Que peut-on extraire de l'eau de mer ? Cela peut-il être une méthode d'extraction utilisable ?

Frédéric Livet "Sauvons Le Climat" Ecole de Brest (2025)

Les composants essentiels de l'eau de mer

On va s'intéresser... à l'eau, au sel NaCl, au magnésium, au lithium, au fer, à l'uranium et au vanadium

	concentration in seawater			
element	mg kg ⁻¹ (ppm)	$\mathrm{mol}\ \mathrm{L}^{-1}$		
Cl	19 400	0.546		
Na	10 800	0.468		
Mg	1290	53×10^{-3}		
Ca	413	10.3×10^{-3}		
K	400	10.2×10^{-3}		
Li	0.18	26×10^{-6}		
Ni	0.005	8×10^{-9}		
Fe	0.0034	0.5×10^{-9}		
U	0.0033	14×10^{-9}		
V	0.00183	36×10^{-9}		
Cu	0.001	3×10^{-9}		
S	0.0009	28×10^{-3}		
Pb	0.00003	0.01×10^{-9}		

Un exemple: la désalination

La désalination est une activité de grande importance économique, bien qu'il ne s'agisse pas d'une recherche d'élément minoritaire. Essentiellement, il s'agit de retirer le sel de l'eau de mer. En théorie, l'énergie libre de dissolution d'une mole de sel s'écrit :

$$E = Ed^*c_m + RT(c^*Log(c) + (1-c)^*Log(1-c))$$

avec c = 0.6 concentration molaire de l'eau de mer, Ed l'enthalpie molaire de dissolution (Ed = 3.88 Kj/mole, c_m = 0.6 mole/l). Le deuxième terme est l'entropie : elle est négative (c = 0.035*18/58.5 = 0.0108, en proportion molaire), alors que Ed est positive. Il ressort ici que:

$$E = -1.565 \text{ kWh/m}^3$$

1.56 kWh est l'enthalpie libre minimale nécessaire pour extraire le sel d'un m³ d'eau de mer. Le procédé d'osmose inverse, le plus utilisé arrive à 2.5-3 kWh/m³.

Des usines gigantesques, une technique promise à un grand développement

Le dessalement augmente de 10% par an. C'est un moyen majeur de lutte contre les pénuries. Dernière installation: usine de 810 000 m³/j en Jordanie pour Amman... Elle fournira 40% de l'eau potable pour 3 millions d'habitants. Coût : 4 G€, avec les 445 km de réseau d'adduction. Il faut 3 kWh pour 1 m³ d'eau dessalée...

On produit plus de 30 millions de m³ par jour d'eau dessalée (350 m³/s) dans quelque 20 usines dans le monde.

C'est un bel exemple des progrès techniques, avec les oppositions classiques des milieux hostiles au progrès technique : argument des rejets de saumures, du caractère "non naturel" de l'obtention de l'eau, préférence donnée à l'économie (par la diète) de l'eau.

J'ai écrit un papier qui a à peu près 20 ans :

https://www.sauvonsleclimat.org/images/articles/pdf_files/etudes/Livet-dessalement.pdf

Premier composant : le sel NaCl

- Depuis l'antiquité, le sel est extrait de l'eau de mer dans des marais salants
- C'est une méthode très écologique de production:

■ Marais salants : 68 MJ/t de sel.

■Sel gemme : 195 MJ/t de sel.

▼Sel ignigène : de 2 200 à 2 500 MJ/t de sel.

- Il faut un climat adapté
- La France produit 4.3 Mt, dont 1.3 Mt en marais salants
- L'Inde produit 31 Mt, dont 80% en marais salants
- On utilisait le sel pour extraire aussi le magnésium (semble abandonné)



Les halogènes : iode et brome

Outre le chlore, les océans contiennent du brome (65 ppm) et de l'iode (60 ppb).

On extrait le brome en oxydant Br- avec du chlore et évaporation par circulation d'air. On part souvent de saumures naturelles (la Mer Morte contient ~5000 ppm de Br)

L'iode peut être obtenu en récoltant et incinérant des algues. Celles-ci sont capables de concentrer l'iode d'un facteur 1 000 à 100 000 (goémon). Ce procédé n'existe plus guère qu'en Chine

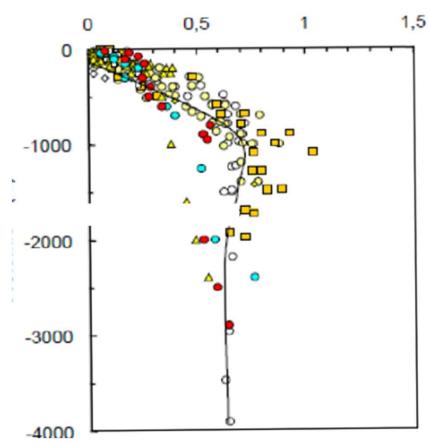
Le problème du fer

Fer dissous (nmol kg-1)

La concentration de Fer moyenne est de 3.4x10⁻⁹ (en poids). Comme le fer est indispensable à la vie, de larges étendues d'océan dans les régions tropicales sont stériles par manque de Fer. La réaction qui fait disparaître le fer est:

