

Les résines échangeuses d'ions en traitement d'eau potable

François de Dardel,
directeur technique, Rohm and Haas

L'échange d'ions est la technologie de choix pour éliminer des contaminants spécifiques de l'eau potable. Comparé à d'autres procédés, l'échange d'ions est très sélectif, et se trouve utilisé dans de nombreuses applications à grande échelle, pour l'élimination ciblée de la dureté, des nitrates, du bore, des matières organiques naturelles, des perchlorates, des chromates, de l'uranium et de divers autres métaux. L'article donnera plusieurs exemples réels et des détails sur les performances de chaque procédé. En dessalement d'eau de mer, l'échange d'ions est un complément idéal de l'osmose inverse lorsqu'il s'agit de réduire la teneur en bore jusqu'au niveau recommandé pour l'eau potable et les eaux d'irrigation. Deux installations de grande taille sont déjà en fonctionnement dans le bassin méditerranéen.

ABSTRACT ion exchange in treatment of drinking water.

Ion exchange is the technology of choice to remove specific contaminants from drinking water. Compared to other processes, ion exchange is very selective, and has been successfully implemented in many different applications, including the removal of hardness, nitrate, boron, natural organics, perchlorate, chromate, uranium, heavy and transition metals. A dedicated resin line meeting drinking water requirements is used. The article gives examples and process performance.

In sea water and brackish water desalination, ion exchange is the ideal complement to reverse osmosis to remove boron down to the recommended limit for drinking water and irrigation. The world's first two plants using resin for this purpose were installed in Israel and Cyprus in 2006 and 2007.

En traitement d'eau potable, l'échange d'ions n'est généralement qu'une technologie d'appoint. Parmi les centaines de nouveaux projets à l'étude actuellement à travers le monde, seuls quelques-uns font appel à ce procédé. Il faut donc se garder de mettre en parallèle la consommation de résines échangeuses d'ions avec la croissance de la demande d'eau potable. En revanche, l'échange d'ions

est un procédé extrêmement utile lorsqu'il s'agit d'éliminer sélectivement certains contaminants de l'eau potable. Il existe de nombreux cas où c'est même la seule façon de retenir ces composants indésirables.

Les contaminants

Le tableau 1 contient certains des contaminants spécifiques que l'on peut trouver dans des eaux destinées à la consommation

Tableau 1: Contaminants à éliminer dans l'eau potable

Contaminant	Résine Amberlite™	Remarques
Dureté	SR1L Na, Carix™, PWC13	Nombreuses installations
Nitrate	PWA5, Carix	Nombreuses installations (y compris ADN*)
Bore	PWA10	2 installations industrielles
Matières organiques naturelles	PWA9	Fonctionne comme un "scavenger"
Chromate	PWA7	Très efficace
Uranium	PWA8	En Allemagne p.ex.
Perchlorate	PWA2	Principalement USA
Métaux lourds	PWC13	Pas encore commun
Radium, barium	PWC14	"Super-adoucissement"
Métaux divers	IRC748	Limité par réglementation
Fluor	Pas de solution par échange d'ions	Alumine activée
Arsenic	Pas de bonne solution par échange d'ions	Hydroxyde de fer granulé

(* ADN = Amberpack™ Avancé pour dénitration)



Figure 1: Dénitratation ADN au Royaume-Uni.

humaine. Pour beaucoup d'entre eux, une résine échangeuse d'ions de sélectivité adéquate existe.

Les résines utilisées doivent être d'une qualité particulièrement propre pour le traitement de l'eau potable et dans la plupart des pays, elles sont soumises à une réglementation établie par les autorités sanitaires. En fin d'article, on trouvera une table des résines mises au point pour ces applications avec leur description générale.

Il faut être conscient que l'échange d'ions ne modifie pas la qualité bactériologique de l'eau, et qu'il doit donc être associé à des procédés de désinfection si nécessaire. Parmi les contaminants du tableau 1, on aura vu qu'il n'y a pas de solution par échange d'ions pour éliminer le fluor ou l'arsenic. Aucune résine n'a suffisamment d'affinité pour l'ion fluorure, et pour l'arsenic il existe des solutions éprouvées utilisant des substrats minéraux que l'échange d'ions ne peut concurrencer de façon économique. Nous allons maintenant examiner les autres cas.

