Positionnement de l'innovation en matière de procédés métallurgiques de traitement et de recyclage
Cas des terres rares

La complexité des produits à recycler et la tendance vers des minerais à plus faibles teneurs nécessitent le développement de procédés métallurgiques innovants. Pour bien positionner le développement de tels procédés dans le contexte global de l'économie des ressources minérales, il est important de connaître les flux et stocks de matières premières minérales dans l'anthroposphère. C'est l'objectif du projet Aster, soutenu par l'ANR, que d'identifier ces flux et stocks à l'échelle de l'UE-28, pour le cas de certaines terres rares.

Contexte et objectifs

Les politiques nationales et européenne relatives aux matières premières minérales visent à atteindre une meilleure éco-efficacité des ressources (COM, 2011). L'éco-efficacité des matières premières minérales a pour objectif d'augmenter la quantité de services obtenue par unité de masse de ressource, tout en réduisant les impacts environnementaux. Un des piliers de l'éco-efficacité est le recyclage (e.g. Carencotte et al., 2012). Or pour contribuer de manière significative à l'éco-efficacité, le recyclage doit être soutenu par un important effort de R&D dans le domaine des procédés métallurgiques de récupération des métaux. En effet, les produits contenant des substances valorisables sont aujourd'hui beaucoup plus complexes que par le passé, comme l'illustre la **figure 1**. Des efforts de développement de procédés métallurgiques, mais également d'éco-conception pour notamment faciliter le désassemblage des produits, sont indispensables pour permettre le développement du recyclage des ressources dites « secondaires » (issues de produits en fin de vie). L'innovation dans le domaine des procédés métallurgiques est nécessaire également pour le cas des ressources dites « primaires », c'est-à-dire extraites du sous-sol. En effet, la tendance générale des projets miniers observée dans le monde va actuellement vers des teneurs de plus en plus faibles et par voie de conséquence vers des volumes de plus en plus importants (Mudd, 2009). La valorisation des minerais à faibles teneurs, à des coûts économiquement acceptables, constitue également un défi technologique.

Le développement de nouveaux procédés de valorisation des minerais, qu'ils soient d'origine primaire ou secondaire, comporte des risques compte tenu notamment des coûts de R&D et des échelles de temps nécessaires à leur mise sur le marché. Pour bien positionner ces développements, il est important de connaître la dynamique des flux et stocks des matières premières minérales dans l'anthroposphère, afin d'identifier les sources, les concurrences pour l'accès aux flux, les facteurs limitant l'approvisionnement, etc. A noter que l'anthroposphère est définie ici comme la portion de la biosphère qui est influencée par l'activité humaine. C'est le principal objectif du projet Aster (Analyse Systémique des Terres Rares – flux et stocks), soutenu par le programme Ecotech-2011 de l'Association Nationale de la Recherche (ANR) et qui s'achèvera en 2015, que de développer une vision globale des flux et stocks de certaines terres rares, en appliquant la méthodologie du MFA (analyse des flux de matière ; e.g. Brunner et Rechberger, 2004) à l'échelle de l'Union Européenne des 28 (UE-28).

Méthodes

Quelles terres rares ?

Les terres rares sont un groupe de métaux qui comprend le scandium, l'yttrium et les quatorze lanthanides (La, Ce...). Dans toute discussion sur les terres rares, il convient de distinguer les terres rares légères (LREE) des terres rares lourdes (HREE). On adopte ici la classification de Wall (2014) :

– LREE : La, Ce, Pr, Nd, Sm ;
– HREE : Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu (plus Y).

