

## ETAIN 2012

### MATIÈRES PREMIÈRES :

La teneur moyenne de l'écorce terrestre est de 3 ppm.

**Minerai :** cassitérite (dioxyde d'étain, SnO<sub>2</sub>).

Le minerai est extrait de :

- Gisements primaires, dans des veines associées à des roches granitiques. La cassitérite est souvent associée à d'autres minerais (Ag, Bi...). Les gisements chinois, péruviens, boliviens et australiens sont de ce type, avec des teneurs comprises entre 3 et 5 % de Sn. Ils représentent 62 % de la production mondiale et sont exploités à 90 % par voie souterraine et 10 % à ciel ouvert.

- Gisements alluvionnaires formés après altération physique et chimique des roches primaires, transport et dépôt : ils représentent environ 38 % de la production mondiale. Les gisements de la "ceinture d'étain" (sur 3 000 km entre la Thaïlande, la Malaisie et l'Indonésie) et du Brésil sont de ce type. Certains de ces gisements se trouvent au-dessous du niveau de la mer. La teneur des minerais exploités peut être très faible : 0,01 % de Sn. Ils sont exploités par dragage (à l'aide de dragues à godets, jusqu'à 140 godets par drague, qui peuvent extraire jusqu'à 1000 t/h à 50 m de fond), ou par désagrégation des sables stannifères à l'aide de lances à haute pression d'eau (16 % de l'extraction mondiale est réalisée selon cette méthode).

La cassitérite peut fixer, en substitution dans sa structure cristalline, jusqu'à 4 % de tantale. Cela est le cas dans les gisements de Thaïlande, Malaisie et Indonésie. Lors des opérations métallurgiques de réduction du minerai, le tantale se retrouve dans les scories. Cette source représente environ 67 000 tonnes/an soit 10 % de la consommation mondiale de tantale.

**Minéralurgie :** la concentration des minerais alluvionnaires est effectuée soit par pompes à graviers (ensemble de bacs de lavage dans lesquels circule le mélange cassitérite, sable et eau ; la cassitérite, plus dense, s'accumulant au fond des bacs), soit à l'aide de bacs à piston (dont le fond est un tamis recouvert de cuboïdes d'aciers au travers desquels par pompage, la cassitérite passe alors que le sable et l'argile flottent). Les concentrés ont des teneurs qui peuvent atteindre 76 % de Sn (sous forme de SnO<sub>2</sub>).

**Productions minières :** en 2012, en t de Sn contenu. Monde : 230 000 t, Union européenne (Portugal) : 100 t.

Chine	100 000	Australie	6 000
Indonésie	41 000	R. D. du Congo	5 700
Pérou	29 000	Viêt-Nam	5 400
Bolivie	20 000	Malaisie	3 300
Brésil	11 500	Rwanda	3 600

Source : USGS

En Chine, les gisements exploités se situent dans le sud-ouest du pays dans la province du Yunnan. Le principal producteur chinois, Yunnan Tin Group, filiale du groupe d'état China Rare Earths Group, exploite dans la province du Yunnan la mine de Laochang.

En Indonésie, les gisements exploités par la société PT Timah, détenue à 65 % par l'état indonésien, sont offshore, au large de la côte Est de l'île de Sumatra et onshore, sur les îles de Bangka et Belitung. En 2009, l'extraction onshore a représenté 52 % de la production totale avec 3,85 millions de m<sup>3</sup> d'alluvions contenant 0,299 kg de Sn/m<sup>3</sup>. L'Indonésie est le premier exportateur mondial avec, en 2012, 98 817 t. En 2009, la destination de la production a été le Japon pour 24 %, le Royaume Uni pour 19 %, la Corée du Sud pour 9 %, la France pour 7 %.

Au Pérou, la production est assurée par la société Minsur qui exploite souterrainement la mine de San Rafael, à Puno dans la cordillère des Andes, entre 4 500 et 5 200 m. Le minerai, d'une teneur de 4,5 % d'étain est concentré par gravimétrie qui permet de récupérer 50 % de l'étain contenu puis, après un broyage complémentaire, subit une flottation qui donne au total un taux de récupération de 91 % dans un concentré contenant 61,5 % d'étain.

En Bolivie, la mine la plus importante, Huanuni, dans le département d'Oruro, à 4 000 m d'altitude, est exploitée souterrainement par l'Empresa Minera Huanuni (dépendante de l'entreprise d'état Comibol). La capacité de production est de 13 000 t de Sn/an. Les réserves sont de 4,6 millions de t de minerai contenant 3,59 % d'étain.

