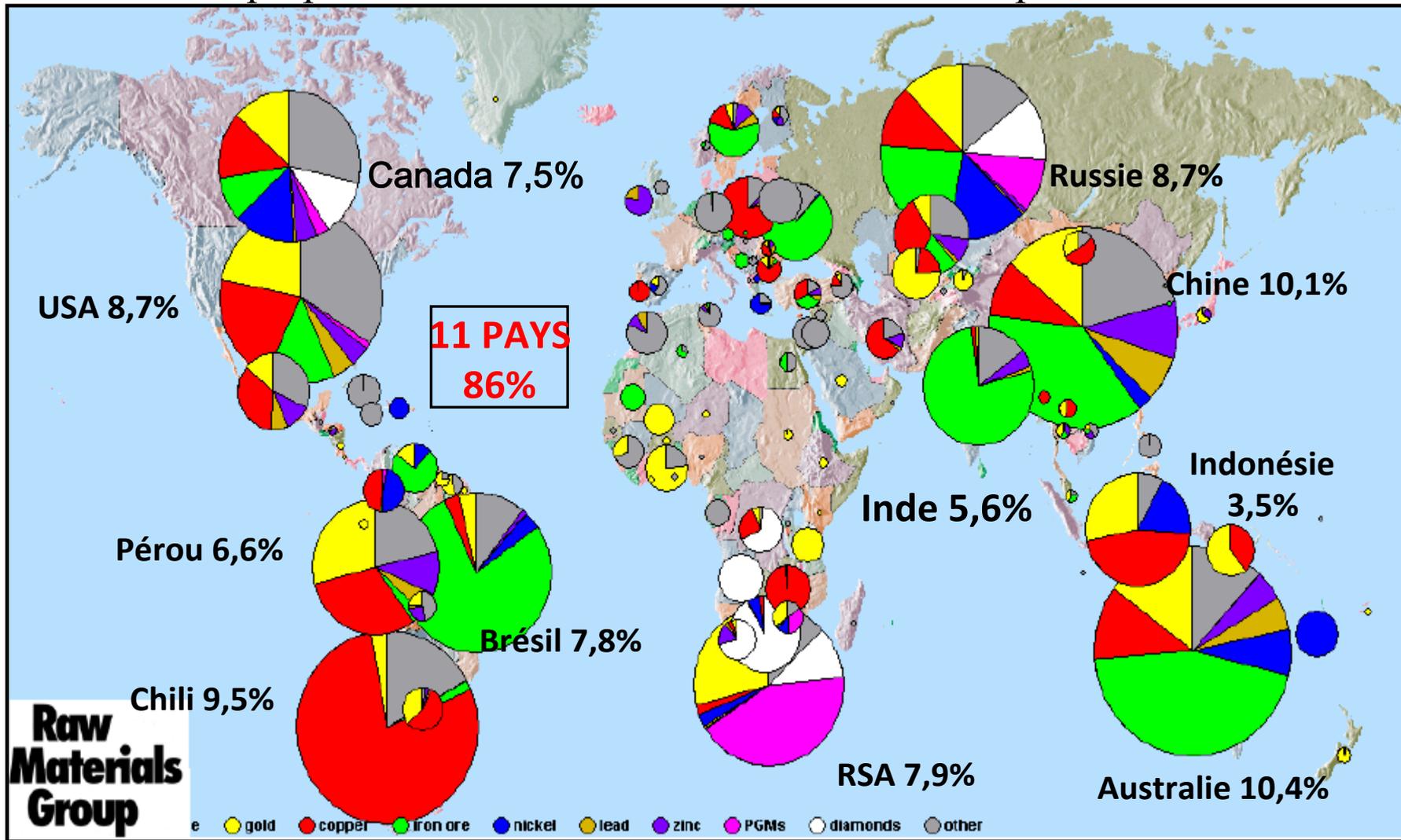
- **Réparties de façon inégale** dans la croûte terrestre
- La majeure partie des **ressources minérales** est localisée **hors des frontières des grands pays industrialisés.**

