



Université  
de Toulouse

# THÈSE

**En vue de l'obtention du  
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE**

**Délivré par :**

Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse (INSA Toulouse)

**Discipline ou spécialité :**

Génie des Procédés et de l'Environnement

---

**Présentée et soutenue par :**

Aurélien TRIGER

**le :** jeudi 15 novembre 2012

**Titre :**

Procédé hybride cristallisation/séparation membranaire pour le traitement  
d'un fluide complexe (urine).

---

**JURY**

Pr. Corinne Cabassud (INSA, Toulouse)

Pr. Michel Cournil (ENSMSE, Saint-Etienne)

Pr. Christophe Dagot (ENSIL, Université de Limoges)

Dr. Marie-Line Daumer (IRSTEA, Rennes)

Dr. Jean-Stéphane Pic (INSA, Toulouse)

---

**Ecole doctorale :**

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

**Unité de recherche :**

Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés (LISBP)

**Directeur(s) de Thèse :**

Pr. Corinne Cabassud (INSA, Toulouse)

Dr. Jean-Stéphane Pic (INSA, Toulouse)

**Rapporteurs :**

Pr. Michel Cournil (ENSMSE, Saint-Etienne)

Pr. Christophe Dagot (ENSIL, Université de Limoges)



## Productions scientifiques

### **Publications :**

Triger, A., Muller, S., Pic, J-S. et Cabassud, C. (2011) Etude d'un procédé de récupération de phosphore dans l'urine. Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 101-2011, 634.

Triger, A., Pic, J-S. and Cabassud, C. (2012) Determination of struvite crystallization mechanisms in urine using turbidity measurement. Water Research 46 (18), 6084-6094.

Triger, A., Pic, J-S and Cabassud, C. (2012) Ultrafiltration of stored urine for its safe reuse. Procedia Engineering 44 (0), 1708-1709.

### **Congrès :**

Triger, A., Pic, J-S. and Cabassud, C. (2011) Sustainable processes for the valorization and reuse of a liquid waste : urine, Oral Green Process Environment, Kuala Lumpur (Malaisie).

Triger, A., Muller, S., Pic, J-S. et Cabassud, C. (2011) Etude d'un procédé rustique de récupération du phosphore dans l'urine, Poster SFGP, Lille.

Triger, A., Pic, J-S. and Cabassud, C. (2012) Ultrafiltration of stored urine for its safe reuse, Poster Euromembrane, Londres.



*Merci....*

*Cette thèse a été réalisée grâce à une allocation ministérielle. Je remercie donc naturellement le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche pour m'avoir permis de mener à bien ces travaux.*

*Ces trois années de thèse ont été à la fois enrichissantes et épanouissantes en grande partie grâce à mes responsables scientifiques, Corinne et Jean-Stéphane qui m'ont fait une totale confiance et m'ont laissé une grande liberté dans la conduite de ce projet. Merci à vous deux pour votre encadrement, cette expérience professionnelle a été un réel plaisir.*

*Je tiens également à remercier les professeurs Christophe Dagot et Michel Cournil pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Je remercie également Marie-Line Daumer d'avoir examiné ce travail. Leur apport scientifique m'a été très bénéfique.*

*J'ai eu la chance de travailler au L.I.S.B.P au contact d'enseignant-chercheurs, doctorants, ingénieurs et techniciens qui ont contribué à rendre cette expérience enrichissante aussi bien d'un point de vue scientifique qu'humain. Un merci particulier à Bernard pour l'appui technique tout au long de la thèse.*

*Un double merci à Seb, tout d'abord pour m'avoir lancé dans la programmation sous Matlab, tes quelques lignes de code m'ont permis après quelques insomnies de faire avancer la science. Merci également d'avoir été mon partenaire de Run&Bike (1h44 !). Je n'oublie pas mon deuxième partenaire, Yoan, avec qui la course a été menée dans le même esprit d'organisation et de préparation...*

*Une pensée particulière pour la promotion 2012 des docteurs, Yo j'espère que nos chemins se croiseront pour des raisons professionnelles ou juste pour des concerts ! Merci Djice pour les pauses canettes, François et toi avez rendu cette thèse plus « qualitative ».*

*Je n'oublie pas LE membre assidu du séminaire bière, merci Patrick, tu as contribué à cette thèse aussi bien scientifiquement qu'humainement. La capitale de l'Irlande, le stade Toulousain (Merci Willy...), les tacles, les entrées de discothèques, ne sont qu'un échantillon de ces trois années.*

*D'un point de vue personnel, j'ai pu compter sur mes amis proches. Merci, Maxime, Mourad, Adrien, Nicolas, Benoit, Romain, Lionel, Tanguy. Ludovic, Thomas et Benoit (H) : c'est bientôt votre tour. Merci pour ces innombrables bons moments passés aux quatre coins de l'Europe et merci d'être venus aussi nombreux à ma soutenance.*

*Enfin, tout ceci n'aurait pu être réalisé sans ma famille sans leur soutien et leurs encouragements. Merci à mes frères et sœurs, beaux-frères et belles sœurs ainsi que mes neveux et nièces. Maman merci de ton soutien infailible et de ta patience. Te rendre fière est et restera l'une de mes motivations principales. Papa, tu ne m'as, hélas, pas vu devenir Docteur, mais je t'exprime toute ma gratitude en te dédiant cette thèse.*



