

L'électrodialyse et ses nombreuses applications

Florence Lutin

Résumé De nombreuses applications ont été développées ces dernières années en électrodialyse conventionnelle (EDC) et électrodialyse bipolaire (EDBM). L'intégration de ces deux technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques permet de diminuer entre autres les effluents salins générés par l'utilisation des résines échangeuses d'ions. L'électrodialyse conventionnelle permet de purifier, concentrer et déminéraliser. Elle est utilisée principalement dans l'industrie agroalimentaire (déminéralisation de lactosérum, stabilisation tartrique du vin...), dans les industries pharmaceutiques et de chimie fine pour la purification de molécules organiques, et pour la production d'eau potable. L'électrodialyse bipolaire assure la conversion d'un sel en forme acide et en base associée. Cette technologie est principalement employée dans l'industrie de production d'acides organiques (lactique, gluconique, acétique...). On peut imaginer l'utiliser pour l'ajustement de pH de certaines boissons, comme le vin ou les jus de fruits.

Mots-clés **Électrodialyse conventionnelle, électrodialyse bipolaire, applications industrielles.**

Abstract **Electrodialysis and its numerous applications**
During the past years, new applications of electrodialysis have been developed. This technology is integrated in process lines for demineralization or purification of organic molecules to minimize salted waste streams linked to ion exchange resins or to replace solvent extraction. Conventional electrodialysis with monopolar ion exchange membranes is applied for demineralization, purification and concentration mainly in food industry (whey demineralization, tartaric stabilization of wine...), in fine chemical industries and chemical industries for purification of organic molecules (glycol, glyoxal, phenyl acetate, amines, lactate...). Bipolar electrodialysis with bipolar membranes allows the conversion of salt in acid and base forms. This technology is mainly applied to split organic salts in acid such as lactic, gluconic, acetic... or mineral salts from salt streams to recover and re-use acid and base. In food industries, it can be applied to adjust pH of wine, fruit juices, proteins solution to avoid the use of chemicals and keep products as much natural as possible.

Keywords **Conventional electrodialysis, bipolar electrodialysis, industrial applications.**

De nombreuses applications ont été développées ces dernières années en électrodialyse conventionnelle (EDC) et électrodialyse bipolaire (EDBM). L'intégration de ces deux technologies dans des procédés de purification ou de production de molécules organiques permet de diminuer entre autres les effluents salins générés par l'utilisation des résines échangeuses d'ions ou de minimiser l'utilisation de solvant en remplaçant dans certains cas l'extraction liquide-liquide. Certains effluents salins, difficilement acceptables dans les stations d'épurations, peuvent être recyclés sous forme d'acide et de base par électrodialyse bipolaire.

Électrodialyse conventionnelle

L'électrodialyse conventionnelle permet de purifier, concentrer et déminéraliser.

Principe et définition

Le terme « électrodialyse » désigne le transfert d'ions à travers des membranes sous l'effet d'un champ électrique. L'électrodialyse utilise des membranes échangeuses d'ions, disposées en alternance : membranes échangeuses de cations (MEC) et membranes échangeuses d'anions (MEA), séparées par un cadre séparateur qui assure l'hydrodynamique du système et son étanchéité.

Sous l'effet d'un champ électrique, les cations migrent vers la cathode : ils quittent les compartiments D en traversant une membrane cationique MEC, mais ils ne peuvent quitter les compartiments C car ils sont bloqués par une membrane anionique MEA. En conséquence, les compartiments D s'appauvrissent en sels, on les nomme « compartiments de dessalement ou dilué ». Les compartiments C s'enrichissent en sels, on les nomme « compartiments saumure ou concentré ».

La distribution du courant est assurée par un couple d'électrodes alimentées par un électrolyte et séparées des circuits dilué ou concentré par une membrane d'extrémité. Les réactions chimiques d'oxydoréduction aux électrodes ne sont pas prises en compte dans la technologie de l'électrodialyse à l'inverse de l'électrolyse à membrane (*figure 1a*). L'ensemble de ces éléments est maintenu entre deux plaques sous une forte pression de serrage, constituant ainsi un réacteur ou empilement. Le motif unitaire est nommé cellule. Un même réacteur peut contenir plusieurs centaines de cellules (*figure 1b*) [1].