Géopolitique de l'activité minière mondiale



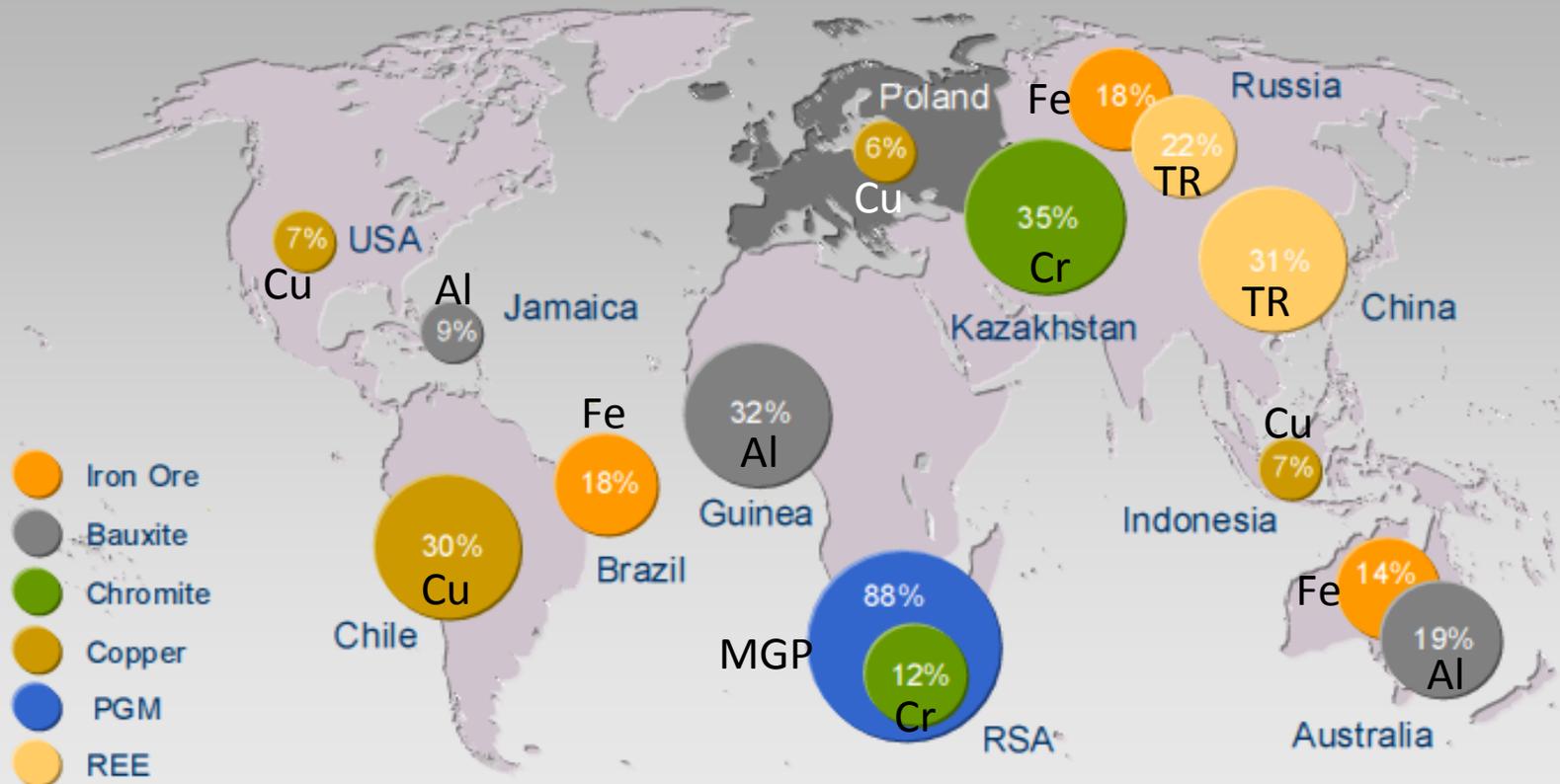
Géographie des Mines 2006

Cercles proportionnels à la valeur en % du total de la production des minerais



● Or ● Cuivre ● Minerai fer ● Nickel ● Plomb ● Zinc ● Platine ● Diamant ● Autres

Where Are the Major Metal Reserves Situated ? (Distribution of more than 50 % of the global proven and probable reserves)



