

REVUE DES METHODES DE TRAITEMENTS D'EAU UTILISABLES
POUR REDUIRE LA SOLUBILITE DU PLOMB ET LA CORROSIVITE DE L'EAU.
RECOMMANDATIONS FRANÇAISES.

Pierre LEROY, CRECEP, France

La directive européenne 98/83 a fixé à 10 µg/l la valeur paramétrique pour le plomb dans l'eau délivrée aux consommateurs avec effet à dater du 25 décembre 2013. Durant une période transitoire, entre la fin 2003 et 2013, une valeur paramétrique de 25µg/l est fixée afin de permettre aux services de distribution d'eau de prendre les dispositions nécessaires pour éliminer les principales sources d'émission de plomb dans l'eau distribué.

Or, la principale source de plomb dans l'eau est la présence de canalisations en plomb qui constituent, au moins en France, une part encore très importante des branchements et des réseaux de distribution des habitations individuelles ou des immeubles collectifs anciens. Certes, les canalisations en plomb ne sont pas les seuls matériaux susceptibles d'émettre du plomb dans l'eau. On citera notamment les éléments en laiton qui peuvent contenir jusqu'à 5 % de plomb ou l'acier galvanisé dont le zinc en contient moins de 1 %. Toutefois l'impact de ces matériaux sur la teneur en plomb des eaux est moindre que dans le cas du contact avec les conduites en plomb.

Si l'objectif des 10 µg/l nécessite le remplacement des conduites en plomb, il apparaît possible de respecter la valeur des 25 µg/l dans certaines eaux peu corrosives et de réduire la vitesses de corrosion ou plus exactement la solubilité des dépôts de sels de plomb par la mise en œuvre de traitements adaptés. Ainsi le Ministère de la Santé français a proposé des recommandations en direction des services de distribution d'eau, concernant les traitements à mettre en œuvre afin de réduire l'émission de plomb dans l'eau qui tiennent compte des caractéristiques initiales des eaux à distribuer. Ce sujet fait l'objet du présent développement.

Rappel de notions théoriques

Comme tous matériaux métalliques, le plomb est susceptible de se corroder lorsqu'il est mis au contact de l'eau. Les réactions de corrosion conduisent à la consommation d'oxygène au niveau des parties cathodiques avec production d'ions OH⁻, et à l'émission dans l'eau d'ions plomb dans les zones anodiques. La figure 1 présente l'ensemble des réactions primaires et secondaires de la corrosion du plomb.

On peut souligner que, contrairement aux métaux ferreux, le plomb n'existe dans l'eau que sous le seul degré d'oxydation (+II). Ainsi les réactions de précipitation du carbonate de calcium liées à la réaction d'oxydation de l'ion métallique n'existent pas, ce qui a pour conséquence de ne pas permettre la formation d'un dépôt protecteur de carbonate de calcium. Ainsi, le carbonate de calcium ne se dépose que sur les cathodes pour former un dépôt discontinu qui est progressivement entraîné avec l'eau.

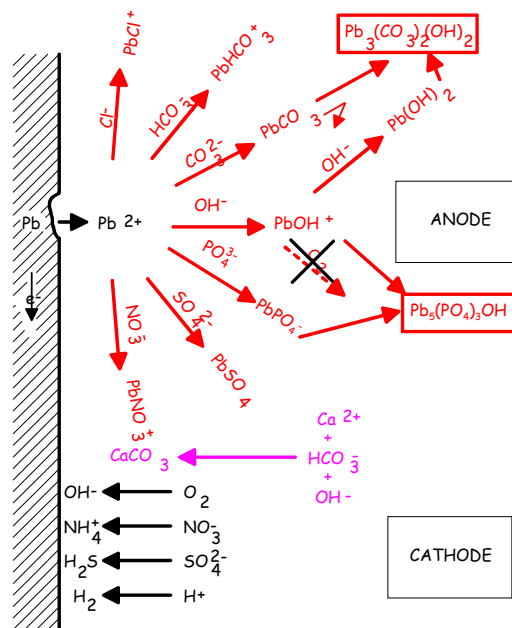


Figure 1 : Réactions primaires et secondaires de la corrosion du plomb

D'autre part, les ions plomb émis dans l'eau sont susceptibles de former des paires d'ions avec les divers ions présents et de donner des dépôts de composés peu solubles. Les ions complexes formés avec le plomb sont très nombreux et en particulier ceux qui résultent des réactions entre les ions plomb et les ions carbonate, bicarbonate et hydroxyde (figure 2).

