

LITHIUM 2012

MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur en lithium (Li) de l'écorce terrestre est de 20 ppm (20 g/t), celle des océans est de 0,18 g/m³.

La production de lithium est assurée à partir de deux sources :

- L'exploitation de saumures de lacs salés en partie asséchés, appelés "salars" et présents principalement dans l'Altiplano de la Cordillère des Andes et au Tibet. La teneur en lithium de ces lacs salés peut atteindre 0,14 % pour le "salar" d'Atacama, 0,068 % pour celui de Zhabuye, au Tibet. Cette source représente les 2/3 de la production et 60 % des ressources mondiales.

Le "salar" d'Uyuni, en Bolivie, situé à 3 656 m d'altitude et s'étendant sur 10 582 km², pour l'instant non exploité industriellement, serait la plus grande accumulation connue de lithium, avec une teneur de 0,05 % de Li, représentant une ressource de 9 millions de t de lithium.

- L'exploitation, généralement à ciel ouvert, de gisements de pegmatites granitiques contenant des silicoaluminates de lithium : spodumène (LiAlSi₂O₆), pétalite (LiAlSi₄O₁₀), lépidolite (KLi₂AlSi₃O₁₀(OH,F)₂). Le plus grand gisement connu de spodumène, à Greenbushes, en Australie, a une teneur de 1,43 % de Li₂O. Cette source représente 1/3 de la production et 26 % des ressources. Les minerais sont concentrés sur place à environ 6 % de Li₂O pour le concentré de spodumène et utilisés directement dans les industries verrières et céramiques (pour les 2/3 de la production) ou transformés en composés simples du lithium (carbonate, hydroxyde...) pour le 1/3 restant.

Il existe d'autres sources potentielles de lithium, dans des saumures géothermales et de champs pétrolifères ou dans des minerais contenant par exemple de la jadarite (LiNaSiB₃O₇(OH)), en Serbie, avec 1,8 % de Li₂O et 13,1 % de B₂O₃.

PRODUCTIONS :

Les concentrés miniers sont soit utilisés directement dans les industries verrières et céramiques, cela représente 25 % de la production mondiale, soit avec le lithium issu des saumures, transformés en composés simples de lithium, principalement, en carbonate (40 % de la consommation, en 2008), mais aussi, en hydroxyde (13 % de la consommation), bromure (5 % de la consommation), butyllithium (3 % de la consommation), chlorure (moins de 1 % de la consommation)... Une très faible quantité (1 % de la consommation, en 2008) est réduite en métal, par électrolyse en sel fondu (55 % LiCl, 45 % KCl), à 400°C.

A partir de saumures :

Par exemple, dans le "salar" d'Atacama exploité par SQM, la saumure, qui contient, 0,14 % de Li, est pompée à travers la croûte de sel à une profondeur variant de 1,5 m à 60 m de profondeur puis est évaporée partiellement dans 1 700 hectares de bassins d'évaporation dans lesquels cristallisent les chlorures de sodium et de potassium. Le principal produit exploité, le chlorure de potassium, est récupéré. La saumure concentrée en chlorure de lithium, sa teneur en lithium atteint 6 %, est ensuite transportée par camions, sur 230 km, au Salar del Carmen, près d'Antofagasta, sur la côte du

Pacifique, où a lieu la production de carbonate et hydroxyde de lithium. Une partie du chlorure de lithium est récupéré par cristallisation de la solution. L'essentiel de la solution de chlorure de lithium est traité par du carbonate de sodium pour obtenir du carbonate de lithium, avec une capacité de production de 48 000 t de carbonate/an. Une partie de la production de carbonate de lithium est traitée par de la chaux pour obtenir de l'hydroxyde de lithium, avec une capacité de production de 6 000 t d'hydroxyde/an.

A partir de minerais : il existe deux voies de traitement, une voie acide et une voie basique.

- La voie acide consiste tout d'abord à calciner le concentré de spodumène vers 1100°C afin de transformer la forme alpha du spodumène, en forme bêta. Les deux formes ont des masses volumiques nettement différentes (3,20 pour la forme alpha et 2,35 pour la forme bêta) ce qui se traduit, lors de la transformation de phase par un phénomène de décrépitation c'est-à-dire par l'éclatement des grains de matière, du à une augmentation de volume de 27 %, permettant d'améliorer nettement l'efficacité du traitement hydrométallurgique qui suit.

