**SOCIÉTÉ HYDROTECHNIQUE DE FRANCE
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE FILTRATION**

Colloque d'hydrotechnique — 20 et 21 novembre 1985

Transfert de matière et hydrodynamique
dans les procédés de séparation par membranes

Transferts électrodynamiques et hydrodynamiques en électrodialyse

*Electrodynamic and hydrodynamic transfers
in electrodialysis.*

A. Bonnin

Société de recherches
techniques et industrielles
SRTI, Buc

R. Audinos

Université Paul Sabatier
Toulouse

J.-C. Sohm

Ecole d'électrochimie
et d'électrometallurgie
de Grenoble

Après le rappel du principe de l'électrodialyse, les membranes ioniques permselectives, triant les ions selon le signe de leur charge, sont décrites.

Le nombre de transport d'un ion dans la membrane qui lui est perméable est beaucoup plus élevé que dans la solution, d'où l'apparition d'une polarisation de concentration qui entraîne elle-même une limite de la densité de courant.

Cette intensité limite dépend du régime hydrodynamique de la cellule, et la théorie permet de préciser le couplage entre les transferts électrodynamiques et les transferts par diffusion et convection.

On en déduit les conséquences sur la technologie et les performances des appareils, ainsi que sur les domaines d'application de l'électrodialyse.

After reviewing the principle of electrodialysis, the permselective ionic membranes, selecting ions according to their load sign, are then described.

The migration number of a ion inside the membrane permeable to it is greater than in the solution, thus resulting in the occurrence of a concentration polarization which itself results in a current density limit being imposed.

This limited intensity depends on the hydrodynamic regime of the cell and the theory enables the coupling between electrohydraulic transfers and transfers by diffusion and convection to be specified.

From this are deduced the consequences for technology and the performances of devices, as well as those concerning the various fields in which electrodialysis is applied.

1/ Principe de l'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé électrochimique à membranes permettant de transférer des ions d'une solution dans une autre. Soient deux compartiments (1) et (2) (fig. 1) délimités par des membranes alternativement anioniques (perméables aux anions) et cationiques (perméables aux cations). Les cations, migrant dans le sens du courant, ne peuvent sortir du compartiment (1) à travers une membrane cationique, puis sont retenus dans le compartiment (2) par une membrane anionique. Les anions, migrant en sens inverse, peuvent également sortir du compartiment à travers une membrane anionique, puis sont retenus dans le compartiment (2) par une membrane cationique. Le compartiment (1) s'appauvrit en sels dissous, c'est un compartiment de dilution. Le compartiment (2) s'enrichit en sels dissous, c'est un compartiment de concentration. Un électrodialyseur (fig. 2) est constitué d'un empilement d'un grand nombre de membranes alternativement cationiques et anioniques, délimitant des compartiments dont une sur deux est un compartiment de dilution, un sur deux un compartiment de concentration, l'ensemble de deux tels compartiments constituant une cellule.

L'alimentation électrique de tous les compartiments est en série, leur alimentation hydraulique en parallèle (deux circuits où circulent respectivement les solutions à diluer et à concentrer).

L'étude de l'électrodialyse doit comporter d'abord celle des membranes et des flux d'ions qui les traversent, puis celle du couplage entre ces transferts électrodynamiques et les transferts hydrodynamiques liés à la circulation des solutions dans les compartiments.

2/ Les membranes d'électrodialyse

Les membranes semi-perméables artificielles utilisées pour réaliser une électrodialyse, une électro-électrodialyse ou une électrolyse, ne sont plus, à l'heure actuelle, de simples membranes poreuses neutres, mais des membranes microporeuses ionophores. Leur description peut être faite en se plaçant à divers points de vue.

