

FLUORURE DE CALCIUM 2015

ÉTAT NATUREL :

La teneur de l'écorce terrestre est de 0,06 à 0,07 % en élément fluor.

Le fluorure de calcium (fluorine ou spath fluor), CaF_2 , est la source naturelle principale de l'élément fluor. Les minerais tout venant ont une teneur comprise entre 11 % de CaF_2 en Afrique du Sud et 85 % au Mexique.

La mine la plus importante au monde est celle de Las Cuevas (San Luis de Potosi), située au Mexique. La mine souterraine, propriété du groupe [Mexichem](#), exploite, depuis 1957, un minerai titrant de 73 à 95 % de CaF_2 avec des réserves de 32 millions de t. La capacité de production est de 1,23 million de t/an. Une partie de la fluorite produite alimente l'usine de production d'acide fluorhydrique de Matamoros (Tamaulipas) du même groupe, avec une capacité de production de 154 000 t/an, l'acide produit étant exporté à 98 % vers les États-Unis.

Le minerai, après broyage, est concentré par flottation afin d'obtenir la qualité souhaitée.

On distingue principalement deux types de produits :

- le spath fluor dit "acide" ou "chimique", contenant plus de 97 % de CaF_2 , destiné surtout aux applications chimiques (acide fluorhydrique, fluorure d'aluminium). Il est sous forme de poudre.
- le spath fluor "métallurgique" contenant de 60 à 97 % de CaF_2 . Il se présente en grains.
- Une qualité supplémentaire est parfois dénommée spath fluor "céramique" contenant de 94 à 96 % de CaF_2 .

Dans certaines applications, le spath fluor est concurrencé, comme source de fluor, par l'acide fluosilicique, sous-produit de l'industrie des [engrais phosphatés](#). En effet, les phosphates naturels exploités par l'industrie des engrais phosphatés sont généralement des fluorapatites qui contiennent environ 3,5 % en masse d'élément fluor. Lors des traitements subis par le minerai il y a formation d'acide fluosilicique (H_2SiF_6) qui est récupéré. Une faible partie de l'acide fluosilicique est transformé en acide fluorhydrique, avec 4 usines en Chine, en fluorure d'aluminium, avec 10 usines dans le monde ou en tétrafluorure de silicium, avec une usine aux États-Unis mais l'acide fluosilicique est principalement commercialisé sous forme de solution aqueuse à 24 % de H_2SiF_6 ou transformé en fluosilicate de sodium destiné principalement à la fluoration de l'eau de consommation. Par exemple, en 2015, aux États-Unis, 70 000 t d'acide fluosilicique, soit l'équivalent de 114 000 t de spath fluor à 100 % de CaF_2 , provenant de l'industrie des engrais phosphatés, ont été utilisées.

PRODUCTIONS : en 2015, en milliers de t. Monde : 6 250. Union européenne (Espagne, Royaume Uni, Allemagne, Bulgarie), en 2014 : 255.

Chine	3 800	Espagne	95
Mexique	1 100	Iran	90
Mongolie	375	Maroc	75
Afrique du Sud	200	Royaume	70

		Uni	
Kazakhstan	110	Kenya	63

Source : USGS

En 2013, la qualité acide a été produite à 3,6 millions de t, la qualité métallurgique à 2,5 millions de t. En 2014, la qualité acide a représenté 58 % de la production en Chine, 62 % au Mexique, 19 % en Mongolie, 96 % en Afrique du Sud, 92 % en Espagne.

La production chinoise ne représentait que 11 % de la production mondiale, en 1982. Dans ce pays, la production est assurée dans 650 mines exploitées par 15 producteurs.

Le groupe [Mexichem](#) qui exploite la mine de Las Cuevas, est le principal producteur mondial. Il a acquis, fin 2011, la société mexicaine Fluorita de Mexico qui exploite à Muzquiz (Coahuila) de la fluorite de grande pureté avec 100 000 t/an et des réserves de 13 millions de t. En 2015, les ventes sont de 383 415 t de fluorite de qualité acide et 359 903 t de fluorite de qualité métallurgique. Mexichem exporte 80 % de sa production.

Les mines mongoles sont exploitées par [Mongolrostsvetmet](#) (51 % état Mongol - 49 % état Russe). Les mines principales (2 mines souterraines et 3 à ciel ouvert) de Bor Undur, possèdent des réserves de 9 millions de t de minerai contenant 35,4 % de CaF₂.

