ANTIMOINE 2022

Matières premières

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 0,2 ppm d'antimoine.

L'antimoine, Sb, sous forme sulfurée, Sb_2S_3 ou $Pb_2Sb_2S_5$, est présent dans les gisements de minerais sulfurés de plomb, de cuivre, d'argent. C'est souvent un co-produit de la métallurgie de ces métaux.

Minerais : les principaux sont sulfurés, sous forme de stibine Sb_2S_3, de jamesonite $Pb_2Sb_2S_5$, de tétraédrite $Cu_{12}Sb_4S_{13}$. Des minerais oxydés, valentinite et senarmontite (Sb_2O_3) sont également exploités. Les minerais sulfurés exploités en Chine ont une teneur d'environ 2,7 % de Sb.

L'or, l'argent et le mercure accompagnent souvent l'antimoine dans ses minerais. Les producteurs d'or sont parfois également producteurs d'antimoine, comme par exemple les producteurs russes GeoProMining et Polyus.

Productions minières

[fc-chart id="production-miniere-antimoine"]

en tonnes de Sb contenu

Chine	60 000	Bolivie	2 500
Russie	20 000	Turquie	1 300
Tadjikistan	17 000	Mexique	800
Australie	4 000	Iran	400
Birmanie	4 000	Vietnam	300

Source : USGS

Il n'y a pas de production minière d'antimoine dans l'Union européenne.

- Depuis 1990, la Chine représente généralement plus de 70 % de la production minière totale d'antimoine. Le gisement chinois le plus important est celui de Xikuangshan, dans la province du Hunan, exploité dans le complexe de Lengshuijiang par Hsikwangshan Twinkling Star, filiale de Hunan Nonferrous Metals Corp., elle même contrôlée par le groupe d'État China Minmetals Corp. Le gisement couvre une surface de 16 km^2 avec deux couches de 2,5 à 5 m d'épaisseur et une teneur de 4 % de Sb. Les capacités de production sont de 20 000 t/an de métal et de 40 000 t/an de trioxyde.
  Le deuxième plus important producteur chinois et mondial est Hunan Chenzhou Mining, devenu, en 2018, Hunan Gold, filiale du groupe Jie Fu Corp. avec, en 2017, une production de 27 000 t de Sb contenu, 2 300 t de tungstène et 30 t d'or.
- La production russe était réalisée ces dernières années par la société GeoProMining, qui exploite en Sibérie orientale, en Yakutia, les mines d'antimoine et d'or de Sentachan avec une capacité de 30 000 t/an de concentrés, Sarylakha avec une capacité de 79 000 t/an de concentrés, Vzbros avec une capacité de 245 000 t/an renfermant 4 % de Sb et 14,8 g/t d'or et Kim avec une capacité de 90 000 t/an renfermant 7,7 % de Sb et 2,7 g/t d'or. Les concentrés produits sont exportés vers la Chine par le port de Magadan avec, en 2020, une

production de 6 567 t de Sb contenu.
Depuis 2018, le producteur d'or Polyus a démarré une production de concentrés d'antimoine, sur le site de la mine d'Olimpiada, dans la région de Krasnoyarsk. Les concentrés, avec une production de 30 420 t en 2022, renferment 4 391 t de Sb et 2,6 t d'or. Ils sont expédiés en Chine pour leur traitement.

- Au Tadjikistan, la production, associée à celle de mercure, est réalisée dans le complexe de Anzob Mining and Beneficiation, sur le gisement de Jijikurt, dans la région de Sughd, exploité en joint venture avec 49 % pour la société Comsup Commodities (États-Unis).
- En Australie, la mine souterraine d'or-antimoine de Costerfield, dans l'état de Victoria, exploitée par Mandalay Resources, a produit, en 2022, 2 292 t d'antimoine et 1,489 t d'or, avec des réserves prouvées et probables de 769 000 t renfermant 2,5 % de Sb et 12,6 g/t d'or. Les concentrés produits sont expédiés en Chine.
- La production bolivienne est réalisée à 80 % dans de petites mines et des coopératives. Le groupe St Louis (États-Unis) exploite des mines en Bolivie.
- En Turquie, de nombreuses mines sont exploitées avec en particulier la société Ozdemir Antimuan Madenleri, qui exploite la mine souterraine de Turhal et le groupe Cengiz Holding, celle de Haliköy dans la province d'Izmir.

Commerce international : en 2022.

Principaux pays exportateurs sur un total mondial de 45 313 t de minerais et concentrés.

en tonnes de minerais et concentrés

Tadjikistan	9 911	Bolivie	3 289
Australie	8 106	Thaïlande	2 604
Russie	7 518	Turquie	2 285
Canada	3 626	Chine	1 934

Source : ITC

Les exportations du Tadjikistan sont destinées à 92 % à la Chine.

