HYDROXYDE DE CALCIUM 2013

FABRICATION INDUSTRIELLE:

L'oxyde de calcium (chaux vive) est obtenu par calcination du calcaire, entre 900 et 1400°C (une température basse donne une chaux plus réactive) dans différents types de fours :

- des fours verticaux (les plus employés en France, avec 90 % des utilisations, jusqu'à 30 m de haut, 7 m de diamètre), les fours étant souvent regroupés par batterie de 4 fours avec une capacité de production par four pouvant atteindre 150 t/jour. La consommation d'énergie est comprise entre 3,6 et 4,5 GJ/t de chaux. Ils présentent l'inconvénient de ne pas pouvoir traiter les pierres les plus fines, comprises entre 10 et 60 mm, qui boucheraient le four.
- des fours rotatifs (proches de ceux utilisés en cimenteries) avec des capacités de production pouvant atteindre 1 800 t/j. Leur fonctionnement est entièrement continu, le temps de séjour de la charge étant de 6 à 8 heures. La consommation d'énergie est comprise entre 5,5 et 9 GJ/t. Ils peuvent traiter les pierres fines de 10 à 60 mm.

Le calcaire enfourné dans le four (en anglais, le calcaire est dénommé "limestone" : pierre à chaux) a une granulométrie comprise entre 60 et 150 mm pour les fours verticaux et 10 et 150 mm pour les fours rotatifs. Il faut, en moyenne, 3,5 t de calcaire extrait pour produire une tonne de chaux. Cette calcination est une source importante de <u>CO2</u> (par exemple pour le procédé Solvay de fabrication de <u>Na2CO3</u>).

$$CaCO_3 = CaO + CO_2$$

La chaux vive obtenue est un solide poreux, avec une porosité qui peut varier de 25 à 55 %. Elle doit être stockée à l'abri de l'humidité (voir ci-dessous) et à l'abri de l'air car l'humidité atmosphérique donne de l'hydroxyde qui en présence de dioxyde de carbone atmosphérique donne du carbonate et libère de l'eau qui éteint d'autant plus la chaux vive.

Les fours sont toujours situés près des carrières d'extraction du calcaire. Une partie importante de la production est réalisée directement par les industries utilisatrices telles que les sucreries, les papeteries, quelques usines sidérurgiques. En France, ces productions intégrées ne sont pas prises en compte par les statistiques de la profession.

L'hydroxyde (chaux éteinte) est obtenu par addition d'<u>eau</u> à la chaux vive dans des hydrateurs de 8 à 20 t/h. La quantité d'eau ajoutée est ajustée de façon à obtenir la chaux éteinte sous forme d'une poudre sèche. Par tonne de CaO, il faut 0,3 m³ d'eau pour l'hydratation et par ailleurs, de 0,3 à 0,4 m³ est évacué en vapeur. La température atteinte est de 110°C.

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2 \Delta H^{\circ} = -65.5 \text{ kJ/mole}$$

La réaction est réversible et par chauffage au-dessus de 100°C, l'hydroxyde peut redonner de l'oxyde sauf s'il s'est formé du carbonate, dans ce cas une température plus élevée, vers 900°C, est nécessaire. L'extinction de la chaux vive se produit avec une forte expansion volumique d'environ un facteur 2,5.

Schéma du procédé de fabrication sur le site de Lhoist.

Différents types d'oxydes et hydroxydes de calcium :

- Chaux grasses (> 90 % de CaO) : elles sont obtenues à partir de calcaire pur (> 95 % de CaCO₃). Elles donnent de l'onctuosité aux mortiers lorsqu'elles sont utilisées en construction.
- Chaux maigres : elles sont obtenues à partir de calcaire moins pur.

Utilisées en construction, ces chaux (appelées chaux aériennes) peuvent fixer le CO₂ de l'air pour redonner du carbonate de calcium selon la réaction :

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$$

- Chaux hydrauliques naturelles : obtenues à partir de calcaire contenant jusqu'à 22 % d'argile qui lors de la calcination donne des silicates et aluminates de calcium faisant prise par hydratation, selon les mêmes réactions que la prise d'un ciment (voir le chapitre <u>ciments</u>).
- Chaux magnésiennes (5 % < MgO < 34 %) ou dolomitiques (34 % < MgO < 41,6 %) obtenues à partir de calcaire magnésien ou de dolomie. Elles contiennent MgO ou Mg(OH)₂ après hydratation.

