



## Pollution de l'air intérieur : les ateliers d'actualité 2010

> Consulter > Environnement & Technique n°293 - Janvier/Février 2010

# Recyclage des métaux rares contexte et besoins

Face à la perspective de pénurie de métaux rares, il est dès à présent urgent de créer les conditions permettant leur recyclage. Ceci implique d'anticiper la R&D sur les procédés de recyclage, dès la commercialisation de produits contenant ces métaux, et de combler les lacunes de connaissances en termes de flux et de stocks de métaux rares.

Christian HOCQUARD, Dominique GUYONNET, BRGM

Dans les pays développés, les innovations high-tech sont toutes associées à des métaux rares jusqu'ici peu ou pas utilisés. Ces métaux high-tech sont indispensables à l'innovation technologique, mais la plupart d'entre eux sont totalement contrôlés par des concurrents économiques au premier rang desquels figure la Chine. Il en découle des risques élevés d'approvisionnement et des contraintes insupportables pour nos industries high-tech. L'actualité montre en effet la montée d'un « nationalisme de la ressource » qui se traduit par exemple par les quotas d'exportation instaurés par la Chine pour quasiment tous les métaux rares, quotas qui sont en diminution régulière comme cela a encore été annoncé récemment pour l'antimoine, le tungstène, l'étain et les terres rares.

Ces métaux sont produits en très faibles quantités et sont par conséquent très sensibles à d'éventuelles hausses rapides de la demande, induite par un nouveau produit technologique de consommation massive. D'autres risques peuvent affecter l'offre ; comme la spéculation (en particulier les exchange trading funds (ETF), qui sont des certificats d'investissement gagés sur du métal physique), la rétention par stockage, ou encore les quotas déjà mentionnés. Leur production étant par essence très inélastique, il en résulte des déséquilibres offre/demande qui peuvent se traduire par une crise des cours tel qu'illustré schématiquement dans la figure 1 (Hocquard, 2005, actualisée à 2009).

Des crises à court et moyen termes sont prévisibles. On pourra citer notamment le lithium pour les batteries des futurs véhicules électriques/hybrides, le cas du photovoltaïque à technologies films minces CIGS (cuivre, indium, gallium, sélénium) et Cd-Te (cadmium, tellure), ou encore le gallium pour les diodes à « vraie » lumière blanche qui doivent permettre des économies d'énergie électrique significatives, etc. D'une manière générale, on notera que la pression sur l'approvisionnement en terres rares crée des tensions sur l'économie dite « verte » (panneaux solaires, batteries, moteurs électriques à aimants permanents, etc.). Pour les seules terres rares (17 éléments), dont la Chine détient un monopole (95 % de la production mondiale), la réduction progressive de ses exportations concernent notamment l'Yttrium (tubes cathodiques de téléviseurs), le Terbium (écrans à rayons X), le Lanthane (batteries NiMH), le Cérium (catalyse automobile) ou encore le Samarium, Néodyme, Dysprosium et Gadolinium (aimants permanents).



Dans ce contexte il devient de plus en plus urgent de considérer les gisements secondaires, la première étape étant de mieux connaître ces gisements en termes qualitatifs et quantitatifs. Le recyclage a en effet de multiples avantages : il permet d'éviter les impacts liés à l'exploitation minière, de réaliser de considérables gains d'énergie par rapport à la ressource primaire, de mitiger le risque d'approvisionnement en raison de son statut de gisement domestique, voire d'éviter l'aspect dispersif dans l'environnement de composés chimiques à base de métaux rares potentiellement toxiques à de très faibles concentrations.

Mais l'enjeu du recyclage des métaux rares comprend de nombreux défis. Jusqu'à présent il se limite le plus souvent au recyclage des chutes neuves de fabrication, tandis que le recyclage des métaux rares contenus dans les produits en fin de vie se limite à ceux ayant une très forte valeur comme les métaux précieux (or, argent, platine, palladium) et le cobalt.

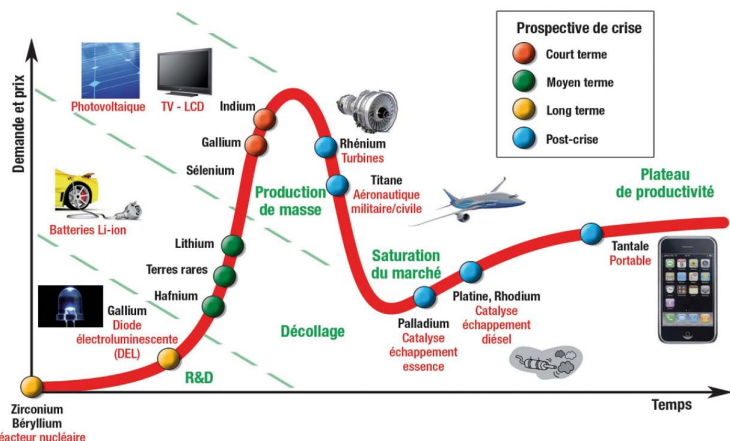


Figure 1 : Prospective de crises potentielles à court, moyen et long terme (modifié d'après Hocquard, 2005).