Il n'existe pas de gisement primaire de terre rare au singulier, mais des gisements de minéraux contenant plusieurs terres rares, à prédominance soit de terres

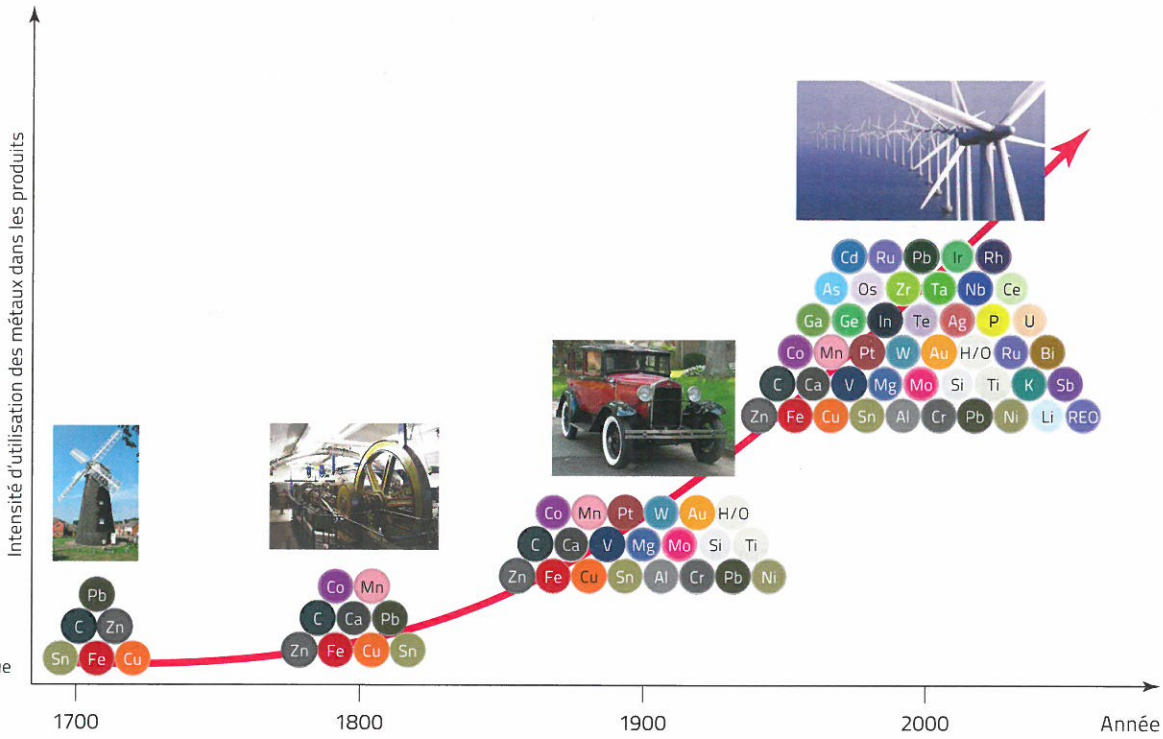


Figure 1 – **Illustration de l'augmentation de la complexité des assemblages métalliques** dans des produits génériques de valorisation énergétique (adapté de Van Schaik et Reuter, 2012).

rares légères, soit de terres rares lourdes. Or les gisements riches en HREE sont beaucoup plus rares que les gisements riches en LREE. Pour l'instant, les principaux gisements exploités de HREE sont situés dans le sud de la Chine, ce qui entraîne une situation de monopole (en 2010, respectivement 99 % et 87 % de l'approvisionnement en HREE et LREE provenait de Chine) et génère des risques pour l'approvisionnement, risques qui sont exacerbés par les quotas aux exportations chinoises apparus en 2011.

