

MANGANESE 1996

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

Minerais : pyrolusite (MnO_2), psilomélane ($MnO_2 \cdot H_2O$), hausmannite (Mn_3O_4), rhodochrochite ($MnCO_3$), rhodonite ($MnSiO_3$). 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. 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 1996, en milliers de t de Mn contenu. Monde : 10 317.

Afrique du Sud	28 %	Australie	19,8 %
Gabon	23,6 %	Brésil	17,4 %

Mines importantes : Afrique du Sud (régions de Postmasburg et de Kuruman-Kalahari), Gabon (Moanda), Australie (Groote Eylandt), Brésil (Carajas, en Amazonie).

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

Pays exportateurs : Gabon, Afrique du Sud, Australie, Brésil, Ghana...

Pays importateurs : Japon, France, Norvège, Royaume-Uni, Italie, États-Unis...

Réserves : évaluées à près de 5 milliards de t de Mn contenu. Elles sont principalement situées en Afrique du Sud, ainsi qu'au Gabon, en Australie et au Brésil.

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 réduits 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. Contrairement à FeO, MnO est réduit par le carbone. On considère que la réduction ne peut se produire qu'au-dessus de 1310°C et peut être représentée par une réaction voisine de :



En présence du fer présent dans le minerai, il se forme un carbure mixte fer - manganèse.

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

Silicomanganèse : composition moyenne : Mn : 65-68 %, Si : 16-21 %, C : 1,5-2 %. Il sert d'étape dans la fabrication du 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 %). L'utilisation de la silicothermie et de l'aluminothermie est marginale.

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, le Brésil, la France et la Norvège. Les États-Unis qui par le passé étaient des importants producteurs n'ont qu'une production d'environ 100 000 t de ferroalliages.

SITUATION FRANÇAISE :

Ferroalliages : la France est un important producteur de ferromanganèses.

- Pas de production minière, mais des relations privilégiées avec le Gabon. La société Eramet détient 61 % du groupe Comilog (Compagnie minière de l'Ogooué), des

intérêts gabonais 39 %.

- Importations de minerai, en 1991 : 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, en 1991 :

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

- Producteurs :

Comilog : chiffre d'affaires en 1996 : 3 milliards de F, 2 993 personnes (hors Chine), 3ème producteur mondial de manganèse, productions de :

- Minerai au Gabon : mine de Moanda, 1,98 million de t de minerai humide en 1996.
- Ferromanganèse par sa filiale SFPO (Société du Ferromanganèse Paris Outreau) à Boulogne-sur-Mer (62), 337 000 t de production en 1996 avec 3 hauts fourneaux, n°1 européen, 15 % du marché mondial. 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. Autres productions par la société Sadaci à Gand en Belgique qui produit soit du ferromanganèse, soit du silicomanganèse avec le même four.
- Silicomanganèse par sa filiale DEM (Dunkerque Électrométallurgie) 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. Autres productions par les filiales ELIT (38 000 à 40 000 t/an) en Italie et par la société Sadaci à Gand en Belgique.
- Dérivée chimiques du manganèse (MnO₂ pour les piles salines...) par la filiale MMM à Tertre en Belgique et la société Chemetals à Baltimore et New Johnsonville aux États-Unis.
- CVRD (Companhia Vale do Rio Doce, Brésil) : a construit, à Grande-Synthe, près de Dunkerque, une usine, exploitée par la Société Européenne d'Alliages pour la Sidérurgie (SEAS), qui produit depuis décembre 1991, du silicomanganèse et du ferromanganèse, capacités : 110 000 t/an de ferromanganèse et 20 000 t/an de silicomanganèse.

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 devant Zn.

Secteurs d'utilisation : dans le monde : à 90 % par la sidérurgie, 10 % par la 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, soit une consommation moyenne de 6 kg/t d'acier. Le manganèse contenu dans l'acier final ne représente que 1/3 du manganèse consommé : les 2/3 du Mn introduit sont perdus par oxydation et se retrouvent, principalement, 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 : il est irremplaçable pour les croisements de voies ferrées.

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

- Alliages de Al : Mn renforce leur résistance à la corrosion. Utilisés 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, MnO₂ 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 H₃O⁺, il évite la formation, par électrolyse, de H₂ 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 MnO₂ de structure alpha ou gamma, à des teneurs de 75-95 %, et contenir des ions Mn⁴⁺, Mn³⁺, des groupements acides et de l'eau. MnO₂ actif peut être naturel (dioxyde NMD, Gabon, Géorgie) ou artificiel (obtenu par synthèse

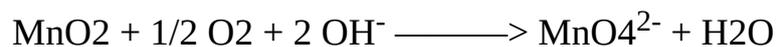
chimique (dioxyde CMD) ou électrolytique (dioxyde EMD destiné aux piles alcalines)). Le dioxyde naturel le plus courant est la pyrolusite (structure b) qui n'est pas active mais peut être rendue active (dioxyde AMD).

Dans le cas des piles salines cylindriques, l'axe de la pile est constitué d'un crayon de graphite plongeant dans l'aggloméré MnO₂-carbone. Le pôle -, en zinc, constitue le boîtier.

En France, la consommation d'énergie provenant de piles est de 2 à 3 106 kWh (les centrales électriques thermiques et hydrauliques fournissent près de 5 1011 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 le dioxygène 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 MnO₄²⁻ sont oxydés, à l'anode, en ions MnO₄⁻. 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...).