*À mon père, Lucien Triger*



# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>I</b>
<b>1 ENJEUX ET CONTEXTE DE L'ETUDE .....</b>	<b>1-1</b>
1.1 CONTEXTE DE L'ETUDE.....	1-1
1.1.1 Accès à des sources renouvelables d'engrais agricoles.....	1-1
1.1.2 Accès aux systèmes d'assainissement dans le monde.....	1-3
1.2 SYSTEMES D'ASSAINISSEMENT ACTUELS .....	1-4
1.3 SYSTEMES D'ASSAINISSEMENT SEPARATIFS .....	1-5
1.4 URINE : FLUIDE COMPLEXE .....	1-7
1.4.1 Composition ionique moyenne de l'urine.....	1-7
1.4.2 Micropolluants .....	1-12
1.4.3 Hydrolyse de l'urée.....	1-13
1.5 TRAITEMENTS ET VALORISATION DE L'URINE .....	1-14
1.5.1 Exemples de réalisations dans le monde.....	1-18
1.5.2 Etat des connaissances sur les performances des procédés.....	1-19
1.6 CONCLUSION .....	1-25
<b>2 MATERIELS ET METHODES .....</b>	<b>2-27</b>
2.1 DESCRIPTION DES PROTOCOLES ET DES MATERIELS ANALYTIQUES .....	2-27
2.1.1 Analyse ionique .....	2-27
2.1.2 Mesure de carbone organique.....	2-27
2.1.3 Analyse HPLC-SEC.....	2-28
2.1.4 Sonde de turbidité.....	2-32
2.1.5 Mesure de granulométrie .....	2-34
2.1.6 Analyse par diffraction des rayons X.....	2-35
2.1.7 Analyse MEB couplée à une analyse chimique par rayons X.....	2-35
2.1.8 Mesure de l'angle de contact .....	2-36
2.2 FLUIDES DE TRAVAIL ET CARACTERISATION .....	2-37
2.2.1 Fluide synthétique .....	2-37
2.2.2 Collecte urine.....	2-37
2.2.3 Stockage des fluides réels.....	2-39
2.2.4 Centrifugation .....	2-39
2.2.5 Comparaison des différents fluides .....	2-39
<b>3 CRISTALLISATION DE STRUVITE DANS L'URINE.....</b>	<b>3-41</b>
3.1 BIBLIOGRAPHIE.....	3-42
3.1.1 Récupération du phosphore dans l'urine par précipitation de struvite.....	3-42
3.1.2 Mécanismes de cristallisation .....	3-48
3.1.3 Bilan de population .....	3-51
3.1.4 Conclusion.....	3-52
3.2 DISPOSITIFS ET PROTOCOLES DE MISE EN ŒUVRE DE LA CRISTALLISATION .....	3-53
3.2.1 Dispositif de Cristallisation Batch .....	3-53
3.2.2 Dispositif expérimental de cristallisation en continu .....	3-55
3.2.3 Essais préliminaires .....	57
3.3 DETERMINATION DES PARAMETRES CINETIQUES DE PRECIPITATION .....	3-58
3.3.1 Materials and method.....	3-59
3.3.2 Methodology validation.....	3-64
3.3.3 Discussion .....	3-66
3.3.4 Conclusion.....	3-71
3.4 INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE .....	3-73
3.5 CRISTALLISATION EN CONTINU : RCPA.....	3-76
3.5.1 Modélisation de la cristallisation en RCPA .....	3-76
3.5.2 Détermination des paramètres cinétiques en RCPA .....	3-78
3.5.3 Paramètres opératoires de conduite d'un RCPA .....	3-83
3.6 CONCLUSION DU CHAPITRE.....	3-88

