

Le chlorure ferrique : un liquide corrosif à usage courant

Accidents technologiques. Le chlorure ferrique est un produit relativement courant utilisé par exemple dans des réactions de chimie organique, comme réactif pour l'attaque des métaux, en pharmacologie ou encore pour le traitement des eaux. Toxique et corrosif, il est à l'origine d'accidents industriels, notamment dans les domaines du traitement des eaux, du transport et de la chimie.

Qu'est-ce que le chlorure ferrique et à quoi sert-il ? Le chlorure de fer (III), appelé également chlorure ferrique, perchlorure de fer ou encore trichlorure de fer, de formule chimique FeCl_3 , est utilisé dans plusieurs domaines. De par ses propriétés (acide de Lewis¹, acide fort), il est utilisé comme catalyseur dans des réactions de chimie organique. C'est également l'un des réactifs les plus utilisés pour l'attaque des métaux, notamment le cuivre dans l'industrie des circuits imprimés ainsi que l'acier inoxydable. Il peut aussi être employé en préparation à usage médical comme excellent hémostatique à la place de la traditionnelle « eau oxygénée ». Enfin, il est largement utilisé comme floculant dans le traitement des eaux usées et dans la production d'eau potable.

1) Un acide de Lewis est une entité chimique dont un des atomes possède une lacune électronique, ce qui la rend susceptible d'accepter un doublet d'électrons, et donc de créer une liaison covalente avec une base de Lewis, entité chimique qui elle, possède un atome ayant le doublet d'électrons nécessaire.

En effet, parmi les différents candidats concernant cette utilisation, il s'avère le plus économique. Il est commercialisé sous forme de solution de concentration minimale de 40 % massique.

Ce produit relativement courant, dont l'utilisation est de ce fait banalisée, n'est pourtant pas sans danger. L'extrait de sa fiche de sécurité présenté page suivante en atteste. Très hygroscopique, il émet des vapeurs dans l'air humide sous l'effet de l'hydrolyse. Sa dissolution dans l'eau est très exothermique et conduit à la formation d'une solution acide marron. Le liquide obtenu est très corrosif et son stockage nécessite des précautions que nous examinerons dans la suite de cet article.

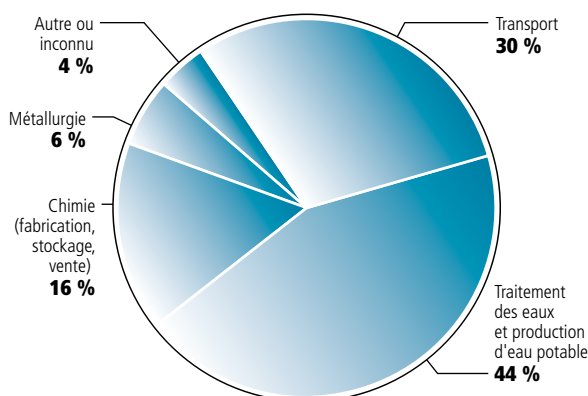
Répartition des événements. Sur un échantillon de 93 événements français de la base de données

Aria², survenus de 1992 à 2019, la répartition en fonction de l'activité concernée montre que 44 % des événements ont eu lieu dans le domaine du traitement des eaux et production d'eau potable. Vient ensuite le secteur du transport, puis la chimie. Les accidents concernant l'utilisation du chlorure ferrique dans la métallurgie restent peu nombreux.

Typologie, causes et conséquences des événements. Les incendies et explosions impliquant du chlorure ferrique sont peu nombreux. Dans la majorité des cas (93 %), les événements sont liés à des fuites, des mélanges incompatibles et ont donné lieu à des rejets de matières. 60 % des événements ont eu pour conséquence une pollution du milieu.