Dureté - adoucissement et décarbonatation

L'adoucissement classique avec régénération au chlorure de sodium est surtout utilisé à l'échelle individuelle, et assez peu dans des installations municipales. Nous ne nous étendrons donc pas sur ce cas bien connu.

L'élimination de la dureté temporaire, ou dureté carbonatée, sur une résine échangeuse de cations faible avec régénération à l'acide, est un procédé communément appelé décarbonatation. Il existe des installations de grande taille, surtout au Royaume-Uni. Ce procédé est aussi largement utilisé en brasserie en particulier en Allemagne, en

Belgique et aussi en Grande-Bretagne. La régénération à l'acide chlorhydrique est recommandée en raison des risques de précipitation si l'on utilise l'acide sulfurique. Le procédé est ancien, mais efficace pour des eaux contenant à la fois une teneur élevée en dureté et en bicarbonate, et les détails en sont généralement connus.

Dénitratation

Les nappes phréatiques sont souvent contaminées par des nitrates provenant d'un excès d'engrais ou de l'épandage de lisiers de porcs. Le nitrate est toxique pour les nouveau-nés (méthémoglobinémie ou syndrome de l'enfant bleu) bien que relativement inoffensif pour les adultes. La réglementation actuelle devrait faire baisser la concentration de ces nitrates, mais cela peut durer des années. Entre-temps, l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer le nitrate est l'utilisation d'une résine échangeuse d'anions régénérée avec du chlorure de sodium, un procédé analogue à l'adoucissement, avec lequel il peut d'ailleurs être combiné, la saumure de régénération servant alors aux deux résines.

Bien que des résines fortement basiques classiques (styréniques de type 1 ou 2 ou acryliques) puissent être utilisées en dénitratation, ces résines ont une plus forte affinité pour l'ion sulfate que pour le nitrate, et éliminent aussi une bonne partie des bicarbonates. Comme ces derniers constituent une protection des circuits en y maintenant l'équilibre calco-carbonique, on a donc souvent intérêt à utiliser des résines ayant une plus grande sélectivité pour l'ion nitrate afin d'éviter une corrosion des canalisations. Ces résines sont disponibles depuis plusieurs

années, et sont en place dans de nombreuses installations. Une régénération à contre-courant est recommandée pour obtenir la fuite en nitrate la plus basse possible et minimiser la consommation de sel. Pour les eaux de surface, une résine à squelette acrylique permet en outre d'éviter son encrassement par les acides humiques et fulviques. La figure 1 montre un exemple d'installation de type ADN (Amberpack Avancé de dénitratation) à quatre colonnes, dont trois en service et une en régénération ou en attente, permettant de traiter un débit total de 180 m³/h.

Des procédés de recyclage de la saumure de régénération avec destruction électrolytique du nitrate, transformé en azote, sont en cours de développement. Lorsque de tels procédés seront disponibles à un coût raisonnable, la dénitratation sur échange d'ions sera un procédé très écologique.

Déboratation

Quelques régions du monde ont une concentration élevée de bore dans le sous-sol. C'est par exemple le cas du plateau anatolien en Turquie. L'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une teneur maximum de 0,5 mg/L de bore dans l'eau potable.

Le cas du dessalement d'eau de mer est particulièrement intéressant : l'eau de mer contient environ 5 mg/L de bore (comme B) sous forme d'acide borique. Dans les stations de dessalement par osmose inverse, les membranes sont très efficaces pour réduire la salinité générale de l'eau, mais ont une mauvaise réjection de l'acide borique, qui est une petite molécule très peu dissociée, de sorte que le perméat de première passe contient en général une concentration de 0,8 à 2 mg/L de bore. On peut évidemment installer une deuxième passe et, pour assurer l'élimination de l'acide borique, la faire fonctionner à pH élevé, mais ceci est coûteux et demande l'utilisation d'antitartre. C'est là que l'utilisation d'une résine sélective du bore est une solution idéale : cette résine a un groupe fonctionnel très spécial (N-méthyl-glucamine) qui forme un complexe avec l'acide borique. La résine est si sélective qu'elle n'élimine rien d'autre de l'eau à traiter, et permet d'abaisser la teneur en bore jusqu'à des niveaux de l'ordre de 20 µg/L. La figure 2 montre un profil typique du cycle d'échange.