Après broyage en dessous de 200 µm, par réaction avec de l'acide sulfurique concentré, vers 200-250°C, on obtient du sulfate de lithium, qui après refroidissement vers 90-100°C, est extrait de la pulpe obtenue lors du traitement à l'acide sulfurique, avec de l'eau chaude. Une filtration permet de récupérer une solution purifiée contenant 250 g/L de Li₂SO₄, après traitement à l'hydroxyde de sodium pour éliminer, par augmentation du pH, les ions fer, aluminium, calcium et magnésium contenus. Un ajout d'acide sulfurique permet d'ajuster le pH et l'introduction, à 90-100°C, de carbonate de sodium précipite le carbonate de lithium.

- La voie basique consiste à réaliser la calcination initiale du concentré, en présence de chaux qui donne du silicate de calcium et de l'oxyde de lithium. Après calcination, une lixiviation, à l'eau chaude, permet d'extraire une solution d'hydroxyde de lithium qui après concentration cristallise en LiOH.H₂O, qui donne par séchage l'hydroxyde LiOH.

Productions, en 2012, en t de lithium contenu : monde : 37 700 t.

Chili	13 000 t	Portugal	820 t
Australie	13 000 t	États-Unis (estimation)	700 t
Chine	6 000 t	Brésil	490 t
Argentine	2 700 t	Zimbabwe	470 t

Source : USGS

La production du Chili se décompose, en 2012, en 65 000 t de carbonate de lithium, 6 500 t d'hydroxyde de lithium et 4 200 t de chlorure de lithium.

La production australienne est de 456 921 t de spodumène, celle de Chine de 24 000 t de carbonate de lithium, celle d'Argentine de 10 600 t de carbonate de lithium et de 4 300 t de chlorure de lithium, celle du Portugal de 37 500 t de lépidolite.

Le Chili exploite le "salar" d'Atacama qui s'étend, à 2 300 m d'altitude, sur 2 800 km². La teneur en lithium n'est pas homogène, seules les zones les plus riches sont exploitées. La saumure exploitée, qui contient 0,14 %, en masse, d'ions Li⁺, 1,87 % d'ions K⁺, 6,92 % d'ions Na⁺, 0,91 % d'ions Mg²⁺, est concentrée par évaporation naturelle et cristallisation des chlorures de sodium et de potassium. Le désert d'Atacama est particulièrement propice à ce type d'exploitation avec une pluviométrie inférieure à 15 mm/an. Le gisement est exploité par 2 sociétés, SQM depuis 1997 et Rockwood Lithium, depuis 1984, qui traitent les saumures concentrées dans des usines situées sur

la côte du Pacifique, près d'Antofagasta. Le traitement des saumures conduit à la production de carbonate, hydroxyde et chlorure de lithium.

L'Australie, exploite, à ciel ouvert le plus grand gisement connu de spodumène, celui de Greenbushes, situé en Australie Occidentale. Le minerai est extrait par la société Talison Lithium et concentré pour être principalement expédié en Chine et transformé en carbonate de lithium. Les capacités de production sont de 315 000 t/an de concentré. Les réserves prouvées et probables sont de 31,4 millions de t de minerai renfermant 1,43 % de Li.

Par ailleurs, la société Galaxy Resources a débuté, en 2010, l'exploitation, à ciel ouvert, du gisement de pegmatite de Mount Cattlin, situé près de Ravensthorpe, en Australie Occidentale. La production prévue est de 137 000 t/an de concentré de spodumène, renfermant 6 % de Li₂O avec une coproduction de concentré d'oxyde de tantale. En 2012, la production a été de 54 047 t de concentré de spodumène et de 638 t de concentré d'oxyde de tantale. Les réserves prouvées et probables sont de 10,7 millions de t de minerai contenant 1,04 % de Li₂O et 146 ppm de Ta₂O₅. Le concentré de spodumène est destiné à être expédié, à Zhangjiagang, en Chine, dans la province du Jiangsu, pour être transformé en carbonate de lithium destiné à la fabrication de batteries, avec une capacité de production de 17 000 t/an de carbonate de lithium. En 2012, la production de carbonate a été de 1 454 t.

La Chine exploite d'une part des lacs salés, Zhabuye au Tibet et Xitai, Dongtai et Charhan, dans la province du Qinghai et d'autre part des minerais de spodumène dans les provinces du Sichuan et du Jiangxi.

En Argentine, la société FMC, exploite, depuis 1995, le "Salar" del Hombre Muerto.

Aux Etats-Unis, le seul gisement exploité par Rockwood Lithium est celui de Silver Peak, dans le Nevada.