Eau et lait de chaux :

- L'eau de chaux est obtenue par dissolution, juste avant saturation, d'hydroxyde de calcium dans l'eau, la solubilité de l'hydroxyde étant, à 20°C, de 0,125 g pour 100 g de solution. Son pH est de 12,4, à 25°C. Une solution fraîchement préparée est limpide, elle se trouble au cours du temps par dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique et précipitation de carbonate de calcium.
- Le lait de chaux est une solution saturée d'hydroxyde de calcium contenant, en suspension, un excès d'hydroxyde.

PRODUCTIONS: en 2013, en millions de t de CaO et Ca(OH)₂. Monde: 353, Union européenne: 32,6.

Chine	230	Allemagne	6,7
Etats Unis	19,2	Italie	6,2
Inde	16,0	Corée du Sud	5,1
Russie	10,8	Turquie	4,5
Brésil	8,3	Ukraine	4,2
Japon	7,6	France	3,9

Source : USGS

Aux Etats-Unis, le maximum le maximum de production a été atteint, en 2006, avec 21 millions de t. La production est assurée dans 76 usines par 30 sociétés dont 10 avec une production captive destinée à la purification du sucre ou à la sidérurgie. En 2013, la chaux vive a représenté 13,8 millions de t, la dolomie calcinée, 2,9 millions de t, la chaux éteinte, 2,1 millions de t, la dolomie éteinte, 0,3 million de t, la dolomie frittée, 0,2 million de t.

Dans l'Union européenne, il y a environ 200 sites de production.

Producteurs:

<u>Carmeuse</u>, groupe belge qui possède dans le monde 90 sites de production avec une production de 33 millions de t/an de calcaire et 13 millions de t/an de chaux. C'est le premier producteur américain, avec la société <u>Carmeuse Lime & Stone</u>, qui exploite 14 carrières de calcaire donnant 12

millions de t de carbonate de calcium de qualité chimique et 15 millions de t de granulats et 16 usines de chaux produisant 7 millions de t. Le groupe exploite 15 sites en France avec une production de 1,6 million de t.

Le groupe belge <u>Lhoist</u> exploite 90 usines en Europe et est le second producteur américain avec la société <u>Lhoist North America</u>. En France, le groupe exploite 17 sites.

Le groupe <u>Graymont</u> (Canada) est le 3^{ème} producteur nord-américain avec 9 usines de production de chaux aux Etat-Unis, 9 au Canada, 17 au Mexique et 1 au Honduras en association avec le groupe <u>Calindra</u>.

SITUATION FRANÇAISE: en 2013.

- Production : 3,0 millions de t, hors productions intégrées.

Commerce extérieur :

Chaux vive:

- Exportations : 718 689 t à 37 % vers l'Allemagne, 36 % la Finlande, 11 % la Belgique, 8 % la Suède.
- Importations: 437 359 t à 42 % de Belgique, 40 % d'Espagne, 11 % d'Allemagne.

Chaux éteinte :

- Exportations: 41 724 t à 40 % vers l'Algérie, 14 % la Suisse, 12 % l'Italie.
- Importations : 95 923 t à 36 % d'Espagne, 24 % d'Allemagne, 23 % de Belgique, 13 % du Royaume Uni.

Chaux hydraulique:

- Exportations : 21 444 t à 38 % vers le Royaume Uni, 16 % l'Italie, 11 % la Turquie.
- Importations : 4 975 t à 98 % d'Allemagne.

Les 3 usines les plus importantes situées près des centres sidérurgiques - Réty près de Dunkerque, Dugny en Lorraine, Châteauneuf les Martigues près de Fos-sur-Mer - écoulent sur ce marché 36 % de la production française.

- Une partie de la chaux, chaux captive, (environ 30 % de la production) peut être produite directement par les utilisateurs dans les industries sucrières, les papeteries, la sidérurgie, les industries chimiques.