Sources: BGR database, USGS

Cela pose un problème d'approvisionnement des pays occidentaux

Les problèmes d'approvisionnement occidentaux en métaux stratégiques

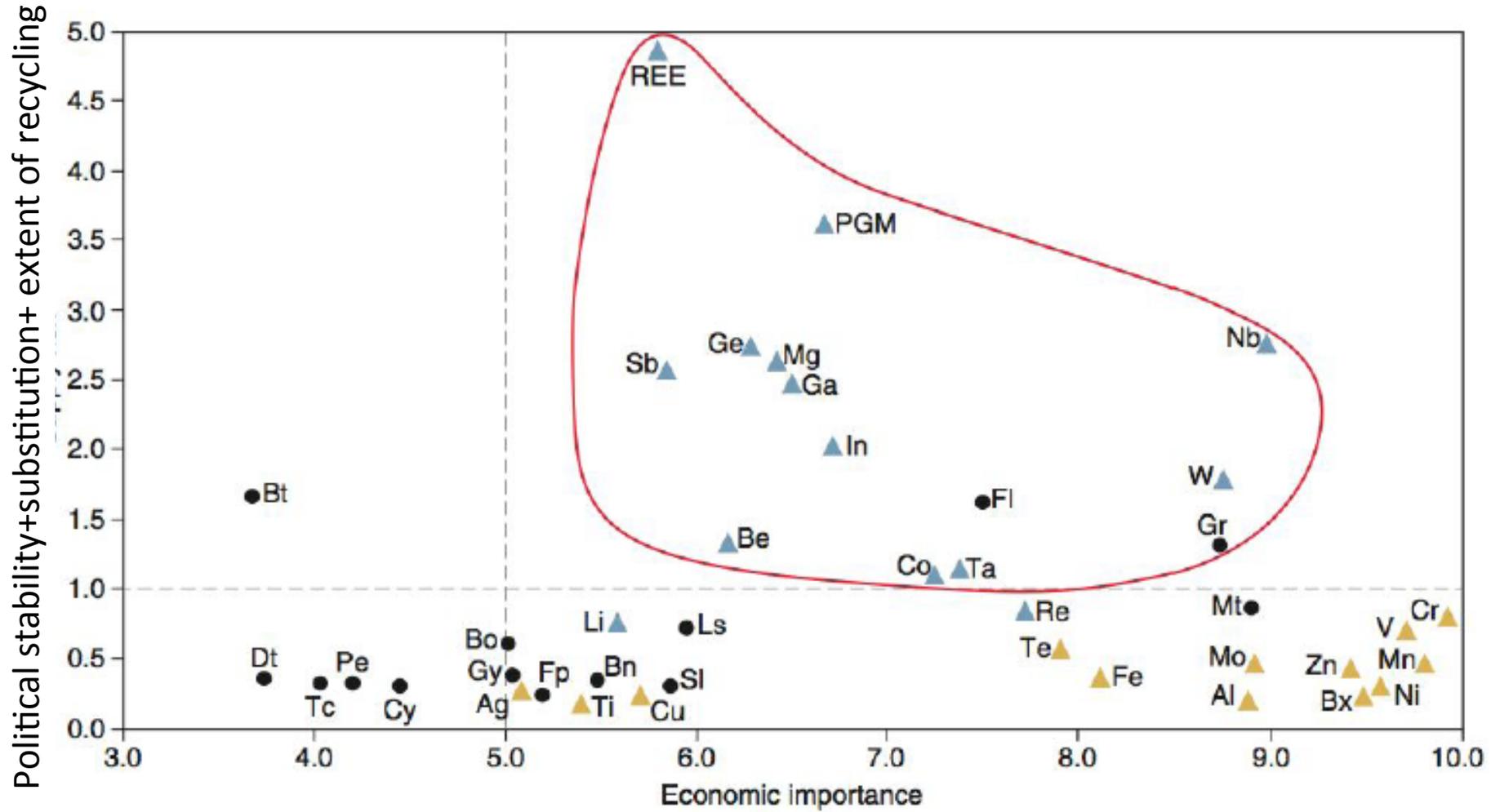
- ◆ L'absence de ressources minières métalliques économiquement exploitables dans le sous-sol métropolitain rend l'Europe et la France dépendante de l'extérieur pour ses approvisionnements en minerais et métaux.
- ◆ Cette situation de dépendance impose la mise en œuvre de stratégies destinées à sécuriser les filières d'approvisionnement en métaux, tant pour les entreprises que pour l'Etat.

