

FLUORURE DE CALCIUM 2019

État naturel

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

Production minière de spath 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 de la société [Koura](#), ex Mexichem Fluor, filiale du groupe [Orbia](#), exploite, depuis 1957, un minerai titrant de 73 à 95 % de CaF_2 avec des réserves prouvées de 64 millions de t. La capacité de production est de 1,7 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 143 000 t/an, l'acide produit étant exporté à 97 % vers les États-Unis.

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

Différents types de spath fluor :

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 .

L'acide fluosilicique co-produit de l'industrie des engrais phosphatés :

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, en particulier lors de l'élaboration de l'[acide phosphorique](#), il y a formation d'acide fluosilicique (H_2SiF_6) qui est récupéré. Une faible partie de l'acide fluosilicique est transformée 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 2019, aux États-Unis, 17 000 t d'acide fluosilicique, soit l'équivalent de 27 000 t de spath fluor à 100 % de CaF_2 , provenant de 5 usines de fabrication d'acide phosphorique pour l'industrie des engrais phosphatés, ont été utilisées.

Productions

En 2019. Monde : 7 millions de t. Union européenne (Espagne, Allemagne, Royaume Uni), en 2018 : 242 000 t.

en milliers de t

Chine	4 000	Espagne	140
Mexique	1 200	Canada	110
Mongolie	670	Maroc	100
Afrique du Sud	240	Iran	55
Vietnam	240	Thaïlande	50

Source : USGS

En 2017, la qualité acide a été produite à 3,7 millions de t, la qualité métallurgique à 2,0 millions de t. En 2014, la qualité acide a représenté 58 % de la production en Chine, 96 % en Afrique du Sud, en 2016, 60 % au Mexique, 17 % en Mongolie, 92 % en Espagne.

En 2016, Solvay a fermé la mine bulgare de Chiprovtsi qui produisait 30 000 t/an. Au Kenya, [Kenya Fluorspar Company](#), exploitait, 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 était de 120 000 t/an de qualité acide. En 2016, la production a été suspendue et en mars 2018, la concession octroyée a expiré.

- 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, avec en particulier, [Zhejiang Wuyi Shenglong Floatation](#) avec 140 000 t/an de qualité chimique et 180 000 t/an de qualité métallurgique.
- Le groupe [Orbia](#) 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 étaient de 383 415 t de fluorite de qualité acide et 359 903 t de fluorite de qualité métallurgique. Orbia exporte 80 % de sa production. En 2016, le total des ventes a été de 864 000 t, une partie de la production étant consommée, en interne, pour produire de l'acide fluorhydrique.
- Les mines mongoles sont exploitées par [Mongolroostsvetmet](#) (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-africaines est celle de [Vergenoeg](#), propriété à 85 % de [Minersa](#), dans la province de Mpumalanga, avec une capacité de production de 240 000 t/an. Dans ce pays, la société [Sepfluor](#) a commencé en août 2019 l'exploitation de la mine de Nokeng, située dans la province de Gauteng, à 80 km au nord de Pretoria, d'un minerai titrant 26,6 %. La production devrait être de 630 000 t/an de minerai pour donner 180 000 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 12,182 millions de t avec une teneur de 26,6 % de CaF₂.
- En juin 2014, a débuté au Vietnam l'exploitation du spath fluor de la mine à ciel ouvert de Nui Pho, à 80 km au nord d'Hanoï, 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. En 2019, la production a été de 238 003 t de CaF₂ de qualité acide, 6 073 t de paratungstate d'ammonium, 35 910 t de concentré de cuivre et 1 062 t de concentré de bismuth.

- 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/an 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.
- En août 2018, au Canada, a débuté la production de la mine de St Lawrence à Terre Neuve, dans la péninsule de Burin, exploitée par la société canadienne [Canada Fluorspar](#). Cette mine, fermée en 1978, avait été exploitée par Alcan. En 2011 la société française [Arkema](#) s'était associée, à parts égales, avec Canada Fluorspar pour ré-ouvrir la mine souterraine puis en 2016 avait vendu ses parts à son partenaire canadien. La production prévue, à ciel ouvert et en souterrain, est de 200 000 t/an de qualité acide.
- 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 2019, une production de 50 397 t de qualité acide avec des réserves de 205 000 t. Par ailleurs, depuis 2018, le groupe indien [Gujarat Fluorochemicals](#) exploite la mine de Taourirt, à 95 km au sud du port sur la Méditerranée de Nadar, avec une capacité de production de 40 000 t/an de qualité acide devant être portée mi-2020 à 60 000 t/an.
- En Allemagne, il y a une mine souterraine, exploitée par [Sachtleben Bergbau](#), près de Wolfach en Forêt Noire, avec une production de barytine (BaSO₄) et de fluorine, avec pour cette dernière, une capacité de production de 60 000 t/an.
- Au Royaume Uni, dans le Derbyshire, [British Fluorspar](#) (BFL) extrait de la fluorite, de la barytine et de la galène dans 2 exploitations à ciel ouvert, Longstone Edge et Tearsall et une exploitation souterraine à Milldam, le minerai étant traité à Cavendish Mill, avec une capacité de production de 65 000 t/an de spath fluor de qualité acide, 10 000 t/an de barytine et 1 200 t/an de plomb.
- [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 débuté en 2014, celle de la qualité acide en 2016. La production prévue est de 60 000 t/an.