**Producteurs** : en 2011, en t de Sn contenu.

<u>Minsur</u> (Pérou)	29 000	<u>Guangxi China Tin</u> (Chine)	11 000
<u>Yunnan Tin Group</u> (Chine)	24 000	<u>EM Vinto</u> (Bolivie)	10 000
<u>PT Timah</u> (Indonésie)	19 000	<u>Malaysia Smelting Corp</u> (Malaisie)	8 000

Source : ITRI

**Réserves** : en milliers de t d'étain contenu. Monde : 4 900, Union européenne (Portugal) : 70.

Chine	1 500	Russie	350
Indonésie	800	Pérou	310
Brésil	710	Malaisie	250
Bolivie	400	Australie	240

Source : USGS

**La crise de l'étain de 1985** : jusqu'à la crise de 1985, le marché de l'étain était stabilisé, avec succès, par le Conseil International de l'Étain (réunissant 22 pays producteurs et consommateurs), à l'aide d'un stock régulateur permettant de soutenir les cours de l'étain. Le 24 octobre 1985, le directeur du stock régulateur après des achats très importants (153 000 t de stock) afin de soutenir les cours devant l'afflux de l'offre, principalement brésilienne, se déclare en faillite (1 milliard de £ de dette) et cesse de soutenir les cours qui étaient de 8 500 £/t au London Metal Exchange (LME). Après l'arrêt des cotations au LME, les cours au marché libre ont chuté à 3 500 £/t en avril 1986. La cotation au LME, exprimée en \$/t, a repris le 3 juillet 1989. Elle est de 21 000 \$/t, en moyenne, pour 2012.

**MÉTALLURGIE** : le concentré (SnO<sub>2</sub>) est réduit en étain qui est ensuite raffiné.

**Réduction** : par pyrométallurgie en présence de carbone et de chaux (fondant) dans des fours réverbères (les plus utilisés) ou des fours électriques. Dans les fours réverbères, la réduction vers

1300-1400°C dure environ 15 heures. La plupart des impuretés se retrouvent dans les scories. L'étain brut est coulé en brames.

**Raffinage** : selon diverses méthodes.

- Par chauffage à 300°C dans des creusets en fonte et insufflation d'air comprimé ou de vapeur d'eau.

- Par liquation : l'étain qui fond à 232°C est placé sur la sole inclinée d'un four réverbère chauffé à une température légèrement supérieure à 232°C. l'étain fond et coule en se débarrassant des impuretés non fusibles.

- Par électrolyse à anode soluble : les anodes en étain brut sont placées dans un électrolyte acide. Les cathodes sont des feuilles minces d'étain pur. On obtient ainsi de l'étain à 99,99 %.

**PRODUCTIONS METALLURGIQUES** : y compris la production de deuxième fusion, en 2011, en t. Monde : 356 600 t, Union européenne, en 2010 : 10 200 t.

Pays	Primaire	Secondaire	Total
Chine	156 100		156 100
Indonésie	66 900		66 900
Malaisie	40 300		40 300
Pérou	32 300		32 300
Thaïlande	23 900		23 900
Bolivie	14 500		14 500
Etats Unis		13 100	13 100
Belgique		10 000	10 000
Brésil	7 000	300	7 300
Viêt-Nam	3 900		3 900

Source : ICG-BRGM

En 2012, les importations chinoises ont été de 30 035 t d'étain raffiné et de 32 400 t de minerais concentrés.

Plus de production métallurgique d'étain de première fusion aux Etats Unis depuis 1989. Par contre, la production secondaire est importante, elle couvre 36 % de la consommation du pays. Les importations d'étain raffiné sont, en 2012, de 37 500 t.

**Producteurs** : en 2012, en t d'étain.

<u>Yunnan Tin Group</u> (Chine)	69 760	<u>Yunnan Chengfeng</u> (Chine)	16 600
<u>Malaysia Smelting Corp</u> (Malaisie)	37 792	<u>Guangxi China Tin</u> (Chine)	14 034
<u>PT Timah</u> (Indonésie)	29 600	<u>Metallo Chimique</u> (Belgique)	11 350
<u>Minsur</u> (Pérou)	25 399	<u>EM Vinto</u> (Bolivie)	10 800
<u>Thaisarco</u> (Thaïlande)	22 847	<u>Gejiu Zi-Li</u> (Chine)	7 000

Source : ITRI

## **RECYCLAGE :**

L'étain utilisé dans le [fer-blanc](#) peut être récupéré par traitement dans la [soude](#) chaude (70°C), avec ou sans ajout d'oxydants. L'[acier](#) n'est pas attaqué et l'étain est dissous à l'état d'ion stannate. L'électrolyse des solutions d'attaque permet d'extraire l'étain. Cette technique de récupération n'est pas, actuellement, utilisée en France. On récupère le fer blanc pour recycler l'acier qui représente 99,7 %, en poids, du fer blanc.

