

SELENIUM 2014

MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur de l'écorce terrestre est de 0,05 ppm.

Il n'existe pas de gisement propre de sélénium, celui-ci est, associé avec le tellure, principalement co-produit de la métallurgie du cuivre mais aussi de celles du plomb et du nickel. Le sélénium est présent dans des sulfures métalliques en substitution du soufre, sous forme de séléniures, dans lesquels le sélénium possède le degré d'oxydation -2, analogues aux sulfures, ou dans les parties oxydées, sous forme de sélénites, dans lesquels le sélénium possède le degré d'oxydation +4, analogues aux sulfites.

La métallurgie des minerais sulfurés de cuivre peut ainsi récupérer, en moyenne, 0,215 kg de Se/t de Cu et, pour des exploitations canadiennes, 0,64 kg de Se/t de Cu.

FABRICATION INDUSTRIELLE : comme co-production de la métallurgie du cuivre (voir le chapitre cuivre).

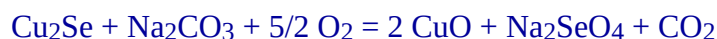
Le sélénium peut être récupéré lors du traitement, par pyrométallurgie, des minerais sulfurés de cuivre. Cela n'est pas le cas pour la voie hydrométallurgique.

Après le traitement pyrométallurgique des concentrés de cuivre, le sélénium, avec le tellure, se retrouve dans le blister, constitué, à 99 %, de cuivre. Celui-ci est purifié par électrolyse à anode soluble après avoir été coulé sous forme d'anodes et le cuivre, à 99,99 %, se dépose à la cathode. Lors de l'électrolyse, il se forme des boues qui renferment les impuretés, bismuth, or, argent, sélénium, tellure ainsi que de 15 à 35 % de cuivre. Celles-ci peuvent contenir de 5 à 25 % de sélénium, sous forme de séléniures et de tellurures, de cuivre, d'argent et d'or.

La plupart des raffineries de cuivre récupère ces boues mais elles ne sont exploitées pour la récupération du sélénium et des métaux précieux contenus que par une partie d'entre elles. Les autres les exportent vers les installations pratiquant cette récupération.

Le traitement des boues anodiques peut être réalisé selon 2 voies, après un traitement de lixiviation du cuivre, en général dans un autoclave, avec de l'acide sulfurique :

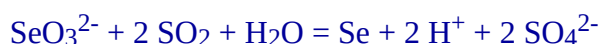
- **Par grillage alcalin** qui consiste à chauffer les boues, vers 530-650°C, en présence de carbonate de sodium, afin d'oxyder le sélénium et le tellure sous forme de sélérate et tellurate, dans lesquels le sélénium et le tellure possèdent le degré d'oxydation +6, comme pour les sulfates, puis à effectuer une lixiviation à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium. Le sélérate de sodium passe en solution, le tellurate reste dans la phase solide. Par exemple pour un séléniure de cuivre :



Le sélérate est réduit en sélénite à l'aide d'acide chlorhydrique concentré selon la réaction :



Puis le sélénite est réduit en sélénium, qui précipite, par du dioxyde de soufre ou des sels ferreux.



- **Par grillage sulfatant**, en présence d'acide sulfurique, vers 500-600°C, le sélénium est volatilisé sous forme de dioxyde alors que le dioxyde de tellure reste dans la phase solide. Par exemple pour le séléniure de cuivre :



Le dioxyde de soufre, formé lors du grillage, est utilisé, en partie, pour réduire le dioxyde de sélénium en sélénium selon la réaction :



Le sélénium obtenu contient des traces de tellure. Il est purifié par distillation sous vide, la température d'ébullition, à la pression atmosphérique, du sélénium étant de 685°C, celle du tellure, de 990°C.

PRODUCTIONS : en tonnes, en 2014. Monde : 2 700 à 3 000 t.

Japon	760	Pologne	80
Allemagne	700	Finlande	75
Chine, estimation	500	Chili	70
Belgique	200	Pérou	40
Russie	150	Etats-Unis	20 à 40
Canada	150	Inde (2013)	17

Source : USGS

Aux Etats-Unis, un seul producteur fournit du sélénium raffiné à partir d'une production primaire. Il s'agit d'Asarco, filiale de Grupo Mexico, à Amarillo, au Texas. Deux autres producteurs exportent soit des boues anoniques soit un concentré semi-raffiné renfermant 90 % de sélénium. Le sélénium provient de mines de cuivre de l'Arizona et de l'Utah.

En 2012, les importations chinoises ont porté sur 1 610 t de sélénium.

Réserves : estimées, en 2014, à partir des dépôts sulfurés de cuivre, elles sont de 120 000 t. En milliers de tonnes :

Chine	26	Etats-Unis	10
Chili	25	Canada	6
Russie	20	Pologne	3
Pérou	13		

Source : USGS

Producteurs : on retrouve les principaux producteurs de cuivre.

- Glencore, a produit, en 2009, 254 t de sélénium.

- Rio Tinto, produit 170 t/an.

- Grupo Mexico produit du sélénium à travers ses filiales, Asarco, aux Etats-Unis, à Amarillo, au Texas et Southern Copper, à Ilo, au Pérou et La Caridad au Mexique.

