

Le directeur général

Maisons-Alfort, le 19 mai 2017

AVIS révisé **de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation,** **de l'environnement et du travail**

relatif au procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA² ECO » utilisé pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine

annule et remplace l'avis du 15 juin 2016¹

L'Anses met en œuvre une expertise scientifique indépendante et pluraliste.

L'Anses contribue principalement à assurer la sécurité sanitaire dans les domaines de l'environnement, du travail et de l'alimentation et à évaluer les risques sanitaires qu'ils peuvent comporter.

Elle contribue également à assurer d'une part la protection de la santé et du bien-être des animaux et de la santé des végétaux et d'autre part à l'évaluation des propriétés nutritionnelles des aliments.

Elle fournit aux autorités compétentes toutes les informations sur ces risques ainsi que l'expertise et l'appui scientifique technique nécessaires à l'élaboration des dispositions législatives et réglementaires et à la mise en œuvre des mesures de gestion du risque (article L.1313-1 du code de la santé publique).

Ses avis sont publiés sur son site internet.

L'Anses a été saisie le 17 février 2016 par la Direction générale de la santé (DGS) pour la réalisation de l'expertise suivante : Demande d'avis sur le procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA² ECO » utilisé pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine.

1. CONTEXTE ET OBJET DE LA SAISINE

1.1. Contexte réglementaire :

Conformément aux dispositions de l'article R.1321-50-I du code de la santé publique (CSP), les produits et procédés de traitement mis sur le marché et destinés au traitement de l'eau destinée à la consommation humaine (EDCH) doivent, dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, être conformes à des dispositions spécifiques définies par arrêté du ministre en charge de la santé visant à ce que :

- ils ne soient pas susceptibles, intrinsèquement ou par l'intermédiaire de leurs résidus, de présenter directement ou indirectement un danger pour la santé humaine ou entraîner une altération de la composition de l'eau définie par référence des valeurs fixées par cet arrêté ;
- ils soient suffisamment efficaces.

Dans le cas où une personne souhaite mettre sur le marché un produit ou un procédé de traitement ne correspondant pas à un groupe ou à un usage prévu en application de l'article

¹ Voir Annexe

R.1321-50-I, cette dernière, conformément aux dispositions de l'article R1321-50-IV du CSP, doit au préalable fournir au ministre en charge de la santé un dossier dont la constitution est précisée dans l'arrêté modifié du 17 août 2007, pour avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses), comportant les preuves de l'innocuité et de l'efficacité du produit ou du procédé. En l'absence d'avis favorable, la mise sur le marché du produit ou du procédé de traitement de l'eau est interdite.

1.2. Avis précédents

Le procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA² ECO » est dérivé du procédé « ERCA² » ayant fait l'objet de plusieurs évaluations antérieures.

En 1997, la section des eaux du Conseil supérieur d'hygiène publique de France (CSHPF) a rendu un avis défavorable à la mise sur le marché du procédé « ERCA² » en considérant qu'il ne constituait qu'un élément d'une chaîne de traitements et a proposé que soit réalisé, sur un ou plusieurs sites, un essai de validation de traitement pendant une période d'au moins 6 mois avec :

- vérifications de la conformité de la qualité de l'eau produite, au regard des exigences de qualité, y compris pour le paramètre trihalométhanes (THM) ;
- mise en place d'un protocole de suivi analytique sur l'eau brute, l'eau traitée et l'eau en sortie de filière de traitement ;
- mise à l'égout de l'eau produite pendant plusieurs semaines tant que les exigences réglementaires de qualité n'étaient pas vérifiées.

En juillet 1999, le CSHPF a rendu un avis favorable à la réalisation, durant 4 semaines, d'un essai sur une installation de taille industrielle, du procédé « ERCA² » accompagné de la mise en distribution de l'eau à la population sous réserve de la mise en œuvre d'un suivi par auto-surveillance (consommation énergétique, débit, conductivité, potentiel Hydrogène (pH), chlore, température, titre hydrotimétrique (TH), titre alcalimétrique complet (TAC) et turbidité) et d'un contrôle sanitaire selon des types d'analyses et des fréquences définis comportant notamment l'analyse de métaux lourds et des THM.

