

L'électrodialyse au cœur de la production du lithium

Une alternative compétitive aux procédés conventionnels

Florian Bailleul et Florence Lutin

Résumé L'électrodialyse, technique électromembranaire, permet de manière économique de déminéraliser, purifier, concentrer ou encore convertir des produits ou des molécules d'intérêt, dans des applications industrielles variées. À titre d'exemple, dans le secteur de l'agroalimentaire, l'électrodialyse conventionnelle permet la déminéralisation du lactosérum ou la stabilisation tartrique du vin. Dans celui de la chimie verte, l'électrodialyse bipolaire est intégrée dans les procédés de production d'acides organiques. Cette technologie montre son fort potentiel d'application en hydrométallurgie et notamment dans la filière du lithium pour la conception de batteries.

Mots-clés **Électrodialyse conventionnelle, électrodialyse bipolaire, lithium.**

Abstract **Integration of electromembrane technologies in different industries: a competitive alternative to conventional processes**

Electrodialysis is an electromembrane technology that has continued to be developed during last years within various industrial applications. In an economical manner, it allows to demineralize, purify, concentrate or convert products and molecules of interest. The best examples come from the agro food industry where conventional electrodialysis is used for the demineralization of whey or for the stabilization of tartaric acid in wine. In the green chemistry field, bipolar electrodialysis is an integrated step of organic acids production. But this technology is definitely looking to the future and many works prove its potential of application in hydrometallurgy and especially in the lithium industry, this specific metal used in the manufacturing of batteries for electronic devices and electric vehicles.

Keywords **Conventional electrodialysis, bipolar electrodialysis, lithium.**

Principe de l'électrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse, technique électromembranaire, consiste à séparer des espèces ioniques en appliquant un champ électrique. Les membranes échangeuses d'ions utilisées sont de deux types : les membranes échangeuses de cations (MEC) et les membranes échangeuses d'anions (MEA). Dans le réacteur, ces membranes sont disposées en alternance et séparées par un cadre qui contribue à l'hydrodynamique et à l'étanchéité du système. Les membranes délimitent deux types de compartiments hydrauliques appelés concentrât et diluât, dont la répétition représente le nombre de cellules du réacteur. Isolées de cet ensemble par des membranes dites d'extrémité et situées de part et d'autre, les chambres d'électrodes (anode et cathode) assurent la distribution du courant au travers d'une solution d'électrolyte. Cet « empilement » est ensuite maintenu sous une forte pression par deux plaques de serrage.

Une différence de potentiel appliquée aux bornes du réacteur entraîne plusieurs phénomènes de transfert : les cations présents dans le compartiment diluât migrent en direction de la cathode (chargée négativement), traversent une membrane cationique et arrivent dans le compartiment concentrât, où ils sont retenus par une membrane anionique qui ne laisse pas-

ser que les anions. Pour les anions du compartiment diluât, le phénomène inverse est observé : attirés vers l'anode, ils traversent la membrane anionique et se retrouvent bloqués dans le compartiment concentrât par la membrane cationique. Au cours de l'opération, la concentration en espèces ioniques du compartiment diluât diminue donc tandis qu'elle augmente dans un compartiment concentrât (*figure 1*). Ce principe de séparation, mis en œuvre dans des applications industrielles, permet de déminéraliser, de concentrer ou encore de purifier des solutions (*figure 2*).

Purification de saumures de lithium par électrodialyse conventionnelle

Le lithium, ce métal à la base de la majeure partie des batteries de nos appareils électroniques, est produit différemment selon le type de matière première utilisée, soit qu'il soit sous forme d'oxyde dans des roches volcaniques telles que le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$), soit en solution dans les saumures des lacs salés (plus communément appelés salars) situés principalement en Amérique du Sud (Argentine, Chili et Bolivie qui constituent le fameux triangle du lithium). Ces saumures, plus rentables économiquement, contiennent cependant divers autres éléments minéraux, différents selon leur provenance, tels que du potassium, du sodium, du magnésium, des