Métaux stratégiques ou « sensibles »

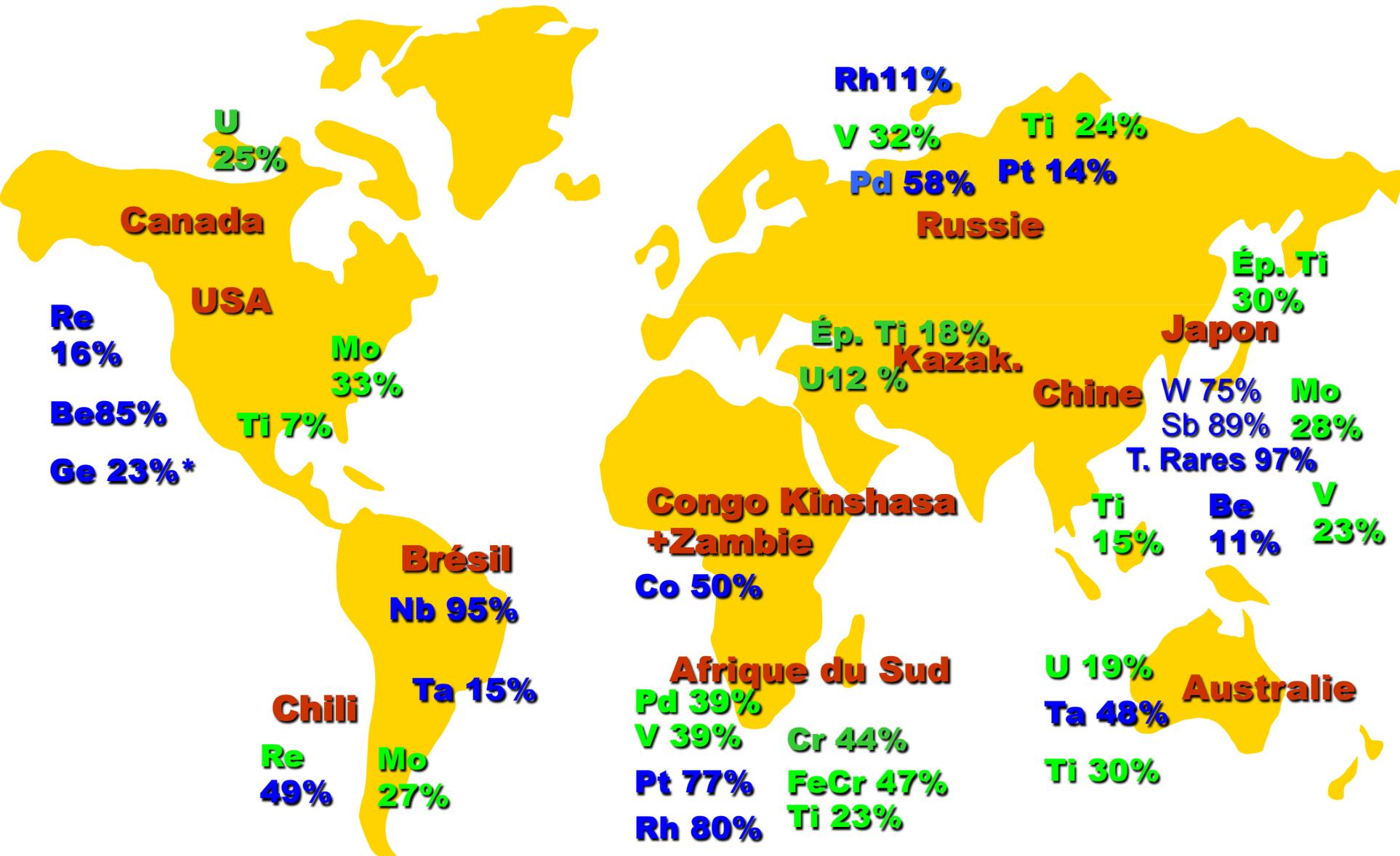
- Un métal est d'autant plus « sensible » que :
 - ses **caractéristiques physiques et chimiques** sont « pointues »
 - qu'il n'est pas ou **difficilement substituable**
 - que sa **disponibilité est limitée** dans l'espace et le temps