Environnement & Technique n°293 - Janvier/Février 2010

> Sommaire

1. En vous souhaitant bien du péril
2. Copenhague : le bilan qui divise
3. L'adaptation au changement climatique : terreau fertile pour les écotecnologies
4. Taxe eaux pluviales : nouvelle mouture aux oubliettes ?
5. DEEE : les éco-organismes réagréés
6. Emballages plastiques : trier plus pour payer plus ?
7. Veolia Propreté roule au biogaz de décharge
8. Energies fossiles, métaux essentiels : comment s'adapter après l'épuisement des réserves ?
9. Avenir d'Ivry : Quel débat ? Quel public ?
10. Recyclage des métaux rares contexte et besoins
11. Compostage domestique : Comment convaincre l'usager et l'aider dans sa pratique ?
12. Compost et biogaz renouvelables à Montpellier
13. De la RT2005 à la RT2012
14. Les indicateurs de la qualité de l'air intérieur et l'indice Int'air
15. ICPE : les exigences et préconisations pour l'étude des substances dangereuses
16. Les méthodes utilisées en forensie environnementale
17. Eau et maîtrise de l'énergie : les lauréats des PTIE 2009
18. L'accoutumance au poste de travail dans les laboratoires : attention danger
19. Rentabilité et compétitivité via l'économie de fonctionnalité : comment valider un projet ?
20. Bibliothèque 293 - Janvier-Février 2010

Cette problématique émergente du recyclage des métaux rares implique l'identification des problèmes associés à chaque étage du processus du recyclage : au niveau de la collecte (produits jetables), de la complexification multi-matériaux et de la miniaturisation des composants (limites de l'éco-conception), de la variété des solutions techniques (durée de vie d'une technologie et substitution), des procédés de traitement (séparations mécaniques automatiques, hydrométallurgie, etc.).

Il est essentiel de considérer le cycle complet de ces métaux en incluant les cycles amont (fourniture) et aval (demande-applications et prospective), de manière à identifier les paramètres clés à prendre en compte pour leur recyclage. C'est ainsi que l'on pourra identifier sous quelle forme ils sont utilisés (matériaux), les substitutions, leur durée d'immobilisation (la durée de vie des produits), leur identification (dispersion) au sein des produits, ainsi que les acteurs industriels.

### Les matériaux

Les métaux bruts sont rarement utilisés tels quels dans les applications industrielles. Il peut s'agir de métal (mais sous forme très spécifique), mais le plus souvent, ils sont utilisés sous forme de composés chimiques et d'alliages. Aborder cette complexité en détail est un déterminant essentiel du recyclage.

### Poudres et puretés spécifiques

Le tantale est principalement utilisé sous forme de poudres très pures et fines pour élaborer des condensateurs qui se trouvent non seulement dans les téléphones et ordinateurs portables, mais aussi dans l'électronique automobile (parties chaudes dites « sous le capot »). Durant ces dix dernières années, les condensateurs au tantale ont considérablement gagné en capacitance tout en diminuant de taille de manière significative. On ne recycle pas (encore) ces condensateurs au tantale.

Autre exemple ; le gallium doit être quant à lui, raffiné jusqu'à 7N (99,99999 %) pour certaines applications, c'est-à-dire d'une pureté extrême qui va disparaître une fois transformé en alliage GaAs. Cette perte de pureté a des conséquences sur les potentialités de réutilisation du métal rare recyclé.

### Composés chimiques

Le germanium est utilisé sous la forme GeCl<sub>4</sub> pour la fibre optique, de GeO<sub>2</sub> pour les applications infrarouges et la catalyse (pour les bouteilles plastiques en PET ; polyéthylène téréphtalate) et de Ge-métal très pur (ou 5N) dans les applications électroniques (transistors Si-Ge) et optoélectroniques (vision infrarouge, photovoltaïque de type hétérojonction à substrat de germanium). Il en est de même pour le gallium avec des applications spécifiques pour GaN (diodes LED, GPS, etc.) et GaAs (puces électroniques). Jusqu'ici ces matériaux ne sont pas recyclés.