2.1. Description géométrique

Comme les modules d'électrodialyse sont constitués par des empilements semblables à des filtres-presses, ces membranes sont des feuilles planes, confectionnées sous forme de bande, de longueur indéfinie et de largeur variant entre 0,8 et 1,5 m, tandis que l'épaisseur est comprise entre 0,3 et 3 mm. Les micropores, par où transitent les petits ions, ont un diamètre équivalent inférieur à 5 nm (50 Angstrom).

Cependant, l'épaisseur des membranes organique dépend de la nature et de la composition de la solution d'imbibition. En présence d'un solvant, telle l'eau, les groupements hydrophiles des macromolécules se solvantent et s'ionisent : ce dernier phénomène confère au matériau membranaux ses propriétés ionophores. Les sites fixes ainsi formés, nantis d'une même charge électrique, ont tendance à se repousser. Cette répulsion associée aux distorsions mécaniques dues aux molécules de solvation provoque un gonflement du matériau membranaux.

2.2. Description chimique

Les membranes d'électrodialyse sont donc caractérisées par la présence de sites fixes, plus ou moins ionisés, et par suite porteurs d'une charge électrique. Elles jouent le rôle d'un écran électrostatique qui s'oppose au passage des ions de même polarité, les co-ions, mais ne constitue pas une barrière pour les ions de polarité inverse, les contre-ions. Pour traverser la membrane, chaque contre-ion doit franchir un certain nombre de barrières de potentiel que constituent les sites fixes placés sur sa trajectoire.

Comme il existe des anions et des cations, il est nécessaire de disposer de 2 catégories de membranes. Dès lors, il convient d'appeler les membranes d'électrodialyse, des membranes semi-perméables aux ions, arrêtant les uns, laissant passer les autres, ou plus simplement, des membranes perméables à telle ou telle catégorie d'ions (MPI).

Les groupements ionisés diffèrent les uns des autres par la nature chimique, acide ou basique et par l'état électrostatique, fonction du taux d'ionisation, partielle ou totale. Les membranes perméables aux cations (MPC) ont des groupements acides forts, totalement ionisés, tel le groupement sulfonique, ou acide faible, partiellement ionisé, tel le groupement carboxylique. Les membranes perméables aux anions (MPA) ont des groupements basiques forts, entièrement ionisés, dont le plus utilisé est le groupement ammonium quaternisé, ou basique faible, partiellement ionisé, comme les amines.

2.3. Description électrostatique

Cependant, une même membrane peut comporter une ou plusieurs catégories de sites fixes chargés. Les membranes homopolaires ont des sites de même polarité ; toutefois il peut exister

un manque d'homogénéité dans ces charges l'anisotropie des charges résulte d'une densité inégale dans toute l'épaisseur, l'anisotropie des fonctions est due à la présence d'au moins 2 types de groupements. Les membranes hétéropolaires (amphotères, bipolaires et mosaïque) ne sont pas utilisées en électrodialyse et comportent des sites fixes de polarités inverses. Les membranes composites (multicouches, bipolaires) sont formées par au moins 2 feuillets, ionophores ou neutres. Ainsi une MPC recouverte d'une couche de polyéthylène imine peut distinguer les cations monovalents des divalents.

2.4. Description structurale

En pratique, les membranes d'électrodialyse ionophores ont été obtenues vers 1950 en mettant sous forme de feuille des grains de résines échangeuses d'ions, maintenus en place par un liant polymérique inerte : ces membranes à texture hétérogène ont été qualifiées de membranes échangeuses d'ions. Par la suite ont été confectionnées des membranes homogènes et des membranes microhétérogènes ; ces dernières se rencontrent dans le cas de films greffés par exemple. Les membranes homopolaires sont en général munies d'une armature de fils tissés qui leur donne leur tenue mécanique.

2.5. Description thermodynamique

La quantité de sites fixes constitue la capacité d'échange. Elle s'exprime en équivalent-gramme par kg de membrane sèche, mais il convient de préciser la nature et la concentration de la solution d'imbibition préalable. Actuellement, les membranes commercialisées ont une capacité d'échange comprise entre 0,5 et 3,0 eqg.kg⁻¹.