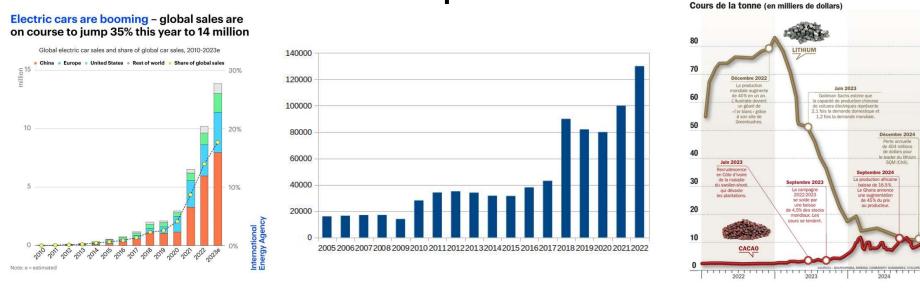
Elle est à l'origine des gigantesques gisements de "fer rubané" qui sont liés à la "grande oxydation" il y a ~2 Gannées.

La surface des océans est plus ou moins appauvrie (figure cijointe : 1 nm/kg ; c'est 5.6x10⁻⁹ en poids), ce qui conditionne la quantité de matière vivante. On propose de fertiliser les océans, avec les habituelles controverses:



https://fr.euronews.com/green/2024/09/18/la-fertilisation-en-fer-des-oceans-une-methode-controversee-de-decarbonation

L'Exemple du Lithium



En 2022, envolée de la voiture électrique. Or elle fonctionne grâce au développement de la batterie Lithium (~7kg/véhicule). On pense que l'extraction de lithium ne suivra pas : le cours s'envole vers 70 000 \$/tonne (stockage chinois). In fine on se rend compte qu'il y a plein de lithium, si on cherche. Le cours s'effondre, autour de 7-10 €/Kg, le prix du cacao !

Rappelons que si l'ensemble des voitures (80-100 millions en production annuelle) et des transports terrestres s'effectue avec des batteries lithium, il faut produire 1 Mt/an de Li.

Donc on n'exploitera pas le lithium des océans

(ni d'ailleurs le rubidium et le césium ??)

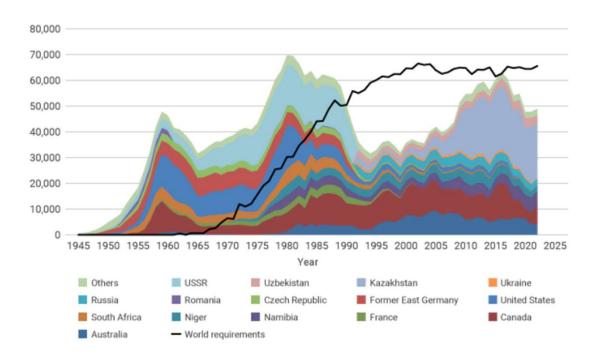
- Il y a des centaines de milliards de tonnes de lithium dans les océans
- Le Japon avait déjà développé des procédés pour l'extraire
- Sans doute des brevets avaient été pris
- C'est une attitude normale quand on craint une pénurie
- Mais les réserves terrestres accessibles ont crû d'un facteur 10 quand les besoins ont crû d'un facteur 10 (salar, mines..). USGS parle de 90 Mt exploitables...
- En France, dans l'Allier...
- Il faut une ressource autour de 7-10 €/kg... et les autorisations, principe de précaution oblige.

Le problème de l'uranium

- l'uranium est l'unique moyen de démarrer un cycle nucléaire, en fait U235:
- Aura-t-on assez d'uranium ? Les besoins prévisibles.
- Quel est le coût énergétique de l'extraction de l'uranium ?
- Quel est le prix de l'uranium ?
- Où trouve-t-on de l'uranium ?
- Comment estimer les réserves ? A quel prix ?
- Les découvertes et la prospection
- Les innovations qui peuvent changer les réserves

Les besoins en Uranium

- Pour résumer, il faut en France 20 g d'uranium naturel (à 0.75% de U235) pour produire 1 MWh d'électricité
- La France ne produit plus d'uranium. Elle importe 7000-8000 tonnes d'uranium par an.
- La production mondiale a beaucoup fluctué (aléas politiques, course aux armements, désarmements..).



La courbe noire montre les besoins mondiaux, la production a été très basse dans les années 1990-2000, depuis 10 ans, on est vers 50 000 t/an

Les besoins futurs en Uranium?

- Avec 417 réacteurs en service, 377 GW et 2900 TWh (2025), le nucléaire est en dessous de 10% de la production électrique mondiale.
- Les besoins annuels sont autour de 65 000 tonnes

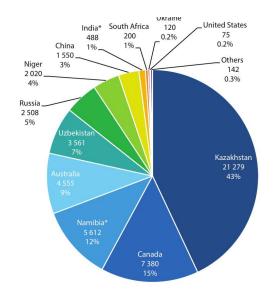
(as of 1 January 2023, tonnes U, rounded to nearest 100 tonnes[†])