2) www.aria.developpement-durable.gouv.fr

Répartition des événements selon l'activité



Explosion d'un chloroduc le 21 mai 2005 à Champagnier (Isère). Introduction accidentelle d'humidité dans la conduite lors d'une opération de maintenance entraînant l'hydratation du chlorure ferrique présent, le changement de phase cristalline du dépôt dû à un chauffage excessif et non prévu de la conduite (80 à 90 °C) favorisant l'attaque de l'acier et la formation d' H_2 . Aria n° 29864

Extrait de la fiche de sécurité du chlorure ferrique

H290	Substance corrosive pour les métaux
H302	Nocif en cas d'ingestion
H315	Provoque une irritation cutanée
H317	Peut provoquer une allergie cutanée
H318	Provoque de graves lésions des yeux



Parmi les 16 événements dus à des mélanges incompatibles, sept ont eu lieu lors de livraisons, dans les stations d'épuration (Step) par exemple. Ils concernent essentiellement des mélanges de chlorure ferrique avec de l'hypochlorite de sodium (eau de javel), du chlorite de sodium, de l'acide sulfurique ou de la soude (NaOH). Ils sont dus, la plupart du temps, à des erreurs de dépotage et peuvent avoir des conséquences importantes en termes de dégâts matériels, pollution des milieux avec formation d'un nuage toxique, notamment des vapeurs chlorées, des réservoirs qui débordent dans les cuvettes de rétention puis vers le milieu naturel. Les conséquences humaines se limitent à des intoxications heureusement sans gravité pour la majorité d'entre elles. Derrière l'erreur de dépotage, se cachent bien souvent un manque de formation, des consignes absentes ou non affichées clairement, des cuves, vannes et tuyaux qui ne sont pas correctement identifiés.

Par ailleurs, quatre accidents sont imputables au caractère très corrosif du chlorure ferrique et à son incompatibilité avec de nombreux matériaux³. En particulier, il réagit avec l'inox, comme indiqué en début d'article, en formant de l'hydrogène. Certains plastiques ne lui résistent pas comme l'indique la fuite importante de FeCl₃ qui a eu lieu dans une usine chimique à Loos (Nord) décrit dans la fiche Aria n° 46910 : le réservoir souple n'a pas résisté et la bâche enduite de PVC recouvrant les briques béton du muret bordant la rétention, non plus !

En résumé, le stockage du chlorure ferrique nécessite l'utilisation d'un matériau résistant comme du polyester renforcé de fibre de verre ou bien du métal caoutchouté. De même, le dispositif d'injection comprenant pompes, canalisations et ▶

3) <http://compatibilite-chimique.com/produits/chlorure-ferrique>

Des accidents significatifs

Mélange incompatible et incompatibilité contenant-contenu

7 avril 2008, Mauges-sur-Loire (Maine-et-Loire), Aria n° 34431

Dans une charcuterie industrielle, un livreur décharge de la soude dans la cuve de chlorure ferrique. Il ne se rend pas compte de son erreur et quitte l'établissement. Quelques jours plus tard, l'exploitant découvre cette inversion du fait de dysfonctionnements de la station d'épuration.

Une société spécialisée transvase la soude dans une citerne mobile en acier inoxydable. Une réaction exothermique se produit vers 11 h 30 dans la citerne, générant un léger dégagement d'hydrogène. L'exploitant n'avait pas prévenu la société spécialisée que la soude était polluée par du chlorure ferrique, produit qui réagit vivement avec l'inox. Après évacuation des employés et établissement d'un périmètre de sécurité de 100 m, les pompiers transvasent le produit dont la température atteint 55 °C dans 3 conteneurs en plastique de 1 m³. Ils rincent la citerne, refroidissent et surveillent les conteneurs dans lesquels la réaction se poursuit du fait de la présence de traces d'inox. Vers 19 h, la température étant revenue à la normale, une société spécialisée prend en charge les conteneurs. L'exploitant prévoit de sécuriser et de mieux identifier les raccords de dépotage des cuves et la livraison des produits se fera en présence d'un employé habilité de l'usine.