Un procédé métallurgique de récupération de terres rares sera d'autant plus viable d'un point de vue économique que l'élément visé présente un caractère « critique » (voir les travaux du Comes). Il est rappelé que la criticité combine importance stratégique pour l'industrie et risque de rupture de l'approvisionnement. Or toutes les terres rares ne sont pas critiques (e.g. La et Ce). De plus, la distinction HREE et LREE n'est pas suffisante pour présupposer de la criticité ; en effet, le néodyme (Nd) et le praséodyme (Pr), par exemple, sont des terres rares légères, mais n'en sont pas moins « critiques » étant donné leur importance pour la fabrication des aimants permanents, principal secteur consommateur de terres rares au niveau mondial (Lynas, 2010). Ces éléments sont en tout cas bien plus critiques que des terres rares lourdes comme le thulium ou l'ytterbium, qui n'ont que très peu d'utilisations industrielles. A noter que l'exploitation de gisements de LREE pour extraire le Nd génère d'importants stocks notamment de Ce et La, en raison de la composition du minerai. En effet, une répartition des terres rares dans un minerai riche en LREE est typiquement : 50 % Ce, 20-25 % La, 15-20 % Nd. Ces stocks de Ce et La sont utilisés notamment dans l'industrie de la catalyse auto et du craquage catalytique ou dans les poudres de polissage, mais ces éléments ne présentent pas de caractère de criticité.

Un des objectifs du projet Aster est d'aider à identifier des potentialités de recyclage. Par conséquent, le projet combine à la fois une approche « élément » et une approche « produit ». Les produits pour lesquels il existe actuellement soit des réalisations en termes de recyclage soit de bonnes perspectives de développement de procédés de recyclage à moyen terme sont (Binnemans et al., 2013) : les poudres luminophores trichromatiques des lampes fluorescentes, les aimants permanents NdFeB et les batteries nickel-métal-hydrure (NiMH). Par conséquent, les terres rares qui ont été étudiées dans le cadre de ce projet sont, par ordre de numéro atomique croissant : Y, Pr, Nd, Eu, Tb et Dy (**tableau 1**).

Une approche systémique

Le système étudié est illustré schématiquement dans la **figure 2** pour le cas des poudres luminophores. Cette figure montre un certain nombre de « processus » avec, depuis l'amont vers l'aval de la chaîne de valeur : la séparation (S) de mélanges de terres rares, la fabrication (F) de poudres luminophores à partir de terres rares séparées, la manufacture (M) de lampes fluorescentes, l'utilisation (U) de ces lampes dans l'économie européenne, la gestion des déchets (D) et leur élimination finale (décharge ou dispersion dans l'environnement). Dans la figure 2, les deux types de lampes fluorescentes existantes sont notées LFL (linear fluorescent lamps) et CFL (compact fluorescent lamps). Ces processus sont reliés par des

Tableau 1 – Correspondance entre applications et terres rares étudiées dans le projet Aster

Application	Terres rares étudiées
Poudres luminophores	Eu, Tb, Y
Aimants permanents	Nd, Pr, Dy
Batteries NiMH	Nd

flèches qui représentent les flux physiques de terres rares. Les différences entre les flux entrant et sortant d'un processus définissent des additions ou des soustractions à des stocks au sein du processus. Le système est délimité par un trait en tireté, qui représente les limites du système UE-28.

A l'amont de la chaîne de valeur, il y a un processus « Lithosphère » qui représente un stock potentiel géologique. Ce sont des ressources potentielles et non des « réserves » au sens de PERC (2013). Pour des raisons d'ordre économique et géologique, ce processus se trouve à cheval sur la limite de l'UE-28 car il a été choisi d'y inclure le bouclier scandinave (notamment la Péninsule de Kola) ainsi que le Groenland. A noter qu'une caractéristique importante du système étudié est le fait qu'il s'agisse d'un système « ouvert » : il y a des entrées et des sorties du système tout au long de la chaîne de valeur via les imports et les exports de matières entre l'Europe et le reste du monde. La plupart des précédents auteurs (e.g. Du et Graedel, 2011) ont étudié les flux globaux de terres rares à l'échelle mondiale. Il s'agit dans ce cas d'un système fermé pour lequel on peut « contraindre » les flux à l'aide des informations sur la production minière mondiale (USGS, 2013). Le travail d'analyse des flux de matières (MFA) a consisté à renseigner les différents flux et stocks indiqués dans la figure 2 pour produire des diagrammes dits « de Sankey ». Dans ces diagrammes, les épaisseurs des flèches sont proportionnelles aux amplitudes des flux, ce qui en rend la lecture particulièrement aisée. A noter que la figure 2 présente le système étudié et non le diagramme de Sankey final.