Membranes échangeuses d'ions homopolaires

Les membranes échangeuses d'ions sont constituées d'une matrice sur laquelle sont greffés des groupes fonctionnels ionisés, de type sulfonate pour les membranes

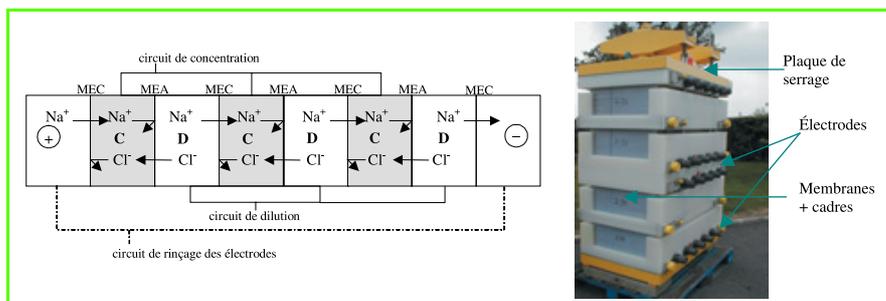


Figure 1 - À gauche : schéma de montage d'un empilement d'électrodialyse conventionnelle ; à droite : exemple de réacteur d'électrodialyse conventionnelle : Aqualizer®EDC.

échangeuses de cations et alkyl ammonium pour les membranes échangeuses d'anions. Ces membranes peuvent présenter certaines sélectivités vis-à-vis des ions et des anions organiques en fonction de la couche sélective à leur surface ou du degré de réticulation du polymère. Une membrane échangeuse d'ions doit présenter une forte perméabilité, une conductivité élevée ainsi qu'une bonne stabilité mécanique et chimique. C'est notamment l'amélioration de ces différentes propriétés qui a permis le développement de nouvelles applications [2].

Transport des ions en électrodialyse

Le transfert des ions en électrodialyse est quantifié par le nombre d'équivalents transférés du compartiment dilué vers le compartiment concentré, par unité de temps et de surface de membrane. L'efficacité de l'électrodialyse est directement liée à la concentration ionique du milieu et à la mobilité des ions. Ces deux propriétés sont mesurées par la conductivité de la solution. Selon la fonction $U = RI$, si on applique une tension constante aux bornes du réacteur d'électrodialyse, le courant qui le traverse sera fonction de la résistance du milieu. La migration des ions rendra le circuit dilué plus résistant et par conséquent, l'intensité va diminuer pendant le temps d'application du courant. Connaissant le courant moyen de l'opération, on peut alors calculer le nombre de charges transportées par unité de surface et de temps, selon la formule :

$$Q_{th} = (dl * t)/F$$

où Q_{th} est la quantité théorique de charges transférées ($eq.h^{-1}.m^{-2}$), dl la densité de courant ($A.m^{-2}$), $t = 3\ 600$ s, $F = 96\ 500$ C.

Cette quantité théorique n'est jamais réellement obtenue. La quantité réelle obtenue par analyse correspond à la quantité théorique que multiplie le rendement faradique. Ce rendement résulte de :

- l'imparfaite sélectivité des membranes qui laissent passer des co-ions, notamment aux fortes concentrations ;
- l'existence de « courts-circuits » électriques se produisant dans les conduits de distribution des fluides au sein même de l'empilement mais également vers l'extérieur ;
- les phénomènes de rétrodiffusion des sels lorsque la différence de concentration entre les compartiments dilué et concentré est trop importante [3].

En général, les électrodialyseurs industriels ont un rendement compris entre 70 et 90 %.

Applications de l'électrodialyse conventionnelle

Comme indiqué précédemment, l'électrodialyse permet de déminéraliser, de concentrer ou de purifier des molécules

organiques ionisées, de poids moléculaire généralement inférieur à $200\ g.mol^{-1}$.

Sur le plan environnemental, cette technologie présente l'intérêt d'être « soustractive », à savoir que la force motrice étant l'électricité, aucun réactif chimique supplémentaire n'est nécessaire, hormis ceux servant au nettoyage des membranes. Elle peut être utilisée en combinaison avec les résines échangeuses d'ions pour minimiser la charge saline en tête de celles-ci, ou assurer la complète déminéralisation. En chimie, certaines extractions liquide-liquide qui nécessitent l'emploi de solvants nocifs peuvent être remplacées par l'EDC. Elle peut être aussi envisagée dans des procédés de recyclage de molécules organiques. Quelques exemples industriels sont développés ci-après pour illustrer ces applications.

Industries chimiques et pharmaceutiques

Aux États-Unis, plusieurs sociétés recyclent le glycol qui a été purifié par EDC provenant des circuits de refroidissement des camions ou avions.