En novembre 1999, le CSHPF a rendu un avis favorable sur la base d'un rapport d'essais :

- sous réserve que :
 - le procédé soit appliqué à des eaux à faible teneur en précurseurs de THM avec une concentration en carbone organique total (COT) inférieure à 1 mg/L,
 - le chlore produit par le procédé en fonction de la teneur en chlorures de l'eau à traiter soit réduit par un procédé agréé dès que sa teneur dépasse 0,5 mg/L ;
- en soulignant que :
 - pour les eaux dont la teneur en COT est supérieure à 1 mg/L, une étude préalable au cas par cas est nécessaire avant la mise en place du procédé pour vérifier que le niveau de THM formés reste acceptable. Les résultats de cette étude devant être transmis pour avis au CSHPF,
 - ce procédé ne constitue que l'une des étapes de la filière de traitement et doit, d'une part, être suivi d'une étape de dégazage du carbone inorganique et d'une étape de désinfection, et d'autre part, être placé en aval des autres traitements de la filière ;
- en rappelant que l'eau produite doit être ajustée à l'équilibre calco-carbonique ;
- en demandant que pour des types d'eau différents de celui de l'essai mené pour l'approbation, un suivi renforcé de la qualité de l'eau soit réalisé sous le contrôle des autorités sanitaires locales.

Ainsi, le procédé de décarbonatation électrolytique est inscrit en tant qu'étape de traitement d'affinage approuvée pour la production d'EDCH dans la circulaire N° DGS/VS4/2000/166 du 28 mars 2000 relative aux produits et procédés de traitement des EDCH.

Le procédé « ERCA² ECO » a lui-même donné lieu à une précédente expertise de l'Anses et la présente demande vise à lever les réserves de l'avis 2011-SA-0164 du 13 février 2012 :

« Le CES « Eaux » :

- *constate l'efficacité de décarbonatation du procédé « ERCA² ECO » pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine dans les conditions définies dans l'avis du CSHPF de 1999 précité relatif au procédé « ERCA² » à l'exclusion de l'étape de dégazage du carbone inorganique en aval ;*
- *Sursoit à statuer, en l'état du dossier, sur l'utilisation du procédé « ERCA² ECO » pour le traitement de tout type d'eaux servant à la production d'eau destinée à la consommation humaine dans l'attente :*
 - o *de précisions concernant le fonctionnement du procédé sur :*
 - *les surfaces actives des électrodes et les conditions de fonctionnement et d'alimentation électrique des électrodes (densité de courant et potentiel des électrodes au cours du fonctionnement),*
 - *les causes et les conséquences des variations de pH importantes constatées dans l'eau traitée lors des phases d'arrêt et de démarrage du procédé,*
 - *l'origine des variations de concentration entre l'eau brute et l'eau traitée pour les paramètres : bromates, magnésium, bromoforme, sélénium, nickel, fer et manganèse,*
 - *l'impact possible de l'aération sur le procédé électrolytique et les réactions aux électrodes : conditions d'arrachement des cristaux, pH au voisinage des électrodes et réactions possibles, en fonction des conditions hydrodynamiques ;*
 - *les conditions de développement des précipités au voisinage des électrodes en expliquant, notamment et si possible, les raisons pour lesquelles l'aération favorise la décantation des cristaux et les conditions faisant varier le décrochage de certains précipités seulement ;*
 - o *de précisions sur les limites de qualité d'eaux pour lesquelles le procédé peut s'appliquer et notamment au regard de la charge en matières organiques et de la présence d'espèces susceptibles de participer aux réactions d'oxydo-réduction et de générer des sous-produits indésirables ;*
 - o *des résultats d'une phase d'essai en continu sur une durée suffisante permettant de répondre aux préconisations ci-après définies afin d'appréhender le comportement dynamique du réacteur en précisant les conditions de fonctionnement appliquées :*
 - *une période d'essai d'au moins deux mois avec plusieurs prélèvements par jour,*
 - *des analyses dans les trois phases : eau produite, phase gaz émise et phase solide récupérée,*
 - *une attention particulière portée au cours des phases de redémarrage de l'installation suite à un nettoyage des électrodes,*
 - *une attention particulière à l'analyse dans la phase eau des éléments métalliques, du magnésium, des formes azotées, et surtout des différentes formes du brome et du chlore. »*