Exemples : cobalt, molybdène, MGP (palladium, rhodium, ruthénium, iridium, osmium), tungstène, lithium, Terres rares
- Cas particulier des métaux spéciaux et rares qui sont obtenus principalement **comme sous-produits** des autres:
antimoine, bismuth, cadmium, gallium, germanium, indium, strontium, terres rares, yttrium, zirconium

Métaux stratégiques



Concentration des productions minières de métaux sensibles



Production des métaux critiques ()

Metal	Producteur principal	%	Production t/an	Reserves	Mét(hode de production
PGM(Pt)	RSA	77	200	71 kt	Flotation, hydro, pyro
Ge	Chine	80	110	?	Sous-produit de Zn
Ga	Chine	60	110-200	?	SP- Al procédé Bayer
Li	Chili	60	20000	4,1 Mt	Salar
Be	USA (+Kz, J)	70	400 (2011)	420 000	Py-hydro-Py (beryl+F)
Nb	Brésil	90	90 000	2 Mt	Flottation+Al metallothermie
Ta	Australia (Greenbushes)	60-70 (2009)	2 000	153 000	Gravité + Hydro-F
W	Chine	82	73000	3 Mt	Processing+Hydro
In	Chine	45(2009)	640	19 000	
Co	RDC	67	100000	7,5 Mt	Flottation+hydro
Sb	Chine	87	165000	3,4	Flottation

Principales sources primaires et procédés de traitement des métaux stratégiques

Metal	Porteur - Méthode de production
PGM(Pt)	Gisement ultramafique de Cu-Ni sulfuré (Bushveld complexe, Norilsk et Falconbridge). Flottation, Pyro, Flottation. Hydro et distillation chimique env 200 opérations. Le procédé complet n'est pas publié
Ge	Minerais sulfurés polymétalliques (ZnS dans Cu-Pb-Zn, Pb-Zn, ou Pb-Ag). Saint-Salvy + Sandre volantes (Russie, Chine).
Ga	Bauxite, sous produit du procédé Bayer
Li	Salar –procédé facile. Spodumène + lépidolite dans les pegmatites - procédés complexes : Flotation+pyro+hydro
Be	Minerais de béryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Cationic flottation. B+NaF+NaOH ou fusion (1675)+refroidiss + acid sulfuric 350°C)+ammonia= hydroxyde de Be. $\text{BeOH})_2 + \text{NH}_4\text{F} -1000^\circ\text{C} + \text{Mg} - \text{Be}$ métal

