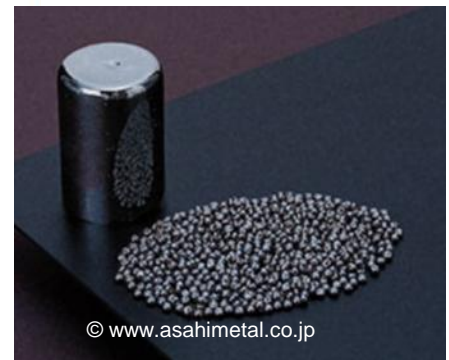


Le sélénium

www.mineralinfo.org



© www.asahimetal.co.jp

Décembre 2011

Le sélénium est un métalloïde utilisé en électronique et en photovoltaïque, en métallurgie, en verrerie. C'est aussi un oligo-élément, pour usages pharmaceutiques et agricoles

> Propriétés

Le sélénium (Se) est le 34^e élément chimique du tableau de Mendeleïev.

C'est un métalloïde du groupe de l'oxygène et du soufre. De densité moyenne, il fond à faible température.

Le sélénium est un semi-conducteur photosensible, avec des propriétés photovoltaïques..

Par ailleurs, c'est un oligo-élément indispensable à la santé humaine et animale, par ses vertus pharmaceutiques, bien que toxique à forte dose.

> Usages

Le sélénium est utilisé en métallurgie, en faibles proportions (0,04 à 0,35%), pour améliorer l'usinabilité d'aciers et d'alliages de cuivre.

Il rentre dans la composition des batteries hybrides au calcium (avec le plomb et l'antimoine dans les plaques positives) ainsi que dans l'électrolyte de production du manganèse pour en accroître la productivité (2 kg SeO₂ / t de Mn).

Dans le domaine électronique, le sélénium a été utilisé dans les photorécepteurs de photocopieurs et d'imprimantes laser, mais il a été substitué par d'autres types de photorécepteurs et ces produits sont maintenant recyclés.

Il est toujours utilisé dans les photorécepteurs de rayons X pour imagerie médicale, les détecteurs infrarouge, les redresseurs de courant, protecteurs de surtension, cellules photoélectrique.

Un important usage du sélénium est l'industrie du verre, comme décolorant de la teinte verte due au fer, et comme colorant de teinte rouge, ainsi en tant que réducteur de transmission thermique (verres teintés pour voiture et bâtiments).

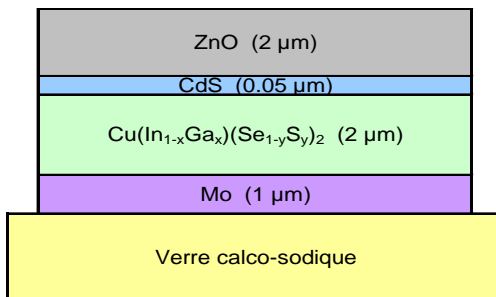
N° atomique	Masse atomique
34	78.96
Se	
Sélénium	
Pt de fusion	Pt d'ébullition
217°C	685°C
Densité	Clarke
4.28 à 4.81 <small>(selon formes)</small>	50 ppb



© Norilsk Nickel

> Usages (suite)

Le sélénium est utilisé pour les cellules photovoltaïques en couche mince, de type CIS (avec Cu, In) ou CIGS (avec Cu, In, Ga, S), d'une épaisseur de 2 µm.



Coupe de cellule photovoltaïque CIGS

L'utilisation de ce type de cellules est en croissance depuis 2007 car, malgré un rendement moindre que celui des cellules au silicium cristallin, elles sont plus fines et plus légères et leur impact environnemental est plus faible.

Le sélénium est un oligo-élément utilisé en compléments d'alimentation humaine (besoins 20 à 70 µg/j) et animale (traitement vétérinaire), ainsi qu'un composant de médicaments anticancéreux et dermatologiques. Il est ajouté à certains engrais pour pallier son manque dans les sols.

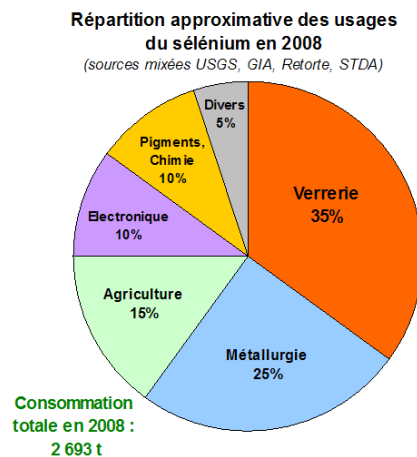
C'est aussi un pigment résistant dans les émaux, les peintures et les plastiques, un fongicide, et un composant pour de nombreuses applications en chimie.

