

## CARBONATE DE CALCIUM

**ÉTAT NATUREL** : teneurs moyennes de l'écorce terrestre : 4 % en Ca, 7 % en CaCO<sub>3</sub>.

- Le calcium est surtout présent sous forme carbonatée, CaCO<sub>3</sub> (principalement calcite, aragonite) dans des roches calcaires (plus de 50 % de CaCO<sub>3</sub>), des dolomies (contenant de la dolomite, (Ca,Mg)CO<sub>3</sub>), des marnes (calcite et argile).

- Calcaires particuliers : craie (90 à 98 % de CaCO<sub>3</sub>), castine (fondant utilisé en sidérurgie, métallurgie, verreries...), stalactites, stalagmites, marbre...

- Les dépôts de calcaire abondent presque partout dans le monde. Les roches calcaires représentent 20 % des roches sédimentaires. Le calcaire est extrait à ciel ouvert. Une partie (non étudiée dans ce chapitre) du calcaire extrait est employé comme granulats entrant dans la composition des bétons, la structure des chaussées...

**PRODUCTIONS DE CALCAIRE** : estimations, en 10<sup>6</sup> t. Monde occidental : 3 000 dont États-Unis : 750.

C'est la 2<sup>ème</sup> industrie extractive, en tonnages, après celle du sable et des graviers.

**Carbonate de calcium précipité** : CaCO<sub>3</sub> est également produit synthétiquement, en quantités nettement moins importantes, par précipitation de lait de chaux purifié à l'aide de CO<sub>2</sub> ou de carbonate de sodium naturel. Dans ce dernier cas, de l'hydroxyde de sodium est également produit. En 1995, la production mondiale est estimée à 2,5 millions de t dont 1,3 million de t aux États-Unis. Le produit obtenu, plus pur que le produit naturel, est principalement utilisé dans l'industrie papetière comme charge blanche des papiers. La société Minerals Technologies produit 80 % de la demande industrielle des États-Unis avec 36 usines implantées sur les sites des industries papetières. En France, Rhône-Poulenc est un producteur important. Production également par Solvay à Salin-de-Giraud (13).

Le carbonate de calcium précipité est concurrencé par le calcaire pur finement broyé dont la production mondiale est de 9 millions de t en 1995. Ses principales utilisations concernent, en Europe de l'Ouest, l'industrie papetière où les papiers contiennent jusqu'à 28 % de charge blanche. Au Japon, le principal marché est celui des matières plastiques.

En France, le projet d'exploitation d'une carrière par la société Omya suscite de nombreuses polémiques à Vingrau (66).

### SITUATION FRANÇAISE :

**Calcaire pour la fabrication de liants hydrauliques** : en 1993, hors granulats pour bétons.

- Production : 45 millions de t, 600 personnes.

**Calcaire pour la fabrication de la chaux** : en 1993.

- Production : 10 millions de t, 250 personnes employées dans les carrières d'extraction.

**Calcaire industriel** (y compris dolomie et amendements) : en 1996.

- Chiffre d'affaires : 1,4 milliard de F.

Productions : en millions de t.

Castine pour la <a href="#">sidérurgie</a>	: 4,1
Castine pour d'autres industries	: 3,0
Calcaire pour <a href="#">verreries</a> et céramiques	: 0,3
Calcaire pour routes	: 0,5
Calcaire pour amendements	: 1,1
Calcaire pour autres usages	: 1,7

**Pierres calcaires et marbres** : en 1996.

- Extraction : 401 000 m<sup>3</sup>, chiffre d'affaires : 1,05 milliard de F.

- Producteurs : Rocamat (n°1 mondial), les Marbres du Condals, la Société des Carrières du Boulonnais...

**UTILISATIONS** du carbonate naturel : en 1985, aux États-Unis, en %.

Construction : 74 %	Amendement : 4 %
<a href="#">Cimenteries</a> : 16 %	<a href="#">Sidérurgie</a> : 1 %
Chaux : 4 %	

- Le carbonate synthétique est utilisé comme charge blanche dans l'industrie du papier (75 % de la consommation), des [peintures](#), [plastiques](#), [caoutchouc](#).

**Utilisations particulières :**

- Source de [CO2](#) : par exemple dans la fabrication de [Na2CO3](#) selon le procédé Solvay.

- [Sidérurgie](#) : CaCO<sub>3</sub>, appelé castine est ajouté, comme fondant, au minerai et au [coke](#) dans le gueulard du [haut fourneau](#), afin de faciliter la fluidité du laitier, par formation de silicates ou silicoaluminates de calcium.