En 2010, mondialement, le taux de recyclage est de 31,6 %. En 2012, aux Etats Unis, le recyclage est de 12 500 t d'étain dont 10 200 t provenant de déchets usagés. 2 usines de désétamage sont en activité à côté de 78 usines de recyclage d'alliages de cuivre (3 950 t d'étain récupéré, en 2008) et d'alliages de plomb (9 610 t d'étain récupéré, en 2008).

## **SITUATION FRANÇAISE :**

Pas de mines d'étain (la mine de Saint Renan, en Bretagne, produisait, entre 1960 et 1975, 500 t/an), ni de production métallurgique d'étain primaire en France.

L'étain récupéré à partir de déchets et de vieilles matières est obtenu, sous forme d'alliages destinés, principalement, à la fabrication de soudures. La production est de 1 500 t, en 2008.

- Fabrication de sels d'étain et d'anodes pour traitements de surface par la société [A.M.P.E.R.E. Industrie](#) (Saint Ouen l'Aumône).

- Importations, d'étain brut, en 2012 : 4 815 t à 30 % de Belgique, 28 % d'Indonésie, 16 % des Pays Bas.

- Exportations, d'étain brut, en 2012 : 483 t vers l'Italie pour 22 %, la Belgique pour 21 %, l'Allemagne : 17 %, la Tunisie : 10 %.

## **UTILISATIONS :**

**Consommations** : en 2012, en t d'étain raffiné primaire. Monde : 362 300 t, Europe, en 2009 : 61 100 t.

Chine	146 000	Japon, en 2009	23 000
États Unis	28 000	Corée du Sud, en 2009	15 200

Source : WBMS

**Secteurs d'utilisation, dans le monde** : en 2011.

Soudures	51,6 %	Alliages	4,9 %
Fer-blanc, étamage	16,5 %	Verre	2,0 %
Chimie	15,4 %	Autre	9,6 %

Source : ITRI

## **Utilisations diverses :**

[Fer-blanc](#) : voir ce chapitre.

[Métal et alliages](#) :

- Dans la fabrication du [verre](#) plat selon le procédé "float glass" (verre flotté), en présence d'une atmosphère non oxydante ([diazote](#) ou [dihydrogène](#)). Le rôle de l'étain fondu (il y a 1500 t d'étain par ligne de fabrication) est de supporter le verre à des températures où il serait normalement marqué de façon permanente par une surface solide. Le verre ainsi obtenu ne demande plus de polissage ultérieur.

- Les capsules de surbouchage des vins de qualité étaient jusqu'au 1<sup>er</sup> janvier 1993 en triplex Sn/Pb/Sn. Le [plomb](#) était coulé en continu puis laminé jusqu'à atteindre 0,2 mm. Lors des opérations de laminage, des feuilles très minces d'étain étaient plaquées sur chaque face. Depuis 1993, l'utilisation du plomb est interdite et les capsules Pb-Sn sont, en partie, remplacées par des capsules tout étain, dont la masse, pour certains fabricants, est passée de 10 à 4,5 g. [Le principal producteur mondial est le groupe espagnol Ramondin avec une production annuelle de 500 millions de capsules en étain, suivi par le le groupe espagnol Rivercap \(500 millions de capsules par an, à 40 % en étain\), le groupe Sparflex, avec la société Quibel, le groupe Lafitte avec en France les sociétés Le Bouchage Métallique et Coliège métalco emballages.](#)

- Alliages de brasure : l'étain mouille et adhère à la plupart des métaux à des températures largement inférieures à leur point de fusion. L'alliage le plus courant est un binaire Sn-Pb. Le point de fusion minimum est de 183°C pour la composition : Sn : 62 %, Pb : 38 %. L'[aluminium](#) peut être brasé avec des alliages Sn-Zn (par exemple : Sn : 70 %, [Zn](#) : 30 %). L'alliage utilisé pour les brasures en plomberie est à 70 % en Pb et 30 % en Sn. Le brasage des circuits imprimés est réalisé automatiquement, par exemple, par des machines à la vague.

- Alliages fusibles : à 96°C (Bi : 52,5 %, Pb : 32 %, Sn 15,5 %), à 70°C (Bi : 49,5 %, Pb : 27,3 %, Sn : 13,1 %, [Cd](#) : 10,1 %). Les alliages fondant en dessous de 70°C contiennent de l'indium. L'alliage Sn : 50 %, In : 50 %, fondant à 127°C est utilisé pour réaliser des liaisons verre-métal pour le vide poussé.

- Alliages antifrictions : dans les coussinets et paliers. De trois types :

- Métaux blancs : riches en Sn (Sn : 90 %, [Sb](#) : 7 %, [Cu](#) : 3 %), riches en [Pb](#) (Pb : 84 %, Sb : 10 %, Sn : 6 %) ou intermédiaires (de 20 à 75 % de Sn et de 10 à 65 % de Pb).