Les deux premières installations indus-

trielles de dessalement utilisant l'osmose inverse combinée à l'échange d'ions sélectif ont été mises en service en Israël en 2006 (270 m³/h) et à Chypre en 2007 (1.000 m³/h, voir figure 3). Bien que la résine puisse en principe être régénérée à co-courant, les deux clients ont choisi la technologie Amberpack, un mode de construction particulièrement compact et offrant des volumes de rinçage minimaux. On peut noter ici que le rendement en eau d'une telle installation par échange d'ions est de plus de 99 % (moins de 1 % de rejet) alors que la deuxième passe d'osmose inverse n'aura un rendement en eau que de 90 %. L'échange d'ions se combine donc parfaitement à l'osmose inverse en dessalement d'eau de mer lorsque l'on veut obtenir une eau à faible teneur en bore, qui est requise à la fois pour l'eau potable et pour les eaux d'irrigation de certaines cultures, en particulier les agrumes. Il est inutile de construire une seconde passe d'osmose quand seul le bore doit être éliminé: l'échange d'ions est plus économique dans ce cas.

Matières organiques naturelles

Ces substances provenant des eaux de surface peuvent donner une couleur déplaisante à l'eau et éventuellement poser des problèmes organoleptiques. Le cas se présente principalement dans le nord de l'Europe et de l'Amérique. Les matières organiques responsables de la couleur jaunâtre de l'eau sont principalement des acides



Figure 3: Déboratation à Chypre.

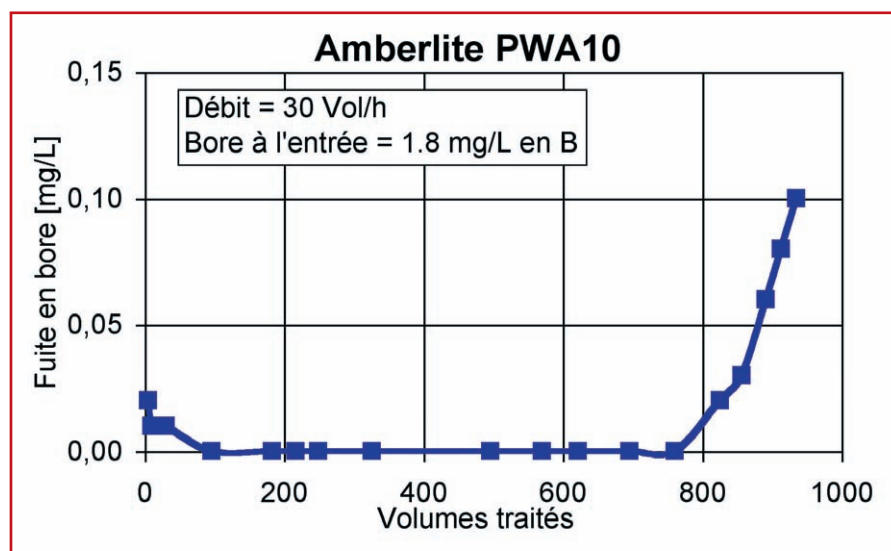


Figure 2: Élimination du bore.

faibles (acides humiques) et peuvent être éliminés efficacement à l'aide d'une résine fortement basique macroporeuse sous forme chlorure, régénérée avec du chlorure de sodium. Le procédé est le même que celui connu en traitement d'eau industriel sous le nom de "scavenger" ou piège à matières organiques. Une résine à squelette acrylique macroporeux est particulièrement efficace, c'est d'ailleurs la même que l'on utilise pour décolorer les jus de canne à sucre. Plusieurs installations de 10 à 170 m³/h sont en service en Europe du Nord, dont une douzaine au moins en Norvège. Des procédés de recyclage de la saumure de régénération sont disponibles. Il convient toutefois de noter que l'élimination n'est pas totale, et que pour une seule colonne on arrive à une réduction de 50 à 80 %. En mettant deux colonnes en série, et en particulier en plaçant une résine acrylique en tête et une styrénique en fini-

tion, on peut obtenir des taux d'élimination de l'ordre de 90 %.