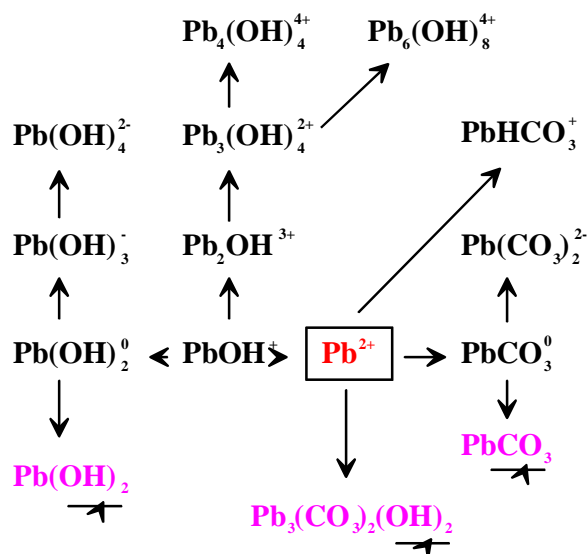


Figure 2 : Réactions d'équilibre entre le plomb et les ions carbonate, bicarbonate et hydroxyde.

Ces réactions peuvent conduire à la formation de composés peu solubles qui vont jouer un rôle très important dans la cinétique des interactions entre le plomb et l'eau. Les composés susceptibles de précipiter sont le carbonate ($PbCO_3$) et l'hydroxycarbonate ($Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$). Dans les eaux naturelles, l'hydroxycarbonate est le principal composé qui peut précipiter. Cette précipitation conduit à la formation de particules solides qui sont entraînées avec l'eau (plomb particulaire) ou peut former un dépôt plus ou moins continu sur les parois des conduites. Après quelques mois de service, les conduites sont totalement recouvertes d'hydroxycarbonate qui reste poreux. En effet, le dépôt est en contact avec l'eau et se dissout en permanence. Les lacunes du dépôt résultant de la dissolution découvrent le métal qui se corrode en émettant de nouveau des ions plomb dans l'eau qui, en présence des ions bicarbonate reconstituent le dépôt.

Ainsi, tout se passe comme si l'eau était en contact avec le seul dépôt d'hydroxycarbonate. La concentration maximale de plomb en solution dans l'eau sera donc fixée par la solubilité de l'hydroxycarbonate et fonction de la formation d'ions complexes tels que notamment la paire d'ions plomb-bicarbonate. La figure 3 montre l'influence du TAC (proche de la concentration en bicarbonates) et du pH (fixant la concentration en ions OH^-) sur la concentration en plomb dans l'eau.