Idoutified was a was	Cost ranges				
Identified resources	<usd 40="" kgu<="" th=""><th><usd 80="" kgu<="" th=""><th><usd 130="" kgu<="" th=""><th><usd 260="" kgu<="" th=""></usd></th></usd></th></usd></th></usd>	<usd 80="" kgu<="" th=""><th><usd 130="" kgu<="" th=""><th><usd 260="" kgu<="" th=""></usd></th></usd></th></usd>	<usd 130="" kgu<="" th=""><th><usd 260="" kgu<="" th=""></usd></th></usd>	<usd 260="" kgu<="" th=""></usd>	
Total in situ	808 300	2 313 000	7 943 700	10 714 400	
Total recoverable	666 900	1 881 100	5 925 700	7 934 500	

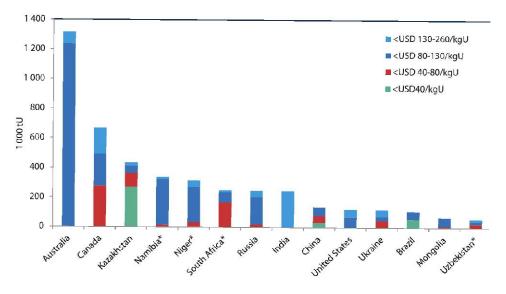
- Des estimations récentes: on en aurait pour plus de 100 ans !
- Mais un réacteur est construit pour 100 ans!
- Mais on parle d'un triplement de l'énergie nucléaire vers 2060!
- Il y a plein de gens qui construisent des réacteurs (10 par an en Chine, 400 en Chine en 2060 ?; 400 aux US ?)

Peut-on répondre à des besoins croissants ?

- Il est extrêmement difficile de donner une limite à une ressource, mais on sait que sans uranium, pas de substitution. Pensons au pétrole dont la production ne cesse de croître alors qu'on parle depuis 20 ans de "peak-oil"..
- La concentration dans la croûte terrestre est autour de 3 ppm.



Ventilation des producttions



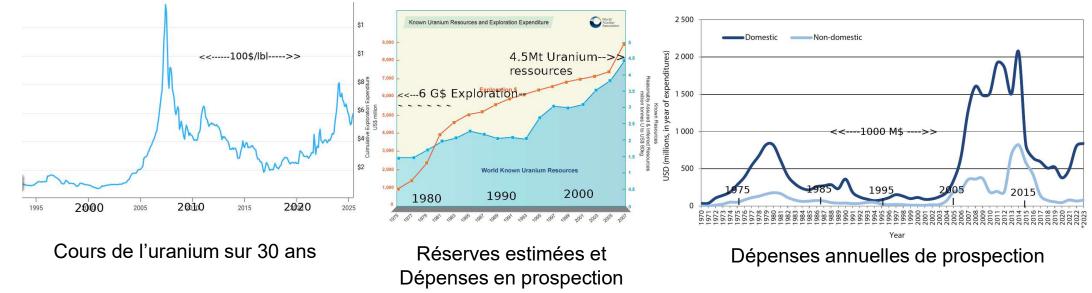
Localisation des ressources estimées

La France, l'Europe pourront-elles s'alimenter?

- Si demain, la production semble limitée, qui sera servi en premier ?
- Les réserves importantes identifiées sont en Australie et au Canada. Si on se rappelle l'épisode des sous-marins, on peut penser que la France et l'Europe ne seront pas les premiers servis... Même problème du côté de la Russie et de la Chine, et l'Afrique est bien instable (Niger)...
- Ces raisons ont conduit à ranimer la filière "rapide" que nous avions précocement développée et précocement abandonnée.
- Le plutonium est indispensable à la filière rapide et nous continuons à en être de bons spécialistes
- Mais aucun autre pays, sauf la Chine (les US demain ?) ne se prépare à l'utiliser.
- Donc une option pour l'instant est d'augmenter les ressources en uranium

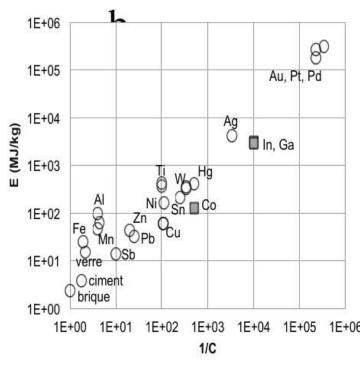
Comment discuter des ressources ?

"On" estime que la solution RNR (Pu-Na) serait 40% plus chère. Le prix (marché)
de l'uranium a fortement fluctué, suivant aleas politiques et besoins militaires en U.
Les dépenses en prospection ont aussi fortement varié (de 2G \$/an à 300 M€\$/an)



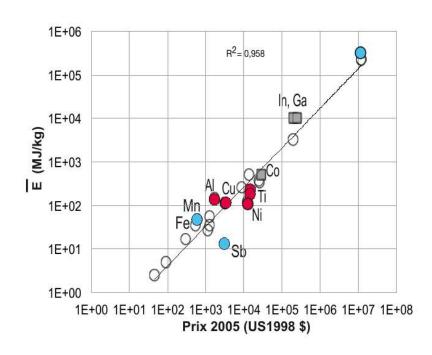
Si le kilo d'uranium reste en dessous de 200 €/kg, l'uranium intervient pour 4 €/MWh

Coûts économique et énergétique de l'uranium



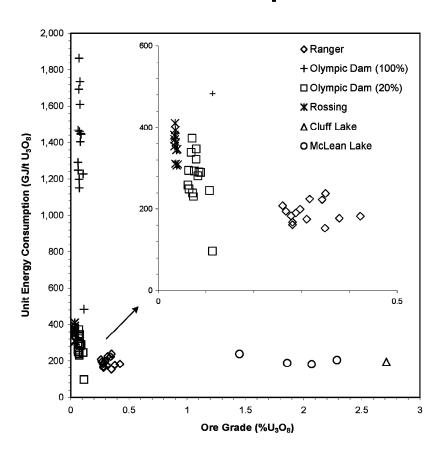
O. Vidal donne (à g.) un ordre de grandeur de l'énergie nécessaire pour extraire un métal d'un minerai de concentration c. Par exemple, c = 0.1% donne 1 GJ/kg, soit 0.3MWh. Or 1kg de U donne 50MWh.