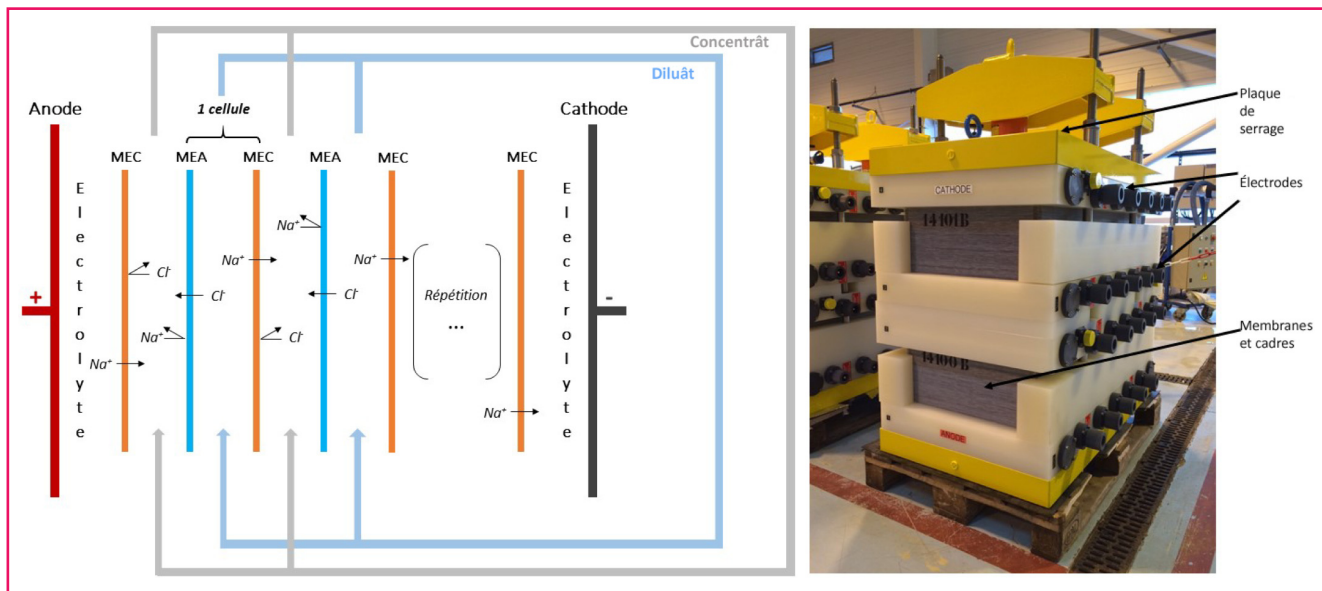


Figure 1 - À gauche : principe théorique de l'électrodialyse conventionnelle. À droite : un exemple de réacteur d'électrodialyse industrielle (Aqualizer® EDC).



Figure 2 - Unité industrielle de déminéralisation de lactosérum par électrodialyse. © Eurodia.

sulfates et des chlorures, dont certains sont au centre de productions dédiées (comme les potasses utilisées dans la fabrication d'engrais). Le lithium fait quant à lui l'objet de la dernière ligne de traitement, lorsque sa concentration est suffisante pour entamer sa purification. À différents stades de la production, ces sels (magnésium, sulfates) peuvent cristalliser et entraîner des pertes conséquentes en lithium : un traitement à la chaux éteinte ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) permet de faire précipiter du gypse (CaSO_4) et former de l'hydroxyde de magnésium, mais exige un apport important de réactifs [1].

L'utilisation de membranes permselectives aux monovalents permet d'éliminer sélectivement le magnésium et les sulfates de ces saumures. Les ions monovalents présents dans la saumure, à savoir le lithium, le sodium, le potassium et les chlorures, sont quant à eux extraits progressivement et concentrés (figure 3). Il est alors possible d'atteindre un taux d'extraction de 98 % en cations monovalents (Li, K et Na), tout en conservant un rendement énergétique acceptable. Cette étape de purification par électrodialyse a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets par des industriels [2-3].