Sources de données et méthodes de désagrégation

La recherche des données (« data mining ») constitue l'étape essentielle du MFA. Les sources d'informations sont multiples et variées. Il s'agit en particulier des bases de données douanières Eurostat ou GTA (Global Trade Atlas), les données des entreprises qui fabriquent des produits utilisant des terres rares, les avis d'experts, les données de la littérature, etc. Pour ce qui concerne l'amont de la chaîne de valeur (notamment l'importation de produits contenant des terres rares en mélange), les mêmes codes douaniers que ceux de l'étude Öko-Institut (Schüler et al., 2011) ont été utilisés. Ces codes douaniers représentant des produits à base de terres rares en mélange, pour obtenir des estimations de terres rares individuelles, les données ont été converties en contenus en oxydes de terres rares (sur la base de données de l'USGS). Une méthode de désagrégation (Goonan, 2011) a ensuite été utilisée. Celle-ci tient compte des parts respectives des différents secteurs industriels dans la consommation de terres rares (aimants, batteries, catalyse auto, etc.) et de la composition en terres rares des produits générés par ces secteurs. En ce qui concerne l'aval de la chaîne de valeur, les quantités produites ou échangées en Europe de chaque substance ou produit associé aux différents processus ont été identifiées et transformées en quantités de terres rares via les compositions de ces produits. Pour l'évaluation des potentialités géologiques de la lithosphère, plus de 350 gisements ou occurrences de terres rares répertoriés en Europe continentale et au Groenland ont été analysés. Ainsi, une carte basée sur la typologie des gisements de terres rares (e.g. complexe alcalin, carbonatite, placer, etc.) a été réalisée (Charles et al., 2013). Les caractéristiques minéralogiques des gisements ont permis d'obtenir des estimations de ressources potentielles, dont la fiabilité varie naturellement avec l'état d'avancement des projets.

Traitement des incertitudes

Les informations collectées dans le cadre du « data-mining » sont inévitablement entachées d'incertitudes, ce qui entraîne typiquement un problème de « bouclage » du MFA (la somme des entrées dans les processus n'est pas égale à la somme des sorties corrigées des variations de stocks). La méthode traditionnelle pour boucler (réconcilier) les flux est la méthode de minimisation des moindres carrés. Or cette méthode s'appuie sur une approche probabiliste des incertitudes. Mais les informations dont on dispose proviennent notamment d'avis d'experts qui se prêtent plus à une représentation par les intervalles nuancés de la théorie dite des « possibilités » (Dubois et Prade, 1988). Un des volets du projet Aster a donc consisté à développer une méthodolo-