2. ORGANISATION DE L'EXPERTISE

L'expertise a été réalisée dans le respect de la norme NF X 50-110 « Qualité en expertise – Prescriptions générales de compétence pour une expertise (Mai 2003) ».

L'expertise a été réalisée sur la base du dossier fourni par le pétitionnaire en réponse aux réserves de l'avis 2011-SA-0164 précité.

L'expertise collective a été réalisée par le comité d'experts spécialisé (CES) « EAUX » réuni les 10 mai et 7 juin 2016 sur la base d'un rapport initial rédigé par deux rapporteurs.

L'Anses analyse les liens d'intérêts déclarés par les experts avant leur nomination et tout au long des travaux, afin d'éviter les risques de conflits d'intérêts au regard des points traités dans le cadre de l'expertise.

Les déclarations d'intérêts des experts sont publiées sur le site internet de l'Anses (www.anses.fr).

3. ANALYSE ET CONCLUSIONS DU CES EAUX

3.1. Principe de fonctionnement et caractéristiques de l'appareil

Le principe est celui d'une réaction électrochimique de l'eau qui dans le procédé « ERCA² ECO » est couplée à un entraînement à l'air (stripping) du dioxyde de carbone (CO₂) dans l'objectif d'accélérer la précipitation du carbonate de calcium (CaCO₃).

Le procédé « ERCA² ECO » comprend les équipements suivants :

- un réacteur d'électrolyse en acier inoxydable brossé comprenant une trémie en partie basse pour l'évacuation du précipité de CaCO₃ et une goulotte en partie haute pour l'évacuation de l'eau traitée ;
- des électrodes planes positionnées verticalement dans le réacteur et distantes de 3 cm. Les cathodes sont des plaques en acier inoxydable 316L assez souples. Les anodes sont en titane déployé recouvert d'un dépôt d'oxyde d'iridium ;
- un générateur électrique pour fixer le courant du réacteur d'électrolyse ;
- une soufflante pour l'injection d'air sous le bloc des électrodes ;
- une pompe d'extraction du CaCO₃ déposé dans la trémie ;
- des dispositifs de mesure en ligne du débit d'eau, du pH et de la conductivité.

3.2. Réponses aux réserves de l'avis précédent

Plusieurs études ont été réalisées par l'institut de chimie, des milieux et matériaux de l'Université de Poitiers (IC2MP) pour lever les réserves du précédent avis :

- une étude bibliographique sur les réactions chimiques et électrochimiques pouvant se dérouler dans les réacteurs « ERCA² ECO » ;
- une étude en laboratoire sur deux pilotes de décarbonatation électrolytique ;
- une campagne de mesures d'une durée de deux mois sur un site de production industriel utilisant la décarbonatation électrolytique ;
- des analyses des dépôts constatés sur les électrodes des pilotes de laboratoire et du site industriel ;
- des analyses de gaz émis dans la phase gazeuse sur le site industriel.

3.2.1. Description des pilotes utilisés

Deux pilotes, d'un volume voisin de 15 L, ont été construits. Chacun est équipé de 6 anodes et 7 cathodes espacées de 3 cm et ils ont été alimentés avec l'EDCH de la ville de Poitiers dopée pour certains paramètres. Pour tester l'influence du COT, le pilote a été alimenté avec une eau de forage chargée en COT. L'un des deux pilotes est alimenté en air comprimé. Dans les conditions nominales de fonctionnement, l'intensité de courant appliquée pendant les essais pilote a été de 1 A et, pour certaines expériences, elle a varié entre 0,5 et 3 A. Les prélèvements ont été effectués après une durée de fonctionnement des pilotes d'au moins 4 h, afin d'obtenir un régime permanent et les analyses ont été réalisées selon des méthodes normalisées.