- Aurubis, possède une capacité de production de 250 t/an, à partir de concentrés de cuivre importés, dans ses raffineries de Hambourg, en Allemagne, Olen, en Belgique et Pirdop, en

Bulgarie. L'obtention de sélénium à 99,999 % de pureté est effectuée par sa filiale Retorte, à Röthenbach, en Allemagne.

- Umicore, dans sa raffinerie de Hoboken, en Belgique, possède une capacité de production de 600 t/an, avec une production de 100 à 200 t/an.

- Uralelectromed, filiale de Ural Mining and Metallurgical (UMMC) possède, en Russie, à Verkhnyaya, dans la région de Sverdlovsk, une capacité de production de 40 t/an.

- KGHM, en Pologne, exploite 3 mines souterraines de cuivre, à Lubin, Polkowice-Sieroszowice et Rudna, avec la production de concentrés de cuivre renfermant de 18 à 22 % de cuivre, 12 % de soufre, 1 900 g d'arsenic/t, 700 g d'argent/t, 45 g de sélénium/t. Les concentrés sont traités dans les fonderies et raffineries de Legnica et Glogów et les boues d'anodisation sont traitées à Glogów, avec, en 2011, une production de 85 t de sélénium de qualité technique à 99,94 %.

- Boliden, possède une capacité de production de 100 t/an de sélénium à 99,5 % dans ses raffineries de Rönnskar, en Suède et Pori, en Finlande.

RECYCLAGE : il concerne, pour l'instant, le sélénium présent sur les tambours des anciennes photocopieuses qui sont récupérées en fin de vie. Cela représente de 100 à 200 t/an. Dans cette application, le sélénium, déposé en couche mince de 50 à 60 µm, était employé pour ses propriétés photoconductrices. Il est isolant en absence de lumière et conducteur lorsqu'il est éclairé. Depuis les années 1990, le sélénium est remplacé par des photoconducteurs organiques.

SITUATION FRANCAISE : en 2014

- Importations de sélénium : 34 t du Royaume Uni à 41 %, d'Allemagne à 26 %, de Belgique à 21 %, de Chine à 9 %.

- Exportations de sélénium : 11 t vers l'Allemagne à 82 %, l'Italie à 9 %, le Maroc à 9 %.

UTILISATIONS :

Consommations annuelles : la Chine représente de 40 à 50 % de la consommation mondiale.

Secteurs d'utilisation : en 2014, dans le monde.

Métallurgie	40 %	Chimie et pigments	10 %
<u>Verre</u>	25 %	Electronique	10 %
Agriculture	10 %		

Source : USGS

Métallurgie : en Chine, 75 % de la consommation est destiné à la production de manganèse par voie électrolytique. Dans cette application, la consommation est de 1,2 à 2 kg de SeO₂/t de manganèse. Il entre comme ajout dans le cuivre et les aciers pour faciliter leur usinage.

Soudage : employé, avec le bismuth, comme alliage de brasage, en remplacement des soudures au plomb.

Industries verrières : le sélénium est employé comme décolorant dans le verre d'emballage en faisant disparaître la couleur verte apportée par les traces d'oxyde de fer présentes dans la silice. Dans un premier temps, de l'oxyde d'arsenic oxyde Fe(II) en Fe(III) puis le sélénium ou des sélénites de baryum ou de sodium sont ajoutés à des teneurs de 10 à 30 g de Se/t de verre. Seul 20 % du sélénium reste présent dans le verre car la plus grande partie est volatilisée. Dans les vitrages pour la construction et l'automobile, il réduit la transmission de la chaleur solaire.

Pigment : il est employé dans des matières plastiques, des céramiques et des verres, sous forme de sulfoséléniure de cadmium, pour donner une couleur variant du jaune au rouge. En particulier il colore en rouge vif les feux de signalisation. Cette application est en décroissance du fait de la toxicité du cadmium.

Chimie : il est employé comme catalyseur.

Electronique : il est employé dans des redresseurs de courant, des cellules photoélectriques, en détection infrarouge pour des longueurs d'onde comprises entre 1,5 et 5,2 μm .

Photovoltaïque : employé pour élaborer des couches minces d'environ 2 μm d'épaisseur de diséléniure de cuivre et d'indium (CIS) ou de diséléniure de cuivre, indium, gallium (CIGS) pour panneaux solaires.

Hygiène : employé dans les shampoings antipelliculaires, sous forme de sulfure de sélénium, SeS ou SeS₂, à des teneurs de 0,5 à 1 %.

Complément alimentaire : les apports recommandés dans l'alimentation humaine sont de 20 à 70 $\mu\text{g}/\text{jour}$. Il est, en général apporté par l'alimentation. Par exemple le thon, les moules, le foie renferment de 40 à 100 μg de Se/100g de produit, la dinde, le cabillaud, le saumon, de 20 à 40 $\mu\text{g}/100$ g, le pain, le fromage, de 3 à 10 $\mu\text{g}/100$ g.

Il est recommandé de ne pas dépasser 400 $\mu\text{g}/\text{j}$, le sélénium étant toxique à haute dose en donnant la sélénose, se traduisant par la perte des cheveux, des dommages neurologiques, puis une cirrhose du foie, un œdème pulmonaire et la mort.

Agriculture et élevage : il peut être ajouté dans les engrais dans des pays dont les sols sont déficients en sélénium. Il peut être ajouté à l'alimentation animale à des teneurs de 400 à 800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ d'aliment.