Au Zimbabwe, la mine de Bikita, à ciel ouvert, produit 30 000 t/an de minerai contenant 4,45 % de Li₂O.

Fin 2013, la mine de spodumène de La Corne, dans la province du Québec, au Canada, exploitée par Canada Lithium Corp., devrait recommencer sa production (elle avait été en activité de 1955 à 1965) avec une prévision de 20 000 t/an de carbonate de lithium. Les réserves prouvées et probables sont de 20,3 millions de t contenant 0,85 % de Li₂O.

Réserves minières : en 2012, en milliers de t. Monde : 13 millions de t.

Chile	7 500	Brésil	46
Chine	3 500	États-Unis	38
Australie	1 000	Zimbabwe	23
Argentine	850	Portugal	10

Source : USGS

Principaux producteurs :

Sociedad Quimica y Minera (SQM) est le premier producteur mondial de composés du lithium, avec 35 % de la production mondiale. Le lithium est coproduit avec le chlorure de potassium, à partir des saumures du "salar" d'Atacama, au Chili. La société produit également à partir de ces saumures, du sulfate de potassium, de l'acide borique et du chlorure de magnésium. En 2010, la

production a été de 6 090 t de Li contenu. Les réserves sont de 72,6 millions de t de potassium, 42 millions de t d'ions sulfate, 6,2 millions de t de lithium, 1,3 millions de t de bore.

Talison Lithium, 2^{ème} producteur mondial, avec 22 % de la production, exploite, à ciel ouvert, le gisement australien de spodumène de Greenbushes, situé, en Australie Occidentale, à 250 km au sud de Perth. Début 2013, la société a été acquise par le groupe chinois Chengdu Tianqi. Le minerai qui contient de 3 à 4,5 % de Li_2O est concentré par gravité, liqueurs denses, flottation, séparation magnétique. La production, en 2012, a été de 399 000 t de concentré de spodumène, renfermant de 5 à 7,5 % de Li_2O . En 2010, la production a été de 8 390 t de Li contenu. Le concentré obtenu est expédié, principalement en Chine pour être transformé en carbonate de lithium. La société a en projet une exploitation du "salar" d'Atacama et, en Australie, la construction d'une usine de fabrication de carbonate de lithium.

Rockwood Lithium, exploite le "salar" d'Atacama ainsi que celui de Silver Peak, dans le Nevada, aux Etats-Unis. En 2010, la production, à Atacama, a été de 3 640 t de Li contenu et celle de Silver Peak, confidentielle, est estimée à 700 t. A démarré, en août 2012, la production d'hydroxyde de lithium de haute pureté, avec une capacité de production de 5 000 t d'hydroxyde/an, à Kings Mountain, en Caroline du Nord, aux Etats-Unis et la construction d'une usine de 20 000 t/an de carbonate de lithium, à La Negra, au Chili. Produit du butyllithium, à New Johnsonville, dans le Tennessee, aux Etats-Unis, à Langelsheim, en Allemagne, à Taichung, à Taïwan, dans le Gujarat, en Inde.

FMC, exploite le "salar" del Hombre Muerto, en Argentine, avec une capacité de production de 23 000 t/an de carbonate de lithium.

Commerce international :

En 2012, les importations des Etats-Unis sont de 2 700 t de Li contenu, les exportations, de 1 300 t.

RECYCLAGE :

Le lithium contenu dans les verres et les céramiques est trop dispersé pour être récupéré. Par contre, la récupération de celui renfermé dans les batteries se développe.

En Belgique, à Hoboken, Umicore recycle, par voie pyrométallurgique, les matériaux des batteries au lithium. En France, la société Récupyl, à Domène (38) utilise une voie hydrométallurgique.

SITUATION FRANÇAISE : en 2012

Le gisement de kaolin d'Echassières (03), exploité par Imerys, co-produit des sables (mélange de quartz et de lépidolite) et des roches broyées lithinifères. La production est de 15 t/an de sables contenant 1,8 % de Li_2O et 20 t/an de roches broyées contenant 0,9 % de Li_2O . Ces produits sont directement utilisés en verrerie et élaboration de tuiles. Exprimée en Li contenu, la production est estimée à 208 t.

Par ailleurs, des gisements de lépidolite ont été exploités ponctuellement à Montrebras (23) et dans les monts d'Ambazac (87, 23). Le gisement de Tréguennec (29), inexploité renferme des ressources de 40 millions de t à 0,33 % de Li.