<b>4</b>	<b>POTENTIALITES DE L'ULTRAFILTRATION POUR LA FILTRATION D'URINE BRUTE ET PRETRAITEE.....</b>	<b>4-90</b>
4.1	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : ULTRAFILTRATION ET URINE.....	4-91
4.1.1	<i>Phénomènes de colmatage en ultrafiltration.....</i>	<i>4-91</i>
4.1.2	<i>Etat des connaissances sur le comportement des composés contenus dans l'urine lors d'une ultrafiltration.....</i>	<i>4-94</i>
4.2	EQUIPEMENT ET PROTOCOLE DE FILTRATION.....	4-97
4.3	COMPORTEMENT DE DIFFERENTES MEMBRANES DE DIFFERENTS SEUILS DE COUPURE ET DE DIFFERENTS MATERIAUX LORS DE L'ULTRAFILTRATION D'URINE HYDROLYSEE.....	4-105
4.3.1	<i>Détermination de la taille des composés solubles présents dans l'urine hydrolysée.....</i>	<i>4-105</i>
4.3.2	<i>Evaluation des performances de filtration lors de la filtration d'urine hydrolysée avec différentes membranes.....</i>	<i>4-108</i>
4.4	CHOIX D'UNE MEMBRANE POUR LA SUITE DE L'ETUDE.....	4-122
4.5	IDENTIFICATION DE LA FRACTION RESPONSABLE DU COLMATAGE.....	4-123
4.5.1	<i>Fractionnement par centrifugation.....</i>	<i>4-123</i>
4.5.2	<i>Fractionnement par ultrafiltration.....</i>	<i>4-126</i>
4.6	INFLUENCE DE L'AGITATION LORS D'UNE FILTRATION FRACTIONNEE.....	4-130
4.7	FILTRATION DE DIFFERENTS TYPES D'URINE.....	4-131
4.8	CONCLUSION DU CHAPITRE.....	4-135
<b>5</b>	<b>FILIERE COMPLETE DE TRAITEMENT ET VALORISATION DE L'URINE.....</b>	<b>5-137</b>
5.1	DISCUSSION DE DIFFERENTES FILIERES POSSIBLES.....	5-137
5.1.1	<i>Résumé des conditions de mise en œuvre de chaque étape.....</i>	<i>5-138</i>
5.1.2	<i>Proposition de filières.....</i>	<i>5-143</i>
5.1.3	<i>Dimensionnement de filières.....</i>	<i>5-143</i>
5.2	ETUDE ECONOMIQUE.....	5-147
5.2.1	<i>Etude de coûts.....</i>	<i>5-148</i>
5.2.2	<i>Etude de gains.....</i>	<i>5-149</i>
5.2.3	<i>Bilan économique.....</i>	<i>5-151</i>
5.2.4	<i>Conclusion.....</i>	<i>5-153</i>
	<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>155</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>160</b>
	<b>ANNEXE 1 : ESSAIS PRELIMINAIRES DE CRISTALLISATION.....</b>	<b>170</b>
	<i>A1.1 Résultats préliminaires obtenus avec le fluide synthétique.....</i>	<i>170</i>
	<i>A1.2 Résultats préliminaires obtenus sur fluide réel.....</i>	<i>170</i>
	<i>A1.3 Comparaison fluide synthétique/réel.....</i>	<i>177</i>
	<i>A1.4 Estimation de la cinétique de précipitation dans le fluide synthétique.....</i>	<i>178</i>
	<b>ANNEXE 2 : ULTRAFILTRATION EN GRAVITAIRE.....</b>	<b>181</b>
	<i>A2-1 : Matériel et méthodes.....</i>	<i>181</i>
	<i>A2-2 : Résultats et discussion.....</i>	<i>182</i>
	<b>LISTE DES FIGURES.....</b>	<b>185</b>
	<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>188</b>
	<b>NOMENCLATURE.....</b>	<b>190</b>





## **Introduction générale**

L'augmentation de la population mondiale sur une terre aux ressources limitées nécessite de contrôler notre impact sur l'environnement et les écosystèmes. Notamment, la diminution globale des ressources naturelles incite à un recyclage et une revalorisation de produits et de liquides parfois considérés comme des déchets sans valeur. Ce recyclage est à la fois une réponse à l'augmentation de nos besoins mais aussi un moyen de limiter notre impact sur l'environnement. Par exemple, les effluents domestiques ou des élevages d'animaux, actuellement considérés comme des eaux « usées », doivent être reconsidérés.

De nos jours, dans les pays occidentaux, les effluents domestiques urbains sont mélangés, transportés puis traités dans des stations d'épuration (STEP) en vue d'un rejet dans les cours d'eau. Ces types de systèmes d'assainissement centralisés ont permis de limiter les risques de propagation d'épidémie et ont eu un impact bénéfique sur l'environnement. Cependant, ils présentent de nombreux inconvénients :

- le mélange des différentes pollutions rend leur traitement complexe et coûteux
- les traitements visent principalement à la qualité du rejet et ne prennent pas ou peu en compte la valorisation de certains composés, notamment en raison de la complexité des eaux usées
- le transport des effluents impose la construction et l'entretien de réseaux de canalisations très onéreux, surtout en zones d'habitat non dense
- des fuites dans ces réseaux peuvent engendrer une contamination diffuse des ressources en eau
- ces systèmes sont peu flexibles face à l'augmentation de population.

Ces inconvénients expliquent en partie le faible développement de ces systèmes d'assainissement dans les pays les plus pauvres du monde. Sur terre, plus d'un habitant sur trois n'a pas accès à des systèmes d'assainissement ce qui participe à la propagation d'épidémies.

D'autres approches ont commencé à voir le jour, elles s'intéressent à traiter une partie des eaux usées pour leur réutilisation au sein d'une habitation individuelle ou d'un collectif. C'est le cas par exemple des eaux grises qui font encore l'objet d'études.

Si on observe ce qu'est une eau usée domestique, on constate que l'urine représente moins de 1% du volume total des eaux usées domestiques, mais contient environ 90% de l'azote et 50% du phosphore et du potassium présents dans ces effluents. Elle est également la source majoritaire des composés pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement. Par contre l'essentiel des microorganismes, des pathogènes et des matières organiques qui sont présents dans les eaux usées proviennent des fèces.

Il apparaît que la séparation et le traitement spécifique de l'urine pourraient potentiellement permettre d'atteindre un double objectif :

- réduction des rejets de micropolluants dans l'environnement grâce à des procédés de traitement a priori plus accessibles économiquement compte-tenu de volumes

d'effluent très réduits (-99% par rapport aux volumes habituels des eaux usées domestiques)

- accès potentiel au recyclage des nutriments N, P et K à nouveau pour des volumes de liquides réduits et, de plus, pour des concentrations élevées : chaque litre d'urine contient en moyenne 10 g d'azote, 0,5 g de phosphore et 2,1 g de potassium.