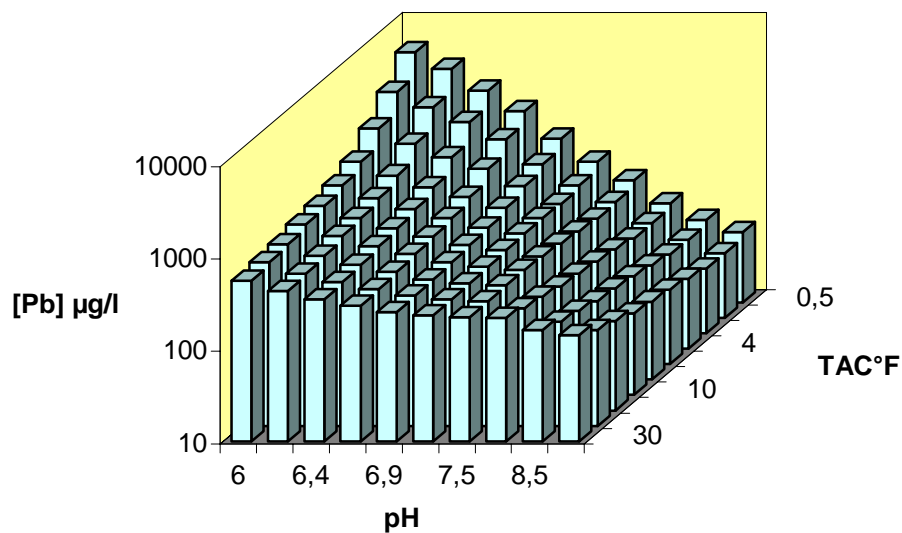


Figure 3 : Solubilité du plomb en fonction du pH et du TAC

On constate sur cette figure que la solubilité du plomb, pour les pH élevés, passe par un minimum lorsque le TAC est de l'ordre de 4°français. L'augmentation de la solubilité du plomb au delà de 4°f de TAC résulte de la formation du complexe plomb-bicarbonate.

Il convient aussi de mentionner les équilibres entre les ions plomb et les ions phosphate qui conduisent aussi à la formation de composés peu solubles et en particulier $Pb_5(PO_4)_3OH$ (Figure 4). Bien que les ions phosphates ne soient pas présents systématiquement dans les eaux naturelles, l'existence de ces réactions est très importante et la précipitation d'hydroxyphosphate moins soluble que l'hydroxycarbonate de plomb

constitue une alternative intéressante pour le choix des traitements à appliquer et sera utilisée notamment pour réduire la concentration en plomb de l'eau.

On constate donc que la solubilité des ions plomb dans l'eau dépend des concentrations des ions présents et en particulier des ions carboniques (carbonate et bicarbonate), des ions phosphate et des ions OH^- (pH). Les traitements utilisables auront donc pour effet de modifier les concentrations de ces ions.

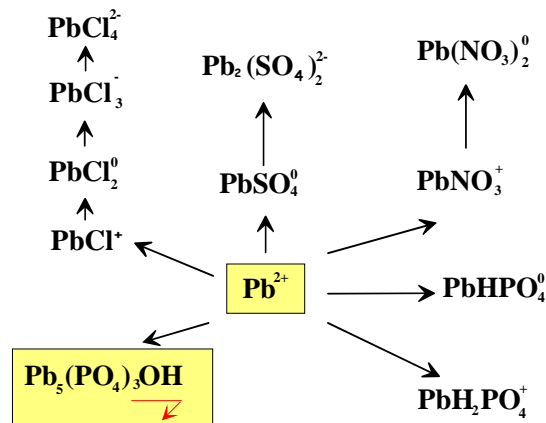


Figure 4 : Réactions d'équilibre entre les ions plomb et les ions sulfate, chlorure, nitrate et phosphate

Traitements applicables

On peut donc distinguer deux types de traitements :

- La modification du pH et du TAC
- L'ajout d'orthophosphates

Mais avant d'étudier les types de traitements applicables, il est nécessaire de présenter les dispositions prises par les autorités sanitaires françaises concernant l'évaluation à priori des risques sanitaires liés au plomb.

Evaluation du potentiel de dissolution du plomb

Ne disposant pas de données en nombre suffisant, sur les teneurs en plomb de l'eau distribuée en France, le Ministère de la Santé souhaitait pouvoir disposer d'un outil simple permettant de pouvoir rapidement évaluer le risque sanitaire lié à la présence de canalisations en plomb en fonction des caractéristiques de l'eau distribuée. En effet, il est difficile de pouvoir faire appliquer très rapidement des traitements correctifs dans chacune des 16 000 unités de distribution françaises ni de pouvoir contrôler leur mise en place et leur efficacité. D'autre part, certaines adductions d'eau ne comportent que très peu de canalisations en plomb de grande longueur (> 10 m) et distribuent des eaux moyennement minéralisées présentant un pH proche de 8. On peut alors privilégier le remplacement progressif des conduites en plomb sans pour autant mettre en place un traitement coûteux qui ne permettra pas, malgré tout, de respecter les 10 $\mu\text{g/l}$ à l'horizon 2013.

Il convient donc d'évaluer rapidement et sur des critères simples l'importance des risques sanitaires liés au plomb et ainsi de localiser avec une assez bonne précision les zones géographiques où ce risque est important afin de donner la priorité soit à la mise en place d'un traitement si le nombre de branchements en plomb est très important, soit au lancement d'une campagne de remplacement des quelques branchements en plomb qui restent.

