

CHLORURE DE CALCIUM 2015

Le chlorure de calcium, CaCl₂, est obtenu :

- A partir de saumures, principalement en Amérique du Nord.
- Par attaque du carbonate de calcium (calcaire) à l'aide d'acide chlorhydrique.
- Comme sous-produit de la fabrication du carbonate de sodium selon le procédé Solvay, voir le chapitre carbonate de sodium, sous-produit de la production de chlorure de magnésium à partir de saumures, sous-produit de la neutralisation du chlorure d'hydrogène.

FABRICATION INDUSTRIELLE :

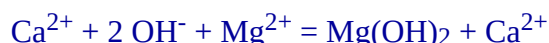
A partir de dépôts souterrains de sels ou de lacs salés :

- La saumure peut être traitée chimiquement, en précipitant les impuretés, en particulier le magnésium, à l'aide d'hydroxyde de calcium, puis par évaporation, le chlorure de sodium cristallise et enfin une solution de chlorure de calcium est obtenue.
- La saumure peut également être traitée naturellement, sans apport d'ajouts chimiques, dans des bassins d'évaporation, selon la technique utilisée dans les marais salants, comme cela est le cas pour la production californienne de Tetra Technologies. Dans ce cas, la pureté de la solution finale obtenue est moindre.

Par attaque du calcaire à l'aide d'acide chlorhydrique : la réaction mise en jeu est la suivante :



Le calcaire employé possède en général peu d'impuretés, sa teneur étant au minimum de 98 % en carbonate de calcium. Lorsque de l'acide chlorhydrique concentré, à 36 %, est utilisé, la concentration de la solution de chlorure de calcium obtenue est d'environ 40 % et une évaporation d'eau n'est pas nécessaire sauf pour obtenir du chlorure de calcium solide. Un ajout l'hydroxyde de calcium (chaux éteinte) permet d'éliminer diverses impuretés telles que le magnésium et des métaux de transition, par précipitation des hydroxydes selon la réaction :



Le chlorure de calcium, de grade technique, est ainsi obtenu sous forme de solutions à 34 - 36 % ou solide après évaporation de l'eau et cristallisation du chlorure. Il est destiné au dégivrage des routes, à la fixation des poussières, à la prise du ciment ou aux forages pétroliers ou gaziers.

Le chlorure de calcium de qualité alimentaire est obtenu à partir de calcaire de grande pureté et d'acide chlorhydrique de synthèse. Par ailleurs, il subit une purification complémentaire avec ajustement du pH et filtration sur du charbon actif.

Comme sous-produit du procédé Solvay : voir le chapitre carbonate de sodium.

Une tonne de chlorure de calcium est produite par tonne de carbonate de sodium. En 2015, dans l'Union européenne, la production de carbonate de sodium est de 8,3 millions de t, ce qui correspond à près de 3 fois la consommation mondiale de chlorure de calcium. En conséquence, une faible partie du chlorure de calcium sous-produit est récupéré. Par exemple, en 1987, dans l'Union européenne, sur 13 usines utilisant le procédé Solvay, seulement 4 récupéraient le chlorure de calcium.

Conditionnement : le chlorure de calcium est commercialisé :

- Sous forme de solution à des concentrations comprises entre 20 et 40 % de CaCl₂.
- Sous forme solide, avec une pureté de 77 à 94 %, le produit étant hygroscopique, il contient quelques % d'eau.

PRODUCTIONS :

En 2014, la production mondiale est estimée à 3,2 millions de t, à 40 % en Amérique du Nord. En 2012, les capacités mondiales de production sont de 4,89 millions de t/an.

Principaux producteurs:

Tetra Technologies, est le n°1 mondial avec environ 20 % des capacités de productions. Sa principale unité de production est située aux États-Unis, à El Dorado, dans l'Arkansas, à partir de saumures extraites souterrainement par la société Chemtura Corporation. Aux États-Unis, Tetra Technologies produit du chlorure de calcium également à Parkersburg, en Virginie Occidentale, Lake Charles, en Louisiane et à Amboy et Cadiz, dans le Comté de San Bernardino, en Californie. En Europe, sa filiale Tetra Chemicals Europe, exploite une unité de fabrication en Finlande, à Kokkola.

Les capacités de production sont de 1,5 million de t/an de solutions à 36 % de CaCl₂.