Plomb et cadmium

Les valeurs limites recommandées de ces deux métaux sont basses: 10 µg/L pour Pb et 3 µg/L pour Cd. Une élimination sélective de ces métaux peut être réalisée sur une résine échangeuse de cations faiblement acide. La figure 4 montre le profil d'échange sur deux colonnes en série. La résine est la même que celle utilisée en décarbonatation, mais ici le cycle est poursuivi au-delà de la fuite en dureté. On voit que les valeurs résiduelles de plomb sont très basses. La valeur à l'entrée était de 18 µg/L. Le cadmium est lui aussi parfaitement éliminé.

Radium et barium

Le cas du radium est quelque peu exotique, mais techniquement intéressant: dans la classification périodique de Mendeleïev, Ra est le dernier élément des alcalino-terreux, donc en principe un élément participant à la dureté de l'eau. Et de fait, les résines de type sulfonique utilisées en adoucissement ont une affinité très élevée pour le radium. Le problème du radium est, on l'imagine, autre que celui d'un entartrement des conduites. Il existe des cas où le sous-sol contient naturellement du radium. L'OMS exprime les valeurs guides en terme de radioactivité et non en concentration chimique. Les cas sont rares où le radium doit être éliminé de l'eau potable, mais plusieurs exemples sont connus, principalement aux États-Unis. Comme les résines ont une très bonne sélectivité, on peut en principe faire un "super-adoucissement", c'est-à-dire utiliser une résine forme sodium et poursuivre le cycle au-delà de la fuite normale en dureté (Ca+Mg). Mais on se trouve alors en face

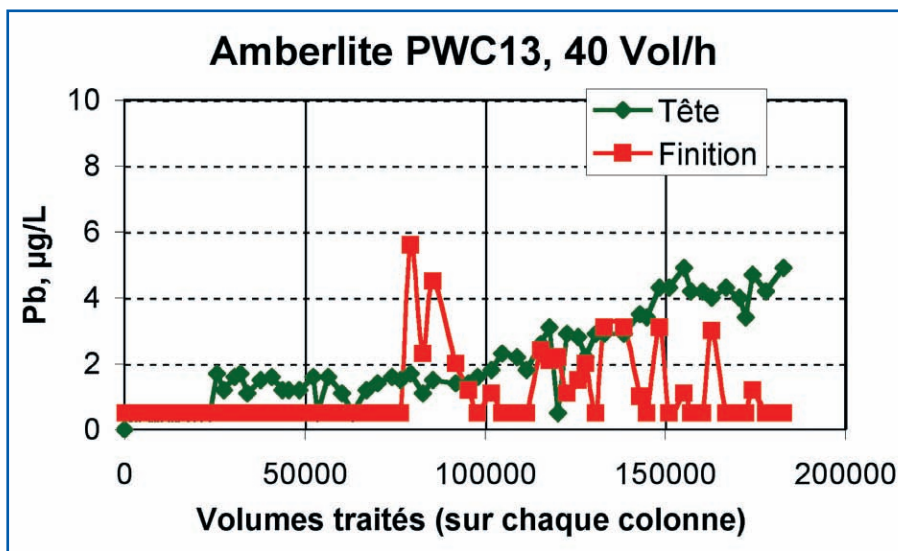


Figure 4 : Élimination de plomb.

d'un dilemme: si l'on poursuit le cycle trop longtemps, le radium se concentre sur la résine jusqu'au point de lui conférer une radioactivité excessive qui la transforme en déchet radioactif et requiert alors toutes sortes de précautions et de techniques pour éliminer la résine épuisée. En pratique, ce n'est guère viable et les installations américaines se contentent de faire un adoucissement normal, au cours duquel tout le radium est éliminé, mais celui-ci retourne dans l'environnement avec la saumure de régénération.

Le procédé de "super-adoucissement" est toutefois utilisable pour l'élimination du barium, qui n'est pas radioactif et dont la valeur recommandée dans l'eau potable est de 0,7 mg/L.