Substitution : Pour certains usages industriels, il existe des substitutions possibles (cérium pour le verre, silicium et CdTe pour les panneaux photovoltaïques, soufre, plomb pour l'usinabilité des aciers, etc.), malgré des propriétés qui ne sont pas globalement équivalentes.

En tant qu'oligo-élément pour la santé humaine et animale, le sélénium n'est pas substituable.

> Consommation mondiale

La consommation mondiale est de l'ordre de 2 700 t/an (2011, selon USGS*). Elle se répartit pour un tiers dans la verrerie, un quart en métallurgie, le reste pour l'agriculture, l'électronique et la chimie.



La consommation pour la plupart des usages devrait suivre une croissance modérée proche de la croissance globale (en métallurgie et en verrerie par exemple), sauf pour la filière photovoltaïque CIGS, où, de 1 t de sélénium en 2007 à ses débuts, les besoins seront de 165 t en 2030 et de 336 t en 2050 (d'après Angerer et al., 2009).

Recyclage : Les usages du sélénium en verrerie, en métallurgie, en pigmentation, en agriculture, en alimentaire et en pharmacie sont très dispersifs et ce sélénium n'est pratiquement pas recyclable. Seul le sélénium utilisé en électronique est recyclable. Le sélénium des anciens tambours de photocopieurs est recyclé en fin de vie. Les panneaux photovoltaïques au sélénium (CIGS) ne se développent que depuis 2007 et ne pourront devenir une source de sélénium recyclé qu'à partir de 2030. La part de sélénium retraité est donc actuellement de moins de 10% de la consommation annuelle (100 à 200 t maximum).

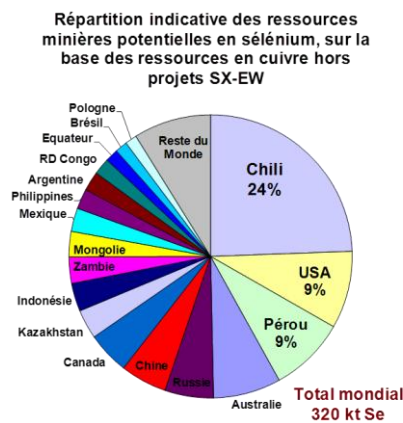
Risques sanitaires et réglementation : Le sélénium peut être absorbé par inhalation, par ingestion ou par la peau. Le sélénium élémentaire et les séléniures métalliques ont une faible toxicité car ils sont peu bio-disponibles, mais les sélérites et sélémates, ainsi que le séléniure d'hydrogène (H₂Se), gazeux, sont très toxiques.

L'exposition professionnelle en milieu industriel et les intoxications médicamenteuses sont les plus graves, l'alimentation étant la voie principale d'exposition chronique. L'Organisation Mondiale de la Santé a fixé la Dose Sans Effet Indésirable Observé (D.S.E.I.O.) à 240 mg/jour pour l'adulte (soit 4 mg/kg de poids corporel/jour en moyenne). A partir de cette valeur, l'OMS recommande que la concentration en sélénium dans l'eau de boisson soit inférieure à 10 mg/litre.

* US Geological Survey

> Ressources et production

Il n'y a pas de gisements spécifiques de sélénium, cet élément étant un sous-produit de la production de cuivre. On récupère en moyenne 1 kg de sélénium pour 4/5 t de cuivre. Comme le cuivre donc, 50% des ressources en Se sont situées en Amérique (du Nord et andine) et seulement 2,5% en UE (Pologne, Suède, Espagne, Finlande). La quantité de sélénium disponible dans les réserves mondiales de cuivre est estimée à 95 000 t (soit 25 à 30 ans de production), les ressources à 320 000 t.



Trente raffineries de cuivre extraient le sélénium de leurs boues anodiques dans de nombreux pays, mais peu de sociétés donnent leur chiffre de production et il y a peu de statistiques nationales.