La quantité de sites fixes chargés régit les équilibres entre les ions de la membrane et ceux des solutions contigues. Le calcul, utilisant les conditions d'électroneutralité statique et la relation de Donnan, montre que la teneur en co-ion dans la membrane est d'autant plus faible que la capacité d'échange est plus élevée. De ce fait, certains appellent les membranes d'électrodialyse, des membranes à exclusion.

2.6. Description électrocinétique

En électrodialyse, la force motrice de transfert est le champ électrique appliqué aux ions. Sous son influence,

ceux-ci atteignent rapidement leur vitesse limite, repérée par la mobilité électrique. La fraction de courant transportée par une catégorie d'ion est le nombre de transport : sa valeur est, entre autres, proportionnelle à sa concentration et à sa mobilité. Dans une solution, contenant un électrolyte binaire, chaque catégorie d'ion transporte à peu près la même quantité de courant : leur nombre de transport est proche de 1/2 ; dans la membrane, au contraire, le nombre de transport du co-ion est proche de 0 et celui du contre-ion voisin de l'unité : 0,95 ou plus pour les membranes actuelles.

L'analogie proposée dès 1827 par Ohm entre un écoulement hydraulique et le passage d'un courant électrique, montre que celui-ci doit vaincre une certaine résistance R. Etant donné la difficulté pour connaître l'épaisseur vraie d'une membrane, il est habituel d'utiliser la résistance surfacique R_a (ohm-cm²).

2.7. Description phénoménologique

Sous l'influence de la force motrice de transfert qu'est le champ électrique, les ions se déplacent. Les cations migrent dans le même sens que le champ électrique, les anions en sens inverse. Cependant, dans les membranes d'électrodialyse, en plus du flux de migration des solutés ionisés, existe un flux de solvant qui résulte de la solvation (hydratation si le solvant est l'eau) et du flux électro-osmotique ; par contre les flux osmotiques et convectif au travers de la membrane sont aussi réduits que possible. Le flux des ions, c'est à dire le flux du soluté ionisé, au travers de la membrane d'électrodialyse actuelle est réduit au seul flux de migration $\vec{J}_{jm} = t_{jm} \cdot i / z_j \cdot F$, alors que dans les solutions contigues existent un flux de migration et

un flux de diffusion : $\vec{J}_j = \vec{J}_{miq} + \vec{J}_{dif}$. Compte tenu de la différence des nombres de transport t_{jm} et t_j dans la membrane et dans la solution, il s'établit des couches de polarisation de concentration (CPC) de part et d'autre de la membrane. L'ensemble, CPC et matériau membranaire constitue le système membranaire. En régime stationnaire, les deux densités de

flux J_m et J_j sont égales. Lorsque la concentration au voisinage de la membrane devient nulle, la densité du courant, i ($A.m^{-2}$) atteint une valeur critique qui limite l'augmentation incohérente de la valeur du champ électrique.

3/ Couplage des transferts électrodynamiques et hydrodynamiques en électrodialyse

Pour simplifier la suite de cet exposé, nous supposons que l'électrolyte est une solution aqueuse de NaCl peu concentrée (quelques milliers de ppm). La solution devant être électriquement neutre, les concentrations des ions Na^+ et Cl^- sont égales en tout point de la solution.

En solution, les ions se meuvent sous l'effet :

- du gradient de concentration (diffusion),
- du gradient de potentiel (migration),
- de l'écoulement de la solution (convection).

Moyennant une approximation (application de la loi de Nernst-Einstein à une solution qui n'est pas infiniment diluée), on peut intégrer la migration à la diffusion, grâce à un choix approprié du coefficient de diffusion D . Si l'on suppose en outre que D ne varie pas avec la concentration c , on démontre facilement que cette dernière obéit à :

$$\vec{U} \cdot \vec{\nabla} c - D \Delta c = 0$$

qui est l'équation générale de diffusion-convection en régime stationnaire. Le vecteur $\vec{U}$ représente la vitesse du fluide, solution de l'équation de Navier-Stokes.