Uranium

Ici, le problème n'est pas la radioactivité

mais la toxicité chimique de l'uranium, dont la valeur guide est de 15 µg/L. Plusieurs pays d'Europe ont des sous-sols contenant de

l'uranium. Il a été démontré récemment qu'une résine acrylique faiblement basique pouvait éliminer l'uranium efficacement. On peut aussi utiliser des résines fortement basiques sous forme sulfate, qui forment un complexe très stable avec l'ion uranyle: $[UO_2(SO_4)_2]^{2-}$.

Chromate

La présence de chromate dans les eaux de distribution est une pollution d'origine industrielle: pendant des décennies, les

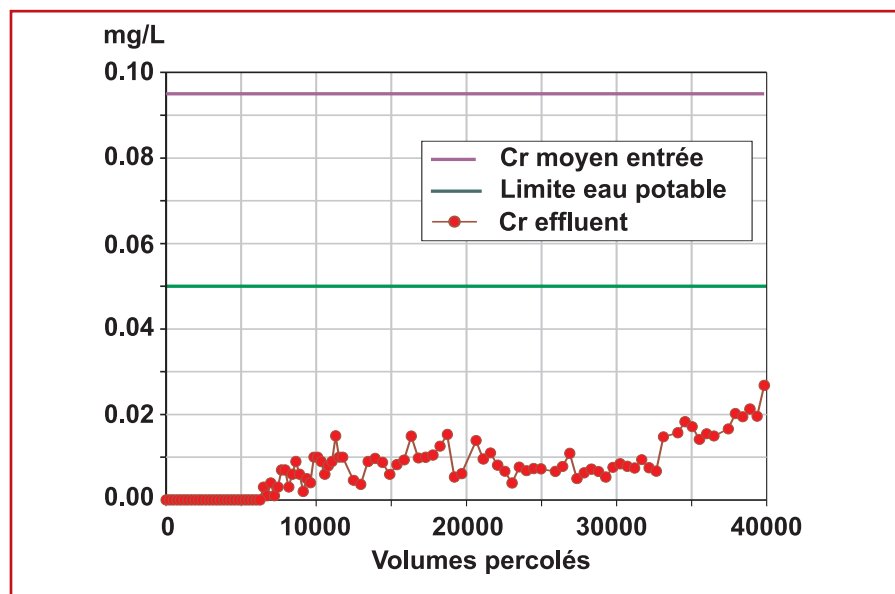


Figure 5 : Élimination de chrome (PWA7).

tours de refroidissement industrielles ont été conditionnées avec du dichromate de potassium. Le chrome VI est particulièrement toxique. Toutes les résines échangeuses d'anions ont une forte affinité pour l'ion chromate, à tel point que les résines fortement basiques ne sont pratiquement pas régénérables. En revanche, une résine faiblement basique phénolique peut être utilisée, comme le montre la figure 5. Dans les conditions de l'étude, le cycle est très long: à un débit spécifique de 20 volumes par heure, il correspond à plus de 2000 heures soit environ trois mois. La valeur limite de l'OMS est 0,05 mg/L en chrome total.

Nickel

Le nickel et plusieurs autres métaux de transition (fer, zinc, cuivre) peuvent être retenus sur une résine chélatante (complexante) ayant des groupes fonctionnels iminodiacétiques. Une étude a été publiée sur l'élimination de nickel en Rhénanie. L'augmentation de la concentration de nickel dans les eaux