Incendie de cuves de chlorure ferrique dans une Step conduisant à un défaut de traitement des eaux usées

3 juillet 2019, Achères (Yvelines), Aria n° 53976

À 16 h 50, un feu se déclare, lors d'opérations de maintenance, au 2^e sous-sol du bâtiment de clarifloculation contenant 10 cuves de chlorure ferrique (180 m³) dans une Step. Une épaisse fumée noire se dégage. Les pompiers circonscrivent l'incendie en début de soirée. Les derniers foyers sont éteints 5 jours plus tard, après utilisation de 20 000 m³ d'eaux. Les cuves de chlorure ferrique, constituées de stratifié résine verre, détruites, ont laissé s'écouler le produit dans les rétentions au 3^e sous-sol. La toiture du bâtiment s'effondre. Les eaux usées insuffisamment traitées du fait de la destruction des cuves de chlorure ferrique sont rejetées dans la Seine, dégradant la qualité biologique de l'eau.

Une forte mortalité aquatique (10 t de poissons) est constatée sur l'ensemble des berges. Les mesures dans l'environnement, sols et air ambiant, ne montrent pas d'impact notable. L'unité de clarifloculation est détruite. La file biologique est à l'arrêt car le système électrique est impacté par l'incendie. La qualité de la Seine retrouve un niveau normal quelques jours après l'événement.



Après l'incendie.

Erreur de dépotage lors d'une livraison dans une station d'épuration

7 novembre 2013 à Chemery (Loir-et-Cher), Aria n° 44835

Un chauffeur se trompe lors d'une livraison et dépose sa cargaison d'hypochlorite de sodium (NaOCl) dans la cuve de chlorure ferrique d'une station d'épuration (Step). La réaction des produits dégage du chlore qui incommode les 2 employés et brûle la végétation dans un rayon de 20 m. Les secours établissent un périmètre de sécurité et confinent les habitations proches.

Plusieurs causes sont identifiées :

- un manque d'information sur les produits stockés : l'identification du stockage de chlorure ferrique était illisible ;
- un non-respect des consignes : les procédures de livraison du transporteur n'ont pas été respectées (pas de double contrôle avant dépotage, ni de refus de livraison pour cause de manque d'identification des produits stockés) ;
- un défaut de compétence des personnes impliquées : le chauffeur était inexpérimenté (1 mois et demi à ce poste) et sa formation n'était pas achevée. L'employé de la Step n'était pas familier avec les pratiques de dépotage de produits chimiques.



Incendie dans une Step, le 31 octobre 2018 à Tonny (Charente), sur un filtre à charbon avec 2 bouteilles de chlore et une cuve de 2000 l de chlorure ferrique à proximité, soumises au rayonnement thermique et refroidies par les pompiers équipés pour les risques chimiques. Aria n° 52533

robinetteries doit être résistant aux propriétés corrosives du FeCl_3 et facilement accessible au nettoyage.

Quelques accidents sont dus, quant à eux, à un dosage non conforme de chlorure ferrique. Dans une laiterie à Retiers (Ille-et-Vilaine), Aria n° 54213, un taux trop élevé de chlorure ferrique pour l'abatement du phosphore provoque un rejet d'effluents de couleur marron dans la rivière. À l'inverse, au Bosc (Hérault), Aria n° 49416, c'est le manque de chlorure ferrique qui va entraîner un dysfonctionnement de la Step. À Comines (Nord), Aria n° 54740, un débit d'injection non fiable de chlorure ferrique contribue au rejet d'effluents non conformes.

Par ailleurs, notons que du chlorure ferrique non présent au départ, s'est formé lors de certains accidents, conduisant à un suraccident. Par exemple, à Martigues

(Bouches-du-Rhône), Aria n° 29082, le FeCl_3 , qui se forme par contact entre le chlore Cl_2 et les parois des colonnes et tuyauteries associées, contribue à modifier les conditions réactionnelles, provoquant l'emballement de la réaction. On retrouve là l'aspect catalyseur du chlorure ferrique.