L'indium, quant à lui, est à 75 % utilisé sous forme d'alliage ITO (Indium Tin Oxyde) comme électrode transparente dans les écrans plats LCD. C'est donc cet alliage qui est aujourd'hui recyclé en quantités importantes car la production d'indium secondaire issu des déchets neufs de fabrication dépasse celle d'indium primaire.

### Alliages et superalliages

Le vanadium est essentiellement utilisé sous forme de ferroalliages destinés à la fabrication d'aciers. Il sera donc définitivement incorporé dans la filière du recyclage des aciers (le plus souvent celle des aciers éclectiques). Autre exemple ; le rhénium, est utilisé principalement pour l'élaboration de superalliages destinés aux parties chaudes des turbines de moteurs d'avion ou des centrales à gaz (cogénération). Ce sont des alliages relativement récents (type Rene, CSMX) et ils ne seront accessibles au recyclage que dans 20 ans (ordre de grandeur).

### Les substitutions

On constate souvent de rapides substitutions, que ce soit pour des raisons de coûts de la matière primaire, de facilité d'élaboration, ou de meilleure qualité du produit, etc. Tout changement de composition ou de quantité dans un produit manufacturé a un impact évident sur la filière de recyclage mise en place. Parfois, c'est même une filière « produit » complète qui devient obsolète (disquettes, CD, téléviseurs cathodiques), générant ainsi des flux massifs de produits en fin de vie (avec la nécessité de collecte et stockage) conduisant à la constitution d'un gisement secondaire spécifique.

Pour les catalyseurs auto par exemple, la composition du mélange de platinoïdes (platine, palladium, rhodium) a évolué dans le temps en fonction des législations, du prix des platinoïdes, de l'évolution de la taille des véhicules (4x4 et assimilés), ou de la nature des véhicules (le diesel est devenu majoritaire dans l'Union Européenne). Les contraintes réglementaire relatives au durcissement des émissions de CO<sub>2</sub>, à l'élimination des particules de suies diesel (exemple du filtre à particule avec du cérium) et à la catalyse des NO<sub>x</sub>, vont encore modifier ces proportions et quantités.

Pour les batteries au lithium-ion, il faut considérer les rapides substitutions qui caractérisent l'évolution des batteries rechargeables : Ni-Cd, NiMH, Li-(Co)-ion, Li-(Co-Mn)-ion, Li-Polymère, Li Fe-phosphate-ion, en attendant une probable évolution vers Li-air. Cette chaîne de substitution permanente affecte évidemment l'économie des filières de recyclage des batteries.

Pour le rhénium, la compagnie General Electric a annoncé envisager de revenir à des superalliages avec moins de rhénium, au profit d'un revêtement céramique des aubes de parties chaudes des réacteurs d'avions.

### La durée de vie des produits (le gisement potentiel de recyclé)

La durée de l'immobilisation de ces matériaux métalliques (métal/composé/alliage) dans les produits manufacturés est un élément essentiel à considérer. Il y a un délai parfois long entre la commercialisation d'un nouveau produit et sa fin de vie. La constitution du gisement de potentiel recyclable dépend aussi de la récupération effective (collecte) des produits en fin de vie.

Les catalyseurs des véhicules hors d'usage (VHU) qui sont recyclés aujourd'hui, reflètent la composition du mix de platinoïdes utilisé il y a 10 ans environ. Toutefois, les programmes récents d'appui à la consommation comme les primes à la casse en France, en Allemagne ou aux Etats Unis, sont susceptibles de modifier considérablement cette logique en augmentant brutalement le flux de VHU et donc les tonnages de platinoïdes à recycler. Par ailleurs, nombre de recycleurs travaillent maintenant en recyclage « à façon » avec les constructeurs, de telle sorte que ces platinoïdes reviennent dans des catalyseurs neufs, en boucle fermée.



Figure 2 : Collecte de téléphones portables (« point de massification »).

Pour les batteries au lithium-ion, il faut d'ores et déjà considérer la production massive d'automobiles électriques et hybrides qui devrait débiter dès 2012. La durée de vie idéale des batteries serait de 10 ans, mais une durée de 8 ans semble déjà un défi technique compte tenu de nombreux facteurs d'usure précoce (recharges rapides, nombre de cycles charge-décharge, température, etc.).

Les téléphones portables ont normalement une durée de vie brève, inférieure à 4 ans, en raison de leur rapide renouvellement. Mais le retour des appareils en fin de vie est plus long, de l'ordre de 4 à 10 ans, en raison d'un phénomène de rétention des particuliers (stockage). La collecte (figure 2) est un aspect essentiel de la constitution du gisement, permettant d'atteindre une masse critique justifiant en aval la mise en place d'une

filrière industrielle de recyclage.