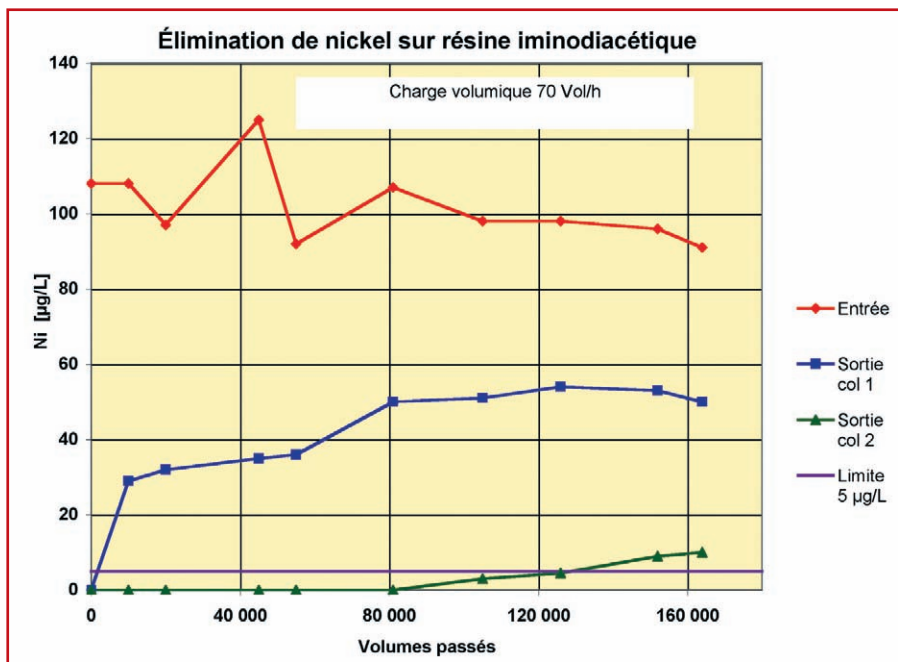


Figure 6 : Profil de fuite en nickel.