1E+05 1E+06 Excellent EROI!



On peut ensuite relier le coût énergétique au coût de production (O. Vidal, à droite) : Ici, 1 GJ/kg donne 40\$/kg. Peut-on extrapoler à 0.01% ?

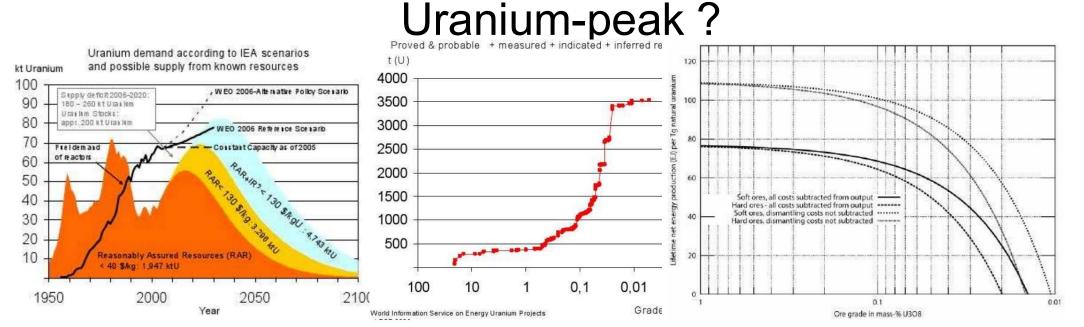
Une petite recension de O. Vidal



Ici, O. Vidal, dans un séminaire aux Houches, a donné des estimations du coût énergétique de l'extraction de l'uranium : on vérifie grossièrement qu'il faut ~200 GJ/tonne (0.05 MWh/kg) pour une teneur de 1% et 300 GJ/tonne (0.1 MWh/kg) pour une concentration de 0.1%.

Le cas de Olympic dam est intéressant : le gisement est à 0.035% (mais avec près de 2Mt de U!) et le coût énergétique est de ~1400 GJ/tonne (3-4 MWh/kg). Mais c'est surtout un gisement de cuivre, d'or.., et cela fausse les calculs.

Bien sûr, on va exploiter des gisements plus pauvres, mais jusqu'où ?



Ces figures sont des classiques du militantisme antinucléaire, basées sur la finitude des ressources. A gauche, on retrouve ici les mêmes extrapolations que pour le peak-oil; pic à 80 kt en 2035. La deuxième figure est un recensement de 300 mines d'uranium. Les réserves totales sont autour de 3.5 Mt d'uranium, et peu de mines ont une concentration <0.02%. Celle de droite est un classique de Strom-Smith (SS): on ne peut utiliser des minerais qui feraient moins de 0.03-0.02% de teneur. SS a publié sur ce thème depuis les années 1985. Voir: https://kenanaonline.com/files/0067/67973/NuclearPower.pdf

Réfutation suédoise:

https://world-nuclear.org/information-library/energy-and-the-environment/energy-return-on-investment

Il faut trouver de nouvelles sources d'uranium

- Les RNR ne sont pas prêts
- The International Atomic Energy Agency has revised upwards its forecast for new nuclear capacity, with its highcase scenario suggesting a 2.6-times increase from 377 GW of capacity in 2024 to 992 GW by 2050.
- On a beaucoup de sources qui peuvent coûter cher, mais qui semblent significatives : schistes, phosphates
- La plupart des minerais dont on a annoncé le déclin se sont avérés bien résilients. Exemple le cuivre
- Les coûts d'extraction de la plupart des minerais ont décru. Exemple, le cuivre, le pétrole...
- On peut envisager d'extraire l'uranium de l'eau de mer: 4.5 Gt pourraient fournir l'énergie de l'humanité pendant des millénaires.

L'uranium dans l'eau de mer

- L'uranium est en concentration de 3.3x10⁻⁹ en poids
- Il y en a 4.5 Gt, mais il faut le récupérer!
- Cela donne une concentration molaire $c_m = 3.3x10^{-9}x18/238 = 0.25x10^{-9}$
- On peut estimer l'énergie libre de dissolution d'une tonne d'uranium :
- $E\sim-(1000/0.238)xRTxLn(c_m)=-226 MJ=-0.063 MWh/t$
- Cela donne une limite inférieure à tout procédé.
- Rappelons que l'énergie nécessaire à l'extraction du sol est ~0.1-1 GWh/t