3.2.2. Précisions concernant les surfaces actives des électrodes et les conditions de fonctionnement et d'alimentation électrique des électrodes (densité de courant et potentiel des électrodes au cours du fonctionnement)

Le pétitionnaire s'appuie sur une étude bibliographique très complète et une campagne d'analyses de deux mois sur un site industriel pour répondre à cette réserve. Le dimensionnement des réacteurs industriels est réalisé pour une densité de courant de 0,4 à 0,5 mA/cm².

La tension augmente dans le temps avec l'encrassement des électrodes et est toujours plus importante dans le réacteur aéré que dans le réacteur non aéré. Sur l'unité pilote de laboratoire, des mesures plus précises de chute ohmique et de surtension ont été effectuées. L'aération provoque une augmentation de la chute ohmique de 0,2 V. L'augmentation de l'épaisseur de tartre sur les électrodes augmente la chute ohmique ce qui après calcul donne une estimation de la chute ohmique due simplement au dépôt de 1 à 1,2 V.

Dans son explication, le pétitionnaire prend en compte uniquement la chute ohmique additionnelle due à la couche de tartre, et ne considère pas la réduction de surface de la cathode liée aux dépôts de tartre.

3.2.3. Précisions concernant les causes et les conséquences des variations de pH importantes constatées dans l'eau traitée lors des phases d'arrêt et de démarrage du procédé

Durant les essais, il n'a pas été constaté de variation brutale de pH lors des phases d'arrêt et de redémarrage mais les mesures sur ces deux expérimentations ont toujours été effectuées après une phase de stabilisation du processus (atteinte du régime permanent). Le pétitionnaire précise dans son dossier que lors des essais effectués et ayant donné lieu à l'avis de l'Anses du 13 février 2012, la sonde de pH était dénoyée en phase d'arrêt, ce qui peut expliquer les variations brutales de pH observées.

3.2.4. Précisions concernant l'origine des variations de concentration entre l'eau brute et l'eau traitée pour les paramètres : bromates, magnésium, bromoforme, sélénium, nickel, fer et manganèse

Pour répondre à cette réserve le pétitionnaire s'appuie sur l'étude bibliographique et sur les essais sur pilotes avec des eaux dopées. Ces essais ont été menés de manière très rigoureuse et ont permis les observations suivantes :

- Brome

La formation de bromates dans le réacteur est due à une oxydation électrochimique directe des ions bromure. Le pétitionnaire précise dans son dossier que la formation de bromates « *représente sûrement l'effet le plus indésirable de la décarbonatation électrolytique par les procédés « ERCA »* »

et « ERCA² ECO » et préconise de ne pas utiliser ce procédé si l'eau à traiter contient des concentrations en bromures supérieures à 150 - 200 µg/L.

- Magnésium

Une analyse des dépôts présents sur les cathodes des pilotes a été effectuée et montre que la quantité de dépôts sur le réacteur non aéré a été de 167,2 g contre 959,9 g sur le réacteur aéré après une trentaine de jours de fonctionnement dans des conditions de débit équivalentes. L'analyse de ces dépôts a montré qu'ils étaient constitués de 93,6 % de CaCO₃ et 9 % de Mg(OH)₂² pour le réacteur non aéré et de 94,4 % de CaCO₃ et 5,3 % de Mg(OH)₂ pour le réacteur aéré.

- Sélénium

Des dopages ont été effectués dans l'eau d'alimentation des pilotes et aucune évolution des concentrations en sélénium n'a été mise en évidence.

