

## MANGANESE 1992

**MATIÈRES PREMIÈRES** : teneur moyenne de l'écorce terrestre : 0,1 %.

**Minerais** : pyrolusite (MnO<sub>2</sub>), psilomélane (MnO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>O), haussmannite (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), rhodochrochite (MnCO<sub>3</sub>), rhodonite (MnSiO<sub>3</sub>). Mn est souvent associé à des minerais de fer. Les minerais dits métallurgiques qui ont des teneurs qui dépassent 35 % de Mn sont destinés à la fabrication de ferroalliages (par exemple, celui de Moanda, au Gabon, qui a une teneur de 50 %). Les minerais riches ont des teneurs > 44 % de Mn qui peuvent atteindre 57 %. Les minerais ferrifères qui ont des teneurs comprises entre 10 et 35 % de Mn et les minerais manganifères qui sont des minerais de fer riches en Mn (5 à 10 %), sont employés pour ajuster la teneur en Mn des fontes produites au haut fourneau.

**Productions minières** : en 1992, en milliers de t de Mn contenu. Monde (1991) : 9 240.

ex URSS	2 100	Brésil	800
Afrique du Sud	1 350	Australie	700
Gabon	800	Inde	520

**Mines importantes** : ex URSS : bassin de Nikopol en Ukraine (87 % de la production , en 1991) et Chiatura en Géorgie, Afrique du Sud (régions de Postmasburg et de Kuruman-Kalahari), Gabon (Moanda), Australie (Groote Eylandt), Brésil (Carajas, Amazonie).

**Principaux producteurs** : Comilog (Gabon), Samancor, Assoman (Afrique du Sud), Groote Eylandt (Australie), CVRD (Brésil).

**Pays exportateurs** : en 1992, en milliers de t de minerai.

Gabon	1 833	Brésil	850
Afrique du Sud	1 660	Ghana	310
Australie	1 150	ex URSS	170

**Pays importateurs** : en 1991, en milliers de t de minerai.

Japon	1 664	Royaume-Uni	355
France	720	Italie	241
Norvège	499	États-Unis	233

**Réserves** : en 1990, en millions de t de Mn contenu. Monde : 4 886.

Afrique du	82 %	Australie	3 %
------------	------	-----------	-----

Sud			
ex URSS	9 %	Gabon	3 %

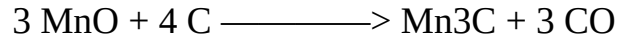
Les réserves de l'ex-URSS sont situées à 74 % en Ukraine, 8 % en Géorgie.

Nodules sous-marins : Mn (15 à 30 %) est associé à Cu, Ni et Co. Les réserves sont estimées à 2,3 milliards de t de Mn contenu. Leur exploitation n'est pas actuellement rentable.

**MÉTALLURGIE** : des minerais de manganèse sont directement utilisés, en sidérurgie, pour l'élaboration de produits réfractaires ou dans le cas de la pyrolusite dans les piles sèches (voir plus loin) mais, le plus souvent, les minerais sont traités pour donner des alliages de ferromanganèse.

**Ferromanganèse carburé** : composition : Mn : 76-80 %, Fe : 12-15 %, C < 7,5 %, Si < 1,2%. Il est au manganèse ce que la fonte est à l'acier.

Il peut être produit soit au haut fourneau (30 % de la production) soit au four électrique (70 % de la production). Sa métallurgie s'apparente à celle de la fonte, sauf que la réduction de MnO (oxyde stable au dessus de 1200°C) par CO est plus difficile que celle de FeO. On considère que la réduction ne peut se produire qu'au dessus de 1310°C et peut être représentée par une réaction voisine de :



Une partie de Mn, sous forme de MnO, reste dans le laitier.

**Silicomanganèse** : composition moyenne : Mn : 65-68 %, Si : 16-21 %, C : 1,5-2 %. Sert d'étape dans la fabrication de ferromanganèse à bas carbone (affiné et suraffiné) ou est utilisé directement en aciérie. En général, il est fabriqué au four électrique.

**Ferromanganèse à moyen carbone** : contient de 1 à 1,5 % de C. Il est produit le plus souvent par affinage à l'oxygène du ferromanganèse carburé.

**Ferromanganèse à bas carbone** : composition : Mn : 80-90 %, C : 0,1-1,5 %. Il est produit à partir de silicomanganèse.

**Métal** : obtenu par électrolyse de solutions aqueuses de sulfate manganéux et sulfate d'ammonium (donne Mn à 99,98 % sous forme de fragments de cathodes appelés "flakes") ou électrothermiquement, à la limite d'affinage du ferromanganèse (donne Mn à 99 %, C < 0,02 %).