Un très bel exemple de mauvaise science

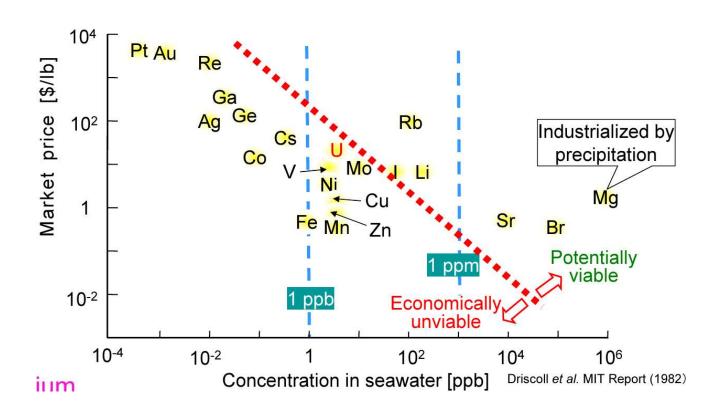
 Un article, souvent cité de Ugo Bardi, un éminent scientifique de l'ASPO, dézingue toute tentative d'extraire l'uranium de l'eau de mer :

"This paper reports an estimate of the feasibility of the extraction of these metal ions on the basis of the energy needed. In most cases, the result is that extraction in amounts comparable to the present production from land mines would be impossible because of the very large amount of energy needed. This conclusion holds also for uranium as fuel for the present generation of nuclear fission plants."

- Bardi s'appuie sur le coût énergétique de faire passer l'eau de mer à travers des membranes. Il en déduit que l'EROI (Energy Return Of Interest) exclut le procédé.
- Or la thermodynamique fixe autour de 0.1 MWh l'énergie minimale d'extraction de 1 tonne d'uranium naturel (précédente slide)

Source: https://energieetenvironnement.com/2071-1050/2/4/980
https://energieetenvironnement.com/2019/06/23/pour-en-finir-avec-luranium-marin/

D'anciennes estimations MIT



Les tentatives d'extraire l'uranium de l'eau de mer

Bien sûr on ne va pas pomper (Shadocks) l'eau de mer !

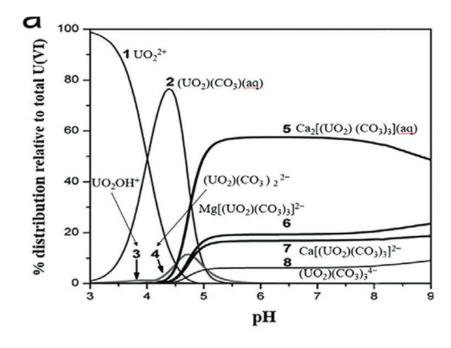
L'uranium dissous est sous la valence 6, et il est (ph=8.3) en solution sous la

forme de l'ion complexe:

$$(UO_2)(CO_3)_3^{4-}$$

Soit on va récupérer cet ion UO_2^{2+} (résine échangeuse d'ion)

Soit on va le réduire : U_{VI}→U_{IV}, U_{IV} est insoluble et précipite



Action d'une résine à l'amidoxine

$$-R-C NOH H2N C-R-+ \begin{bmatrix} UO2(CO3)3 \end{bmatrix}^{4-} \\ NH2 HON Uranium oxide Amidoxime group tri-carbonate in seawater of pH 8.3 Coordination bond$$

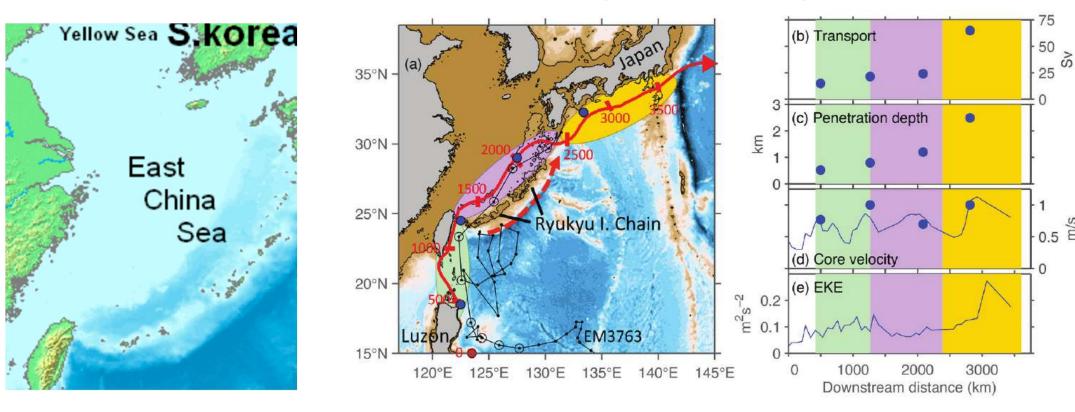
$$-R-C NO H2N C-R-+ 2H++3CO2-3 C-R-+ 2H++3CO2-3$$

La plupart des méthodes d'extraction sont basées sur cette résine plus ou moins modifiée, Elle est greffée de diverses manières (faisceau électronique, irradiation UV ou Solaire..) sur un polymère, qui lui donne sa solidité et son insolubilité. C'est un très beau travail des physocochimistes, des polyméristes, des spcécialistes de la chimie quantique. Il y a une bonne dizaine de méthodes de synthèse....

Tous les procédés utilisés doivent maximiser la surface de contact avec l'eau de la mer :

Fibres, nanopores, micropores, micelles, gels..