Producteurs: appelés chaufourniers.

- <u>Lhoist</u>, à Dugny (55), Réty (62), Sorcy (08), Boran (60), Neau (53), Saint Gauthier (36), Gannat (03), Terrasson (24), Sauveterre-la-Lémance (47), Carmaux (81), Bertholène (12), Poliénas (38), Sassenage (38), La Buisse (38), Ensuès la Redonne (13), Châteauneuf les Martigues (13), Robion (84).
- Le groupe Pigeon à Vaiges (53), avec une capacité de production de 65 000 t/an.
- Les Etablissements Bocahut à Avesnes (59), Les Chaux d'Augmontel (81), le <u>Groupe Saint Hilaire</u> à Trept (38), Les Etablissements Jany-Auriol à Dénat (81), SEE Bruyères à Saint Front la Lémance (47).

- Carmeuse, à Bois Bernard (62) possède un site d'hydratation de la chaux.

Sites de production français de chaux, adhérents à l'Union des Producteurs de Chaux

UTILISATIONS:

Consommations : en 2013, la consommation des Etats-Unis est de 19,1 millions de t, dont 16,9 millions de t pour la chaux vive et 2,31 millions de t pour la chaux éteinte. Les usages captifs ont été de 1,39 million de t.

Par secteur d'utilisation : chaux vive et éteinte

	France*	Etats-Unis en 2013		France	Etats-Unis en 2013
<u>Sidérurgie</u>	36,5 %	30,1 %	Traitement de l'eau	8,8 %	7,9 %
Travaux publics	18,1 %	6,4 %	Bâtiment	4,5 %	1,5 %
Agriculture	12,5 %	0,4 %	<u>Traitement des fumées</u>	3,3 %	20,6 %
Industries diverses	9,9 %	29,2 %			

Source : Union des Producteurs de Chaux et USGS

La chaux éteinte est utilisée dans les travaux publics pour la stabilisation des sols et comme ajout au bitume, dans le <u>traitement des eaux</u> et des effluents gazeux, ainsi que dans le bâtiment pour la réalisation d'enduits. Aux Etats-Unis, en 2013, les travaux publics et la construction ont représenté 36,7 % de la consommation, la chimie et diverses industries, 26,0 %, le traitement de l'eau, 16,7 %, l'environnement, 13,2 %. L'hydroxyde de calcium est également employé pour produire le carbonate de calcium précipité (voir ci-dessus la partie concernant ce produit).

La chaux magnésienne est principalement utilisée dans l'amendement des sols.

Utilisations diverses:

- <u>Sidérurgie</u>: dans les convertisseurs forme avec les impuretés des scories liquides et ainsi diminue dans les aciers les teneurs en silicium et phosphore (en donnant des silicates et phosphates de calcium) ainsi que celles de soufre et <u>manganèse</u>. La consommation est de 40 à 100 kg de CaO par t d'acier.
- <u>Métallurgie</u>: utilisée dans le procédé Bayer de fabrication de l'<u>alumine</u> à partir de bauxite: elle permet de régénérer la <u>soude</u> et d'éliminer la <u>silice</u>, ainsi que pour extraire Mg²⁺ à partir de solutions de chlorure de magnésium (voir le chapitre <u>magnésium</u>). Utilisée (1 à 3 kg/t de minerais) au cours de la flottation des minerais sulfurés pour ajuster le pH, elle est aussi un agent dépresseur de la pyrite: elle permet de faire flotter sélectivement la <u>chalcopyrite</u> et la <u>blende</u>. Elle est également utilisée lors de la <u>lixiviation cyanurée des minerais d'or</u> afin de maintenir en permanence un pH basique et éviter ainsi les dégagements de HCN.
- <u>Constructions routières</u> : pour stabiliser et assécher les sols, particulièrement les sols argileux : 10 à 30 kg/m². CaO fixe l'eau lors de son hydratation et en élimine une partie par évaporation suite à l'élévation de température liée à la réaction d'hydratation. Également comme ajout (filler) dans le bitume.

^{*}En année moyenne, hors productions intégrées (sucreries...).