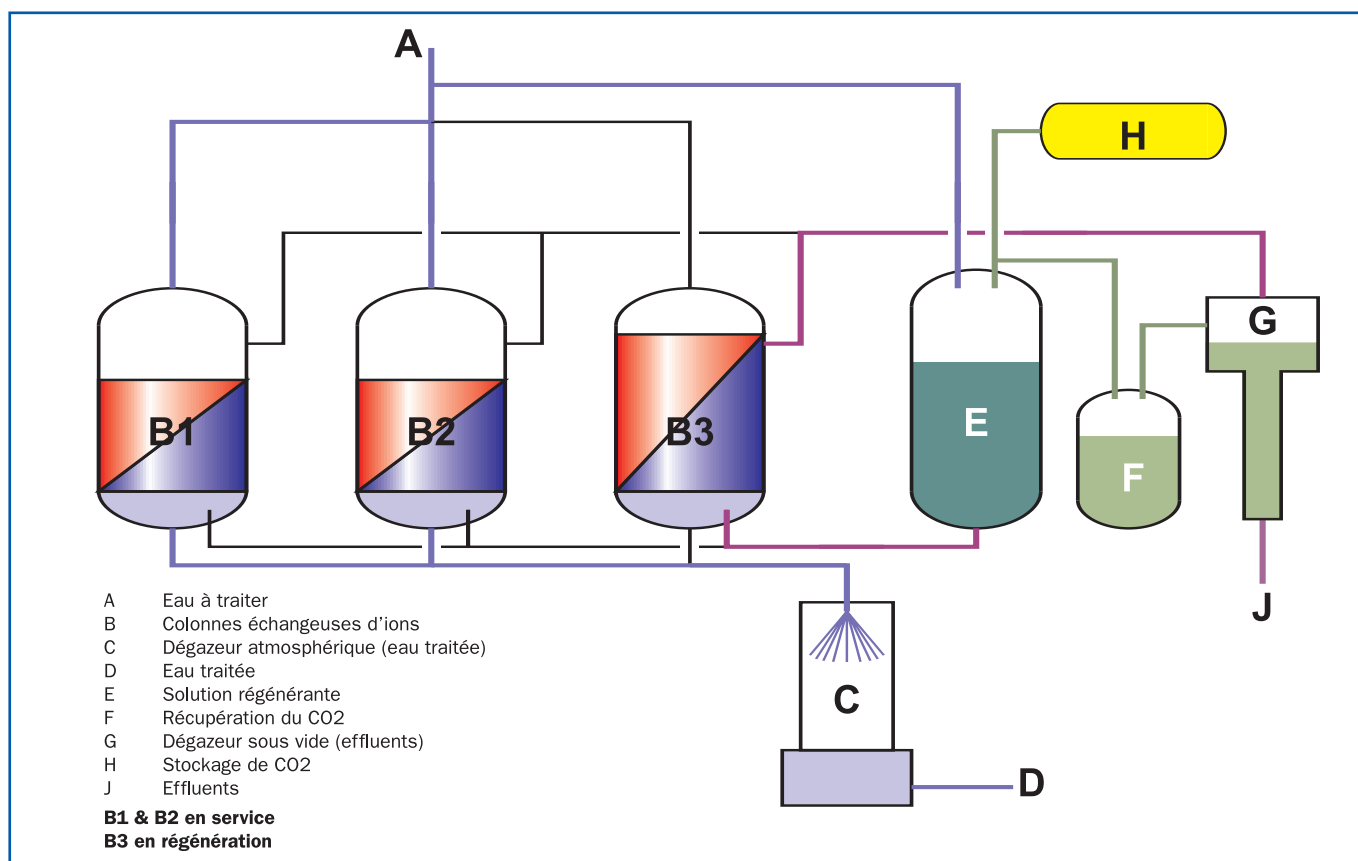


Figure 7 : le procédé Carix.

est due à la solubilisation de ce métal présent dans des couches contenant de la pyrite, cette solubilisation étant attribuée à l'action oxydante des nitrates, lesquels proviennent de l'activité humaine. La valeur limite pour le nickel est de 20 µg/L en Allemagne. Dans l'étude où deux colonnes étaient mises en série, la valeur d'arrêt avait été fixée à 5 µg/L. La figure 6 montre le profil de fuite. Pour une teneur à l'entrée de l'ordre de 100 µg/L, les cycles sont de l'ordre de deux mois. La résine se régénère très bien. Elle élimine aussi le plomb et le cadmium si besoin est, mais maintient la teneur en calcium et magnésium de l'eau. Toutefois, la réglementation en vigueur dans la plupart des pays n'autorise pas encore l'usage de ce type de résine pour l'eau potable.

Perchlorate

Il s'agit d'un autre cas exotique, mais sérieux : dans certaines régions des États-Unis, le sous-sol a été contaminé par des sels de perchlorate, sous-produits des combustibles utilisés dans les fusées. Les autorités sanitaires de Californie ont fixé une limite de 6 µg/L pour cet anion. Une résine nouvelle a été mise au point avec une affinité 30 fois plus élevée pour l'ion ClO₄⁻ que les échangeurs d'anions classiques. Plusieurs installations ont été construites avec cette résine. La fuite est inférieure à 1 µg/L et le cycle est très long, mais la résine ne

peut pas être régénérée. Des contaminations du même genre peuvent être attendues dans les autres pays qui lancent régulièrement des fusées dans l'espace.

Le procédé Carix™

Mis au point à l'Institut de Recherches Nucléaires de Karlsruhe, ce procédé est distribué par Veolia-Wabag. Il s'agit d'une déminéralisation partielle sur des résines régénérées au dioxyde de carbone, qui élimine principalement la dureté, les métaux lourds, le bicarbonate et le sulfate. Les résines sont utilisées en lit mélangé : il s'agit d'un échangeur de cations méthacrylique faiblement

acide et d'un échangeur d'anions acrylique fortement basique. Ces deux résines demeurent à l'état mélangé en permanence, y compris pendant la régénération. Le schéma de principe est illustré par la figure 7. Le régénérant est donc du gaz carbonique injecté sous une pression modérée de moins de 1 MPa (10 bar). La réaction d'échange sur l'échangeur de cations produit du gaz carbonique qui est récupéré et recyclé. Aucun autre produit chimique n'est utilisé, ce qui rend ce procédé particulièrement écologique, puisqu'il n'augmente pas la salinité du milieu.