- Alliages Al-Sn : à 20 % de Sn et 1 % de Cu. Utilisés pour les paliers de véhicules industriels.

- Coussinets en bronze : le bronze phosphoreux (10 % de Sn et 0,5 % de P) peut supporter des charges importantes et des hautes températures (paliers de laminoirs). Le [bronze](#) à 10 % de Sn et 10 % de Pb est utilisé dans les machines outils, les équipements électriques et ferroviaires.

- Bronzes : ce sont probablement les plus anciens alliages utilisés. L'étain apporte de la dureté au cuivre. Les alliages à 1-3 % de Sn sont utilisés dans des applications électriques, à 3-8 % de Sn dans les ressorts d'appareillages chimiques, les boulons, dans les pompes, à 10-12 % de Sn dans des engrenages, à 23 % de Sn pour la fabrication des cloches. Les alliages à 8-10 % de Sn et 2-4 % de Zn (bronze à canon) sont plus faciles à couler et sont utilisés en robinetterie.

- Poteries à l'étain : de composition : Sn : 92 %, Sb : 6 %, Cu : 2 %.

- Alliages pour l'aéronautique : Sn entre à 1-2,5 % dans des alliages de [titane](#)-aluminium (2,25-5 %).

Composés chimiques :

- Oxyde d'étain ( $\text{SnO}_2$ ) : insoluble dans les [verres](#) il est utilisé, à des teneurs de 4-8 %, comme opacifiant des glaçures céramiques. Des films très minces (100 nm), transparents, d'oxyde d'étain sont déposés sur des récipients en verre afin accroître leur résistance mécanique de surface. Des dépôts plus épais (1  $\mu\text{m}$ ), sont, après dopage, conducteurs de l'électricité et sont déposés sur des pare-brise chauffants d'avions, des cellules photoélectriques, des verres rendus ainsi antistatiques. Ils permettent également de réfléchir les radiations infrarouges tout en laissant passer la lumière visible (utilisation en double vitrage pour l'isolation thermique des fenêtres). Ses propriétés semi-conductrices le font employer comme capteur à gaz. Il est utilisé, sous forme frittée, comme électrode, afin de chauffer, dans des fours électriques, le verre au [plomb](#) qui est conducteur au-dessus de 800°C. Les électrodes pèsent de 5 à 50 kg. L'oxyde d'étain et de vanadium est utilisé en catalyse hétérogène pour l'oxydation des composés aromatiques ([benzène](#), [toluène](#)...).
- Chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_4$ ) : c'est le composé de départ pour la fabrication des organoétains. Utilisé également pour déposer l'oxyde d'étain sur le verre, par pyrolyse, en présence d'air, vers 500-600°C. Utilisé comme catalyseur dans les réactions de Friedel-Crafts d'acylation, d'alkylation et de cyclisation.
- Stannates alcalins : utilisés comme source d'étain dans les étamages électrolytiques.
- Stannates de zinc ( $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  et  $\text{ZnSnO}_3$ ) utilisés comme ignifugeant de polymères synthétiques.
- Octoate stanneux (Étain (II) 2-éthylhexoate :  $\text{Sn}(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COO})_2$ ) : utilisé comme catalyseur pour la production de mousses flexibles de polyuréthane.
- Organoétains (50 000 t/an consommées, dans le monde) : les organoétains (ou organostanniques) sont des composés organiques contenant au moins une liaison entre un carbone et l'étain. Le plus connu est, de loin, le tributylétain (TBT,  $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn-H}$ ). Du fait de son usage répandu dans les peintures navales antifouling (anti-salissures), il a provoqué des changements massifs du développement sexuel des mollusques marins et est interdit en France depuis 1982. Toutefois, plusieurs autres organoétains sont d'usage courant, plus particulièrement les mono et dibutylétain (MBT, DBT), les octylétains (MOT, DOT) et les triphénylétains (TPT).

Les dialkylétain diisooctylthioglycolates sont utilisés, à des teneurs de 1-1,5 %, comme stabilisant thermique du [PVC](#). Cette application a consommé 20 940 t l'étain, en 2007, soit près de la moitié de la production mondiale d'organoétains. Le dilaurate de dibutylétain,  $(n\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn}(\text{OOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ , est utilisé, à des teneurs de 0,1-1 %, comme catalyseur pour la fabrication des caoutchoucs [silicones](#) vulcanisant à la température ordinaire (RTV) ainsi que comme catalyseur dans la production de mousses rigides de polyuréthane. L'oxyde de tributylétain (TBTO,  $((n\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Sn})_2\text{O}$ ) est un fongicide utilisé pour la préservation du bois.