Considérant que chaque être humain rejette entre 1 et 1,5 L d'urine par jour, et pour une population mondiale de 7 milliards d'habitants, le recyclage de la totalité des rejets d'urine permettrait la production de 32 millions de tonnes de N, 4,8 millions de tonnes de P et 6,7 millions de tonnes de K. Ces valeurs représentent respectivement environ 30%, 12% et 24% de la consommation mondiale de nutriments (N, P et K) sous forme d'engrais industriels. Par ailleurs, les urines animales, notamment issues d'élevages, représentent des volumes encore bien plus larges. Leur recyclage constituerait une immense source de nutriments, leur transport vers des exploitations agricoles éloignées nécessite cependant une étape préalable de concentration. Enfin, le phosphore utilisé dans la fabrication d'engrais est essentiellement d'origine minière, cette ressource tend à se raréfier. Le recyclage de cet élément devient un enjeu important. Ainsi, il y a donc un intérêt potentiel, tant environnemental qu'économique, à s'intéresser de plus près à l'urine et à envisager son traitement spécifique. L'objectif de cette étude est d'apporter des éléments de connaissances sur la potentialité d'un traitement et d'une valorisation de l'urine.

Les urines et leurs propriétés ont été relativement bien décrites par des publications ou des ouvrages médicaux. Les mécanismes de cristallisation dans les reins ou l'usage de membranes pour la filtration d'urine sur des dispositifs à usage unique ont été rapportés. Par contre très peu d'informations sont disponibles sur les procédés de traitement, leur mise en œuvre et leurs limitations et encore moins sur une approche globale d'une filière complète de traitement et valorisation. La valorisation du phosphore dans les eaux usées domestiques par précipitation de struvite fait bien l'objet de nombreux travaux, mais ces résultats ne sont pas extrapolables aux urines, de composition très différente. Au niveau mondial quelques études récentes commencent à s'intéresser au traitement spécifique de l'urine et à la valorisation des nutriments (azote, phosphore, potassium) qu'elle contient. Différents procédés ont été étudiés à l'échelle du laboratoire sur fluides synthétiques et réels.

L'objectif de cette thèse est d'étudier les potentialités d'un procédé de traitement et de valorisation de l'urine couplant une étape de cristallisation à une séparation membranaire et de s'interroger sur la place possible de ces opérations unitaires dans une filière complète de traitement. Il s'agira notamment de développer des connaissances scientifiques afin de comprendre, pour pouvoir les contrôler, les interactions entre la composition du fluide, la structuration des cristaux et les conditions de séparation par une membrane.

Le chapitre 1 développera le contexte et les enjeux de la valorisation du phosphore dans l'urine et dressera un état de l'art des études existantes. Ceci nous conduira à nous intéresser, de manière théorique mais aussi expérimentale, aux opérations de cristallisation et de séparation membranaire par ultrafiltration.

Le chapitre 2 présentera les matériels, méthodes et dispositifs analytiques utilisés dans les expérimentations qui seront décrites dans les chapitres suivants. Par ailleurs la caractérisation des fluides utilisés au cours du travail (fluides synthétiques et urines réelles) sera présentée dans ce même chapitre.

Les étapes de cristallisation et de séparation membranaire ont dans un premier temps été étudiées séparément. Les travaux correspondants sont donc présentés indépendamment dans les chapitres 3 et 4 avec systématiquement un état de l'art spécifique, une description des dispositifs expérimentaux suivis d'une présentation et d'une discussion des résultats obtenus.

L'étape de cristallisation, qui fait l'objet du chapitre 3, a pour objectif de permettre de récupérer le phosphore, hautement valorisable, ainsi qu'une partie de l'azote, sous une forme solide pouvant être utilisée comme engrais. Notamment la précipitation de struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), provoquée par addition d'ions magnésium, sera regardée avec une attention particulière. Dans un premier temps, un état de l'art des données disponibles dans la littérature sera présenté. Ensuite, des manipulations seront menées avec des fluides synthétiques et des urines réelles dans le but de compléter ces données. Il s'agira de déterminer les rendements de récupération du phosphore et les cinétiques de réaction, en s'appuyant sur une méthode de mesure spécifique qui sera développée. Cette méthode consiste à exploiter une information simple (turbidité) pour déterminer les paramètres cinétiques de nucléation et de croissance utilisés dans un modèle de cristallisation faisant appel au bilan de population des cristaux. Le modèle développé sera ainsi utilisé pour étudier l'influence de différents paramètres opératoires sur ce processus. Enfin, les paramètres cinétiques et le modèle seront appliqués à différents cas de cristallisation en continu et discontinu dans le but de discuter des conditions d'une mise en œuvre optimale de la cristallisation.