Principaux pays importateurs sur un total mondial de 46 524 t de minerais et concentrés.

en tonnes de minerais et concentrés

Chine	29 093	Oman	2 409
Inde	6 456	Vietnam	2 231
Thaïlande	3 680	Italie	1 578

Source : ITC

Les importations chinoises proviennent à 27 % du Tadjikistan, 24 % de Russie, 24 % d'Australie, 10 % de Birmanie.

[fc-chart id="reserves-antimoine"]

en milliers de tonnes de Sb contenu

Chine	350	Australie	120
Russie	350	Turquie	100
Bolivie	310	Canada	78
Kirghizistan	260	États-Unis	60
Birmanie	140	Tadjikistan	50

Source : USGS

Les réserves chinoises sont principalement situées dans la province du Hunan.

Élaboration industrielle

Les minerais sulfurés sont traités, après broyage, principalement par flottation, avec un taux de récupération de 80 à 95 % et l'obtention de concentrés renfermant de 60 à 68 % d'antimoine.
Les minerais oxydés sont concentrés à l'aide de méthodes gravimétrique, par exemple avec des tables à secousses ou des spirales, le taux de récupération étant d'environ 50 % en donnant des concentrés renfermant de 25 à 40 % d'antimoine.

Les concentrés miniers sont ensuite traités par pyrométallurgie ou par hydrométallurgie.

Traitements pyrométallurgiques : le choix du procédé dépend principalement de la teneur en antimoine des concentrés.

Les concentrés titrant entre 5 et 25 % de Sb subissent un grillage, vers 1000°C, donnant de l'oxyde brut volatil selon la réaction :

$$Sb_2S_3 + 9/2\ O_{2(g)} = Sb_2O_{3(g)} + 3\ SO_{2(g)}$$

L'oxyde est récupéré dans les gaz de combustion. L'apport en dioxygène ne doit pas être trop important afin d'éviter la formation de tétraoxyde Sb_2O_4 non volatil. La qualité de l'oxyde obtenu dépend des conditions de grillage. L'oxyde peut être commercialisé dans cet état mais, en général, il est purifié soit directement soit en passant par la formation du métal.
La réduction de l'oxyde, en présence de charbon générant du monoxyde de carbone, est réalisée dans un four réverbère, vers 1200°C, selon la réaction :

$$Sb_2O_3 + 3\ CO = 2\ Sb + 3\ CO_2$$

Les concentrés titrant entre 25 et 40 % de Sb sont réduits dans un haut fourneau, entre 1200 et 1400°C. En présence d'air, une partie du sulfure est transformée en oxyde par grillage et ce dernier réagit avec le sulfure restant selon la réaction :

$$2\ Sb_2O_3 + Sb_2S_3 = 6\ Sb + 3\ SO_2$$

Les concentrés riches en antimoine, avec des teneurs supérieures à 45 % peuvent subir une liquation, en atmosphère réductrice pour éviter l'oxydation de l'antimoine et à une température comprise entre 550 et 600°C, entre les températures de fusion et d'évaporation du sulfure. Le sulfure liquide est ainsi extrait du concentré et récupéré pour subir l'opération de réduction en métal. Celle-ci peut être réalisée, à l'état fondu, à l'aide de fer selon la réaction :

$$Sb_2S_3 + 3\ Fe = 2\ Sb + 3\ FeS$$

Dans tous les cas le métal obtenu est, en grande partie, transformé, par oxydation, à 1000°C, par de l'air comprimé, en trioxyde (Sb_2O_3) purifié selon la réaction :

$$2\ Sb + 3/2\ O_2 = Sb_2O_3$$

Les concentrés les plus riches, avec une teneur supérieure à 50 % de Sb, peuvent subir d'abord un grillage transformant le sulfure en oxyde, puis une réduction à l'aide de coke.

Traitements hydrométallurgiques : ils comportent une première étape de lixiviation permettant d'extraire l'antimoine du concentré minier et une seconde étape de réduction par électrolyse.

Le principal solvant de lixiviation est une solution de sulfure et d'hydroxyde de sodium, en présence de soufre. On obtient une solution de thioantimoniate de sodium (Na_3SbS_4) puis, une électrolyse permet de recueillir l'antimoine sur la cathode avec une pureté qui peut atteindre 99,5 %.

Formes de commercialisation :

Le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3 ou ATO) représente 60 % de la production d'antimoine, l'antimoine métallique, appelé régule, 36 % (environ une moitié sous forme de métal et une autre moitié allié au plomb), l'antimoniate de sodium ($NaSbO_3$), 4 %. Ce dernier est principalement utilisé par les industries verrières et céramiques.