L'arrêté du 4 novembre 2002 fixe une grille d'évaluation du risque lié au plomb (tableau I) où seule la valeur du pH des eaux mises en distribution a été retenue en raison de sa très grande influence sur la solubilité de l'hydroxycarbonate de plomb.

Tableau I

Classe de référence de pH	Caractérisation du potentiel de dissolution du plomb
$\text{pH} \leq 7$	Potentiel de dissolution du plomb très élevé
$7,0 < \text{pH} \leq 7,5$	Potentiel de dissolution du plomb élevé
$7,5 < \text{pH} \leq 8,0$	Potentiel de dissolution du plomb moyen
$8 < \text{pH}$	Potentiel de dissolution du plomb faible

Toutefois, un risque d'erreur importante existe lorsque le pH est mesuré au laboratoire et non in situ en raison de l'évasion du CO₂ dans l'atmosphère durant le transport et de la variation de la température. La circulaire précise donc les conditions dans lesquelles le pH et la température doivent être mesurés.

L'enquête menée par le Ministère de la Santé doit fournir les informations suffisantes pour déterminer les zones à risque et pouvoir ainsi déclencher la mise en œuvre de mesures correctives dans les zones où la population est le plus exposée au plomb. Dans la circulaire d'application du 6 décembre 2002, il est indiqué que les données doivent être fournies aux services du ministère avant la fin mars 2004. Il est également rappelé que les services d'eau doivent produire et distribuer une légèrement calcifiante comme il est mentionné dans le décret 2001/1220 du 20 décembre 2001, afin de limiter les risques de corrosion des autres matériaux métalliques. Les résultats de l'enquête ne sont pas encore connus, mais on peut déjà estimer que les zones à risque sont localisées dans les régions de montagnes où le socle primaire constitue la couche géologique aquifère, c'est à dire notamment dans les Vosges, les Ardennes le Massif Central et une partie de la Bretagne. Dans ces régions il reste encore des adductions d'eau non neutralisée et dont le pH est de l'ordre de 6,5 et même inférieur à cette valeur.

Modification du pH et du TAC

Il ressort des développements théoriques exposés précédemment que la solubilité de l'hydroxycarbonate de plomb est fortement réduite si l'eau présente un pH élevé et un TAC

faible. Mais il convient aussi de protéger les autres matériaux des réseaux et notamment les métaux ferreux par formation d'un dépôt calcique, ce qui impose que les eaux soient légèrement calcifiantes ; la Directive 98/83 indique d'ailleurs que l'eau ne doit pas être agressive. D'autre part, les traitements de désinfection par le chlore nécessitent pour être efficaces que le pH ne soit pas trop élevé et reste au maximum voisin de 8. Ainsi, les autorités sanitaires françaises ont proposé des recommandations (circulaire DGS 98/225 du 8 avril 1998 relative aux eaux douces agressives) qui donnent pour objectif d'atteindre un pH supérieur ou égal à 8 et un TAC de l'ordre de 8 à 10° français ; la dureté totale doit être également voisine de 10° français. Il convient aussi d'ajuster les valeurs de ces divers paramètres afin de s'assurer que l'eau mise en distribution soit légèrement calcifiante.

Ainsi dans la circulaire précédemment citée, il est indiqué que, outre le pH de l'ordre de 8 et le TAC voisin de 8° français, le TH (Titre hydrotimétrique ou dureté totale) doit être aussi voisin de 8° français afin de permettre la mise à l'équilibre calcocarbonique de l'eau. Cette recommandation est aussi appelée règle des 3 x 8. Ceci concerne principalement les eaux douces peu minéralisées. La circulaire précise également les types de traitements à mettre en œuvre pour atteindre l'objectif de qualité indiqué tout en minimisant les risques de corrosion des autres métaux. Ainsi il est conseillé pour la reminéralisation des eaux douces agressives d'utiliser soit une filtration sur calcaire sans ou avec ajout préalable de CO₂ selon que l'eau en contient naturellement assez ou non. Le choix du calcaire utilisé doit tenir compte de la nécessité de produire une eau légèrement calcifiante ; les calcaires légèrement magnésiens sont donc recommandés. On peut aussi procéder à un ajout de CO₂ suivi d'une addition de chaux ; ce traitement n'est en réalité applicable que dans des installations suffisamment importantes pour qu'une surveillance pratiquement permanente soit réalisée.