L'étape d'ultrafiltration, décrite dans le chapitre 4, a pour objectif de clarifier et de désinfecter la phase liquide de l'urine et ainsi proposer un procédé sûr d'un point de vue sanitaire, en vue d'une utilisation de ce liquide traité pour des applications agricoles ou urbaines (irrigation, arrosage). Si l'application de l'ultrafiltration au traitement des eaux naturelles et des eaux usées domestiques est bien connue, aucune donnée n'est disponible quant à l'ultrafiltration de l'urine et aux mécanismes de colmatage concernés. Nous avons ici pris le parti de mettre en œuvre l'ultrafiltration en mode frontal, sans agitation, dans l'idée d'un système simple comportant peu de pièces mécaniques, et donc peu de maintenance, présentant ainsi un faible coût d'investissement et de fonctionnement.

Une attention particulière sera portée à l'ultrafiltration d'urine réelle hydrolysée, avec l'objectif de caractériser à l'échelle du laboratoire les performances de différentes membranes en terme d'aptitude au colmatage et de rétention. Les mécanismes de colmatage seront discutés et la nature des espèces retenues caractérisée, ce qui fournira des éléments pour le choix d'une membrane. Pour pouvoir apporter des éléments d'information objectifs quant à la place de l'ultrafiltration dans la filière de traitement, les performances d'ultrafiltration seront ensuite étudiées pour des urines fraîchement excrétées, pour une urine hydrolysée et pour une urine hydrolysée puis ayant subi une cristallisation provoquée par ajout de magnésium.

Enfin, dans le chapitre 5, les résultats précédemment présentés permettront de discuter et de dimensionner différentes filières de traitement et valorisation de l'urine. Une étude économique de ces différentes filières sera également réalisée afin d'évaluer leur coût et ainsi de discuter de leur rentabilité.

# 1 Enjeux et contexte de l'étude

## 1.1 Contexte de l'étude

Cette étude concerne deux problématiques : l'accès à des sources renouvelables d'engrais pour l'agriculture et le développement de systèmes d'assainissement dans le monde. Les enjeux et les liens entre ces deux problématiques sont développés dans cette partie.

### 1.1.1 Accès à des sources renouvelables d'engrais agricoles

Le phosphore, l'azote et le potassium sont les trois nutriments principaux nécessaires au développement des plantes. Ces nutriments sont puisés dans le milieu de culture. Lors de la récolte, le terrain agricole perd une partie de ses nutriments. Le Tableau 1-1 résume les quantités de nutriments qui sont enlevées à la terre suite à la récolte de différentes cultures.

**Tableau 1-1 : Quantité d'azote (N), de phosphore (P) et de potassium (K) retirée à la terre par différentes cultures (source Jönsson et al. (2004) ).**

Culture	Quantité récoltée (kg/ha)	N (kg/ha)	P (kg/ha)	K (kg/ha)
Maïs	1000	15,1	2,1	2,9
Blé	1000	17,5	3,6	3,8
Oignons	1000	1,9	0,4	1,9
Tomates	1000	1,4	0,3	2,1
Epinards	1000	3,0	0,3	5,6

Les végétaux sont ensuite consommés par les êtres humains et les animaux puis une grande partie des nutriments qu'ils contenaient sont rejetés via les excréments. Jönsson et al. (2004) estiment que près de 100 % du phosphore ingéré est rejeté via les excréments : le taux d'absorption par les organismes vivants est très faible.

Lors de l'utilisation de systèmes de traitement des eaux usées domestiques classiques (qui seront présentés dans la partie 1.2), une partie des nutriments contenus dans les excréments humains et animaux se retrouve dans les boues de station d'épuration et l'autre partie est rejetée dans les cours d'eaux. De plus, le mélange de différentes sources de pollution rend difficilement contrôlable la qualité de ces boues pouvant les rendre inutilisables pour l'agriculture. Le retour naturel à la terre des nutriments se fait donc très mal. Cordell et al. (2009) estiment que seulement 10 % des excréments humains sont actuellement réutilisés intentionnellement ou pas, pour l'aquaculture et l'agriculture. Ainsi, au fil des récoltes, la teneur en nutriments de la terre agricole diminue.