Certaines sociétés d'ingénierie pétrochimique proposent l'EDC en alternative aux résines échangeuses d'ions pour déminéraliser le glycol utilisé dans le procédé d'extraction des gaz provenant des puits pétroliers. Le circuit glycol se charge au cours du temps principalement de NaCl qu'il faut maintenir à une concentration basse. L'EDC permet d'extraire en continu les sels et de les maintenir ainsi à une concentration constante. L'EDC est choisie principalement parce qu'il n'est pas nécessaire de manipuler des acides et bases forts sur site, à l'inverse des résines échangeuses d'ions.

Dans l'industrie du traitement de surface, l'EDC est parfois intégrée dans des procédés de recyclage des bains de nickelage contenant des sels d'hypophosphites [4].

Plusieurs sociétés commercialisent des procédés de traitement de fumées dans lesquels est incluse une phase de régénération d'amines par EDC. Dans ce cas, l'électrodialyseur est constitué de trois circuits permettant de neutraliser l'amine en substituant les sulfates par des sulfites ou des hydroxydes. La cellule comprend deux membranes anioniques et une membrane cationique.

Dans les industries chimiques et pharmaceutiques, plusieurs unités d'électrodialyse conventionnelle ont été implantées pour purifier des molécules organiques :

- extraction d'acide nitrique d'une solution de glyoxal,
- purification de phénylacétate et recyclage de celui-ci au cours de la production de pénicilline,
- purification de lactate de sodium ou d'ammonium à partir d'un jus de fermentation : la couleur, les sucres et peptides restent dans le compartiment de dilution alors que le lactate est transféré à travers les membranes anioniques et concentré de 90 à plus de 160 g/L [5].

Industries agroalimentaires

Dans l'industrie agroalimentaire, l'électrodialyse est principalement utilisée pour la déminéralisation. De nombreuses unités d'électrodialyses sont intégrées dans des procédés de déminéralisation de lactosérum. Considérant cette application, la surface de membranes Neosepta installée représente plus de 65 000 m² en Europe (figure 2). En 1998, l'autorisation par le Conseil de l'Europe d'appliquer l'électrodialyse pour la stabilisation tartrique du vin a permis d'accéder à un marché en pleine croissance. Cette technologie permet d'extraire



Figure 2 - Unité d'électrodialyse pour la déminéralisation de lactosérum, 1 000 m³/jour (réf. Eurodia).

sélectivement le tartrate de potassium et ainsi d'éviter des précipitations dans les bouteilles [6]. En 2006, 90 unités d'électrodialyse ont été comptabilisées, correspondant à plus de 200 réacteurs, principalement en France et Italie. Plusieurs installations sont également en service en Australie, Afrique du sud, Nouvelle-Zélande, États-Unis, Espagne, Allemagne et Portugal (figure 3).



Figure 3 - Unité mobile de stabilisation tartrique ou d'ajustement de pH du vin (réf. Eurodia).

Traitement d'eau

De nombreuses installations d'électrodialyse ont été commercialisées à travers le monde pour la concentration de l'eau de mer et le dessalement de l'eau saumâtre.

Parmi les unités de moyenne taille, on peut citer en exemple une unité de dessalement d'eau saumâtre en Algérie (région de Biskra) produisant 120 m³/h d'eau potable. L'électrodialyse permet d'abattre de 80 % la teneur en TDS (« total dissolved solids ») (de 2 700 à 700 ppm) avec un taux de récupération d'eau de 80 %. La déminéralisation est obtenue en un seul étage, chaque empilement d'EDC pouvant traiter 40 m³/h.

Si l'on considère la dénitruration d'eau potable, l'électrodialyse offre un double intérêt car elle permet à la fois d'abattre le taux de nitrate et de diminuer la dureté des eaux provenant des nappes phréatiques. Une installation a été mise en fonction en 2000 dans la Région Centre. L'unité traite 140 m³/h d'eau à 42 °F, ce qui permet d'alimenter un réservoir après remélange, soit 163 m³/h à 28 °F. Le taux d'abattement des nitrates est de 80 % (figure 4).

Électrodialyse bipolaire

L'électrodialyse bipolaire (EDBM) permet la conversion d'un sel en forme acide et en base associée.



Figure 4 - Unité de dénitruration et adoucissement d'eau, 140 m³/h (réf. Eurodia).