En Europe, la production de Se provient de sociétés minières (KGHM en Pologne - 80 t, Boliden en Suède et en Finlande - 200 t) et de raffineries (Umicore en Belgique - 200 t, Aurubis en Allemagne - 700 t). Les autres producteurs sont le Japon, le Canada, la Russie et les USA.

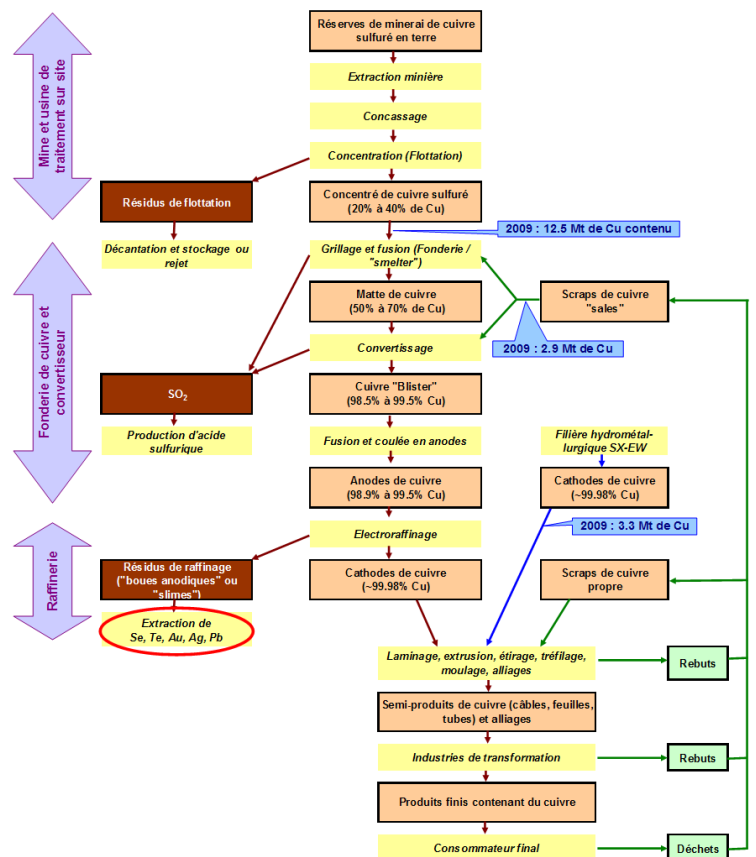
Il n'y a pas de production de sélénium en France, dont les ressources sont mal connues (Se n'a pas été dosé dans les gisements sulfurés susceptibles d'en contenir, et qui ont été exploités et sont fermés. Le gisement de cuivre de Chessy (69) pourrait en contenir un vingtain de tonnes, soit 2% de la production mondiale.

> Traitement des minerais

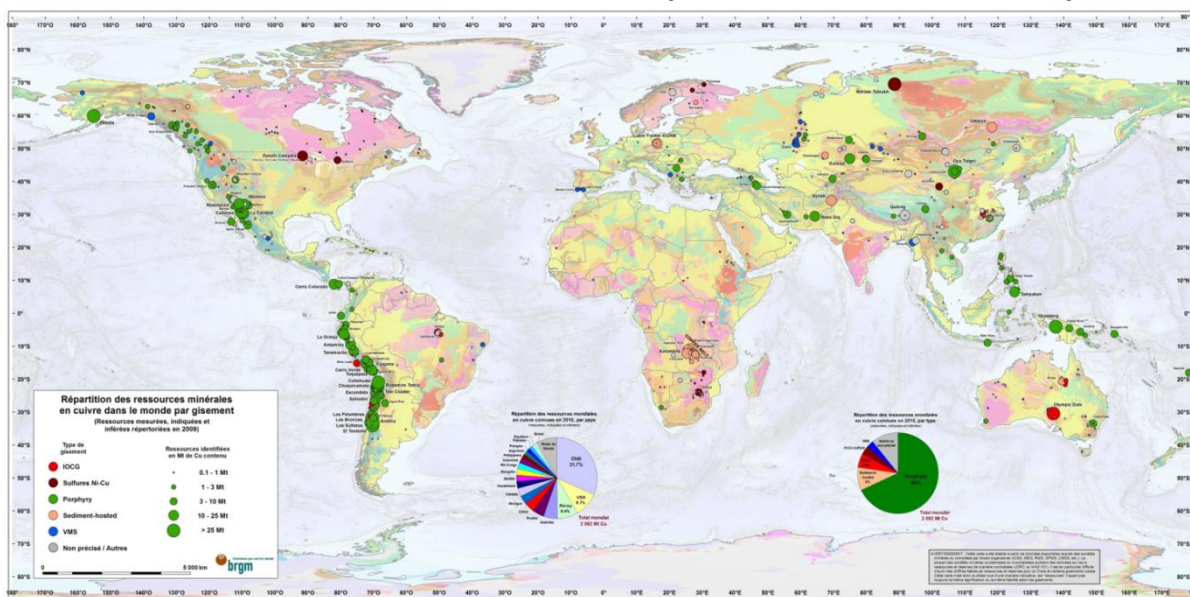
On extrait le sélénium des boues anodiques résiduelles de l'électro-raffinage du cuivre (7% en moyenne), obtenues à partir des concentrés miniers sulfurés (teneur en minerai de quelques dizaines de g/t), par grillage alcalin oxydant ou grillage sulfatant. L'oxyde est réduit par SO₂, puis le sélénium est purifié par distillation (vapométallurgie).