Ce point est considéré particulièrement cri-

Tableau 2: Résines pour le traitement d'eau de boisson

Amberlite	Squelette		Type*	Application
PWA2	Styrénique	Gel	AF	Perchlorate, résine sélective
PWA5	Styrénique	Macro	AF	Nitrate, résine sélective
PWA6	Styrénique	Gel	AF 1	Divers (nitrate et autres)
PWA7	Phénolique	Macro	Af	Chromate (non regen.)
PWA8	Acrylique	Gel	Af	Uranium
PWA9	Acrylique	Macro	AF	Matières organiques naturelles
PWA10	Styrénique	Macro	Af	Bore
PWC11	Méthacrylique	Macro	Cf	Principalement Carix
PWA12	Acrylique	Gel	AF	Carix + divers
PWC13	Acrylique	Macro	Cf	Décarbonatation et métaux lourds
PWC14	Styrénique	Gel	CF	Radium + divers
PWA15	Styrénique	Gel	AF 1	Divers
PWA16	Styrénique	Gel	AF 2	Chromate + divers
PWA17	Styrénique	Gel	AF 1	Nitrate + divers

(* Types: Échangeurs d'anions faibles [AF] et forts [AF] de type 1 & type 2 le cas échéant, échangeurs de cations faibles [CF] et forts [CF]).

tique par le gouvernement des Länder allemands, où plusieurs installations ont été construites avec des débits de 60 à 700 m³/h. Les performances typiques du procédé Carix sont:

- Dureté: 40 à 65 % de réduction
- Métaux lourds (Pb, Cd et autres): près de 100 % d'élimination
- Bicarbonate: 40 à 60 % de réduction
- Sulfate: 50 à 80 % de réduction
- Nitrate: 10 à 50 % de réduction
- Chlorure: sans changement
- Rendement en eau: environ 90 % (10 % d'effluents)

Ce procédé est surtout utilisable pour des eaux contenant à la fois une dureté et une alcalinité élevées. C'est le cas, il faut le dire, de beaucoup de nappes phréatiques en Allemagne, en France et en Belgique.

Conclusions

L'échange d'ions est un procédé très efficace pour éliminer de l'eau potable des contaminants spécifiques très variés. C'est même le seul procédé capable de traiter des concen-

trations basses de ces contaminants, notamment les impuretés métalliques. Les exemples donnés dans le tableau 2 ne sont pas exhaustifs, et d'autres contaminants peuvent être fixés sur des résines.

Enfin, la déboratation par échange d'ions est le complément idéal de l'osmose inverse pour obtenir une eau potable ou une eau d'irrigation exempte de bore à partir d'eau saumâtre ou d'eau de mer. ■

Références bibliographiques

1. Organisation mondiale de la santé (OMS), Directives de qualité pour l'eau de boisson, troisième édition, disponible sur l'Internet: http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/fr/index.html
2. S. Subramonian, D. Clifford and W. Vijjeswarapu, Evaluating ion exchange for removing radium from ground water, *Journal AWWA*, May 1990, 61-70.
3. Markus Busch, William E. Mickols, Steve Jons, Jorge Redondo, Jean De Witte, Boron removal at the lowest cost, International Desalination Association World Congress: SP05-024.
4. P. Glueckstern, M. Priel, Optimization of boron removal in old and new SWRO systems, *Desalination* 156 (2003) 219-228.
5. C. Jacob, Seawater desalination, boron removal by ion exchange technology, *Euromed Conference*, May 2006.
6. F. de Dardel, Desalación de Agua. Eliminación selectiva de boro por intercambio iónico. Conceptos y principios para dimensionar una planta, VI Congreso Nacional AEDyR, Novembre 2006.
7. W. H. Höll, G. Oezoguz, G. Yun, X. Zhao and S. He, Selective removal of chromate from contaminated ground water by means of selective ion exchange, 2004.
8. L. Fernius, Purification of surface water, Removal of organic matter from water in River Fyrisån using anion exchange materials, Uppsala University School of Engineering, UPTEC W 03 018, Sept 2003.
9. P. Brandhuber, N. Blute, C. Seidel, M. Frey, J. Yoon, G. Amy, D. Froelich, Alternative treatment technologies for the control of hexavalent chromium to very low levels, 2004 AWWA Inorganics Workshop.
10. O. Dördelmann, D. Stetter, H. Overath, Entfernung von Nickel bei der Trinkwasseraufbereitung, Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung IWW, 2003.
11. W. H. Höll, B. Kiehling 1984 Partial demineralization of water by ion exchange using carbon dioxide as regenerant, in: *Ion Exchange Technology, Proceedings of IEX'84*, M. J. Slater, Editor, Ellis Horwood Ltd, Chichester, 185 - 92.