Enfin il est déconseillé de procéder à un ajout de chlorure de calcium et de carbonate (ou bicarbonate) de sodium compte tenu de l'élévation importante de l'indice de Larson ($\frac{([\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-])}{[\text{HCO}_3^-]}$) et donc de la corrosivité de l'eau, liée à de l'ajout d'ions chlorure.

Pour les eaux dures une circulaire est en préparation et recommande en alternative à l'ajout de phosphate, de procéder à la décarbonatation partielle de l'eau par addition de chaux ou de soude. Ce traitement peut permettre selon les caractéristiques de l'eau d'atteindre un pH voisin de 8 et de répondre ainsi aux critères fixés ci-dessus si la dureté calcique n'est pas trop élevée et si l'abaissement de la concentration en bicarbonate n'entraîne pas une élévation exagérée de l'indice de Larson.

Addition d'orthophosphate

Le ministère de la santé reconnaît aussi l'ajout d'orthophosphate comme traitement permettant de réduire la teneur en plomb des eaux. Ce traitement est certainement moins onéreux que la décarbonatation mais il peut avoir des conséquences néfastes sur l'environnement si les stations d'épurations (quand elles existent) ne sont pas équipées d'une déphosphatation. Toutefois, les apports supplémentaires de phosphore liés à ce traitement sont faibles au regard des autres sources de phosphore déversé dans les eaux usées (environ 10 %). D'autre part, le ministère de la santé s'interroge sur les conséquences de ce type de traitement sur la croissance du biofilm. Ainsi, un ajout faible de phosphate de moins de un milligramme par litre exprimé en PO₄³⁻ est toléré après étude du dossier de demande de traitement et quand le remplacement des conduites en plomb ne peut être réalisé rapidement. Au moins pour les premières demandes d'autorisation de traitement, des contrôles renforcés sont généralement demandés afin d'évaluer l'impact de cet ajout sur le biofilm.

Le projet de circulaire précise que : « la mise en œuvre d'un traitement filmogène n'est possible que pour les eaux fortement minéralisées ou dures et pour des eaux moyennement minéralisées lorsque :

- les eaux ont été préalablement mises à l'équilibre ;
- leur pH d'équilibre est inférieur à 7,5 ;
- le nombre de branchements publics en plomb de plus de 10 mètres est supérieur à 10 % du nombre total de branchements publics dans la zone de distribution considérée. »

Ainsi, ce traitement peut être appliqué dans les eaux moyennement minéralisées dont le TH est compris entre 10 et 25 à 30 degrés français et pour lesquelles le pH d'équilibre est inférieur à 8. Au delà d'une dureté de 30° français l'addition de phosphate conduit à une précipitation d'hydroxyphosphate de calcium qui entraîne une surconsommation de phosphate, un manque d'efficacité du traitement au point de livraison et la formation de dépôts boueux phosphatés dans les conduites et les ouvrages de stockage d'eau pouvant conduire à des augmentations de turbidité. Dans le cas d'une eau très dure il convient de réaliser une décarbonatation suivie le cas échéant d'une addition de phosphate.

La dose maximale autorisée de traitement par l'orthophosphate est fixée à 1 mg/l exprimée en PO₄ en régime permanent avec un traitement initial de 2 mg/l pendant la période de mise en place du dépôt phosphaté ; mais cette valeur est considérée insuffisante par les distributeurs d'eau qui préconisent que la dose d'entretien soit relevée au voisinage de 1,5 à 2 mg/l.

Dans tous les cas, le projet de circulaire précise que ce traitement ne pourra pas être maintenu en place après 2013 lorsque tous les branchements en plomb seront éliminés.

Pour des raisons de protection de l'environnement, il ne sera toléré une dose de phosphate supérieure qui permettrait, comme l'affirment certains distributeurs d'eau étrangers (au Royaume Uni notamment), de réduire la concentration en plomb à une valeur inférieure à 10 µg/l.