➤ Métallurgie (à partir de la production de cuivre)

Schéma du processus de production du cuivre par pyrométallurgie



Répartition des ressources minérales en cuivre, dans lesquelles le sélénium est un sous-produit



> Acteurs industriels

Les producteurs mondiaux de cuivre et de sélénium sont nombreux, par exemple :

- production minière : Xstrata, Freeport, Codelco, Norilsk, Southern Copper, Boliden, KGHM, Jiangxi Copper;
- raffineurs de cuivre: Umicore, Aurubis, 5NPlus, Nippon M&M, Mitsui M&M, Nikko Shoji, Pacific Rare Metals and Chemicals).

En France de nombreuses sociétés utilisent ou commercialisent du sélénium et ses composés :

- Azelis Electronics pour l'industrie des composants électroniques,
- MCP-France et Alfa Aesar France,

Parmi les sociétés qui utilisent du sélénium dans leurs processus de fabrications se trouvent :

- Les fabricants de panneaux photovoltaïques, comme Nexcis, qui doit démarrer la production industrielle de panneaux CIGS, Avancis (filiale allemande de Saint-Gobain, n°2 mondial du verre, qui doit en utiliser probablement pour les verres décolorés/colorés, à faible transmission thermique)
- Les fabricants de composants électroniques ou optiques (*Alcatel Lucent*, *Thalès* ?).

Les filiales Alliages (pour aciers spéciaux) de la société métallurgique *Eramet* consomment vraisemblablement de petites quantités de sélénium.

Les produits de ces fournisseurs se retrouvent dans la construction automobile (aciers, vitrages, composants électroniques..)

De nombreux fabricants de cosmétiques et produits de soins utilisent du sélénium, ainsi que des laboratoires pharmaceutiques qui proposent des compléments alimentaires au sélénium (quantités utilisées minimales).

Les entreprises d'alimentation animale (plus de 200, pour plus de 20 Mt de production) consomment probablement plusieurs tonnes de Se .

> Prix

Il n'existe pas de cotation ni de publication de prix du sélénium. Celui-ci s'est stabilisé vers 80 US\$/kg entre mars et août 2010, pour remonter à 105 US\$/kg en novembre 2010.

Les raisons qui ont justifié l'accroissement du prix du sélénium sont vraisemblablement liées à un déficit de l'offre par rapport à la demande. Ce déficit est difficile à établir du fait de l'absence de statistiques fiables sur l'offre : la production rapportée ne couvre que 55 à 75 % de la consommation, elle-même mal connue.

Il est donc difficile de pronostiquer une évolution des prix, bien que les besoins émergents en sélénium liés au développement des panneaux solaires CIGS devraient continuer à conforter la demande.

> Criticité

le niveau de criticité pour les approvisionnements en sélénium est évalué à « faible » car les producteurs sont nombreux et répartis dans plusieurs pays, alors que les industriels français n'en utilisent que de petites quantités.

Cependant le sélénium peut être critique pour une société comme Nexcis qui produit principalement du photovoltaïque CIGS. Pour la plupart des autres utilisateurs, il est considéré comme peu critique.

La criticité industrielle du sélénium est donc évaluée à « moyenne » mais pourrait toutefois s'accroître en fonction du développement de la filière photovoltaïque CIGS.