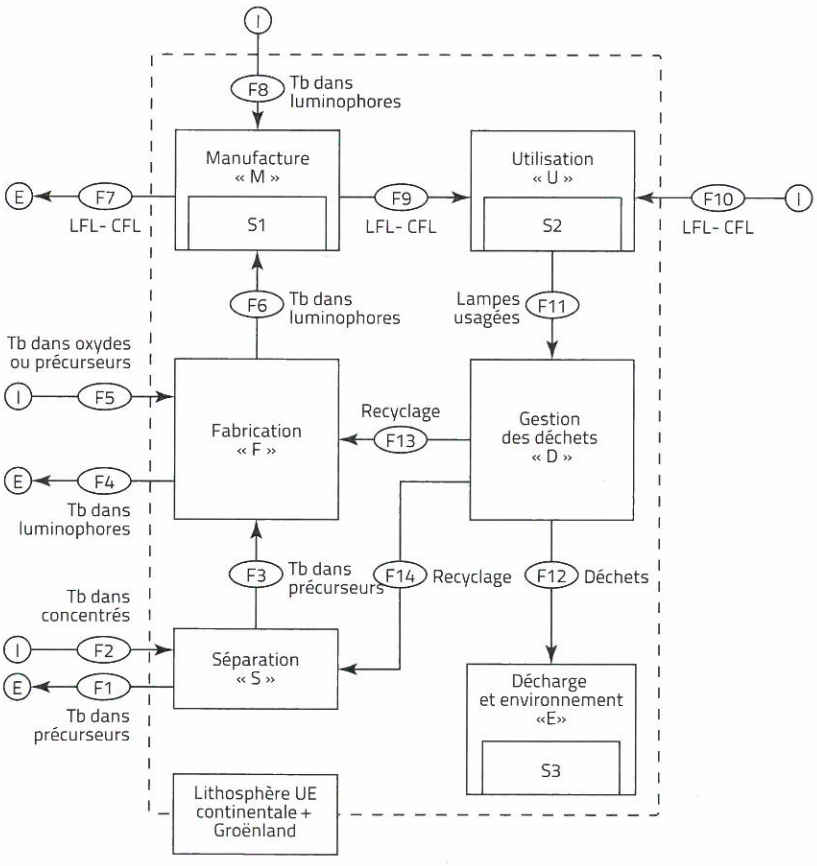


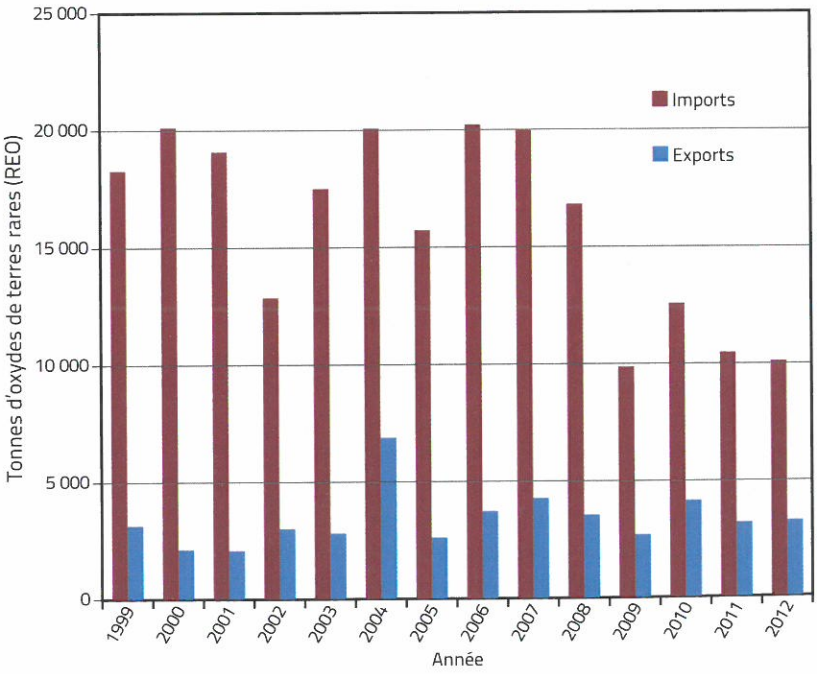
Figure 2 – **Description du système étudié.** Le trait en tireté représente la frontière de l'UE-28.

gie de réconciliation des données du MFA sous contraintes floues (Dubois et al., 2014, 2013).
En outre, une étape cruciale a été la confrontation des résultats obtenus avec des experts des secteurs industriels concernés. En effet, compte tenu des incertitudes inhérentes à ce type d'étude, il n'est pas envisageable d'obtenir des résultats de MFA « précis ». On cherche donc à obtenir des diagrammes de Sankey globalement cohérents avec les informations dont on dispose.