On notera que le recyclage des panneaux photovoltaïques est envisagé par l'association européenne PV Cycle (85 % du marché européen) pour 2015, en relation avec les premiers gisements en fin de vie en Allemagne.

**La dispersion dans les produits**

Les métaux rares peuvent être soit clairement identifiés ou à l'opposé totalement dispersés dans des alliages, c'est-à-dire recyclables de manière spécifique ou non. Le rôle de l'éco-conception butte ici sur la complexification multi-matériaux et le rôle fréquent des métaux rares comme dopants, dispersoïdes ou surcharges d'alliages/superalliages. Le gallium, par exemple en composé GaAs, sera incorporé en couche microscopique dans un composant électronique multi-métaux. On voit bien ici les limites du recyclage, sa complexité et la nécessité de développer une hydrometallurgie permettant de mettre en solution et séparer ensuite sélectivement chaque métal du bain.

A contrario, les platinoïdes d'un catalyseur auto se trouvent sous la forme d'une imprégnation de monolithe en céramique ou métal, situé au niveau de la partie amont de l'échappement : il est donc aisé pour les déconstructeurs de récupérer et collecter ces monolithes, et pour les rares imprégnateurs de les recycler (Johnson Matthey, Umicore, ..). Deux à trois grammes de platine à raison de 1300 US\$/once (31,1g), soit de l'ordre de 50 euros, permettent une bonne rentabilité de cette filière.

Il en sera de même pour le rhénium des aubes de turbines, dont les localisations sont bien identifiées et situées au niveau des parties chaudes. Mais encore faudra-t-il à terme que l'entreprise en charge de leur déconstruction sache identifier clairement le type d'avion qui en contient, que ces alliages soient encore utilisés, sinon le prix du rhénium, qui a même atteint un plus haut historique de 10 000 US \$/kg il y a deux ans, risque de diminuer au point où sa récupération ne présentera aucun intérêt économique.

La dispersion n'est parfois qu'apparente, ainsi les métaux précieux (or, argent, platine, palladium) contenus dans les téléphones portables et ordinateurs sont en fait localisés (concentrés) au niveau des circuits imprimés, ce qui a permis l'organisation de filières spécifiques, de la collecte au traitement (démontage, transport, traitement par hydrometallurgie et séparation sélective).



Figure 3 : Nature des terres rares et leur localisation dans les véhicules hybrides

S'il est également possible d'identifier la nature des terres rares et de les localiser dans une automobile hybride (figure 3), il est en revanche beaucoup plus difficile de préciser les quantités en jeu et quelles fraction de ces composants seront véritablement récupérable au recyclage. Nombre de métaux rares sont incorporés très tôt par des équipementiers de rang deux ou trois, de sorte que le constructeur ne sait souvent même plus où ils se localisent et quelle est la composition précise de ces véhicules (d'où la notion de « gisement de matière première secondaire cachée »). Cette dispersion devrait aller croissant avec les multi-matériaux (composites, hybrides), et pourrait devenir extrême avec le développement futur des nanomatériaux.

**Les acteurs clef**

Dans les filières amont d'approvisionnement en matières premières, on a souvent affaire à des goulets d'étranglement, situés la plupart du temps au niveau du raffinage et/ou de l'élaboration des alliages et semi-produits qui sont utilisés par les industriels (PME ou équipementiers de rang 1 ou 2 des grands groupes). Ce sont à priori les acteurs identifiables les plus proches qui peuvent mettre en place les filières de recyclage des métaux rares dont ils maîtrisent la métallurgie.

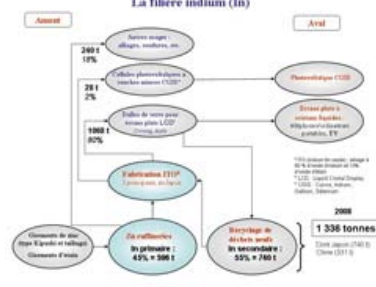


Figure 4 : Indium : schéma de flux du métal et ses alliages et identification rapide des goulets potentiels. (C. Hocquard, 2008)

Dans un souci d'efficacité, il paraît indispensable, pour chaque métal rare, de tracer un schéma des flux semi-quantitatifs du cycle (Material Flow Analysis ; Brunner et Rechberger, 2003) du produit (exemple de l'indium en Figure 4). Cela permet d'identifier notamment les goulets et apprécier leur importance pour le recyclage.