- Amendement agricole : sous forme de CaCO<sub>3</sub> (apport compté en CaO). Permet d'apporter les ions Ca<sup>2+</sup> consommés par les récoltes (50 kg de CaO par hectare de blé, 300 kg/ha de luzerne), de diminuer l'acidité des sols (pour augmenter le pH de 0,5 unité, il faut apporter, pour une terre sableuse de 800 à 2 000 kg de CaCO<sub>3</sub>/ha) et d'améliorer le travail du sol.

- Désulfuration : introduit, finement broyé, avec le [charbon](#) lors de sa combustion dans des centrales thermiques. Permet d'éliminer jusqu'à 95 % du soufre qui serait émis sous forme de [SO2](#) (exemple de la centrale de Carling (57), de 125 MW de puissance), voir les chapitres dioxyde de soufre et [gypse](#).

## OXYDE ET HYDROXYDE DE CALCIUM

## FABRICATION INDUSTRIELLE :

- L'oxyde (chaux vive) est obtenu par calcination du calcaire, dans des fours verticaux (les plus employés en France, jusqu'à 30 m de haut, 7 m de diamètre), entre 900 et 1250°C (une température basse donne une chaux plus réactive), capacité de production jusqu'à 800 t/jour, ou des fours rotatifs, vers 1100 à 1300°C, capacité de production : 1 000 t/j.

Le calcaire enfourné dans le four (la pierre à chaux) a une granulométrie comprise entre 5-10 et 250 mm. Les "fines" qui risqueraient de boucher les fours sont vendues comme calcaire. Il faut, en moyenne, 3,5 t de calcaire extrait pour produire une t de chaux. Le combustible utilisé est, en 1994, en France, à 71 % le [gaz naturel](#), 22,5 % du [coke](#), 6 % du fuel. Son coût représente 30 à 40 % du prix de revient de la chaux produite. Cette calcination est une source importante de [CO2](#) (par exemple pour le procédé Solvay de fabrication de [Na2CO3](#)).



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

- L'hydroxyde (chaux éteinte) est obtenu par addition d'[eau](#) 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 m<sup>3</sup> d'eau pour l'hydratation et par ailleurs, de 0,3 à 0,4 m<sup>3</sup> est évacué en vapeur. La température atteinte est de 110°C.



### Différents types d'oxydes et hydroxydes de calcium :

- Chaux grasses (> 90 % de CaO) : obtenues à partir de calcaire pur (> 95 % de CaCO<sub>3</sub>), donnent de l'onctuosité aux mortiers lorsqu'elles sont utilisées en construction.

- Chaux maigres : obtenues à partir de calcaire moins pur.

Utilisées en construction, ces chaux (appelées chaux aériennes) font prise par recarbonatation avec le CO<sub>2</sub> de l'air.

- Chaux hydrauliques naturelles : obtenues à partir de calcaire contenant de 15 à 20 % 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 [ciments](#)).

- 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)<sub>2</sub> après hydratation.

**PRODUCTIONS** : en 1994, en 10<sup>6</sup> t de CaO et Ca(OH)<sub>2</sub>. Monde : 118.

Chine	: 50	Italie	: 4
(estimation)			
États-Unis	: 21	France	: 3,1
(1996)			
Japon	: 10	Turquie (1992)	: 2,8

Japon	: 10	Turquie (1992)	: 2,8
Brésil	: 6	Belgique	: 1,9
		(1992)	
Allemagne	: 7		

Aux États-Unis, la production est à 83 % sous forme de CaO.

En France, en 1996, production de 172 000 t de chaux hydrauliques.

**SITUATION FRANÇAISE** : en 1996, en 10<sup>3</sup> t de chaux grasses et magnésiennes.

- Production : 3 025 hors productions intégrées.

- Exportations : 511

- Effectif : 1 100 personnes.

Les 3 usines les plus importantes donnent 43 % de la production, elles sont situées près des centres sidérurgiques : Réty près de Dunkerque, Dugny en Lorraine, Châteauneuf-les-Martigues près de Fos-sur-Mer.

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

**Producteurs** : appelés chauffourniers.

Balthazard et Cotte	Fours à Chaux de Sorcy
Chaux et Dolomies du Boulonnais	Les Chaux du Périgord
Chaux et Dolomies Françaises	Les Chaux de la Tour
Carrières et Fours à Chaux de Dugny	Les Chaux de Provence

**UTILISATIONS** :

**Consommations** : en 1995 : en millions de t.

Europe de l'Ouest	: 24	Japon	: 9,9
Etats-Unis	: 18	France	: 2,5

**Par type de chaux** : en France en 1992, en milliers de t.

Chaux vive : 2 333      Chaux magnésienne : 84      Chaux éteinte : 398

La chaux éteinte est utilisée principalement dans le [traitement des eaux](#) et des effluents gazeux.