- Nickel, fer et manganèse

Une recherche a été effectuée à deux reprises en sortie du réacteur industriel quand il fonctionnait sous aération. Aucun élément métallique n'a été détecté à des concentrations supérieures aux limites de quantification (1 µg/L)

3.2.5. Précisions concernant l'impact possible de l'aération sur le procédé et les réactions aux électrodes : conditions d'arrachement des cristaux, pH au voisinage des électrodes et réactions possibles en fonction des conditions hydrodynamiques

- Impact de l'aération sur la décantation des cristaux

Les essais pilote ont montré que l'aération améliore les abattements de TH et de TAC de l'ordre de 4 à 5^of. Les abattements du TH, du TAC et de la conductivité augmentent avec le débit d'air en raison d'un entraînement gazeux du CO₂ libre et de l'augmentation du pH. Sur un site industriel, les essais ont montré une diminution supplémentaire de la conductivité d'environ 50 µS/cm et une amélioration de l'élimination du TH et du TAC d'environ 3 à 4^of avec l'aération.

- Conditions d'arrachement des cristaux

L'étude pilote a montré que les dépôts de tartre provenant du réacteur non aéré sont plus friables et faiblement fixés sur les cathodes et il est observé une grande partie de tartre au fond du réacteur. Sur le réacteur pilote aéré, le précipité est solidement fixé sur les cathodes. Il a été constaté une masse plus importante de tartre déposé sur le réacteur aéré. Ces observations sont contraires à ce qui est constaté sur des installations industrielles équipées de réacteurs « ERCA² » qui présentent des surfaces de cathodes plus élevées et plus souples. L'aération de ces réacteurs industriels entraîne une vibration des cathodes qui conduit à un décrochage des précipités. L'analyse de ces dépôts montre de très faibles différences dans les pourcentages massiques respectifs de calcium et de magnésium.

- pH au voisinage des électrodes

Le pH n'a pas pu être mesuré au voisinage des électrodes. L'aération diminue le gradient de pH existant dans la couche d'eau à l'interface électrode eau. Le pétitionnaire précise que les réacteurs « ERCA² » et « ERCA² ECO » sont des réacteurs parfaitement mélangés et que le pH en sortie du réacteur est homogène. Les valeurs de pH mesurées en sortie de réacteur sont toujours plus élevées que celles de l'entrée pour le réacteur aéré et toujours plus faibles pour le réacteur non aéré. Dans ces conditions, l'eau à la sortie du réacteur aéré est à l'équilibre calco-carbonique alors qu'en sortie d'un réacteur non aéré, elle est agressive.

² Le total des dépôts supérieur à 100% est attribué à l'incertitude de mesure

3.2.6. Précisions sur les limites de qualité d'eaux pour lesquelles le procédé peut s'appliquer et notamment au regard de la charge en matières organiques et de la présence d'espèces susceptibles de participer aux réactions d'oxydo-réduction et de générer des sous-produits indésirables

Dans l'étude bibliographique très complète, les principales réactions électrochimiques faisant intervenir les composés présents dans les eaux souterraines (ion ammonium NH_4^+ , ion nitrite NO_2^- , ion nitrate NO_3^-) susceptibles de se dérouler dans le réacteur ont été identifiées. Des études ont ensuite été réalisées sur la réaction du chlore sur NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , NO_3^- et NO_2^- , ainsi que sur le peroxyde d'hydrogène, la matière organique et la formation potentielle de chlorites, chlorates, perchlorates et THM.

Les principaux résultats mettent en évidence que la nature des électrodes utilisées ne permet pas la génération de chlorates et de perchlorates par électrolyse. L'aération du réacteur réduit la production de chlore libre.

Les essais pilote réalisés avec des eaux dopées ont permis de constater :

- Avec 0,2 mg/L en N- NH_4^+ : oxydation partielle de NH_4^+ en sortie,
- Avec 0,5 mg/L de NO_2^- : absence de chlore libre et présence résiduelle d'ions nitrite en sortie de réacteur,
- Avec 50 mg/L de NO_3^- : absence d'ions nitrite en sortie et présence de chlore libre aux mêmes concentrations que pour une eau non dopée.