**Recyclage** : Mn contenu dans les ferrailles est recyclé avec ces dernières.

**PRODUCTION DE FERROALLIAGES ET DE MANGANESE** : en 1991, en milliers de t dans le monde.

Ferromanganèse carburé	3 300	Ferromanganèse moyen et bas carbone	550
Silicomanganèse	3 200	Mn métal (1990)	85

Les principaux pays producteurs sont : l'Afrique du Sud et le Japon. En Europe, les principaux producteurs sont la France et la Norvège. Les États-Unis qui par le passé étaient des importants producteurs ont, en 1988, seulement produit 100 000 t de ferroalliages.

En 1991, les productions des pays de l'Est, ex URSS, Chine sont de 1 200 000 t de ferromanganèse carburé et de 1 800 000 t de silicomanganèse.

**SITUATION FRANÇAISE** : en 1991.

**Ferroalliages** : la France est un important producteur de ferromanganèses.

- Pas de production minière, mais des relations privilégiées avec le Gabon. Les deux états ont une participation dans l'exploitation minière du gisement de Moanda (Compagnie minière de l'Ogooué-Comilog). Le minerai est acheminé au port d'Owendo au Gabon.

- Importations de minerai : 720 000 t de minerai (Gabon : 67 %, Afrique du Sud : 9 %).

- Production (en milliers de t) de ferroalliages et métal et ( ) consommations de la sidérurgie française :

Ferromanganèse carburé	238 (60)	Ferromanganèse affiné	33 (18)
Silicomanganèse	45 (31)	Métal (à 98-99 %) (1988)	7

- Producteurs :

- Société du Ferromanganèse Paris Outreau (SFPO, n°1 européen, 15 % du marché mondial) dont le capital est détenu par un groupement d'actionnaires de Comilog et 5 % par Gencor (Afrique du Sud). En 1992.

- Chiffre d'affaires : 2,2 milliards de F (40 % aux États-Unis, 14 % en France).

- Production : capacité totale des 3 hauts fourneaux : 400 000 t/an sous forme de ferromanganèse carburé, avec 450 personnes.

- Usine : Boulogne-sur-Mer (62) qui traite du minerai gabonais de la mine de Moanda. 2 autres usines en Italie. Une part très importante de la production est exportée, notamment vers les États-Unis (premier fournisseur de la sidérurgie américaine), SFPO, assure 50 % du trafic commercial du port de Boulogne-sur-Mer. A acquis, le 1er janvier 1993, l'usine Dunkerque Électrométallurgie de Pechiney Électrométallurgie, située à Gravelines. L'usine produit depuis 1988, du silicomanganèse (50 à 60 000 t/an) à l'aide d'un four électrique de 40 MW. La cuve a

13 m de diamètre, une hauteur de 7 m et est garnie de 900 t de réfractaires. La consommation électrique annuelle est de 250 millions de kWh.

- Pechiney Électrométallurgie après avoir cédé à SFPO son usine de Dunkerque, a fermé, fin 1993, son usine du Giffre (74) qui produisait du ferromanganèse affiné, du silicomanganèse et du métal (25 000 t/an en Mn contenu).

- Usinor-Sacilor, après l'arrêt, en 1985, du haut fourneau de Pompey (54), a construit, à Grande-Synthe, près de Dunkerque, une nouvelle usine, exploitée par la Société Européenne d'Alliages pour la Sidérurgie (SEAS), qui produit depuis décembre 1991, du silicomanganèse et du ferromanganèse, capacités : 65 000 t/an de ferromanganèse et 35 000 t/an de silicomanganèse permettant d'assurer la moitié des besoins en ferro et silicomanganèse du groupe. La société brésilienne CVRD qui assure les 2/3 de l'approvisionnement de l'usine en minerai de Mn détient une participation de 35 %.

**Dioxyde** : SAFT traite des minerais (importés du Maroc) pour obtenir du dioxyde destiné aux piles sèches.

**Composés chimiques** : élaborés par Rhône-Poulenc et Prochim à partir de sels et oxydes importés.

## UTILISATIONS :

**Consommation** : de l'ordre de 9 millions de t/an dans le monde soit le 4ème métal le plus utilisé après Cu et avant Zn.