Commerce international : en 2019.

Qualité acide :

- Principaux pays exportateurs sur un total mondial de 758 918 t.

en milliers de t

Chine	191	Birmanie	36
Vietnam	166	Hong Kong	30
Mexique	102	Mongolie	25
Afrique du Sud	91	Royaume Uni	20
Pays Bas	54	Maroc	14

Source : ITC

Les exportations chinoises sont destinées à l'Inde à 31 %, au Japon à 26 %, aux Pays Bas à 12 %, à l'Allemagne à 11 %.

- Principaux pays importateurs sur un total mondial de 1,370 million de t.

en milliers de t

États-Unis	369	Japon	80
Italie	240	Pays Bas	47
Inde	183	Canada	40
Allemagne	159	Hong Kong	28
Chine	130	Corée du Sud	16

Source : ITC

Les importations des États-Unis proviennent du Mexique à 63 %, du Vietnam à 14 %, de Chine à 14 %.

Qualité métallurgique :

- Principaux pays exportateurs sur un total mondial de 1,219 million de t.

en milliers de t

Mongolie	650	Pakistan	50
Chine	184	Pays Bas	20
Mexique	67	Thaïlande	19
Italie	51	Espagne	19
Maroc	51	Iran	19

Source : ITC

Les exportations de la Mongolie sont destinées à la Chine à 75 % et à la Russie à 25 %.

- Principaux pays importateurs sur un total mondial de 1,443 million de t.

en milliers de t

Chine	567	États-Unis	55
Russie	184	Turquie	44
Pays Bas	75	Indonésie	40
Inde	60	Japon	37
Corée du Sud	59	Égypte	35

Source : ITC

Les importations chinoises proviennent de Mongolie à 91 % et de Birmanie à 3 %.

Réserves (phosphates non compris) : en 2019. Monde : 310 millions de t de CaF₂ contenu. Les réserves russes et françaises ne sont pas prises en compte.

en milliers t de CaF₂ contenu

Mexique	68 000	Espagne	10 000
Chine	42 000	Vietnam	5 000
Afrique du Sud	41 000	Royaume Uni	4 000
Mongolie	22 000	États-Unis	4 000

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, généralement des fluorapatites qui contiennent environ 3,5 % en masse d'élément fluor, sont très importantes : 70 milliards de t dans le monde soit l'équivalent de 5 milliard de t de CaF₂, comptées à 100 %. Aux États-Unis, ces réserves sont de 1 milliard de t de phosphates, soit l'équivalent de 72 millions de t de CaF₂. En Chine, comptées en équivalent de CaF₂, les réserves sont de 266 millions de 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](#). Par exemple [Orano](#), lors de la production des fluorures d'uranium destinés à l'enrichissement de l'uranium récupère le fluorure d'hydrogène en excès et obtient ainsi 200 t/an de fluorure de calcium synthétique. Dans le cas de la production d'[aluminium](#) les ions fluorures récupérés sont recyclés directement.

Situation française

En 2019.

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 CaF₂, sont situées sur le pourtour du Morvan. Elles sont estimées à près de 10 millions de t. La société [Garrot-Chaillac](#) 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. En 2017, le projet a été suspendu.

Exportations :

- Qualité acide : 32,3 t à 75 % vers la Turquie, 13 % vers l'Afrique du Sud.
- Qualité métallurgique : 1 524 t à 77 % vers l'Allemagne, 22 % l'Espagne.

Importations :

- Qualité acide : 4 239 t à 49 % d'Allemagne, 49 % d'Espagne.
- Qualité métallurgique : 9 790 t à 54 % du Mexique, 28 % du Royaume Uni, 13 % d'Espagne.

Utilisations

Consommations : en 2018, la consommation mondiale est de 6,33 millions de t, à 61 % de qualité acide et 39 % 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 450 000 t, en 2017, à 77 % de qualité acide.

Secteurs d'utilisation, en 2019 :

Production de HF	53 %	Sidérurgie	18 %
Industrie de l'aluminium	22 %	Autres	7 %

Source : IHS Markit

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 et de la cryolithe synthétique destinés à l'industrie de l'aluminium (voir ci-dessous). Aux États-Unis, cela représente 85 % de la consommation. Par ailleurs le fluorure d'hydrogène est à la base de la production de fluorocarbures destinés à l'élaboration de fluides frigorigènes et de [polymères fluorés](#).

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](#),

Dans l'industrie céramique elle est employée comme opacifiant des émaux,

Dans l'industrie du [verre](#) elle est employée dans la fabrication du verre opale, des fibres de verre et de verres spéciaux.