Productions

En 2016, la production mondiale de trioxyde d'antimoine est d'environ 130 000 t/an.
La production d'oxydes raffinés est mieux répartie dans le monde que celle de l'oxyde brut avec, en particulier, une production européenne importante à partir d'oxydes bruts ou de métal importés. En 2019, la production de trioxyde d'antimoine dans l'Union européenne a été de 26 905 t dont 15 845 t, en France, en 2017.

Commerce international d'antimoine brut et de poudre : en 2022.

Principaux pays exportateurs.

en tonnes

Chine	11 183	États-Unis	2 519
Vietnam	5 847	Corée du Sud	1 663
Pérou	4 442	Thaïlande	1 590

Source : ITC

Les exportations chinoises sont destinées à 32 % aux Pays Bas, 19 % aux États-Unis, 18 % au Japon, 8 % à la Corée du Sud, 7 % à la Belgique.

Principaux pays importateurs sur un total mondial de 44 003 t, en 2021.

en tonnes

France	9 313	Equateur	3 985
États-Unis	6 538	Corée du Sud	2 789
Japon	5 239	Espagne	1 788
Belgique	4 809	Inde	1 203

Source : ITC

Les importations des États-Unis proviennent à 36 % de Chine, 18 % d'Inde, 15 % d'Oman, 12 % de Thaïlande.

Producteurs :

- Les principaux producteurs de métal, d'oxydes bruts et de sels, sont chinois. En plus de sa production minière importante, la Chine importe des minerais et des concentrés pour produire métal et oxydes.

- Aux États-Unis, une seule société, United State Antimony Corporation (USAC), produit du métal et des composés d'antimoine dans son usine de Thompson Falls, dans le Montana, à partir de minerais importés ou produits par cette société au Mexique, dans 5 mines dont Los Juarez dans l'État de Queretaro et Wadley dans l'État de San Luis de Potosi. Dans ce pays, USAC possède également une usine métallurgique à Madero, dans l'État de Coahuila. En 2022, les ventes de USAC, ont porté sur 632 t d'antimoine contenu dans les produits élaborés.
- Le groupe néerlandais AMG, dont les deux sociétés françaises SICA, Société Industrielle et Chimique de L'Aisne basée à Chauny (02) et PCDL, Produits Chimiques de Lucette basée à Le Genest Saint Isle (53) sur une ancienne mine d'or et d'antimoine sont filiales. La capacité de production du groupe est de 15 000 t/an de trioxyde d'antimoine.
- En Oman, au port de Sohar, la société Strategic & Precious Metals Processing (SPMP) a construit, une unité métallurgique à partir de concentrés importés, d'une capacité de 20 000 t/an d'antimoine contenu dans du métal et du trioxyde, ainsi que 1,5 t d'or, qui est opérationnelle en 2020. La société TriStar Resources possède 40 % de SPMP avec le fond souverain d'Oman qui possède également 40 % de la société.

Recyclage

L'antimoine contenu dans les alliages est très bien recyclé, en particulier celui des alliages Pb-Sb utilisés dans les accumulateurs au plomb. Toutefois, cette récupération est en constante diminution avec la substitution de l'antimoine par d'autres éléments dans les plaques de batteries.
L'antimoine recyclé représente, en 2010, dans le monde, 56 % de la consommation d'antimoine pour l'élaboration des alliages de plomb.

En Europe, Campine, est une importante société qui recycle l'antimoine des batteries usagées, à Beerse, en Belgique, avec une production d'antimoine recyclé donnant 12 000 t/an de trioxyde à côté de 64 300 t de plomb.
Le groupe Recylex issu de la fusion de Preussag (Allemagne) et Peñarroya (France) exploite, en France, 2 centres de récupération de batteries, à Escandoeuvre (59) et Villefranche-sur-Saône (69). Le polypropylène est récupéré à Villefranche-sur-Saöne et le métal envoyé principalement à Nordenham, en Allemagne. Ainsi, Recylex a recyclé, en 2020, 61 000 t de batteries.

Dans les autres utilisations, retardateur de flamme, verres, céramiques, l'antimoine est trop dispersé pour envisager, pour l'instant, une récupération.

En 2019, le taux de recyclage mondial est de 20 %. Aux États Unis, en 2022, il est de 15 %.

Situation française

En 2022.

Minerai : en France, la stibine (Sb_2S_3) était exploitée depuis le XVIIIème siècle. De 1890 à 1908, la France a occupé le premier rang mondial des producteurs miniers et la métallurgie de l'antimoine a pris son essor au début du XXème siècle. La production minière française commença à décliner à partir de cette date pour cesser en 1935, malgré quelques brèves tentatives d'exploitation jusqu'en 1991 : Ouche dans le Massif Central à la fin des années 1970, Ty Gardien en Bretagne, Les Brouzils en Vendée en 1991.
Jusqu'en 1991, la production française cumulée a été de 130 000 t, principalement dans les mines de

La Lucette (53), Brioude (43), Massiac (15), Les Brouzils et Rochetréjoux (85).
Entre 1905 et 1934, la production de la mine de La Lucette (53) a été de 42 000 t d'antimoine et de 8 700 kg d'or. En 1908, la mine de La Lucette assurait 1/4 de la production mondiale.