L'analyse dimensionnelle de la relation précédente fait apparaître un nombre sans dimension, appelé "nombre de Peclet" :

$$Pe = \frac{U_0 L}{D}$$

ou U_0 caractérise la vitesse d'écoulement du fluide et L la géométrie de l'expérience.

Le quotient des nombres de Peclet et de Reynolds s'appelle le "nombre de Prandtl" :

$$Pr = \frac{Pe}{Re} = \frac{U_0 L}{D} \cdot \frac{\nu}{U_0 L} = \frac{\nu}{D}$$

Pour un liquide, ν est de l'ordre de $0,01 \text{ cm}^2/\text{sec}$ et D de l'ordre de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$: Pr est donc de l'ordre de 10^{-3} . Cela signifie que la diffusion est négligeable devant la convection, sauf dans les zones où la vitesse de la solution devient nulle, et où un fort gradient de concentration existe. Une telle situation se rencontre au voisinage des membranes, dans ce que l'on appelle la "couche de diffusion" (figure 3). L'épaisseur de cette couche se compte en dizaines ou centaines de μm . La couche de diffusion est en gé-

ral nettement plus mince que la couche limite hydrodynamique.

A la surface même de la membrane, $U = 0$ et le flux de contre-ions vaut

$$\varphi = D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{\text{memb.}}$$

ou y est la coordonnée perpendiculaire à la membrane. Ce flux est maximum lorsque la concentration s'annule à la surface de la membrane (figure 2 courbe 5). La densité de courant correspondante est appelée "densité de courant limite" et vaut :

$$J_{\text{lim}} = F D c_0 \quad (F = \text{Faraday})$$

La densité de courant limite croît proportionnellement à la concentration c_0 en sel. Elle croît également quand l'épaisseur de la couche de diffusion décroît, c'est à dire par exemple quand on accroît la vitesse de circulation. A densité de courant plus élevée, l'amortissement du matériel est meilleur, mais le coût d'exploitation est plus élevé (pompage, pertes électriques). Il existe un optimum économique, que l'on pourra calculer si l'on sait modéliser l'électrodialyseur.

Le tracé de la courbe $J = f(V)$, courbe de polarisation (figure 4), montre un palier incliné, suivi d'une remontée rapide du courant, due à des phénomènes parasites.

Pour assurer à un électrodialyseur un fonctionnement correct, il faut faire en sorte que le courant limite ne soit atteint nulle part, sauf à la sortie des compartiments. Si x est la coordonnée dans le sens de l'écoulement, et y la coordonnée perpendiculaire à la membrane, l'équation de diffusion-convection prend la forme :

$$U \cdot \frac{\partial c}{\partial y} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

L'analyse dimensionnelle fait apparaître un nombre sans dimension... qui n'a pas encore été baptisé :

$$\frac{U_0 a^2}{D L}$$

ou a est la demi-épaisseur du compartiment, et L sa longueur. Trouver la solution $c(x,y)$ de l'équation précédente n'est pas une tâche facile, car les conditions aux limites font intervenir $J(y)$, donc $V(x,y)$, V étant le potentiel en solution. Le problème fut néanmoins résolu à la fin des années soixante, à la fois par Sonin au MIT, et par des ingénieurs de SRTI en France. Au MIT, Sonin pouvait disposer d'un ordinateur : il a donc recherché une solution numérique. Leur société ne possédant pas d'ordinateur à l'époque, les ingénieurs de SRTI durent simplifier et linéariser leurs équations différentielles... Ainsi ont été tracées les courbes représentant l'évolution de $c(x,y)$ dans un compartiment de dilution (figures 3 et 5), et l'abaque donnant le taux de dessalement en fonction du paramètre $U_0 a^2/D L$ (figure 7). Cet abaque sert à dimensionner les appareils, des corrections étant apportées pour tenir compte des particularités de la solution.