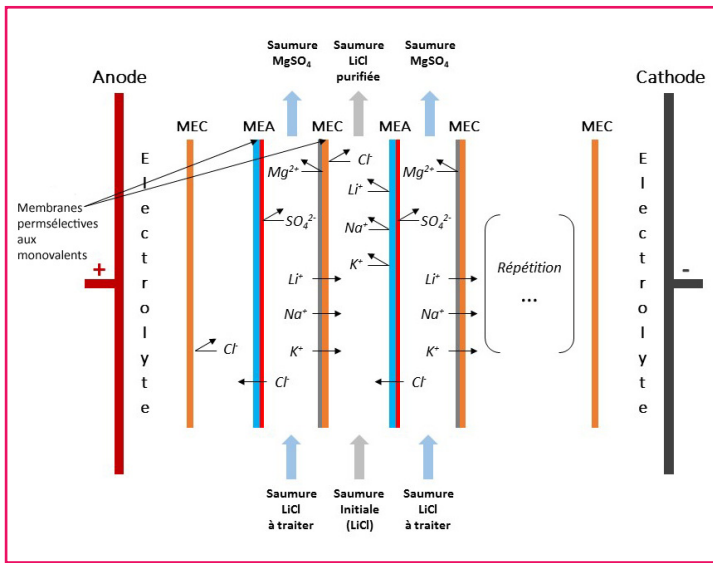


Figure 3 - Principe de purification des saumures de lithium par électrodialyse.

Production d'hydroxyde de lithium par électrodialyse bipolaire

L'électrodialyse bipolaire (EDBM) est basée sur l'utilisation de membranes bipolaires (MB) constituées de deux couches superposées : une face échangeuse de cations (EC) et une face échangeuse d'anions (EA), avec une interface hydrophile qui assure la jonction entre les deux autres couches. Sous l'effet d'un champ électrique et en imposant une certaine densité de courant, l'eau présente dans cette membrane va se dissocier en ions H^+ et OH^- (figure 4). Associée à des MEA et des MEC dans un réacteur d'électrodialyse, elle permet donc à la fois de générer de l'acide et de la base dans deux compartiments juxtaposés à partir d'un sel ; on parlera dans ce cas d'une configuration d'électrodialyse à trois compartiments.

Dans la filière, plusieurs sels de lithium sont produits et commercialisés afin de satisfaire la demande des fabricants de batteries. Le carbonate de lithium (Li_2CO_3) et l'hydroxyde de lithium (LiOH) sont les deux composés principalement

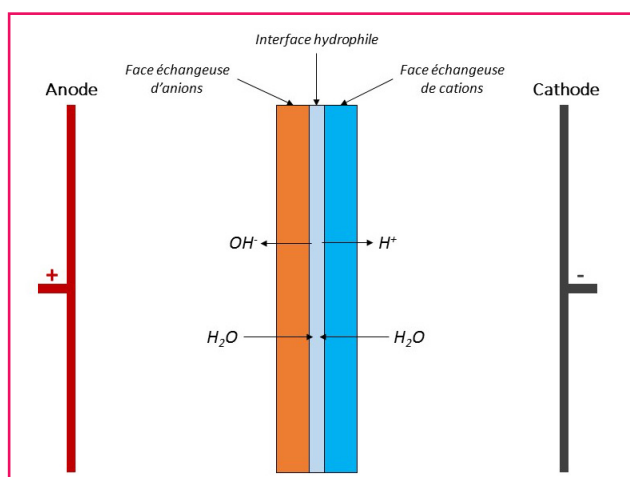


Figure 4 - Principe d'une membrane bipolaire.

utilisés pour concevoir les cathodes des batteries lithium-ion [4]. Historiquement, le carbonate de lithium a été et reste encore le produit le plus utilisé pour cette application, mais l'hydroxyde de lithium voit sa demande augmenter, car il entre notamment dans la composition des matériaux de cathode des accumulateurs de nouvelle génération tels que le phosphate de fer lithié (LiFePO_4 , ou LFP) ou encore le lithium-dioxyde de manganèse (LiMn_2O_4 , ou LMO) [5-7]. L'intérêt de l'électrodialyse bipolaire tient à ce qu'elle est intégrable en amont de la ligne de production, lorsque la saumure contient principalement du chlorure de lithium (LiCl) ; l'EDBM permet dans sa configuration trois compartiments de produire simultanément de l'hydroxyde de lithium et de l'acide chlorhydrique (HCl) (figure 5).