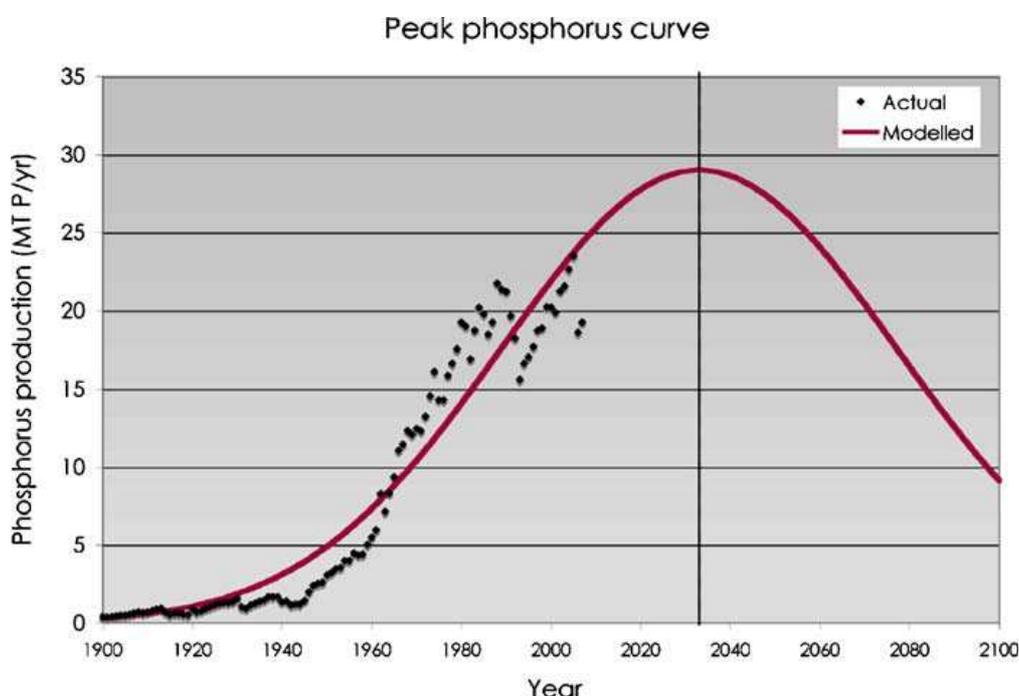
Pour compenser cette diminution, l'agriculture a recours à des engrais d'origine minérale (phosphore) ou chimique (urée, nitrate). En 2009, la quantité moyenne d'engrais (azoté, à la potasse et aux phosphates) consommée dans le monde était de 122,1 kg par hectare de terre cultivée (Banquemoniale ). Des disparités importantes existent cependant entre les pays les plus pauvres et les plus riches (Tableau 1-2). Les pays les plus pauvres tels que le Nigéria et l'Ethiopie souffrent d'un manque d'accès aux engrais agricoles diminuant la

productivité des récoltes et augmentant les problèmes de malnutrition dans ces pays (Cordell et al. 2009).

**Tableau 1-2 : Consommation d'engrais (azotés, à la potasse et phosphatés) de différents pays. (Source Banquemoniale**

Pays	Consommation engrais (kg engrais par hectare de terres arables)
Nigéria	2,1
Ethiopie	7,9
Etats-Unis	109,3
France	148,3
Israël	189,5
Royaume-Uni	239,2
Chine	488,4
Qatar	3191,7

Si l'on s'intéresse plus spécifiquement au phosphore, on observe que le phosphore utilisé dans les engrais agricoles est fabriqué à partir de roches extraites dans les mines de phosphates. Cette forme de phosphore est donc une ressource non renouvelable dont les réserves diminuent rapidement avec l'intensification de l'agriculture. Certains auteurs parlent donc d'un pic du phosphore, similaire au pic du pétrole (Steen 1998, Cordell et al. 2009, Gilbert 2009) (Figure 1-1).

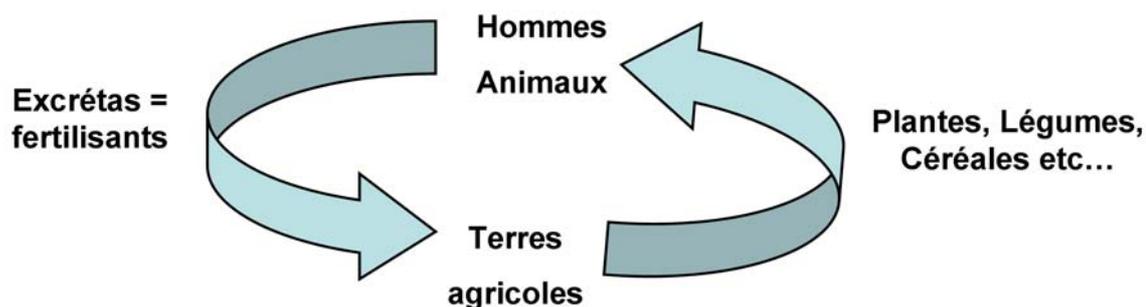


**Figure 1-1 : Courbe indicative du pic de phosphore. Source (Cordell et al. (2009) ).**

La Figure 1-1 démontre que la ressource minière en phosphore n'étant pas illimitée, la production annuelle va atteindre un pic de production puis une diminution. La diminution de

la quantité produite et l'augmentation de la demande vont fatalement entraîner une très forte augmentation des prix, empêchant les agriculteurs les plus pauvres de s'en procurer, accentuant d'avantage les problèmes de malnutrition et de famine dans certains pays ainsi que les écarts entre pays riches et pauvres.

Le développement de ressources renouvelables d'engrais peut être réalisé par la valorisation des nutriments présents dans les excréta humains et animaux. Celle-ci a pour objectif de boucler la boucle entre les nutriments retirés de la terre par le biais de l'alimentation et ceux que l'on excrète (Figure 1-2).