Une étude menée pour le Japon

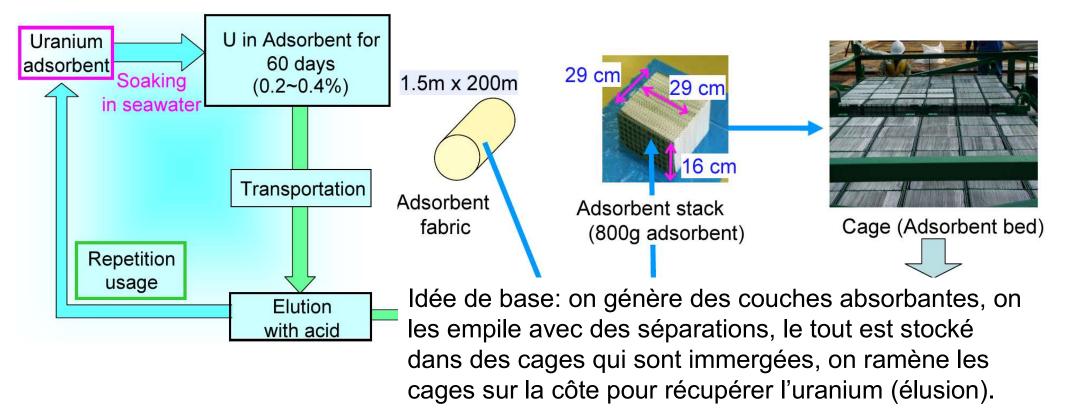


Un grand courant : le Kuroshio. Transporte > 25 SV (sverdrups), 25 Mt eau/s, avec 2.6 Mt d'uranium par an.

Une tentative japonaise (années 2010)

- Le Japon a essayé d'estimer comment on pourrait construire une installation capable d'extraire 1200 t/an d'uranium. On trouve un premier calcul des coûts dans le travail de Leslie Faburel (2002, sous la houlette de D. Greneche), basé sur le procédé décrit ci-dessus.
- Ceux-ci varient entre 200 et 400 €/kg, alors que le prix de l'uranium miné était inférieur d'un facteur 10 (notons aussi depuis une inflation facteur ~2).
- Cependant, on note que le poste principal était la fabrication des cages, et leur manipulation.

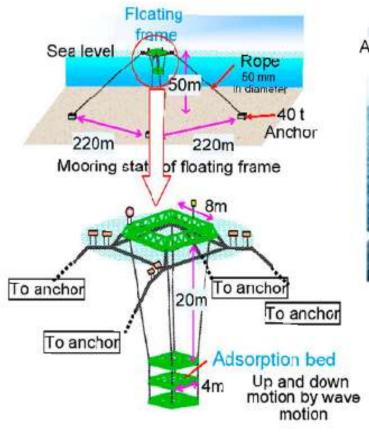
Empilement absorbant dans des cages amovibles

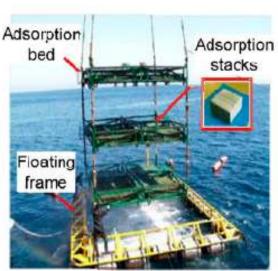


Un disposiif utilisant un polymère greffé avec de l'amidoxine

Le polymère était positionné dans 3 lits superposés. Poids total 350kg. Mouvement dû aux vagues, mer peu chaude, peu de courant.

Au bout d'un an, on récupère 1kg de "yellow cake" (U3O8)





Drawing up of adsorption bed packed with adsorbent stacks at northern sea in Japan (350 kg in three adsorbent beds)

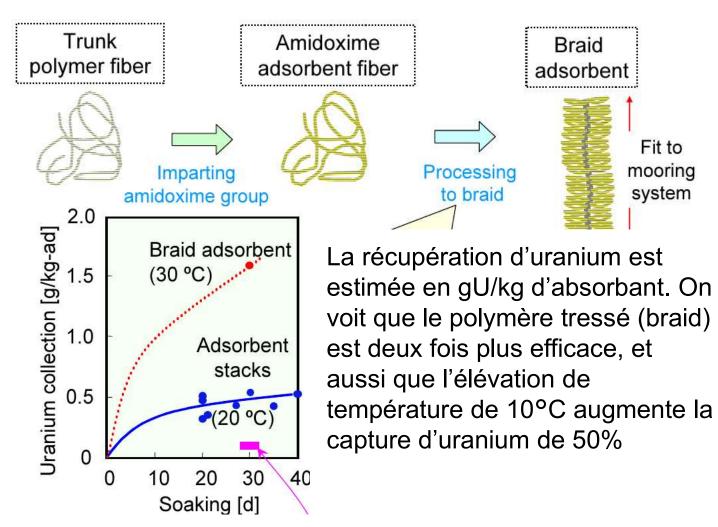
Les estimations de coûts

Table 1 Cost comparison of the two strategies to the JAEA concept for 1200 tonnes of uranium annually (in 2013 US\$)