3.2.7. Résultats d'une phase d'essai en continu sur une durée suffisante permettant de répondre aux préconisations ci-après définies afin d'appréhender le comportement dynamique du réacteur en précisant les conditions de fonctionnement appliquées

Une étude a été réalisée du 26 mai au 23 juillet 2015 sur une usine de production d'EDCH avec une capacité nominale de production de 70 m³/h et une production horaire maximale de 100 m³/h. Elle est desservie par trois forages captant en nappe aquifère calcaire captive du Jurassique supérieur. Le réacteur est positionné après un traitement de déferrisation/démanganisation par filtration sur sable manganisé. L'eau est désinfectée par chloration après l'étape de décarbonatation électrolytique.

Les analyses ont été réalisées suivant des méthodes normalisées par des laboratoires indépendants sur les phases solides, liquides et gazeuses.

Lors des trois premières semaines de suivi, le réacteur a été divisé en deux parties dont une était équipée d'une aération. Ce dispositif a été abandonné car il posait des problèmes hydrauliques et les résultats observés n'étaient pas représentatifs.

Du 4 juin au 15 juillet, le réacteur a fonctionné en mode aéré et, du 15 au 23 juillet, l'aération a été arrêtée permettant une comparaison entre les deux modes de fonctionnement.

Les résultats des essais ont montré que l'aération du réacteur permet :

- une diminution plus importante de la conductivité ainsi qu'une élimination supérieure de la dureté et du TAC ;
- une légère augmentation du pH ;
- une diminution de la teneur en CO_2 libre ;
- une production d'eau à l'équilibre calco-carbonique ;
- une diminution de la teneur en oxygène en sortie de réacteur ;
- une diminution des concentrations en chlore libre ;

Par ailleurs, les analyses d'hydrogène et de CO_2 dans la phase gazeuse donnent des résultats cohérents avec les valeurs calculées attendues.

3.3. Conclusion du CES « EAUX »

Le CES « Eaux » estime que les éléments transmis par le pétitionnaire répondent aux réserves soulevées dans l'avis 2011-SA-0164 et émet en conséquence un avis favorable à l'utilisation du procédé de décarbonatation électrolytique « ERCA² ECO » pour le traitement des eaux destinées à la consommation humaine sous réserve que l'eau à traiter présente :

- une concentration en bromures inférieure à 150 µg/L ;
- un potentiel de formation de trihalométhanes permettant de respecter les limites réglementaires dans l'eau traitée.

Le CES « Eaux » rappelle que :

- l'efficacité du procédé dépendra des réglages mis en œuvre, qui seront à adapter en fonction de la qualité de l'eau à traiter ;
- l'eau produite doit être mise à l'équilibre calco-carbonique.

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS DE L'AGENCE

L'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail adopte les conclusions du CES « Eaux ».

Dr Roger GENET

MOTS-CLES

Procédé de traitement, Eau destinée à la consommation humaine, décarbonatation électrolytique.
Drinking water, treatment process, electrolytic water softening.

ANNEXE : SUIVI DES ACTUALISATIONS DE L'AVIS

Date	Page	Description de la modification
16 juin 2016		Première version signée de l'avis de l'Anses
Avril 2017	4	Suite à la réclamation du pétitionnaire et après examen des éléments transmis, la phrase suivante est supprimée : <i>« Le pétitionnaire indique que le procédé « ERCA² ECO » est destiné à traiter des eaux souterraines dont la dureté est inférieure à 40°f. »</i>
Avril 2017	8	Suite à la réclamation du pétitionnaire et après examen des éléments transmis, la réserve formulée dans la conclusion relative à la dureté de l'eau à traiter (<i>« dureté inférieure à 40°f »</i>) est supprimée. La phrase <i>« Le CES « Eaux » rappelle que :</i> <ul style="list-style-type: none">• <i>l'efficacité du procédé dépendra des réglages mis en œuvre, qui seront à adapter en fonction de la qualité de l'eau à traiter ;</i>• <i>l'eau produite doit être mise à l'équilibre calco-carbonique»</i> est ajoutée.