4/ Conséquences pratiques

4.1. Technologie

Pour obtenir un taux de dessalement suffisamment élevé, la valeur du paramètre $U_0 a^2$ doit être suffisamment basse. $\frac{D L}{U_0 a^2}$

Dans la technologie "tortuous path" développée aux USA, la longueur de la cellule L est augmentée en faisant parcourir à la solution un labyrinthe créé par des espaceurs de forme convenable entre les membranes.

Dans la technologie "fine épaisseur", développée tout particulièrement par SRTI, la demi-épaisseur a de la cellule est réduite au minimum : 0,2 mm. Il est ainsi possible d'avoir des densités de courant limite élevées et des résistances électriques de cellules faibles. Le taux de dessalement n'est généralement pas suffisant pour qu'un seul passage de la solution à travers une cellule constitue un traitement suffisant.

Trois modes de mise en oeuvre sont utilisés :

- Passage direct de la solution à travers plusieurs étages d'électrodialyse en série
- Recirculation totale, par batch, à travers un étage, jusqu'à ce que le résultat final soit atteint
- Recirculation partielle à travers un ou plusieurs étages.

Enfin, les considérations du § 3 montrent que les densités de courant limite sont faibles aux faibles concentrations d'électrolytes. La capacité d'un électrodialyseur sera donc réduite dans ces conditions. Dans la pratique, on limite vers le bas le domaine de concentration de l'électrodialyse à quelques centaines de milligrammes par litre d'électrolyte.

4.2. Applications

Nous distinguerons trois objectifs différents.

4.2.1. Le produit de valeur n'est pas extrait. L'électrodialyseur extrait des électrolytes qui le contaminent. L'application la plus importante est le dessalement des eaux saumâtres. Nous donnerons l'exemple d'une installation mise en service récemment dans le Sud algérien. Elle comporte deux lignes d'une capacité de 55 m³/heure chacune. La salinité de l'eau brute est de 2,5 grammes/litre. Elle est ramenée à 0,28 grammes/litre par quatre étages de dessalement. Chaque étage est constitué par un empilement de 840 cellules (1.680 compartiments) de dimensions 50 x 50 cm.

Une autre application importante est le traitement de lactosérums de fromagerie et caséinerie, dont les protéines et le lactose contenus sont valorisés pour l'alimentation humaine ou animale grâce à l'élimination des acides et des sels contenus. Plusieurs dizaines d'installations industrielles de ce type ont été réalisées par SRTI dans le monde entier.

Des perspectives importantes se présentent également dans ce domaine dans l'industrie chimique et les biotechnologies.

Une première unité de technique SRTI est en cours de mise en route chez BASF.

Dans ce type d'application, le coût du traitement est très sensible à la quantité d'électrolytes à extraire. C'est pourquoi le domaine privilégié de l'électrodialyse dans le dessalement

Fig. 1. — Principe de l'électrodialyse.

Fig. 2. — Schema d'un électrodialyseur.

Fig. 3. — Profil de concentration dans un compartiment d'électrodialyse.

Fig. 4. — Courbe de polarisation d'une cellule d'électrodialyse.

des eaux recouvre les eaux saumâtres de quelques grammes par litre de salinité, plutôt que l'eau de mer.

Enfin, rentrent également dans cette catégorie les traitements d'effluents, où la valeur ajoutée est constituée par la dépollution, qui font l'objet d'études très avancées.

4.2.2. Le produit de valeur est l'électrolyte extrait.

L'exemple - type de cette famille d'application est la concentration du chlorure de sodium à partir d'eau de mer, pour la production du sel de table et des saumures de l'industrie chimique. Des usines d'une capacité de plusieurs centaines de milliers de tonnes par an fonctionnent au Japon depuis plus de vingt ans, et cette technologie se répand dans le tiers monde. Il faut noter que l'électrodialyse permet non seulement de concentrer le chlorure de sodium, mais également de le purifier, notamment vis à vis des ions sulfate, calcium et magnésium.