Quelques résultats partiels

Le projet Aster étant actuellement en cours, les résultats présentés ci-dessous sont provisoires et sujets à modification durant la phase de finalisation (conférence de clôture le 23 Avril 2015 à Orléans ; contact : g.elonga@brgm.fr). La **figure 3** présente un historique des importations et exportations d'oxydes de terres rares estimées sur la base des données Eurostat et d'une conversion des tonnages correspondant aux codes douaniers en tonnes d'oxydes de terres rares (REO). A noter que les données Eurostat ont dû être corrigées pour tenir compte du fait qu'à partir de 2008, l'Autriche ne déclare plus ses importations et exportations de produits contenant des terres rares. On a donc désagrégé des données GTA pour l'Autriche en valeurs d'imports et d'exports, à l'aide d'une répartition calculée sur la base des valeurs disponibles pour la période antérieure à 2008.
La figure 3 illustre si besoin était, la dépendance de l'UE vis-à-vis des importations, l'origine de ces importations étant bien entendu principalement chinoise (85 % environ en 2010). Cependant, suite aux restrictions chinoises sur leurs quotas d'exportations, qui ont provoqué en 2011 une vertigineuse envolée des cours, l'Europe a diversifié dans une certaine mesure ses sources d'approvisionnement. La baisse des importations observée à partir de 2009 est interprétée comme étant liée à la crise économique de 2008.

Figure 3 – **Estimation de l'évolution des imports et exports d'oxydes de terres rares** dans l'UE-28 de 1999 à 2012 (basée sur Eurostat).



Concernant les stocks géologiques, l'analyse fournit des estimations d'ordres de grandeur de ressources pour plusieurs terres rares, notamment lourdes et pour trois projets situés en Europe continentale (Norra Kärr en Suède) et au Groenland (Kvanefjeld et Kringlerne). A noter que si le projet de Norra Kärr a de bonnes chances d'entrer en phase d'exploitation, c'est beaucoup moins sûr pour les gisements de Kvanefjeld et Kringlerne (pour des raisons notamment d'acceptation sociale). Pour ce qui concerne Norra Kärr, la société Tasman a annoncé le 21 janvier 2014 avoir reçu le feu vert du gouvernement suédois pour les droits d'exploitation de ce gisement de terres rares lourdes. Il a la particularité de présenter un ratio HREE/LREE élevé et constitue un projet minier de HREE de classe mondiale. L'analyse suggère un potentiel de ressources pour Norra Kärr de l'ordre de 2 000, 12 000 et 33 000 tonnes pour, respectivement Tb, Dy et Nd. Pour les gisements de Kvanefjeld et Kringlerne les chiffres passent à, respectivement 10 000 et 110 000 tonnes pour Tb, 60 000 et 700 000 tonnes pour Dy et 720 000 t jusqu'à 3 Mt pour Nd. Ces projets offrent clairement des perspectives de diversification des approvisionnements en terres rares lourdes. Concernant les terres rares légères, la diversification a déjà eu lieu dans une certaine mesure, avec notamment le démarrage de la mine de Mount Weld (Australie) et le redémarrage de Mountain Pass (Etats-Unis).
En termes de typologie de gisement, Norra Kärr, Kvanefjeld et Kringlerne constituent des complexes magmatiques alcalins ; des syénites néphéliniques dans lesquelles les terres rares sont portées par des silicates complexes : l'eudialyte (**figure 4**) et la steenstrupine. Ces deux minéraux constituent également des défis en matière de traitement minéralurgique. A noter que les gisements de type placers à monazite ont également été étudiés dans le cadre du projet Aster, mais leur intérêt économique en Europe est moindre.
Des diagrammes de Sankey ont été élaborés pour le cas des poudres luminophores (Tb, Eu, Y), des aimants permanents (Nd, Pr et Dy) et des batteries NiMH (Nd). Ces résultats, en cours de finalisation, montrent notamment pour l'année de référence 2010 des flux de Tb, Eu et Y vers le processus Utilisation (figure 2), de l'ordre respectivement de 30, 50 et 600 tonnes par an. Si en 2010 il n'y avait pas encore de recyclage des poudres luminophores, en 2012, la société Solvay a démarré des lignes de recyclage à Saint-Fons et La Rochelle. Les stocks accumulés dans le processus Utilisation pour Tb et Nd sont estimés en 2010 à, respectivement, environ 140 tonnes et 17 000 tonnes.
Sur la thématique du traitement des incertitudes dans la réconciliation des données du MFA, un workshop international a été organisé en mars 2014 qui a permis de réunir des praticiens du MFA et de l'analyse des procédés afin de confronter différentes méthodes de réconciliation (avantages versus inconvénients). Les actes de ce workshop peuvent être obtenus en contactant l'auteur par email*.