OxyChem, filiale d'Occidental Petroleum Corporation, possède avec 700 000 t/an de solutions à 36 %, 16 % des capacités mondiales de production, avec, aux États-Unis, son unité de production de Ludington, dans le Michigan.

Baker Hugues : après l'acquisition de BJ Services Company produit, aux États-Unis, du chlorure de calcium à Geismar, en Louisiane.

Ward Chemicals (Canada, province d'Alberta) : exploite des saumures à Calling Lake et produit des chlorures de calcium et de magnésium à Villeneuve, dans l'Alberta.

Tiger Calcium Services exploite les saumures du Slave Lake, au Canada, dans la province d'Alberta.

Zirax, groupe russe, avec une capacité de production de 175 000 t/an, produit du chlorure de calcium en Russie, à Volgograd (110 000 t/an), en Italie, à Rosignano (55 000 t/an), en Autriche, à Ebensee (10 000 t/an).

Qingdao Huadong Calcium Producing, possède, en Chine, une capacité de production de 150 000 t/an.

Tangshan Sanyou possède, en Chine, une capacité de production de 150 000 t/an.

Solvay : produit du chlorure de calcium, à Rosignano, en Italie, avec une capacité de production de 80 000 t./an, les 2/3 de la production étant commercialisés par le groupe Zirax.

Tata Chemicals produit du chlorure de calcium au Royaume Uni, à Northwich.

Nedmag produit du chlorure de calcium aux Pays Bas, à Veendam, avec 125 000 t/an, en exploitant par dissolution in situ et pompage une couche de chlorure de magnésium située entre 1 500 et 1 800 m de profondeur. La solution de chlorure de magnésium traitée par de la dolomite donne du chlorure de calcium et de l'hydroxyde de magnésium.

SITUATION FRANÇAISE : en 2015.

- Production : 12 000 t/an par Novacid, société du groupe Novacap, à Pont de Claix (38).
- Exportations : 7 968 t à 35 % vers la Belgique, 19 % l'Italie, 11 % l'Espagne.
- Importations : 49 042 t à 35 % des Pays Bas, 20 % de Suède, 19 % d'Italie, 10 % la Belgique.

UTILISATIONS :

Consommations : En 2013, la consommation mondiale est estimée à 3,1 millions de t, à plus de 50 % en Amérique du Nord, 22 % en Asie et Océanie, 20 % en Europe.

Secteurs d'utilisation : en 2013.

Dégivrage routier et fixation des poussières	45 %	Construction	20 %
Extraction du pétrole et de gaz naturel	20 %		

Source : Market Research

Dégivrage routier : le chlorure de calcium est efficace à des températures plus basses que le chlorure de sodium, jusqu'à - 20°C, et ne présente pas de risques pour la végétation comme le chlorure de sodium. Sa réaction de dissolution dans l'eau est particulièrement exothermique. Il est surtout employé en Amérique du Nord et en Russie.

Fixation des poussières sur des chemins non asphaltés et lors de travaux routiers. La dose utilisée est comprise entre 0,6 et 1,0 kg/m² de sol. L'humidité ambiante est absorbée par le chlorure de calcium, hygroscopique, qui forme ainsi à la surface du sol une couche humide évitant la formation de poussières.

Prise du ciment : le chlorure de calcium est un accélérateur de prise du ciment et est utilisé, en particulier, par temps froid. Par exemple, l'ajout de 2 % de chlorure de calcium au ciment, permet d'obtenir, à 10°C, une durée de prise équivalente à celle obtenue à 20°C, sans ajout de chlorure de calcium.

Forages pétroliers et gaziers : le chlorure de calcium est employé comme fluide dense lors de forages. La densité d'une solution à 38 % est de 1,376, à 25°C. La densité peut être ajustée, par exemple, par mélange avec une solution de bromure de calcium de densité 1,70. Il participe également à la prise du ciment utilisé dans les parois du forage.

Déhumidification : utilisé pour assécher l'atmosphère de locaux industriels et domestiques.

Industries agroalimentaires : le chlorure de calcium est un additif alimentaire autorisé, dénommé, E 509. Il est, en particulier, employé dans l'élaboration des fromages afin d'assister la coagulation du lait.

Le traitement des fruits à l'aide de chlorure de calcium permet d'augmenter leur durée de conservation.

Il est ajouté aux boissons, par exemple la bière, afin d'ajuster leur teneur en sels minéraux.