Importations :

- Oxyde et hydroxyde : 547 t à 38 % de Chine, 26 % d'Allemagne, 14 % du Royaume Uni, 8 % du

Chili.

- Carbonate : 1 753 t à 25 % de Belgique, 25 % de Chine, 23 % du Chili, 9 % d'Allemagne, 9 % des Pays Bas.

Exportations :

- Oxyde et hydroxyde : 102 t vers l'Allemagne pour 34 %, l'Italie pour 26 %, la Belgique pour 21 %.
- Carbonate : 2 t.

UTILISATIONS :

Consommations, en 2012. Monde : 28 200 t dont 33 % en Chine, 24 % en Europe, 9 % en Amérique du Nord (la consommation des Etats-Unis est de 2 000 t).

Secteurs d'utilisation : dans le monde, en 2012.

<u>Verres, céramiques</u>	30 %	<u>Caoutchoucs, thermoplastiques</u>	3 %
Batteries et piles	22 %	Pharmacie, chimie fine	2 %
Graisses lubrifiantes	11 %	Métallurgie de l' <u>aluminium</u>	2 %
Traitement de l'air	4 %	Alliages <u>Al-Li</u>	0,4 %
Coulée continue	3 %		

Source : Roskill

75 % des utilisations ont été sous forme de composés simples du lithium (carbonate, hydroxyde, chlorure...) et 25 % directement sous forme de concentrés miniers, principalement dans les industries verrières et céramiques.

Dans les verres, l'oxyde de lithium diminue la température de fusion du verre et améliore sa résistance chimique. Sa teneur est, en général, comprise entre 0,1 et 0,25 %. Dans les fibres de verre, elle atteint de 0,2 à 0,7 %. Il est introduit à 58 % sous forme de minéraux (spodumène, lépidolite, pétalite) ou, à 42 %, sous forme de carbonate de lithium. En 2008, la consommation mondiale dans cette application a été de 2 810 t de Li.

Dans les céramiques, l'ajout d'oxyde de lithium abaisse la température de cuisson des produits. En 2008, la consommation a été de 3 200 t de Li, 57 % sous forme de concentrés miniers, 43 % sous forme de carbonate de lithium.

Le coefficient de dilatation thermique du spodumène est négatif, alors que celui des verres est positif. Une dispersion de cristaux de spodumène au sein d'une phase vitreuse (avec une concentration de l'ordre de 10^{16} cristaux/cm³), permet d'obtenir un coefficient de dilatation nul permettant de résister aux chocs thermiques ou pouvant être ajusté avec celui d'un support métallique. Ceci est à la base de la conception des vitrocéramiques utilisées à 90 % sous forme de plaques de cuisson. En 2008, la consommation de ce secteur a été de 1 750 t, à 69 % sous forme de concentrés miniers et 31 % sous forme de carbonate de lithium.

Il existe aussi des vitrocéramiques sans lithium, ce dernier étant remplacé par des composés de magnésium ou du baryum.

Dans les piles et batteries, le lithium est employé dans 2 types de piles (classique sous forme, en général "bouton" et thermique) et 2 types de batteries (lithium-ion et lithium-métal-polymère). Les principales qualités du lithium sont sa faible masse volumique (0,534 g/cm³ pour le métal) et son potentiel électrochimique fortement négatif (le potentiel standard de couple Li⁺/Li est de -3,04 V). Dans les piles "bouton" au lithium, le lithium est sous forme métallique avec une quantité d'environ 0,09 g/pile. Les piles thermique peuvent être stockées sans entretien et peuvent réagir instantanément lorsque l'électrolyte solide fond par chauffage. Ces piles pouvant fonctionner dans des environnements sévères ont surtout des application militaires et spatiales, dans les sièges éjectables d'avions, par exemple. La société française ASB-Group, avec une usine à Bourges (18) est le n°2 mondial pour ce type de pile, avec une production de 40 000 piles/an.

Les batteries lithium-ion sont constituées d'une cathode, en général formée d'un oxyde mixte de lithium, principalement LiCoO₂ mais aussi LiMn₂O₄, LiNiO₂, LiFePO₄..., d'un électrolyte constitué de fluorophosphate de lithium (LiPF₆), fluoroborate ou chlorate de lithium, dissous dans un solvant organique (carbonate d'éthylène, diméthyl ou diéthyl carbonate), d'un séparateur perméable aux ions Li⁺ et d'une anode généralement en graphite. Lors de la charge, les ions Li⁺ de la cathode viennent s'intercaler entre les feuillets du graphite. Lors de la décharge, ils circulent en sens inverse.