Principe et définition

Une membrane bipolaire est constituée de trois couches : une face échangeuse de cations (EC), une face échangeuse d'anions (EA) et une interface hydrophile de jonction. Sous l'effet d'un champ électrique dans des conditions spécifiques, l'eau contenue dans la membrane est dissociée en ions H⁺ et OH⁻ (figure 5). L'utilisation d'une membrane bipolaire permet donc de réaliser une titration physique (figure 6), directement sans ajout d'acide ou de base. En effet, elle produit simultanément des ions H⁺ qui provoquent une titration acide dans le compartiment proche de la cathode, et des ions OH⁻ qui provoquent une titration basique dans le compartiment proche de l'anode. Les compartiments adjacents aux faces EA et EC sont donc appelés respectivement compartiments base et acide. Les membranes bipolaires peuvent être utilisées dans des motifs élémentaires de différentes configurations permettant, par association avec des membranes homopolaires, de réaliser diverses transformations [7].

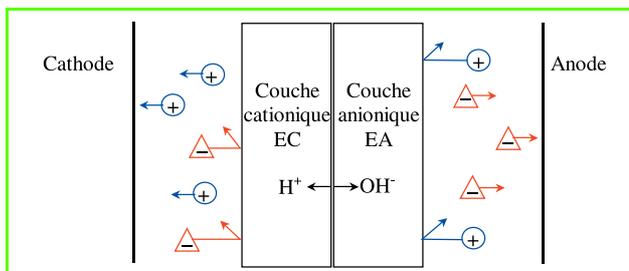


Figure 5 - Principe de la membrane bipolaire.

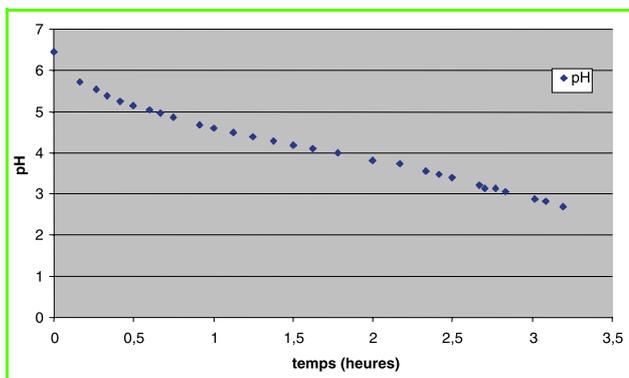


Figure 6 - Courbe de titration par électrodialyse bipolaire d'un sel d'acide organique.

Applications de l'électrodialyse bipolaire

Production d'acides organiques

Depuis 1997, plusieurs unités d'électrodialyse bipolaire ont été installées principalement dans l'industrie de production d'acides organiques : lactique, gluconique, acétique... [8].

Une durée de vie de la membrane bipolaire Neosepta BP1E supérieure à 18 000 h a permis de réduire très significativement les coûts d'exploitation et le remplacement des membranes représente aujourd'hui environ 30 % du coût d'exploitation global.

En 2002, un groupe pharmaceutique a investi pour la production de 1 700 t/an d'acide acétique. 450 m² de membranes ont été installés pour traiter un effluent d'acétate de sodium à 210 g/L et permettre une conversion à 91,5 % en forme acide avec une production de soude à 1,5 N. L'acide acétique est alors recyclé dans le procédé de fabrication. Cette unité a été construite suivant les standards pharmaceutiques (figure 7).



Figure 7 - À gauche : unité bipolaire en industrie pharmaceutique ; à droite : Aqualyzer®EDBM.

L'électrodialyse bipolaire est le plus souvent intégrée dans un procédé qui inclut d'autres techniques séparatives ou échangeuses d'ions : microfiltration, ultrafiltration, résines.

La ligne de production d'acide lactique à partir d'un moût de fermentation est décrite selon le schéma suivant : la clarification peut être assurée par de l'ultrafiltration. L'électrodialyse conventionnelle permet une purification du lactate avant conversion en acide lactique par l'EDBM. Des résines cationiques et anioniques permettent d'assurer la purification finale (figure 8). Le niveau de pureté à atteindre dépend des exigences du marché. Le marché des plastiques biodégradables fait appel à une très haute pureté d'acide lactique qui peut être obtenue par ce procédé [9]. En 2004, une unité de 2 300 m² de membrane d'électrodialyse a été installée en Chine pour la production de 2 500 t/an d'acide lactique selon ce procédé.