**Secteurs d'utilisation** : en France : à 95 % par la sidérurgie, 3 % Mn métal et chimie.

**Sidérurgie** : le Mn introduit à l'étape du haut fourneau est pour sa plus grande partie oxydé et ne se retrouve pas dans la fonte. Mn doit être ajouté en aciérie lors de l'affinage de la fonte. Il a longtemps joué un rôle essentiel de désoxydant (en complément du silicium) et de désulfurant. Ces rôles sont actuellement réduits (30 % des ajouts de Mn) au bénéfice de celui d'élément d'alliage (70 % des ajouts de Mn). Mn abaisse la température de transformation de l'austénite en ferrite et permet ainsi d'éviter l'accumulation de cémentite aux joints de grains. Il joue aussi sur la structure de la perlite, en apportant de la dureté à l'acier.

La majeure partie des aciers contient de 0,15 à 0,8 % de Mn, en moyenne : 0,6 %. La consommation moyenne est de 5,5 kg/t d'acier. Une partie du Mn introduit se retrouve, après oxydation, dans les scories.

Les aciers inoxydables, contiennent environ 1 % de Mn (dans certains cas jusqu'à 4 et même 16 %). Les aciers laminables à haute résistance mécanique, de 1 à 1,8 %, pour fabriquer des oléoducs, des coques de navire... Les aciers à haute limite élastique de 0,7 à 1,6 % de Mn.

L'acier Hadfield, non magnétique et très résistant à l'abrasion, contient 12 à 14 % de Mn et 1,25 % de C.

**Autres utilisations** : métallurgies non ferreuses, piles, catalyseurs, céramiques, pharmacie.

- Alliages de Al : Mn renforce leur résistance à la corrosion. Utilisé dans les boîtes-boisson.

- Alliages de Cu : Mn est utilisé pour désoxyder et améliorer leurs propriétés mécaniques et de moulage. L'alliage Cu : 84 %, Mn : 12 %, Ni : 4 %, a une résistivité invariante en fonction de la température.

- Fongicide sous forme de manganèse-éthylène bisdithiocarbamate (Maneb), utilisation de 200 000 t de Maneb/an dans le monde

- **Piles sèches** : 2ème débouché important du manganèse (sous forme d'oxyde). Dans les piles salines ou alcalines, MnO<sub>2</sub> est utilisé au pôle + en présence de carbone (graphite naturel ou noir d'acétylène) qui augmente la conductibilité électrique. Il joue un rôle de dépolarisant car, étant plus oxydant que H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, il évite la formation, par électrolyse, de H<sub>2</sub> qui formerait autour de l'électrode + une couche isolante et ainsi polariserait et arrêterait la pile.

Le dioxyde de manganèse utilisé doit être actif électrochimiquement. Pour cela, il doit être constitué de MnO<sub>2</sub> de structure alpha ou gamma, à des teneurs de 75-95 %, et contenir des ions Mn<sup>4+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, des groupements acides et de l'eau. MnO<sub>2</sub> actif peut être naturel (dioxyde NMD, Gabon, Géorgie) ou artificiel (obtenu par synthèse chimique (dioxyde CMD) ou électrolytique (dioxyde EMD)). Le dioxyde naturel le plus courant est la pyrolusite (structure bêta) qui n'est pas active mais peut être rendue active (dioxyde AMD).

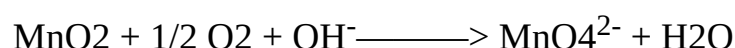
Dans le cas des piles salines cylindriques, l'axe de la pile est constitué d'un crayon de graphite plongeant dans l'aggloméré MnO<sub>2</sub>-carbone. Le pôle -, en zinc, constitue le boîtier.

En France, la consommation d'énergie provenant de piles est de 2 à 3 10<sup>6</sup> kWh (les centrales électriques fournissent 3 10<sup>11</sup> kWh).

La production mondiale est de l'ordre de 400 000 t de dioxyde/an, moitié naturel, moitié synthétique.

- Élaboration du permanganate de potassium : le procédé électrochimique a supplanté le procédé chimique (oxydation du manganate par le chlore).

1ère étape : oxydation de la pyrolusite, par l'oxygène de l'air, en présence de potasse :



2ème étape : électrolyse de la solution de manganate (200 g/l), en présence de KOH, à 60°C. Les ions MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sont oxydés, à l'anode, en ions MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Les anodes sont en acier recouvert de Ni. Les cathodes, en acier, sont gainées d'un revêtement poreux (en

PVC, par exemple). La consommation est de 0,8 à 0,9 kWh/kg. Le permanganate est obtenu par cristallisation après refroidissement de la solution. La production mondiale est d'environ 40 000 t/an, la Chine étant un important exportateur. Le permanganate de potassium est un oxydant puissant, un bactéricide et un algicide. Il est utilisé dans la purification de l'eau potable, le traitement des eaux usées, la déodorisation des rejets d'usines (peinture, conditionnement du poisson\_).