Cette technologie peut également s'adapter au traitement de roches volcaniques telles que le spodumène ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). Après une étape de grillage dans un four avoisinant une température de 1 050-1 100 °C, ce minerai est attaqué par de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à 200-250 °C [2]. Le sulfate de lithium (Li_2SO_4) obtenu peut ensuite être converti en hydroxyde de lithium et en acide sulfurique par EDBM selon le même principe explicité précédemment, avec cette fois-ci un anion associé sulfate (figure 5).

En termes de performances, que ce soit sur une base chlorure ou sulfate, l'EDBM peut atteindre des taux de conversion du lithium avoisinant les 90 % pour des concentrations en acide et en base constantes de l'ordre de 1,5 N, soit 3,6 wt % de LiOH (exprimée en fraction massique). La solution d'hydroxyde de lithium ainsi obtenue peut ensuite être réintégrée dans un schéma de production classique et subir plusieurs étapes (évaporation, cristallisation et séchage) afin de fournir un composé commercial disponible sous forme

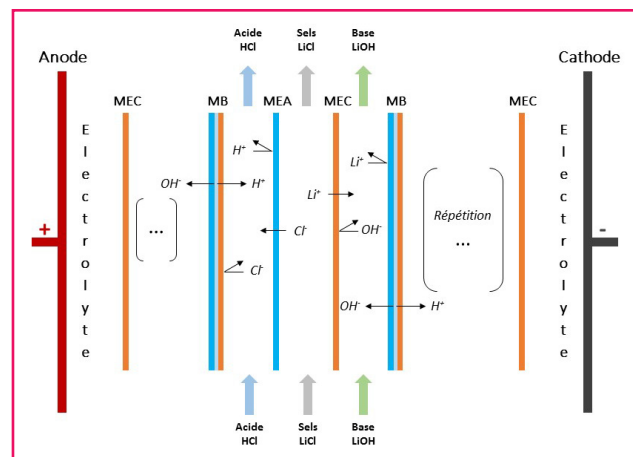


Figure 5 - Production d'hydroxyde de lithium par électrodialyse bipolaire.

de cristaux. Cette intégration de l'EDBM dans la production de lithium a d'ores et déjà suscité l'intérêt de certains producteurs, comme peut en témoigner l'état de la technique [8].

Le potentiel d'utilisation de l'EDBM est également transposable dans le secteur des batteries pour permettre la récupération et/ou le recyclage du lithium contenu dans les effluents de production aussi bien qu'à partir des composants des accumulateurs lithium-ion en fin de vie [9-11].

Références

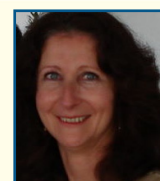
- [1] Garret D.E., *Handbook of Lithium and Natural Calcium Chloride*, Elsevier, 2004.
- [2] Ball D.L., Boateng A.D., US Patent 4636295, 1987.
- [3] Kawata M. *et al.*, US Patent 2013251610(A1), 2013.
- [4] Chang S.K. *et al.*, US Patent 2013122363(A1), 2013.
- [5] Goodenough J.B. *et al.*, US Patent 6391493(B1), 2002.
- [6] Yang S., Zavalij P.Y., Whittingham M.S., *Electrochem. Commun.*, 2001, 3(9), p. 505.
- [7] Heiszwolf J.J. *et al.*, Int. Patent 2012149169(A1), 2012.
- [8] Buckley D.J. *et al.*, Australian Patent 2012261548(A1), 2012.
- [9] Fischer J., Hartel J., US Patent 2012055806(A1), 2012.
- [10] Wohlgemuth D. *et al.*, Int. Patent 2014056608(A2), 2014.
- [11] Iizuka A. *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, 2013, 113, p. 33.



F. Bailleul

Florian Bailleul est ingénieur R & D et **Florence Lutin**, directrice Recherche et Développement, chez Eurodia Industrie*.

* Eurodia Industrie, F-84120 Pertuis.
Courriels :
florian.bailleul@eurodia.com ;
florence.lutin@eurodia.com



F. Lutin