- <u>Construction</u> : sous forme de chaux hydraulique. Représente la principale utilisation de la chaux en Allemagne et en Italie. En France, les utilisations dans ce secteur, sont très réduites.

- Traitement des eaux :

- de consommation et de chauffage : pour décarbonater les eaux trop dures, par précipitation de CaCO₃, et ajuster le pH.
- usées : le chaulage stabilise les boues résiduaires des <u>stations d'épuration</u>, détruit la plupart des germes pathogènes, diminue les odeurs, précipite, sous forme d'hydroxydes insolubles, les métaux lourds et sous forme de phosphate de calcium, peu soluble, les phosphates. Utilisation de 50 à 200 kg de CaO/t de boue déshydratée. La solidification de la boue dure de 2 à 5 jours. Les boues, à forte teneur en chaux, peuvent être utilisées comme amendement calcique en agriculture ou mises en décharge.
- <u>Traitement des effluents gazeux</u> : fixation du <u>SO2</u>, de <u>HCl</u> (emploi, en 2007-09, en France, de 60 000 à 85 000 t) et <u>HF</u> des gaz de combustion (voir également le chapitre dioxyde de soufre). Plus de 90 % des procédés actuels utilisent la chaux ou ses dérivés comme produit de traitement.
 - Par injection de CaO ou CaCO₃, dans les flammes ou dans le lit fluidisé de combustion.
 - Par traitement des fumées après combustion, principalement à l'aide de Ca(OH)₂, injecté à sec ou par lavage des gaz avec du lait de chaux.

$$Ca(OH)_2 + SO_2 = CaSO_3 + H_2O$$

 $CaSO_3 + 1/2 O_2 = CaSO_4$

Le <u>sulfogypse</u> ainsi obtenu peut être utilisé, à la place du gypse naturel, pour fabriquer du plâtre (au Japon, Allemagne, Pays-Bas, Belgique), voir le chapitre <u>sulfate de calcium</u>.

- CaO est également utilisé pour fixer le <u>chlorure d'hydrogène</u> des gaz d'incinération des ordures ménagères et des déchets industriels. Les ordures ménagères donnent de 700 à 2 000 mg de HCl/m³ de gaz de combustion. Les valeurs limites des teneurs en éléments polluants sont de 300 mg/m³ d'air pour SO₂, 50 mg/m³ pour HCl et 2 mg/m³ pour HF. La fixation de HCl donne du chlorure de calcium selon la réaction :

$$Ca(OH)_2 + 2 HCl = CaCl_2 + 2 H_2O$$

Dans le cas de l'incinération des ordures ménagères, la consommation de CaO est de 7 à 14 kg/t d'ordure.

- <u>Amendement agricole</u> : la chaux vive, éteinte ou magnésienne permet lors de son apport appelé chaulage :
 - d'apporter les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} consommés par les cultures (80 à 100 kg de CaO/ha/an, 20 à 40 kg de MgO/ha/an), lessivés par les pluies (350 à 450 kg de CaO/ha/an, 10 à 50 kg de MgO/ha/an).
 - de diminuer l'acidité des sols (un sol acide a son pH compris entre 4,5 et 6,7), cette acidité étant soit naturelle soit apportée par les engrais. Pour augmenter le pH de 0,5 unité, il faut pour une terre sableuse, de 400 à 1 000 kg de CaO/hectare. Le pH optimal d'un sol varie, selon les cultures, entre 6,5 et 7,5.

- <u>Chimie</u> : utilisée en pétrochimie et pour fabriquer le carbure de calcium, le carbonate de calcium précipité, l'hypochlorite de calcium...
- Obtention de pH basiques pour la flottation des minerais, le traitement des eaux...
- <u>Sucreries</u> : permet par floculation de précipiter les impuretés en donnant des sels de Ca²⁺ insolubles. Utilisation de 32 kg de CaO/t de betterave.
- <u>Pâte à papier</u> (pâte au sulfate pour papier kraft) : pour régénérer la solution de soude et de sulfate de sodium qui se transforme en carbonate de sodium lors de la séparation de la cellulose. Utilisation de 270 kg de CaO/t de papier.