Principales sources primaires et procédés de traitement des métaux stratégiques

Nb, Ta	<p>Pyrochlore dans carbonatites (Araxa, Niobec), Columbotantalite (Greenbushes) Flottation cationique ou gravité . Concentré +HF , séparation Ta-Nb par LX $Ta_2O_5 + 14 HF \rightarrow 2 H_2[TaF_7] + 5 H_2O + KF$ $Nb_2O_5 + 10 HF \rightarrow 2 H_2[NbOF_5] + 3 H_2O + KF \rightarrow K_2[NbOF_5] + NH_4OH \rightarrow Nb_2O_5 \downarrow$ Aluminothermie pour les alliages</p>
W	<p>Scarn, greisen. Sheelite et Wolframite. Gravité, magnétisme, flottation. Hydro</p>
In	<p>Impureté dans les sulfures essentiellement dans sphalérite ZnS. Lixiviation à partir des poussières du ZN et électrolyse. Cémentation.</p>
Co	<p>Minerais de Cu sulfuré et oxydé, minerai de Cu-Ni, Ni-Latérite, arsenopyrite. Hydro et pyrométallurgie, électrolyse</p>
REE	<p>Carbonatite, intrusion. Pegmatite et nepheline. Monazite, bastnaesite, loparite, yttracérite. Mountain Pass (Molycorp), Mont Weld (Lynas), Dong Pao (Sumitomo MMC). Flotation Ce-group (acid gras avec plusieurs additifs) ; Flotation Y-group (acid hydroxamique +additif nonionique).</p>

Principaux porteurs des terres rares

Mineral	Formule	Teneur
Monazite	(Ce,La...)PO ₄	50–68% (Ca,La...)2O ₃ , 22–31% P ₂ O ₅ , 4–12% ThO ₂ , 7% ZrO ₂ , 6% SiO ₂
Bastnaesite	(Ce,La,Pr)[CO ₃]F	36–40% Ce ₂ O ₃ , 36% (La...Pr) ₂ O ₃ , 19–20% CO ₃ , 6–8% F
Xenotime	YPO ₄	52–62% Y ₂ O ₃ , Ce, Er as impurities, Th, 5% U, 3% ZrO ₂ , 9% SiO ₂
Parasite	Ca(Ce,La...)2[CO ₃]3F ₂	11% CaO, 26–31% Ce ₂ O ₃ , 27–30% (La,Nd) ₂ O ₃ , 24% CO ₂ , 6% F
Yttrocerite	(Ca,Y,Ce,Er)F ₂ ·3H ₂ O	19–32% Ca, 8–11% Ce, 14–37% Y, 37–42% F
Gadolinite	(Y,Ce ₂)Fe ₃ BeSi ₂ O ₁₀	10–13% FeO, 30–46% YO ₃ , 25% SiO ₂ , 5% (Ce,La...)2O ₂ , 9–10% BeO
Ortit	(Ca,Ce)2(Al,Fe)3SiO ₂ [O,OH]	6% Ce ₂ O ₃ , 7%(La...)O ₃ , 4% BeO, 8% Y ₂ O ₃
Loparite	(Na,Ca,Ce,Sr)2(Ti,Ta,Nb)2O ₆	39–40% TiO ₂ , 34% (Ce,La...)2O ₃ , 8–11% (Ta,Nb)2O ₅ , 5% CaO, Cr,Th as impurities
Esxenit	(Y,Ce,Ca,U,Th)(Ti,Nb,Ta)2O ₆	18–28% (Y,Er)2O ₃ , 0.2–3% (CeLa...)2O ₃ , 16–30% TiO ₂ , 4–47% Nb ₂ O ₅ , 1.3–33% Ta ₂ O ₅ , 0.4–12% U ₃ O ₈
Fergusonite	(Y,Sr,Ce,U)(Nb,Ta,Ti)O ₄	46–57% (Nb,Ta)2O ₅ , 31–42% Y ₂ O ₃ , 14% Er ₂ O ₃ , 1–4% ThO ₂ , 1–6% UO ₂
Samarskit	(Y,Er,U,Ce,Th)4(Nb,Ta)6O ₂₁	6–14% Y ₂ O ₃ , 2–13% Er ₂ O ₃ , 3% Ce ₂ O ₃ , 0.7–4% (Pr,Nd)2O ₃ , 27–46%; Nb ₂ O ₅ , 1.8–27% Ta ₂ O ₅ , Sn, U, Fe as impurities
Priorit	(Y,Er,Ca,Th)(Ti,Nb)2O ₆	21–28% (Y,Er)2O ₃ , 3–4% Ce ₂ O ₃ , 21–34% TiO ₂ , 15–36% Nb ₂ O ₅ , 0.6–7% ThO ₂ , 0–5% UO ₂
Eschynite	(Ce,Ca,Th)(Ti,Nb)2O ₆	15–19% Ce ₂ O ₃ , 0.9–4.5% (Y,Er)2O ₃ , 21–24% TiO ₂ , 23–32% Nb ₂ O ₅ , 0–7% Ta ₂ O ₅ , 11–17% ThO ₂