La principale mine sud-africaine est celle de Vergenoeg (propriété à 85 % de Minersa, voir ci-dessous), dans la province de Mpumalanga, avec une capacité de production de 240 000 t/an. Dans ce pays, la société [Sepfluor](#) développe l'exploitation, à ciel ouvert, de la mine de Nokeng, située dans la province de Gauteng, à 80 km au nord de Pretoria, d'un minerai titrant 24,6 %. La production devrait débuter en 2017, avec 185 000 t/an de qualité acide et 30 000 t/an de qualité métallurgique. Le minerai doit être traité à Ekandustria, près de Bronkhortspruit, pour produire 60 000 t/an de fluorure d'hydrogène et 60 000 t/an de trifluorure d'aluminium. Les réserves sont de 12,2 millions de t avec une teneur de 27,2 % de CaF₂.

Les principales mines espagnoles, exploitées par [Minersa](#), sont situées dans la province des Asturies, près du port d'Avilès. Les capacités de production des 3 mines sont de 140 000 t de concentrés. Une partie de la production alimente la société du même groupe, [Derivados del fluor](#), dont l'usine, située à Ontón, en Cantabrique, produit du fluorure d'hydrogène et divers dérivés. Par ailleurs, Minersa possède 85 % de la mine sud-africaine de Vergenoeg.

Au Maroc, la production de la [mine d'El Hamman](#), située à 63 km de Meknès, est réalisée par Samine, filiale du groupe [Managem](#), avec une capacité de production de 100 000 t/an et, en 2015, une production de 73 879 t de qualité acide et des réserves de 532 549 t.

Au Kenya, la production est assurée par [Kenya Fluorspar Company](#), qui exploite, à ciel ouvert, 7 sites de production sur le gisement de Kimwarer. Découvert en 1967, le gisement, d'une teneur d'environ 40 % en CaF₂, a été exploité à partir de 1971. La capacité de production est de 120 000 t/an et, en 2015, la production a été de 77 000 t de qualité acide. La production a été suspendue à partir du 30 avril 2016.

Les mines namibiennes, à ciel ouvert, d'Okurusu, ouvertes en 1986 et propriété du groupe [Solvay](#) depuis 1997, qui produisaient 120 000 t/an, ont fermé fin 2014. Par ailleurs, le groupe Solvay a acquis la mine de Chiprovtsi, en Bulgarie, avec une production de 50 000 t/an. La mine a été fermée en 2016.

La société française [Arkema](#) s'est associée, en 2011, à parts égales à la société canadienne [Canada Fluorspar](#) pour réouvrir la mine souterraine, fermée par Alcan en 1978, de St Lawrence à Terre Neuve, dans la péninsule de Burin, avec une production prévue de 120 000 à 180 000 t/an. En 2016, Arkema a vendu ses parts à son partenaire canadien tout en assurant son approvisionnement en fluorine.

En juin 2014, a débuté l'exploitation du spath fluor de la mine à ciel ouvert de Nui Pho, à 80 km au nord d'Hanoi, par le groupe [Masan Resources](#). Cette mine polymétallique de [tungstène](#), [cuivre](#), [bismuth](#) et spath fluor possède des réserves prouvées et probables de 66 millions de t renfermant 7,65 % de CaF₂, 0,18 % de W, 0,17 % de Cu, 0,08 % de Bi. La production prévue est de 220 000 t/an de CaF₂ de qualité acide.

[Amania Mining Company](#) (AMC) exploite, en Afghanistan, dans la province de Kandahar, le gisement de Bakhud qui possède des réserves de 8,8 millions de t de minerai renfermant 47 % de CaF₂. La production de spath fluor métallurgique a débutée en 2014, celle de la qualité acide en 2016. La production prévue est de 60 000 t/an.

Réserves (phosphates non compris) : en 2015, en milliers t de CaF₂ contenu. Monde : 250 000. Les réserves russes et françaises ne sont pas prises en compte.

Afrique du Sud	41 000	Espagne	6 000
Mexique	32 000	Kazakhstan	5 000
Chine	24 000	États-Unis	4 000
Mongolie	22 000	Iran	3 400

Source : USGS

Les réserves les plus importantes au monde, sont celles de la mine de Vergenoeg, en Afrique du Sud. Elles sont estimées à 122 millions de t de minerai à 22,5 % de CaF₂. La mine, propriété à 85 % du groupe espagnol Minersa, a une capacité de production de 240 000 t/an. La durée de vie de la mine est de plus de 125 ans. Le gisement, situé dans le complexe du Bushveld, a été découvert en 1928 mais commencé à être exploité seulement en 1956. La mine, à ciel ouvert, s'étend sur 200 x 650 m, le minerai titrant de 20 à 40 % de CaF₂ et de 50 à 60 % de Fe₂O₃.