Figure 4 – **Photographie d'eudialyte (en rouge)** riche en terres rares lourdes. Complexe d'Illímaussaq au Groenland.

Conclusion

Les résultats encore partiels présentés plus haut illustrent notamment l'importance de prendre en compte la complémentarité entre sources primaires et secondaires dans la gestion des matières premières minérales. En effet, si un seul des projets miniers évoqués précédemment démarre en phase de production (ce qui est vraisemblable pour le projet de Norra Kärr), l'approvisionnement de l'UE-28 (et du monde) en terres rares lourdes sera fortement influencé. Il reste bien entendu à transformer les stocks potentiels estimés en flux annuels, en tenant compte d'un phasage d'exploitation, mais vu les besoins en termes de flux, un projet tel que celui de Norra Kärr peut sensiblement modifier la dynamique des flux dans l'UE.

En termes de conséquences pour le développement des procédés de recyclage des terres rares, ces informations mettent en évidence l'importance de mettre en place des instruments incitatifs permettant de soutenir le recyclage, de manière à ce qu'un afflux de ressources primaires ne mette pas en cause la viabilité économique du recyclage. En effet, le recyclage a des vertus qui vont au-delà de la simple satisfaction d'un besoin en matières premières. Il permet, d'une part, d'éviter des émissions liées à l'exploitation de la ressource primaire et, d'autre part, de réduire les flux de déchets devant être éliminés (et dont certains, dans le cas des terres rares, peuvent être radioactifs). Mais il convient de rappeler que le recyclage seul ne peut satisfaire des besoins en matières premières qui sont croissants, comme c'est le cas des terres rares. En effet, la durée de vie des produits dans l'économie entraîne un décalage entre les besoins du moment et les possibilités offertes par des flux de produits en fin de vie, produits qui ont été manufacturés plusieurs années en arrière (Grosse, 2010).

Comme indiqué précédemment, des procédés de recyclage des terres rares des luminophores sont opérationnels et mis en œuvre aujourd'hui en France. De nombreux projets de R&D visent à optimiser la récupération de terres rares (Nd, Dy) à partir d'aimants permanents ou de batteries NiMH. Associés à la diversification des sources d'approvisionnement ou à l'optimisation des quantités de terres rares dans les produits (e.g. le Dy dans les aimants permanents), ces efforts contribuent à diminuer sensiblement la pression sur ces éléments. Ainsi, concernant la tension sur les prix des terres rares, on peut dire qu'aujourd'hui la crise telle qu'elle a été vécue en 2011, où les prix de terres rares comme Dy, Eu, Tb ont été multipliés par un facteur d'au moins dix, est passée. En effet, comme indiqué plus haut, plusieurs facteurs tendent à diminuer la pression sur ces éléments : diversification des approvisionnements, recyclage et optimisation des quantités. De la pression demeure néanmoins sur des éléments comme le Nd (et Pr associé) et le Dy, en raison de leur importance pour les aimants permanents. En effet, le Dy permet aux aimants permanents de conserver leurs propriétés lorsque la température augmente. Mais, d'une part, le nombre d'applications nécessitant ce type d'aimant est relativement restreint et, d'autre part, des progrès importants sont réalisés pour réduire la quantité de

* d.guyonnet @brgm.fr

Dy dans les aimants permanents, et ce pour des performances équivalentes (en positionnant intelligemment le Dy dans les grains qui constituent les aimants).
Une certaine pression demeure également dans le cas du Tb et de l'Eu. Mais la montée en puissance des lampes led, qui n'utilisent quasiment pas de terres rares, réduit aussi la pression sur ces éléments. En revanche, sur des terres rares intermédiaires comme le Gd ou le Sm, il n'y a pas de réelles tensions, car ces éléments sont peu utilisés dans l'industrie par rapport à leur niveau de production minière. En fait, il se forme des stocks de Gd et de Sm chez les industriels impliqués dans la séparation des produits de terres rares en mélange.