Analyse et Conclusions IMCOA*

*Information tiré de Kingsnorth, 2014,
France-Australia rare earths workshop, 2014)*

- **Global Demand in 2013 – 115,000t REO**
- **Gross Market Value in 2013: US\$3-5B**
- **Prices for rare earths fell significantly through 2013.**
(mean price rises in the short term are likely to be modest at best).
- **ROW Supply Uncertainties due to slow start-ups at Gebeng (Malaysia) and Mountain Pass**
- **Demand for rare earth permanent magnets will be the market driver for the foreseeable future**

Quelles pistes alternatives?

1. Recyclage.

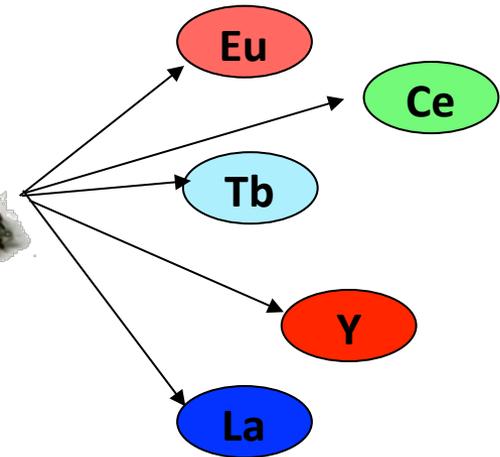
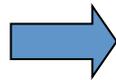
Exemple: lampes à économie d'énergie

2. Sous-produits d'une exploitation en cours.

Exemple: granites altérés pour la production de la kaolinite

CFL Recycling

- ✓ End-cut technology for rectilinear tube (cathode ray tubes CRT)
- ✓ Direct wet or dry grinding for all type of CFL
 - Physical separation



- 88-90% Glass
- 3-5% metal
- **3% fluorescent powder**
- 2-4% plastic

<<<1 Mercury

ANR project: VALOPLUS (BRGM, UL Rhodia, Veolia,)

- **Context:** Environment and economy
- **Goal:** Recovery of phosphor compounds by physical separation

Two ways

↙
If high quality pure powder obtained
-> re-use in the process of EEL production

↘
If not, hydrometallurgy will be applied to
separate REE for new phosphorous
compounds

- **Thus main challenges of project were to overcome:**
 - Fine particle size (< 10 μm)
 - Similar mass and surface properties
 - Problem of demercurisation during dismantling of lamps

REE: Recycling challenges

Main problems:

- Lamps : REE → NO RECYCLING! → disposal : 2700 t/year (2007); 5000 t/year (2009); app. 10000 t/year (2012)
- More than 4 compounds must be separated from glass and halophosphate (apatite) and from another contaminant phases: The selective separation of phosphors must be done.
- Powder with very fine particle size : 3-5 μm

❑ **Physical separation methods** reported in the literature:

- **Flotation** : uses surface hydrophobicity contrast of particles to adsorb selectively on the air bubbles which remove adsorbed particle from suspension
- **Flocculation** : particle growth by mean of particle-particle interaction
- **Magnetic separation**: if difference in magnetic susceptibility is observed
- **Heavy medium separation** uses the difference between density of compounds. Can be combined with selective flocculation

❑ **“Chemical” separation:**

- Extraction by solvent
- Leaching

REE: Comparison of the physical separation methods reported in the literature

	Recovery of REE	REE Grade	Control	Limits
Flotation	70%	90%	-pH -agitation -collector	Low efficiency
Centrifugation in heavy medium	97%	49%	-add of surfactant -rotation speeds -pulp density	Medium
Solvent extraction	YOX: 94% CAT: 76% BAM: 99%	YOX: 97% CAT: 95% BAM: 74%	-pH -Solvent	Cost