4.2.3. Il y a valorisation simultanée de la solution dessalée et de l'électrolyte extrait.

L'exemple-type de cette famille d'applications est le traitement des eaux de rinçages de galvanoplastie. L'électrodialyse permet simultanément d'éliminer de ces eaux une très forte proportion des sels métalliques et de concentrer suffisamment ces sels pour les recycler immédiatement dans le bain de dépôt. Il y a donc simultanément économie sur le traitement antipollution et récupération de produits de valeur. Les installations industrielles réalisées à ce jour traitent les rinçages de chaînes de dépôt d'argent, cuivre et nickel.

Conclusion

L'électrodialyse, dont les bases scientifiques et techniques sont bien maîtrisées, doit de plus en plus être considérée comme une opération unitaire de génie chimique ou biochimique appelée à intervenir de façon croissante dans des secteurs industriels très variés.

Discussion

Président : M. P. SCHAEGIS

M. Le Président. — Je remercie ces Messieurs pour le grand intérêt de leur communication; je pense qu'ils vont pouvoir répondre à vos questions.

M. VAN DEN BROEK. — Quelle est la puissance électrique globale des installations d'électrodialyse, par exemple :

- l'installation algérienne,
- celle de Lacto-Bretagne ?

M. BONNIN. — Il faut rapporter la puissance au kg de sel extrait. Pour extraire 2,5 kg de sel par m³, il faut par kilog de sel extrait 0,5 à 0,6 kWh d'énergie électrochimique et 0,2 kWh pour la circulation. On pourrait calculer les puissances à partir de ces chiffres. Et pour comparer les deux installations précitées, on peut se baser sur les surfaces mises en place qui sont dans un rapport de l'ordre de 5.

M. BARNIER. — La relation théorique reliant densité de courant, concentration des ions et nombre de Reynolds de l'écoulement présentée par M. AUDINOS suppose qu'à vitesse d'écoulement nulle, la polarisation de la membrane est immédiate. Est-ce toujours le cas ?

M. AUDINOS. — Non. La relation donnée est valable dans un certain domaine de circulation seulement. Lorsque les hypothèses ayant conduit à l'établissement de cette corrélation sont respectées. Ce qui n'est pas le cas lors d'un écoulement nul.

M. BARNIER. — Quelle est la marque des membranes utilisées par SRTI dans la plupart des applications ?

M. BONNIN. — Il s'agit de membranes japonaises... le plus souvent des CMV-AMV d'Asahi-Glass.

M. BARNIER. — Dans le cas d'unités à tuyauteries inoxydables, comment se comporte la cohabitation tuyauterie inox-courants de fuite ?

M. BONNIN. — On met à la masse, les deux extrémités de l'empilement qui comporte deux étages.

M. Le Président. — D'autres questions ?

Je voudrais terminer cette séance en remerciant à nouveau nos conférenciers et en faisant une petite remarque :

Nous avons vu que beaucoup d'automatismes se sont développés au niveau des installations, et ceci dans un certain nombre de cas, malgré la carence relative des membranes. On peut donc dire que les progrès viendront désormais à la fois des automatismes, puisque les automatismes sont à l'heure actuelle relativement bien au point.

Ceci nous ramène dans un certain nombre de cas, en fonction du type de membrane découvert ou retenu, à la modification totale de l'environnement et à de nouvelles conceptions d'installations. Je crois que c'est l'une des choses qu'on peut retenir de ce qui nous a été dit ce matin, où la partie théorique et la partie pratique se sont agréablement mélangées.

Une fois encore, je remercie tous nos conférenciers; je vous remercie aussi tous de votre aimable attention.