Concernant la suite du projet Aster, les résultats sont en cours de finalisation et de publication. Il est anticipé que l'approche systémique associant sources primaires et secondaires dans l'analyse des flux à l'échelle de l'UE devrait pouvoir s'appliquer à d'autres éléments potentiellement critiques (e.g. indium, gallium, germanium, etc.).

Dominique Guyonnet, Johann Tuduri et Stéphane Vaxelaire, BRGM/ENAG,
Nicolas Charles, Jérémie Melleton, BRGM/DGR,
Mariane Planchon, Victoire Escalon, BIO by Deloitte
Alain Rollat, Solvay Group,
Didier Dubois, Hélène Fargier, Romain Leroux,
Irit, Université Paul Sabatier
Olivier Pourret, Hydrise, LaSalle Beauvais

Références

Binnemans K., Jones P.-T., Blanpain B., Van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M., 2013. Recycling of rare earths: a critical review. Journal of Cleaner Production, 51, 1-22.

Brunner P.-H., Rechberger H., 2004. Practical Handbook of Material Flow Analysis. Lewis Publishers.

Carencotte F., Geldron A., Villeneuve J., Gaboriau H., 2012. Economie circulaire et recyclage des métaux. Géosciences 15.

Charles N., Tuduri J., Guyonnet D., Melleton J., Pourret O., 2013. Rare Earth Elements in Europe and Greenland: A geological potential? An overview, 12th SGA Biennial Meeting, Uppsala, Sweden, pp. 1698-1701.

COM, 2011. Feuille de route pour une Europe efficace dans l'utilisation des ressources. Commission Européenne, COM 571, final, Bruxelles.

Du X., Graedel T.E., 2011. Uncovering the global life cycles of the rare earth elements. Scientific Reports, 1(145): 1-4.

Dubois D., Fargier H., Guyonnet D., Ababou M., 2014. A fuzzy constraint-based approach to data reconciliation in material flow analysis. International Journal of General Systems (sous presse).

Dubois D., Fargier H., Guyonnet D., 2013. Data reconciliation under fuzzy constraints in material flow analysis. Eusflat-2013. Eighth conference of the European Society for Fuzzy Logic and Technology, September 11-13, Milano, Italy.

Dubois D., Prade H., 1988. Possibility Theory: An Approach to Computerized Processing of Uncertainty, Plenum Press, New York.

Goonan T.-G., 2011. Rare earth elements – End use and recyclability. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011-5094.

Grosse F., 2010. Is recycling "part of the solution"? The role of recycling in an expanding society and a world of finite resources. S.A.P.I.EN.S. 3(1), 1-17.

Lynas, 2010. Rare Earths. We touch them every day. Sur le site : www.lynascorp.com.

Mudd G., 2009. The Sustainability of mining in Australia: key production trends and their environmental implications for the future. Monash University Report.

PERC, 2013. Pan-European standard for reporting of exploration results, mineral resources and reserves. Geological Service of Belgium, Brussels, Belgium.

Schüler D., Buchert M., Liu R., Dittrich S., Merz C., 2011. Study on rare earths and their recycling. Öko-Institut Report, Darmstadt, Germany, 140 pp.

USGS, 2013. Mineral commodity summaries 2013. U.S. Geological Survey, 198 pp.

Van Schaik A., Reuter M.A., 2012. Shredding, sorting and recovery of metals from WEEE: linking design to resource efficiency, In: Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook (V. Goodship and A. Stevels, eds).

Wall F., 2014. Rare earth elements. Dans : "Critical Metals Handbook", 1re edition (Ed. Gus Gunn), John Wiley & Sons, Ltd.