Bien que des ressources existent, toutefois dispersées, il n'y a pas actuellement de production minière en France.

Métal :

- Exportations : 35 t vers l'Afrique du Sud à 32 %, l'Allemagne à 16 %, l'Algérie à 12 %, le Maroc à 7 %, la Tunisie à 7 %.
- Importations : 9 313 t du Tadjikistan à 65 %, du Vietnam à 16 %, de Chine à 9 %, d'Oman à 5 %.

Oxydes :
Production : 15 845 t en 2017.

Producteurs :

- SICA, Société Industrielle et Chimique de L'Aisne, filiale du groupe AMG, basée à Chauny (02) est le premier producteur européen de trioxyde d'antimoine avec une capacité de production annuelle de 10 000 t.
- PCDL, Produits Chimiques de Lucette, filiale du groupe AMG, basée à Le Genest Saint Isle (53) sur une ancienne mine d'or et d'antimoine possède une capacité de production annuelle proche de 5 000 t.

Commerce extérieur :

- Exportations : 10 021 t vers l'Allemagne à 28 %, l'Italie à 23 %, la Belgique à 7 %, le Royaume Uni à 6 %.
- Importations : 1 938 t provenant de Chine à 48 %, de Belgique à 41 %, d'Espagne à 6 %.

Utilisations

Consommations : en 2016, comptée en Sb, la consommation mondiale, y compris Sb recyclé, est de 188 000 t, dont la moitié en Asie et, en 2020, 22 000 t aux États-Unis.

[fc-chart id="secteurs-dutilisation-antimoine"]

Aux États-Unis, en 2022, la consommation sous forme de métal représente 36 % des utilisations, les emplois dans les céramiques, verres et polymères, 24 % et comme retardateur de flammes, 40 %.

Sous forme métallique :

Élément d'alliage pour améliorer les propriétés mécaniques du plomb, surtout dans les grilles de batteries. Afin d'éviter la consommation d'eau dans les batteries au plomb, les alliages Pb-Sb sont remplacés par des alliages Pb-Ca ou Pb-Sb-Se. Voir le chapitre consacré au plomb.
La teneur des batteries en antimoine est, en 2011, de 5 kg/t aux États-Unis et de 12 kg/t en Europe.
En 2011, la consommation mondiale de batteries a été de 406 millions d'unités SLI (pour véhicules non électriques) et 40 millions d'unités pour véhicules électriques et applications industrielles. Pour les batteries SLI, la teneur en antimoine est de 0,6 % soit 0,09 kg par batterie et au total une consommation de 36 024 t. Pour les autres types de batteries, la teneur est de 1,5 % de Sb soit 0,45 kg par batterie et une consommation totale de 17 607 t.

Sous forme d'oxyde (Sb_2O_3 ou ATO) : en 2013, la consommation mondiale est de 130 000 t.

L'oxyde d'antimoine est un retardateur de flamme lorsqu'il est associé aux composés organiques chlorés et bromés présents ou ajoutés dans les matières plastiques et les élastomères utilisés dans le bâtiment, les automobiles, les câbles…. Par exemple, le PVC peut contenir de 3 à 20 % d'oxyde d'antimoine selon les applications alors que les caoutchoucs et élastomères peuvent en contenir jusqu'à 30 %.

Pour l'utilisation dans les matières plastiques, l'oxyde peut être utilisé sous la forme de mélanges-maîtres (oxyde d'antimoine et matrice polymère) qui contiennent jusqu'à 90 % de Sb_2O_3. Les mélanges-maîtres peuvent également contenir d'autres adjuvants (tels que les composés organiques chlorés et bromés), dans ce cas, la teneur en oxyde est plus faible.

Le trioxyde est aussi employé comme catalyseur de polymérisation du PET et comme stabilisant du PVC. La teneur du PET en antimoine est comprise entre 150 et 250 mg/kg. La diffusion de cet antimoine par exemple dans l'eau de boisson contenue dans les bouteilles en PET est, dans des conditions normales d'utilisation, limitée et reste en deçà de la teneur limite dans l'Union européenne de 5 µg/L.

Autres utilisations de l'oxyde : peintures, émaux et céramiques comme opacifiant, verre comme décolorant, pigments, fibres et films polyester.

Autres formes d'utilisation :

- Sous forme de sulfure (Sb_2S_3) : en pyrotechnie, dans des allumettes, pour lubrifier des plaquettes de freins et des embrayages à disque.
- Sous forme d'antimoniate de sodium pour décolorer le verre et pour opacifier des céramiques et des émaux.