Zoom sur les fuites de chlorure ferrique. Les fuites de chlorure ferrique représentent 58 % des événements. C'est pourquoi il est intéressant de regarder où ces fuites ont eu lieu et pourquoi.

Les fuites ont eu lieu majoritairement dans les stations d'épuration et production d'eau potable (51 %), puis dans le secteur des transports (34 %) et dans une moindre mesure dans les secteurs de la métallurgie et de la chimie (chacun 6 % des fuites). Ces chiffres sont sans surprise et reflètent la répartition des événements par activité, du moins pour les deux secteurs d'activité où l'on compte le plus d'événements.

La cause de ces fuites n'est pas toujours connue mais dans un bon nombre de cas, on peut la suspecter, notamment en cas de fuite de citernes ou réservoirs où le caractère corrosif du chlorure ferrique peut être raisonnablement considéré. Concernant les stations d'épuration, parmi les causes connues, outre les fuites de réservoirs et ruptures de tuyauteries (37 % des fuites), on relève comme cause première, des incidents techniques (arrêt inopiné de l'installation, panne de pompe...),

des erreurs de manipulation (erreurs de manipulation de vanne, chute de conteneur...). Derrière ces causes premières, on trouve les mêmes causes organisationnelles déjà pointées du doigt lors des erreurs de dépotage. Concernant le secteur des transports, on note beaucoup d'accidents de la route (39 %) mais aussi des fuites sur citerne, vannes (44 %). Dans ce dernier cas, la cause est rarement indiquée mais pour l'un d'entre eux, il s'agit clairement d'une incompatibilité contenant-contenu.

Rôle du chlorure ferrique en cas de fonctionnement dégradé de Step. Nous venons de voir que de nombreux événements sont dus à une mauvaise utilisation du chlorure ferrique, telle que : incompatibilité contenant-contenu, erreur de dépotage, mauvais dosage de celui-ci... Il peut aussi conduire à un sur-accident du fait de la destruction de cuves lors d'un incendie : écoulement du produit dans le milieu naturel ou absence de chlorure ferrique pour traiter les eaux usées comme à Achères (Yvelines), Aria n° 53976, ou encore, en jouant un rôle de catalyseur non prévu (Aria n° 29082, déjà cité).

Cependant, d'autres accidents montrent qu'au contraire, la situation a pu être rétablie grâce à son utilisation. C'est le cas par exemple à Auneau-Bleury-Saint-Symphorien (Eure-et-Loir), Aria n° 54501, où les rejets de la Step ne sont plus conformes. L'addition de chlorure ferrique a permis de rétablir la situation.

En conclusion, si le chlorure ferrique doit être manipulé avec précaution, les équipements avec lesquels il est en contact, contrôlés régulièrement, il demeure un produit nécessaire, peu coûteux, notamment pour un fonctionnement optimal des Step. Dans certains cas, lors de dysfonctionnements dus par exemple à d'autres facteurs (dérèglements non prévus dans les bassins de la Step, dérives des paramètres, en particulier le pH), il permet de rétablir une situation dégradée comme en attestent plusieurs événements de l'échantillon.

Véronique Pasquet

Chargée de recherche CNRS
Ministère de la Transition
écologique et solidaire
Bureau d'analyse des risques
et pollutions industriels (Barpi)

Dégagement de vapeurs nitreuses, le 4 mars 2018 à Achères (Yvelines). Mélange de deux produits se révélant incompatibles, dans le but de neutraliser le H_2S des effluents d'une Step: 44 m³ de fer mixte $\text{FeCl}_2/\text{FeCl}_3$ et 22 m³ de nitrate de calcium (CaNO_3) dans une cuve non prévue à cet effet pendant plusieurs jours. Réaction exothermique conduisant à un précipité noir et visqueux ainsi qu'un dégagement de vapeurs nitreuses. Aria n° 51194

