

CHLORURE DE CALCIUM 2024

Le chlorure de calcium, CaCl_2 , 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, mais aussi en moindre mesure comme sous-produit de la production de chlorure de magnésium à partir de saumures et de la neutralisation du chlorure d'hydrogène.

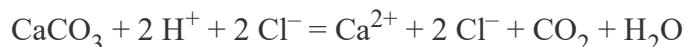
Il est souvent commercialisé sous forme de solution de concentration comprise entre 20 et 40 % de CaCl_2 .

Fabrication industrielle

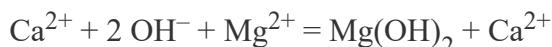
A partir de dépôts souterrains de sels ou de lacs salés :

- 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 2020, dans l'Union européenne, la production de carbonate de sodium est de 7 millions de t, ce qui correspond à près de 2 fois la consommation mondiale de chlorure de calcium. En conséquence, une faible partie du chlorure de calcium sous-produit est récupérée. 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 %, en général 36 %, de CaCl_2 .
- Sous forme solide, avec une pureté de 77 % pour le chlorure dihydraté, forme la plus courante, à 94 % pour le chlorure « anhydre », ce dernier étant hygroscopique, il contient quelques % d'eau.

Productions

En 2015, la production mondiale est estimée à 3,8 millions de t, à 40 % en Amérique du Nord. En 2012, les capacités mondiales de production sont de 4,89 millions de t/an. Les principaux pays producteurs sont dans l'ordre : États-Unis, Chine, Canada, Japon, Russie.

Commerce international : en 2024.

Principaux pays exportateurs sur un total de 2,306 millions de t.

en milliers de t			
Chine	1 399	Inde	68
Finlande	192	Belgique	36
Mexique	149	Émirats Arabes Unis	27
États-Unis	116	Égypte	25
Pays Bas	100	Italie	25

Source : ITC

Les exportations chinoises sont destinées à l'Arabie Saoudite à 28 %, la Corée du Sud à 23 %, le Chili à 11 %, la Russie à 8 %.

Principaux pays importateurs.

en milliers de t			
Arabie Saoudite	385	Russie	114
Corée du Sud	313	Suède	106
États-Unis	172	Allemagne	91
Chili	141	Japon	69
Canada	124	Thaïlande	53

Source : ITC

Les importations saoudiennes proviennent à 83 % de Chine, 10 % des Émirats Arabes Unis, 3 % d'Oman.

Principaux producteurs:

- **Tetra Technologies**, avec une capacité de production de 1,1 million de t/an de solutions à 36 % de CaCl_2 , est le n°1 mondial avec environ 20 % des capacités de production. Aux États-Unis, Tetra Technologies produit du chlorure de calcium à Parkersburg, en Virginie Occidentale, Lake Charles, en Louisiane et à Amboy et Cadiz, dans le Comté de San Bernardino, en Californie. En Europe, Tetra Chemicals, exploite des unités de fabrication principalement en Finlande, à Kokkola, mais aussi en Suède, à Helsingborg, en Belgique à Ham et en Allemagne, à Frankfurt. Les productions des États-Unis sont réalisées à partir de saumures, les européennes par attaque acide de calcaire provenant de l'île suédoise de Gotland.
- **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, à partir de saumures.
- **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 exploite les saumures du Slave Lake, au Canada, dans la province d'Alberta.
- Zirax, groupe russe, produit du chlorure de calcium, avec 120 000 t/an, par réaction de l'acide chlorhydrique sur du calcaire en Russie, à Volgograd et Perm.
- 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

Production : 12 000 t/an par Novacid, devenu, en décembre 2018, Seqens, à Pont de Claix (38). En décembre 2021, après la prise de contrôle de Seqens par SK Capital Partners, les productions de produits minéraux ne sont pas concernées et restent la propriété de Eurazeo et des autres actionnaires historiques de Seqens dans Humens.

Commerce extérieur : en 2024.

Les exportations étaient de 9 179 t avec comme principaux marchés à :

- 30 % l'Espagne,
- 22 % l'Italie,
- 20 % la Belgique,
- 5 % le Royaume Uni.

Les importations s'élevaient à 46 418 t en provenance principalement à :

- 44 % des Pays Bas,
- 16 % de Belgique,
- 15 % d'Italie,
- 8 % de Finlande,
- 5 % de Suède.

Utilisations

Consommations : en 2021, la consommation mondiale est estimée à 4,4 millions de t, avec la répartition suivante, en 2018 :

Amérique du Nord	40 %	Europe	8 %
Chine	19 %	Autres pays d'Asie et Océanie	7 %
Moyen Orient, Afrique	12 %	Russie et Asie Centrale	4 %
Japon	8 %	Amérique du Sud et Centre	2 %

Source : IHS Markit

Secteurs d'utilisation du chlorure de calcium

Secteurs d'utilisation : en 2017, dans le monde.

Dégivrage routier et fixation des poussières	31 %	Alimentation	13 %
Extraction du pétrole et du gaz naturel	19 %	Agriculture	10 %
Santé	14 %	Construction	8 %

Source : Market Research Future

- 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.
- 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.
- Le chlorure de calcium intervient dans la fabrication de médicaments comme agent tampon et desséchant. Par ailleurs, il permet de diminuer la tension artérielle, de traiter les brûlures acides, les symptômes d'hypocalcémie...
- 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.

- 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.
- Déhumidification : utilisé pour assécher l'atmosphère de locaux industriels et domestiques.
- Stérilisation des animaux : une solution à 20 % de chlorure de calcium dihydraté dissous dans de l'éthanol à 95 % est injectée dans les testicules d'animaux mâles pour les stériliser. Cette application représente, en 2018, 3 % des utilisations mondiales.