		2013 050	<u>, </u>			
	JAEA concept ¹⁴ (Sachde cost analysis ¹⁵)		Strategy 1: 3D Net		Strategy 2: Continuous Symbiotic	
	\$	\$/kg-U	\$	\$/kg-U	\$	\$/kg-U
Adsorbent	651.5 M/yr.	542.95	291.3 M/yr.	242.77	330.3 M/yr.	275.28
Mooring and Recovery						
Capital cost						
Ship	616.4 M	67.53	33.9 M	3.71	37.8 M	4.14
Chain/cable	1728.3 M	189.35	107.1 M	0.93	52.5 M	5.75
Recovery equipment	-	-	16.9 M	1.86	147.3 M	16.14
Additional mooring	=	-	34.5 M	3.78	-	-
Total capital M&R (incl.	2837.0 M	310.83	222.5 M	25.50	287.5 M	31.50
delivery and contingency)						
Operational cost						
Fuel	30.7 M/yr.	25.58	6.5 M/yr.	5.45	2.3 M/yr.	1.89
Labor	146.2 M/yr.	121.86	2.5 M/yr.	2.08	14.0 M/yr.	11.63
Site rental	2.4 M/yr.	2.01	2.4 M/yr.	2.01	-	-
Net material and fab.	-	_	1.1 M/yr.	0.94	1.4 M/yr.	1.14
Maintenance and other	104.1 M/yr.	86.75	8.9 M/yr.	7.42	11.5 M/yr.	9.58
Total oper. M&R (incl.	311.8 M/yr.	259.83	23.6 M/yr.	19.68	32.0 M/yr.	26.67
contingency)						
Total M&R		570.66		45.57		58.17

Estimation canadienne: le prix de l'installation et du transport est important.

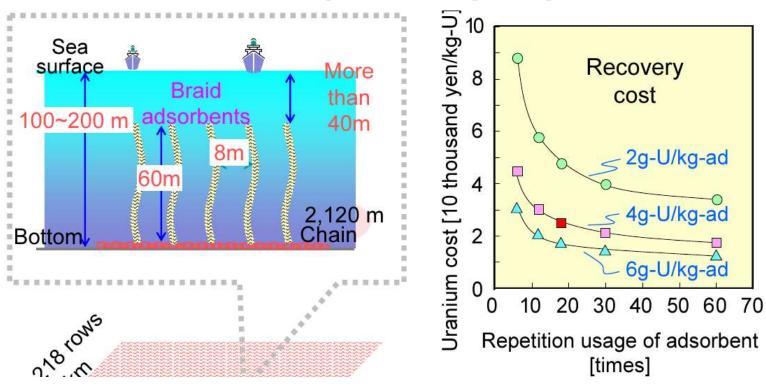
Une autre méthode de mise en place





Récupératio

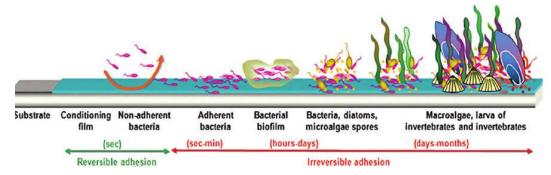
Le dispositif proposé



On a maintenant des tresses d'absorbants posés sur le fond, attachés à une chaîne et flottant librement ? L'auteur (Tamada) estime le prix de l'uranium à partir du taux de récupération et du nombre de répétition de l'usage de l'absorbant (200 yens = 1 €).

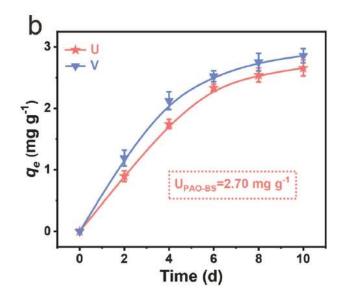
Pourquoi les polymères se dégradent

En premier lieu, les absorbants doivent rester 10 jours à 2 mois dans la mer



Développement des organismes dans l'eau de mer

Ensuite, les absorbants sont peu sélectifs et ils incorporent du vanadium. Lors de l'élusion (HCl en général), il est nécessaire de renforcer le titrage pour solubiliser le vanadium, ce qui induit une détérioration supplémentaire

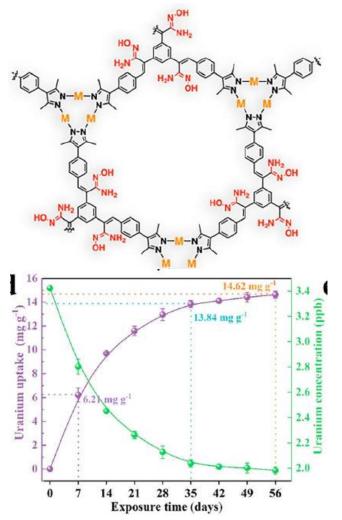


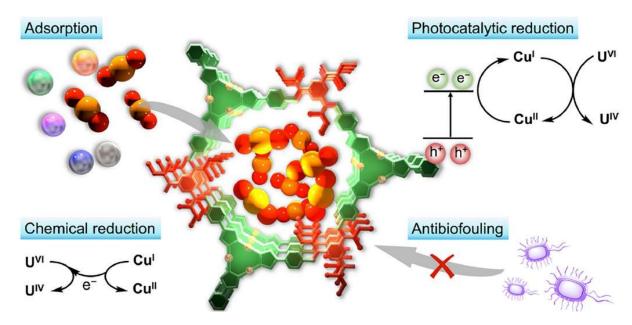
Depuis 2011, la Chine court en tête

Effet Fukushima?