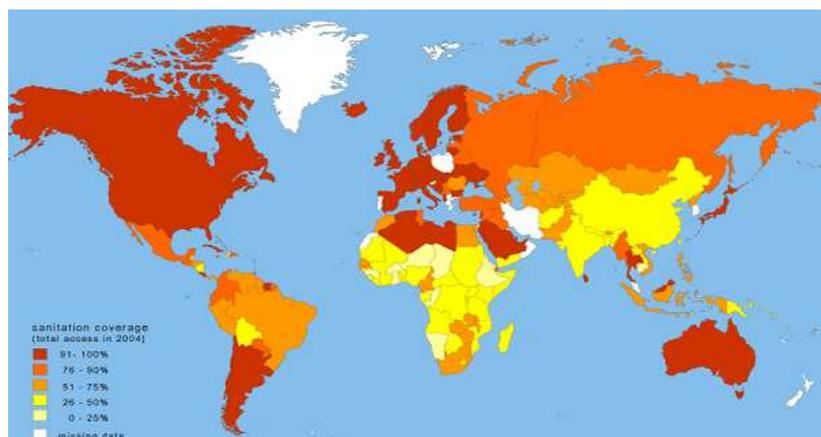
**Figure 1-2 : Boucle entre les nutriments retirés à la terre et ceux apportés via les excréments.**

Maurer et al. (2003) ont mis en avant, par le biais d'une analyse de cycle de vie, que la récupération des nutriments est plus avantageuse que leur élimination et leur production à partir de ressources naturelles. Winker et al. (2009) démontrent également que la production d'engrais à partir d'eaux usées domestiques peut à la fois être une très bonne façon de traiter ces effluents et de gérer nos besoins en engrais pour l'agriculture.

Selon Mihelcic et al. (2011) les pays d'Afrique et d'Asie souffrant d'un manque d'accès aux systèmes d'assainissement représentent un grand potentiel pour l'application de nouvelles technologies d'assainissement qui devront permettre à la fois d'augmenter l'accès aux engrais agricoles et aux toilettes et donc d'améliorer les conditions sanitaires.

### 1.1.2 Accès aux systèmes d'assainissement dans le monde

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'UNICEF, plus de 2,6 milliards de personnes dans le monde, principalement dans les pays d'Afrique subsaharienne et dans quelques pays d'Asie, n'ont pas accès à des systèmes d'assainissement (Figure 1-3). La propagation d'épidémies et la mort de plus de 1,6 millions d'enfants de moins de cinq ans chaque année sont en parties dus à ce problème (WHO/Unicef 2006). L'assainissement dans les pays en voie de développement est donc devenu l'une des priorités de l'Organisation des Nations Unies (ONU).



**Figure 1-3 : Carte représentant l'accès aux systèmes d'assainissement dans le monde. Les zones les plus foncées représentent les zones avec un taux d'accès supérieur à 91 %, les zones pâles représentent les zones avec un taux d'accès inférieur à 20 %. Source WHO/Unicef (2010) .**

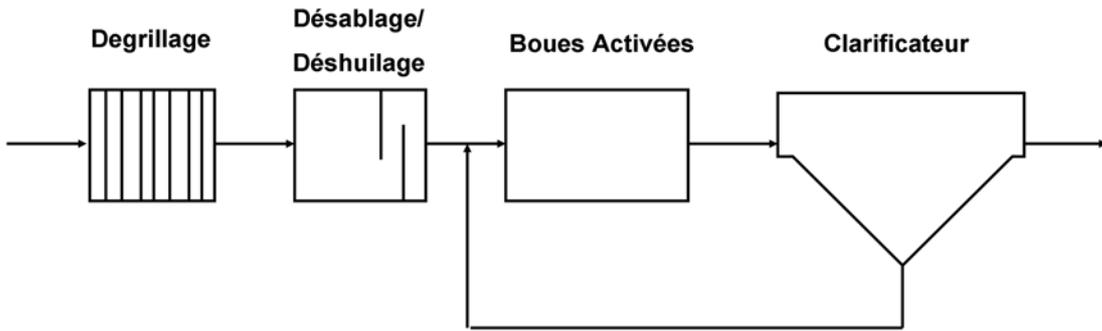
Le faible accès à l'assainissement dans le monde est expliqué par le coût élevé de mise en place et d'exploitation, la faible flexibilité face à l'augmentation de population des systèmes d'assainissement classiques (cf partie 1.2) ainsi que par le manque de compétences techniques locales pour concevoir, maintenir et faire fonctionner ce type d'installations.

## 1.2 Systèmes d'assainissement actuels

Considérons les systèmes d'assainissement des effluents domestiques, à l'échelle d'un foyer, d'un quartier ou d'une ville (assainissement collectif).

Pour des usages domestiques, l'eau est consommée et utilisée pour diverses applications puis les effluents obtenus après usage sont, suivant les pays, rejetés en milieu naturel ou traités en assainissement individuel ou collectés pour un assainissement collectif. Les eaux usées peuvent être polluées par des sels, des matières organiques, des microorganismes, des micropolluants etc. Les systèmes d'assainissement qui doivent traiter ces eaux ont un double objectif de limitation des rejets polluants dans l'environnement et d'amélioration des conditions sanitaires.

Dans les pays industrialisés, la solution retenue pour les systèmes d'assainissement est basée sur des systèmes centralisés. Pour cela, les différentes pollutions sont mélangées, transportées et traitées dans des stations d'épuration (STEP). Les STEP doivent être en mesure de réduire les concentrations en matières en suspension, en matières organiques et de certains éléments eutrophisants tels que l'azote et le phosphore présents dans les eaux usées. En France, les paramètres réglementés de l'effluent de sortie d'une STEP sont la Demande Chimique en Oxygène (D.C.O), la Demande Biologique en Oxygène sur 5 jours ( $DBO_5$ ), la concentration en Matière En Suspension (M.E.S) et les teneurs en azote et phosphore. Une station d'épuration classique contient un dégrillage suivi d'un dessablage/déshuilage puis un bassin biologique (boues activées) et enfin un décanteur servant à la séparation entre la biomasse et l'eau (Figure 1-4). Plus récemment, le décanteur est remplacé par des membranes barométriques et l'ensemble réacteur biologique+membranes constitue un bioréacteur à membranes.