Les réactifs autorisés pour ce type de traitement sont :

- les orthophosphates sous réserve qu'ils soient conformes à la norme NF EN 1198 (dihydrogénophosphates de sodium) ou NF EN 1200 (phosphates trisodiques) ou NF EN 1201 (dihydrogénophosphates de potassium) ou NF EN 1202 (hydrogénophosphates de potassium) ou NF EN 1203 (phosphates tripotassiques) ;
- l'acide phosphorique sous réserve qu'il soit conforme à la norme NF EN 974.

Le tableau II résume les propositions des autorités sanitaires françaises sur les traitements applicables en vue de réduire la concentration en plomb de l'eau

Tableau II

Type d'eau	Eau faiblement minéralisée ou douce	Eau moyennement minéralisée	Eau fortement minéralisée ou dure
Caractéristiques actuelles des eaux au point de mise en distribution	TH < 8°f et TAC < 8°f quel que soit le pH	8°f ≤ TAC < 25 °f et 8°f ≤ TH < 25 °f pH < 7,5 ou pH < pH _{eq}	TH ≥ 25 °f et/ou TAC ≥ 25 °f quel que soit le pH
Objectifs de qualité de l'eau à atteindre au point de mise en distribution	pH _{eq}	pH _{eq}	pH _{eq}
Traitements à mettre en œuvre pour tendre vers le respect de la limite de qualité de 25 µg/L au robinet normalement utilisé pour la consommation humaine	Reminéralisation et neutralisation si le CO ₂ total est inférieur à 1 mmole/L Mise à l'équilibre	Décarbonatation et mise à l'équilibre et traitement filmogène si : pH _{eq} < 7,5 et présence significative dans la zone de distribution de branchements publics en plomb de plus de 10 mètres dont le remplacement à court terme n'est pas envisageable	Décarbonatation Mise à l'équilibre et traitement filmogène si : pH _{eq} < 7,5 et présence significative dans la zone de distribution de branchements publics en plomb de plus de 10 mètres dont le remplacement à court terme n'est pas envisageable

Le traitement par ajout de polyphosphates n'est pas autorisé en raison du pouvoir complexant de ces ions qui conduit dans la majorité des cas à accroître la teneur en plomb de l'eau.

Il convient de préciser, comme il apparaît sur le tableau II, que la mise en place d'un traitement doit être limitée aux seules parties de réseau qui comportent encore plus de 10 % de branchements en plomb d'une longueur supérieure à 10 m et dont le remplacement n'est pas envisagé à court terme. Ainsi le ministère de la Santé privilégie le remplacement des conduites en plomb par rapport à la mise en œuvre de traitements par ajout de phosphate. Cette limitation de l'emploi de phosphate est justifiée par les risques de développement de biofilm dans le réseau et par l'obligation d'éliminer les phosphates des eaux usées avant leur rejet dans l'environnement.

Conclusion

Afin de satisfaire aux exigences de qualité vis-à-vis du plomb fixées dans la Directive européenne à partir de 2003 (25 µ/l), le Ministère de la Santé français a donné des orientations sur le choix des traitements applicables en tête de réseaux de distribution. Ces traitements consistent :

- A reminéraliser les eaux douces agressives pour atteindre un TAC et un TH de 8° français et un pH de l'ordre de 8 légèrement supérieur au pH d'équilibre calcocarbonique,

- A décarbonater les eaux dures pour atteindre un pH voisin de 8
- A ajouter un orthophosphate dans les eaux moyennement dures
- A décarbonater les eaux très dures (TH > 25 à 30° français) avant addition éventuelle de phosphate

Hormis le traitement de reminéralisation des eaux douces agressives qui doit être systématiquement mis en œuvre pour réduire non seulement les risques liés au plomb mais aussi pour réduire la corrosion des autres matériaux métalliques, le traitement d'addition de phosphate doit être strictement limité aux parties de réseaux comportant plus de 10 % de branchements en plomb d'une longueur supérieure à 10 m.

Les autorités sanitaires privilégient ainsi les actions conduisant à l'élimination du plomb au contact de l'eau qui constitue la seule mesure apte à répondre non seulement à l'exigence temporaire de 25 µg/l de plomb dans l'eau mais aussi à l'exigence future de 10 µg/l.