Industrie agroalimentaire

On peut imaginer utiliser l'électrodialyse bipolaire pour l'ajustement de pH de certaines boissons, comme le vin ou les jus de fruits, sans aucun ajout de produit chimique [10]. Depuis plus de dix ans, les conditions climatiques dans certaines régions, les pratiques viticoles et œnologiques sont à l'origine d'une augmentation progressive du pH des moûts et des vins. Pour palier à ce problème, l'ajout d'acide tartrique est la principale alternative utilisée. Un nouveau procédé d'acidification par voie membranaire développé par l'INRA est testé à grande échelle dans dix caves du vignoble français. Contrairement à l'ajout d'acide tartrique, cette nouvelle technique permet un pilotage précis de la baisse du

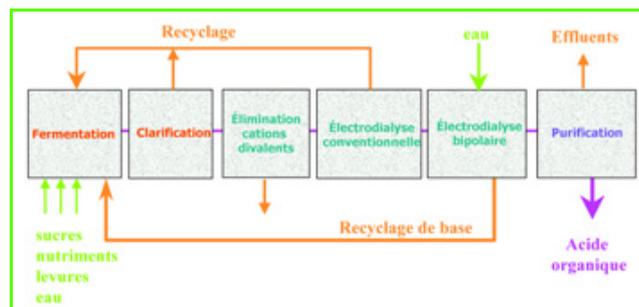


Figure 8 - Procédé de production d'acide organique.

pH. Il s'agit d'une méthode soustractive qui, du point de vue éthique dans la filière, peut être mieux perçue que l'ajout d'acide, à l'origine de phénomènes de précipitation tartrique et de déviations organoleptiques. Enfin, ce système ne devrait pas générer de déchets. En effet, il est prévu que l'effluent riche en potasse puisse être récupéré puis concentré en produits de nettoyage de cave. Cette technologie a reçu la médaille d'or au palmarès de l'innovation Sitevi 2007 [11].

Traitement des effluents salins

Dans le contexte environnemental actuel, les demandes se font plus nombreuses pour trouver une solution au traitement des effluents salins. Une des solutions consiste à traiter le sel par électrodialyse bipolaire afin de le valoriser en base et acide qui peuvent être réutilisés sur le site de production. En considérant les contraintes de rejet de plus en plus strictes et le coût global de cette technologie qui a tendance à baisser, l'électrodialyse bipolaire à trois compartiments paraît de plus en plus attractive. Toutefois, il est important de réaliser préalablement une étude économique qui peut être très variable suivant le contexte du projet.

Les concentrations d'acide et de base récupérées ne dépassent pas 2 à 2,5 N afin de garder un rendement énergétique acceptable. Les fournisseurs de membranes échangeuses d'ions travaillent notamment sur l'amélioration des membranes homopolaires mises en œuvre dans cette application afin de limiter les fuites en H⁺ et OH⁻ et maintenir ainsi un rendement de conversion suffisamment élevé [12].

Références

- [1] Roux de Balmann H., *Techniques de l'Ingénieur*, J2840, 2006.
- [2] Aritomi T., Mitsutoshi M., *Ion exchange membrane*, U.S. Patent 6830671, 2004.
- [3] Shaposhnik V.A., Kesore K., *Journal of Membrane Science*, 1997, 136, p. 35.
- [4] Li C.L., Zhao H.X., Tsuru T., Zhou D., Matsumura M., *Journal of Membrane Science*, 1999, 157, p. 241.
- [5] Bailly M., Roux de Balmann H., Aimar P., Lutin F., Cherayan M., *Journal of Membrane Science*, 2001, 191, p. 129.
- [6] Escudier J.L., Moutounet M., La stabilisation tartrique membranaire : une technique pour éliminer les dépôts dans le vin, *INRA-Fiche Info Presse*, 17.06.2004.
- [7] Mani K.N., *Journal of Membrane Science*, 1991, 58, p. 117.
- [8] Yu L., Lin A., Zhiang L., Chen C., Jiang W., *Chemical Engineering Journal*, 2000, 78, p. 153.
- [9] Bailly M., *Desalination*, 2002, 144, p. 157.
- [10] Lutin F., Bar D., *Membrane & Separation Technology News*, 15 octobre 2007, p. 5.
- [11] Escudier J.L., Saint Pierre B., Moutounet M., Un nouveau procédé pour maintenir l'acidité du vin, *INRA-Fiche Info Presse*, 27.11.2007.
- [12] Gonin A., Lutin F., Lameloise M.L., Sandeaux J., *Mise au point d'un procédé de recyclage d'effluents par couplage électrodialyse-échange d'ions*, Thèse de doctorat ; LMPM, UMR 5635, Montpellier, 2000.



Florence Lutin

est responsable Recherche et Développement chez Eurodia Industrie*.

* Eurodia Industrie S.A., 7 rue du Jura, Parc d'affaires Silic, BP 30527 Wissous, 94633 Rungis Cedex.
www.eurodia.com
Courriel : florence.lutin@eurodia.com