**Le recyclage en boucle ouverte et fermée**

L'important est de ne considérer ici le recyclage que si le métal ou le produit recyclé revient à alimenter la filière dont il est directement issu (boucle fermée). Aujourd'hui, la filière de recyclage des batteries Li-ion ne recycle pas le lithium. Pour le moment, le gisement de recyclé est constitué par les équipements électronique portables en fin de vie dont les batteries ne contiennent que quelques grammes de lithium chacune. Avec l'automobile électrique, on change donc d'échelle, c'est de l'ordre de 1,5 à 15 kg de lithium par véhicule qui sont concernés. Toutefois, le gisement ne commencera à se constituer qu'à partir de 2020 (2012 + 8 ans de durée de vie moyenne des batteries). Ce n'est donc pas avant 2012 que la filière de recyclage du lithium se mettra vraiment en place. Mais en raison du volume en jeu, les industriels responsables de leurs produits ne pourront s'y soustraire, et une filière de recyclage incontournable verra le jour, même si elle est contrainte par les difficultés techniques et le prix encore faible du lithium. Une R&D préalable intensive sur ce thème est d'ores et déjà urgente. Au Japon notamment, cette recherche est le fait de Nippon Mining qui a réalisé, en collaboration avec deux universités, un pilote ayant une capacité de production de 10 t de carbonate de lithium en 2011. A noter qu'une Prius contient 1 kg de néodyme (aimant permanent du moteur électrique) et 10 à 15 kg de lanthane, ainsi que du nickel et du cobalt (batterie NiMH). En Allemagne, Berzelius Metall va recycler les batteries NiMH des premiers véhicules hybrides qui arrivent en fin de vie.

**Conclusions**

Le recyclage des métaux rares est à la fois complexe et spécifique. Il ne peut être abordé qu'au cas par cas, en fonction des filières « produits ».

Au-delà de la collecte des produits et de l'identification et séparation des composants à recycler, il semble que les techniques de traitement privilégient le plus souvent un broyage fin suivi par des séparations de phase. Se développent actuellement de nouvelles méthodes de tri optique et de traitements pyro- ou hydrométallurgiques complexes, comme la mise en solution avec extraction sélective par des résines échangeuses d'ion, ou la vaporisation métallique à très haute température.

Il s'agit, en tout état de cause, de procédés coûteux qui ne peuvent être envisagés que dans le cas de certains métaux rares à forte valeur et suffisamment concentrés dans le produit en fin de vie (le minerai secondaire). Ce sont en effet des conditions indispensables pour que le bilan économique soit, en l'absence d'aides, de crédits d'impôts ou d'une taxe de recyclage incluse à l'achat du produit, à la fois positif et attractif (figure 5). Le recyclage des métaux rares ne peut se justifier, pour un industriel privé, aides publiques comprises, que s'il peut dégager une marge significative et durable, ce qui représente la rémunération de son travail et de son savoir-faire.

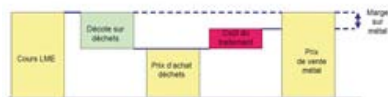


Figure 5 : Illustration de la marge sur métal issu du recyclage.

Note : LME = London Metal Exchange.

Dans ce contexte il semble essentiel d'anticiper la R&D sur les procédés de recyclage, dès la commercialisation massive d'un produit high-tech, c'est-à-dire anticiper et ne pas attendre qu'il arrive en fin de vie pour s'en préoccuper. On peut citer par exemple les batteries NiMH (TR, Co, Ni), les batteries Li-ion des prochaines automobiles électrique/hybrides (Li), ou les cellules photovoltaïques à technologie film mince Cd-Te ou CIGS (Cu, In, Ga, Se).

Or l'état des lieux actuel met en lumière d'importantes lacunes de connaissances en termes de flux et de stocks de métaux rares. Le comblement de ces lacunes, notamment par des synthèses économiques de l'offre-demande (applications), mais également de la mesure des caractéristiques des gisements de métaux rares secondaires, directement dans les unités de recyclage des produits en fin de vie, semble un préalable nécessaire à une bonne exploitation de ces gisements.

**Références citées :**

Brunner, P., Rechberger, H., 2003, Practical handbook of material flow analysis. CRC Press.  
 Hocquard, C., 2008, « Les nouveaux matériaux stratégiques, métaux high tech, métaux verts, vers une convergence. » Agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux (ARAMM). Dans : Mag'Mat, n° 26, avril-juin 2008, pp.18-30.  
 Hocquard, 2005, « Les enjeux des nouveaux matériaux métalliques. », Géosciences - La revue du BRGM pour une terre durable, n° 1, pp. 6-11.