Bibliographie

1. Décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 transposant en droit français la directive européenne 98/83 relative aux eaux destinées à la consommation humaine.
2. Arrêté du 4 novembre 2002 relatif aux modalités d'évaluation du potentiel de dissolution du plomb pris en application de l'article 36 du décret 2001-1220 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine.
3. Circulaire DGS/SD 7 A n° 2002-592 du 6 décembre 2002 concernant l'application de l'arrêté du 4 novembre 2002 relatif à l'évaluation du potentiel de dissolution du plomb dans l'eau.
4. Circulaire DGS/SD 7 A n° 2002-539 du 24 octobre 2002 relative au recensement des branchements publics en plomb dans les unités de distribution.
5. Projet de circulaire DGS/SD 7 A, relative aux mesures correctives pour réduire la dissolution du plomb dans l'eau et leur mise en œuvre.
6. Corrosivité des eaux vis à vis des métaux ferreux et protection par formation de dépôts de carbonate de calcium. J. BARON, P. LEROY. Gas, Wasser, Abwasser, 78, 8/98, Août 1998, pp 629 - 635.
7. Water characteristics suitable for reducing corrosion of metallic materials of distribution networks. P. LEROY. Actes du congrès de l'ASPAC/AISE, Sydney, novembre 1998
8. Corrosion des canalisations en plomb et solubilité du plomb. P LEROY, Actes des conférences AGHTM « Qualité des eaux d'alimentation aux robinets du consommateur » Paris, Décembre 1998.
9. La nouvelle directive sur l'eau potable et les démarches françaises menées en vue de son application. P LEROY, J BARON. Actes du colloque du CEECOR. Bruxelles, Mai 2000.

10. New European Standard For Lead : Consequences For Water Quality, Questions About Substitute Materials. P LEROY. Actes du congrès mondial de l'International Water Association (IWA) Melbourne, mars 2002
11. Remplacement des conduites en plomb : quels matériaux utiliser ?. J BARON – P LEROY. GWA Zürich Août 2002.

REVUE DES METHODES DE TRAITEMENTS D'EAU UTILISABLES
POUR REDUIRE LA SOLUBILITE DU PLOMB ET LA CORROSIVITE DE L'EAU.
RECOMMANDATIONS FRANÇAISES.

Pierre LEROY, CRECEP, France

RESUME

La directive européenne 98/83 a fixé une valeur paramétrique temporaire de 25 µ/l pour le plomb. Cette valeur peut être respectée par application d'un traitement adapté comme le montre la théorie. Ces traitements consistent soit à modifier le pH et le TAC, soit à ajouter un orthophosphate dans l'eau avant sa mise en distribution. Les autorités sanitaires françaises ont lancé une enquête basée sur la mesure du pH de l'eau mise en distribution pour déterminer les zones à risque lié au plomb. Tout en privilégiant le remplacement systématique des branchements en plomb, le Ministère de la Santé recommande pour les eaux peu minéralisées et agressives, la mise en place de traitements de reminéralisation permettant d'atteindre l'équilibre calcocarbonique et un TAC voisin de 8° français. Pour les eaux dures il est proposé de pratiquer une décarbonatation permettant d'atteindre les mêmes critères de qualité et dans le cas où cet objectif ne pourrait pas être atteint l'ajout de 1 mg/l d'orthophosphate pourra être mis en œuvre pour une période limitée à celle qui sera nécessaire au remplacement des branchements en plomb.

SUMMARY

The European Directive 98/83 fixes a temporary parametric value of 25 µ/l for lead till 2013. This value can be reached by water treatment as described in theoretical demonstration. These treatments consist either in modification of pH and alkalinity or in orthophosphate dosing before the input into the network. The French Ministry of Health has launched an inquiry on the risk due to lead, based on pH of water at the input of the networks. Besides the stress replacement of lead pipes, the Health authority recommends to put in operation treatments that consist for the very soft and aggressive water in increasing the mineralisation to reach calcocarbonic equilibrium with an alkalinity about 80 ppm of calcium carbonate and for hard waters a decarbonation to reach the same criteria and in the cases where it is impossible to obtain this result an orthophosphate addition at 1 mg/l during the period needed for lead connecting pipes replacement.

ZUSAMMENFASCHUNG