- La Chine a un gros programme nucléaire (400 GW en 2060 ?). Outre une grosse activité de prospection sur son sol, elle est très présente dans l'extraction de l'eau de mer.
- Développement des MOF (metal-organic frameworks) calculés par des méthodes de chimie quantique
- Développement de méthodes électrochimiques
- Mise en place de stations expérimentales

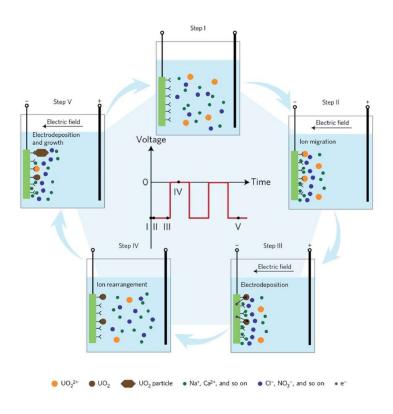
Les structures MOF

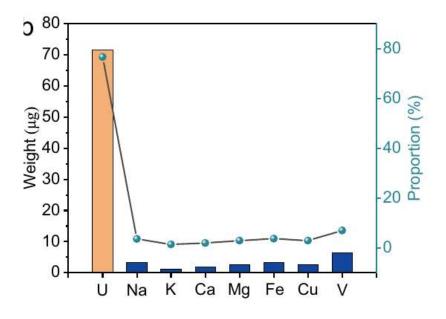




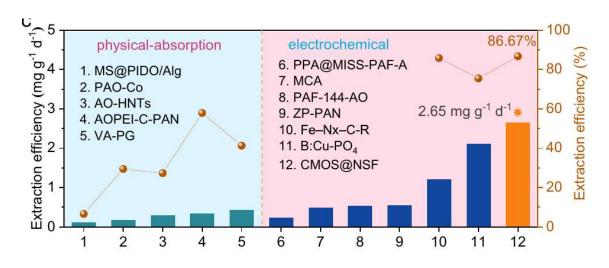
Ce sont des méthodes, photocatalytiques ou de réduction par oxydation du métal du MOF qui ont une grande efficacité.

Les méthodes électrochimiques



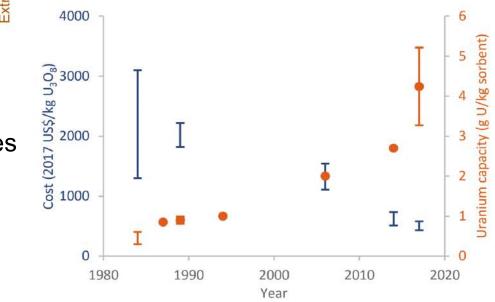


Des estimations des progrès techniques



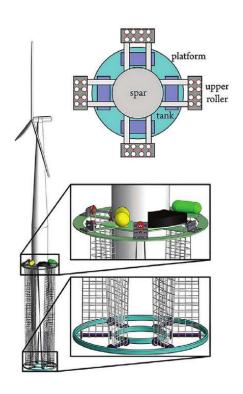
On essaie de résumer les progrès techniques II y a des papiers (chinois) qui tablent sur moins de 150 \$/kg.

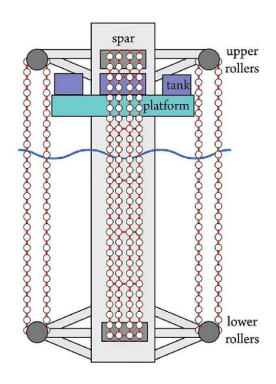
Les méthodes électrochimiques apparaissent plus rapides et efficaces. Mais comment les monter "in situ"?

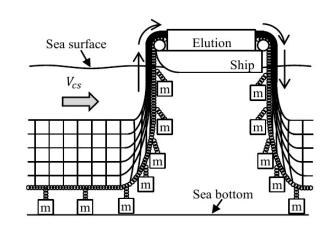


Les dispositifs imaginés et construits

On se base sur les pylônes des éoliennes offshore







On a un bateau qui relève les "filets"



Une plate-forme chinoise

Va-t-on exploiter l'uranium de l'eau de mer?

- Tant que le prix est <200 \$/kg, ancune raison de changer
- Il est difficile de dire combien les mines peuvent donner, car les recherches d'uranium sont restées assez modestes (3.2 G\$ en 2024 pour rechercher le cuivre, 600 G\$ pour exploration/extraction de pétrole, autour de 1 G\$ pour la prospection de l'uranium)
- Les techniques minières évoluent, des ressources peuvent devenir rentables (shales d'Estonie : 6 MtU et de Scandinavie : 6 MtU, phosphates...)
- Il est peu probable que l'U de l'eau de mer soit à moins de 200 \$/kg
- Il faut bien sûr préparer sérieusement le passage à la surgénération (RNR) https://www.revolution-energetique.com/actus/voici-le-premier-kilogramme-duranium-extrait-de-leau-de-mer

Extraction methods	Defects	Advantages		
Electrochemical	High energy consumption	i) High capture amount ii) Fast extraction rate iii) Good selectivity		
Photocatalysis	1 Limited photocatalysts2 Susceptible to other factors	i) High efficiencyii) Easy operationiii) Good selectivityiv) Good reusability		
Adsorption	1 Limited capture amount2 Poor selectivity	i) Simple operationii) Less secondary pollutioniii) Good reusability		

Merci