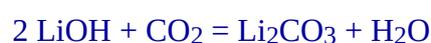
La consommation des piles lithium-ion est en plein développement avec des applications dans les téléphones mobiles, les ordinateurs portables et surtout les véhicules électriques ou hybrides. C'est dans ce secteur où le lithium est utilisé avec le plus de profit du fait de la puissance électrique élevée délivrée par unité de masse.

Les batteries lithium-métal-polymère, sont constituées d'une anode en lithium métallique, d'un électrolyte solide de polyoxyéthylène renfermant des sels de lithium et d'une cathode en oxyde de vanadium ou phosphate de fer, carbone et polymère. Elle est industrialisée par le groupe Bolloré dans ses usines Batscap de Ergué-Gabéric, près de Quimper (29), en France, détenue à 80 % avec EDF et BatHium Canada, à Boucherville, dans la province du Québec. Ces batteries équipent les véhicules électriques Bluecar du réseau Autolib' de Paris. Elles présentent l'avantage d'être solide et de ne pas risquer d'exploser mais l'inconvénient d'avoir un fonctionnement optimal à 85°C.

Les graisses lubrifiantes sont utilisées, par exemple, dans des roulements. Elles sont constituées d'huile et de savons métalliques, principalement de lithium, obtenus par réaction entre l'hydroxyde de lithium et un acide gras. Elles contiennent de 0,2 à 0,3 % de Li.

Pour le traitement de l'air, les composés du lithium peuvent remplir 3 fonctions :

- Refroidissement par absorption à l'aide d'une solution saturée de bromure de lithium (LiBr), refroidissement qui utilise une source de chaleur, par exemple dans les réfrigérateurs à gaz ou pétrole, au lieu d'un compresseur fonctionnant à l'électricité pour les systèmes classiques. Cette utilisation a consommé 1 045 t de Li, en 2008.
- Déshumidification : à l'aide de chlorure de lithium, qui représentent 10 % du marché, avec une consommation, en 2008, de 270 t de Li.
- Purification de locaux clos (capsules spatiales, sous-marins) : par élimination du dioxyde de carbone, à l'aide d'hydroxyde de lithium selon la réaction :



La consommation dans ce secteur reste limitée, avec 5 t, en 2008.

L'ajout de carbonate de lithium ou de concentrés miniers dans les bains de fusion permet d'améliorer leur fluidité et de préparer directement à partir du métal en fusion, divers profilés, par coulée continue.

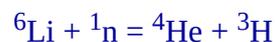
Dans l'industrie des caoutchoucs synthétiques (élastomères styrène-butadiène (SBR), caoutchoucs polybutadiène (BR), copolymères styrène-blocs (SBC)), le lithium est utilisé sous forme de butyllithium (C₄H₉Li) afin de catalyser leur polymérisation. La consommation est de 0,3 kg de butyllithium/t de solution styrène-butadiène, 0,14 kg/t de butadiène.

Dans la métallurgie de l'aluminium l'ajout, jusqu'à 5 %, de carbonate ou de chlorure de lithium dans le bain de cryolithe permet de former du fluorure de lithium qui abaisse la température de fusion et limite les émissions de difluor. En 2007, 12 % de la production mondiale d'aluminium utilisait de tels bains, principalement en Europe et en Amérique du Nord.

L'ajout de 1 % de lithium dans l'aluminium, permet de diminuer sa masse volumique de 3 % et d'augmenter son module élastique de 6 %. Les alliages produits contiennent de 1,1 à 3,8 % de Li. En France, Constellium produit de tels alliages à Issoire (63) et Montreuil-Juigné (49). Un Airbus A380 contient 13,4 t d'alliages Al-Li soit 5 % de la masse de l'appareil, l'Airbus A350 devrait en contenir 40,3 t soit 23 % de la masse totale.

Utilisations diverses :

- Utilisé, en pharmacie, dans les troubles bipolaires.
- Utilisé en électronique sous forme de niobate et tantalate de lithium.
- L'isotope ⁶Li est extrait du lithium naturel qui en contient 7,5 %. Il est utilisé pour produire du tritium ³H, par bombardement de neutrons selon la réaction :



Le tritium, de période 12,32 années, est utilisé dans la fusion nucléaire entre le deutérium et le tritium, principe de fonctionnement de la bombe atomique H ou du programme ITER).

- En pyrotechnie, sous forme de nitrate, il donne une couleur rouge.