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

**Par secteur d'utilisation** : en France, en 1996, hors productions intégrées (sucrieries...).

<a href="#">Sidérurgie</a>	: 39 %	<a href="#">Traitement des fumées</a>	:
Routes	: 19 %	Bâtiment	:

			4 %
Agriculture	: 13 %	Minerais et non ferreux	: 3 %
<u>Traitement de l'eau</u>	: 11 %		

L'hydroxyde de calcium est également employé pour produire le carbonate de calcium précipité, principalement aux Etats-Unis (voir ci-dessus la partie concernant ce produit).

#### Utilisations diverses :

- Sidérurgie : dans les convertisseurs forme avec les impuretés des scories liquides et ainsi diminue dans les aciers les teneurs en Si et P (en donnant des silicates et phosphates de calcium) ainsi que celles de S et Mn. E. En 1994, en France, utilisation de 57 kg de CaO par t d'acier. Représente, en 1995, 32 % des utilisations en Europe de l'Ouest.

- Métallurgie : utilisée dans le procédé Bayer de fabrication de l'alumine à partir de bauxite : elle permet de régénérer la soude et d'éliminer la silice, ainsi que pour extraire  $Mg^{2+}$  à partir de solutions de chlorure de magnésium (voir le chapitre magnésium). 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 chalcopirite et la blende. Elle est également utilisée lors de la lixiviation cyanurée des minerais d'or afin de maintenir en permanence un pH basique et éviter ainsi les dégagements de HCN.

- Constructions routières : pour stabiliser et assécher les sols, particulièrement les sols argileux : 10 à 30 kg/m<sup>2</sup>. 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.

- Construction : 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 :

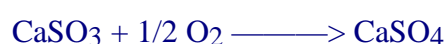
- de consommation et de chauffage : pour décarbonater les eaux trop dures, par précipitation de CaCO<sub>3</sub>, et ajuster le pH.

- usées : le chaulage stabilise les boues résiduaires des stations d'épuration, 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.

- Traitement des effluents gazeux : fixation du SO<sub>2</sub>, de HCl (emploi, en 1996, en France, de 63 894 t) et HF 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 CaCO<sub>3</sub>, dans les flammes ou dans le lit fluidisé de combustion.

- Par traitement des fumées après combustion, principalement à l'aide de Ca(OH)<sub>2</sub>, injecté à sec ou par lavage des gaz avec du lait de chaux.



Le sulfogypse ainsi obtenu peut être utilisé, à la place du gypse naturel, pour fabriquer du plâtre (au Japon, Allemagne, Pays Bas, Belgique), ainsi le chlorure sulfate de calcium.

Allemagne, Pays-Bas, Belgique), voir le chapitre [sulfate de calcium](#).

- CaO est également utilisé pour fixer le [chlorure d'hydrogène](#) des gaz d'incinération des ordures ménagères et des déchets industriels. Les ordures ménagères donnent de 700 à 2 000 mg de HCl/m<sup>3</sup> de gaz de combustion. Les valeurs limites des teneurs en éléments polluants sont de 300 mg/m<sup>3</sup> d'air pour SO<sub>2</sub>, 50 mg/m<sup>3</sup> pour HCl et 2 mg/m<sup>3</sup> pour HF. La fixation de HCl donne du chlorure de calcium selon la réaction :



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

- [Amendement agricole](#) : la chaux vive, éteinte ou magnésienne permet lors de son apport appelé chaulage :

- d'apporter les ions Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> 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.

- [Chimie](#) : 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...

- [Sucrieries](#) : permet par floculation de précipiter les impuretés en donnant des sels de Ca<sup>2+</sup> insolubles. Utilisation de 32 kg de CaO/t de betterave. En 1993, en France, le traitement de 32 millions de t de betteraves a utilisé plus de 1 million de t de CaO.

- [Pâte à papier](#) (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.

### **Bibliographie** :

- Matériaux de construction et produits de carrières, statistiques 1996, n°694, nov. 1997.

- La Chaux, ses utilisations, Techno-Nathan, 1990.

- Documents (Lettre de l'Industrie de la Chaux) et informations de la Chambre Syndicale Nationale des Fabricants de Chaux Grasses et Magnésiennes, 30 av de Messine, 75008 Paris.

## **L'industrie de la chaux en France, usines, en 1996**

(hors productions intégrées : sucrieries...)

Carte établie d'après des documents de la Chambre Syndicale Nationale des Fabricants de Chaux que nous remercions.