Les réserves mondiales de phosphates naturels sont très importantes : 67 milliards de t dans le monde soit l'équivalent de 4,8 milliard de t de CaF₂, comptées à 100 %. Aux États-Unis, ces réserves sont de 1,1 milliard de t de phosphates, soit l'équivalent de 79 millions de t de CaF₂.

Commerce international : en 2013.

Qualité acide : exportations mondiales : 1 284 000 t, importations mondiales : 1 278 000 t.

- Principaux pays exportateurs : Mexique : 487 000 t, Chine : 335 000 t, Afrique du Sud : 151 000 t.
 - Principaux pays importateurs : États-Unis : 330 000 t, en 2015, Italie : 213 000 t, Allemagne : 194 000 t, Canada : 72 000 t.

Qualité métallurgique : exportations mondiales : 1 013 000 t, importations mondiales : 1 121 000 t.

- Principaux pays exportateurs : Mongolie : 334 000 t, Mexique : 289 000 t, Chine : 61 000 t.
 - Principaux pays importateurs : Union européenne : 284 000 t, Russie : 164 000 t, États-Unis : 60 000 t, en 2015, Chine : 124 000 t.

RECYCLAGE

Une partie du fluor utilisé dans diverses applications est récupéré sous forme de fluorure de calcium "synthétique" (5 000 à 8 000 t/an) qui peut être ainsi recyclé. Cela est le cas, en particulier, lors de la fabrication du combustible nucléaire et dans l'alkylation du pétrole. Dans le cas de la production d'aluminium les ions fluorures récupérés sont recyclés directement.

SITUATION FRANÇAISE : en 2015.

Les dernières mines françaises, situées dans le Tarn, ont fermé en juin 2006. La mine du Burc, était exploitée souterrainement depuis 1943, celles de Montroc et Moulinal, étaient exploitées à ciel ouvert.

Le production française cumulée, entre 1861 et 2006, a été de 11 millions de t avec un maximum, en 1972, de 370 000 t. Les principales mines exploitées ont été : Escaro (66) qui a fourni 2 millions de t, fermée en 1991, Fonsante (83) qui a fourni 2 millions de t, fermée en 1987, Montroc (81), 2 millions de t, fermée en 2006, Le Burc (81), 1,2 million de t, fermée en 2006, Langeac (43), 1,1 million de t, fermée en 1975.

Les principales réserves françaises de minerai, contenant de 30 à 40 % de CaF_2 , sont situées sur le pourtour du Morvan. Elles sont estimées à près de 10 millions de t. La société Garrot-Chailac envisage l'exploitation d'une carrière à Antully (71) dans le Morvan avec une capacité de production de 70 000 t/an de qualité acide.

Importations :

- Qualité acide : 4 684 t à 75 % d'Allemagne, 13 % d'Espagne, 9 % d'Italie.
- Qualité métallurgique : 11 918 t à 40 % du Royaume Uni, 36 % du Mexique, 15 % d'Allemagne.

Exportations :

- Qualité acide : 7 t à 43 % vers l'Afrique du Sud, 29 % l'Allemagne, 29 % l'Italie.
- Qualité métallurgique : 211 t à 76 % vers l'Allemagne, 12 % la Roumanie, 10 % l'Espagne.

UTILISATIONS :

Consommations : la consommation mondiale est, en 2013, de 3,66 millions de t de qualité acide et de 2,52 millions de t de qualité métallurgique. La consommation de la Chine, en 2013, est de 3,2 millions de t, celle de l'Europe de l'Ouest de 800 000 t, celle des États-Unis est de 440 000 t, en 2015, à 77 % de qualité acide.

Secteurs d'utilisation, en 2014 : production de HF : 67 %, industrie de l'aluminium : 19 %, sidérurgie : 12 %.

Utilisations diverses :

La fluorine est principalement employée pour fabriquer du fluorure d'hydrogène qui en solution aqueuse donne l'acide fluorhydrique lui même employé, en partie, pour produire du fluorure d'aluminium destiné à l'industrie de l'aluminium (voir ci-dessous). Aux États-Unis, cela représente 85 % de la consommation.

La fluorine est également utilisée directement comme fondant dans :

- l'électrolyse de l'[aluminium](#),
- la [sidérurgie](#) qui utilise le spath fluor métallurgique afin de rendre plus fluide le laitier et surtout dans la phase d'affinage-désulfuration, comme fondant de la [chaux](#),
- l'industrie céramique comme opacifiant des émaux,
- l'industrie du [verre](#) : dans la fabrication du verre opale, des fibres de verre et de verres spéciaux.