**Figure 1-4 : Schéma d'une station d'épuration (STEP) classique.**

Dans certaines zones rurales, non raccordées à une station d'épuration, des systèmes d'assainissement non collectifs peuvent également être utilisés. Le plus souvent, ces types d'assainissement sont composés d'une fosse toutes eaux permettant une première décantation de la matière en suspension puis d'un réacteur constitué à partir d'un sol naturel ou reconstitué d'environ 200 m<sup>2</sup>. Ceci nécessite donc la construction d'une fosse étanche d'environ 3 m<sup>3</sup> par habitation couplée à un système d'épuration par épandage.

Ces types de systèmes, STEP et fosses toutes eaux, largement implantés dans les pays industrialisés depuis une vingtaine d'année, ont permis de limiter les risques de propagation d'épidémie et ont eu un impact bénéfique sur l'environnement.

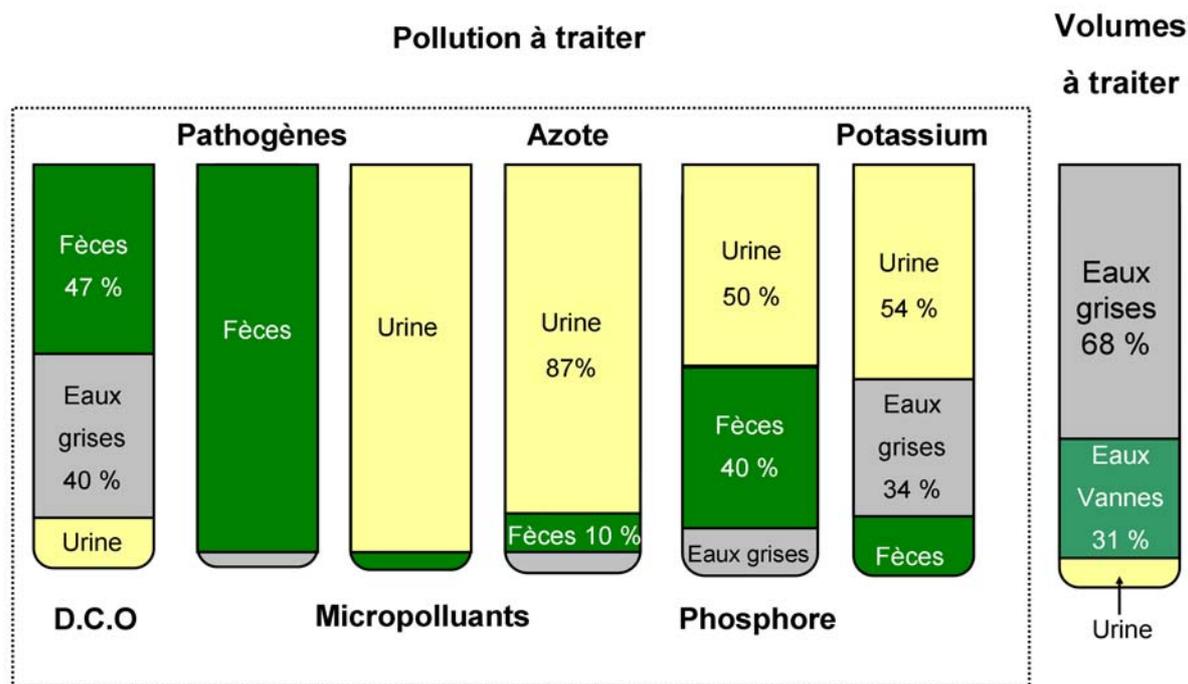
Les eaux usées arrivant au niveau des stations d'épuration sont des solutions complexes composées de différents polluants à différentes concentrations rendant leur traitement complexe et coûteux. Les performances des STEP sont notamment très variables en ce qui concerne les microorganismes et les micropolluants. De plus, le transport de ces eaux usées nécessite la mise en place de très nombreuses canalisations augmentant considérablement leur coût de traitement.

### 1.3 Systèmes d'assainissement séparatifs

Depuis quelques années, des travaux portent sur un traitement des eaux usées après séparation à la source des différents effluents composant les eaux usées domestiques. Ces eaux usées peuvent être divisées en deux catégories :

- Les eaux vannes représentent les eaux provenant des WC. Ces eaux sont un mélange de fèces, d'urine et d'eau
- Les eaux grises qui représentent toutes les autres eaux usées (vaisselle, salle de bain etc...)

L'objectif de traitement de ces rejets est d'empêcher la propagation de microorganismes pathogènes et d'éviter un apport excessif en nutriments dans le milieu naturel.



**Figure 1-5 : Composition des eaux usées domestiques. D.C.O : Demande Chimique en Oxygène (mg O<sub>2</sub>/L). (Sources Otterpohl et al. 2003, Vinneras and Jonsson 2002)**

La Figure 1-5 montre que les eaux vannes (Urine + fèces) concentrent 60 % de la pollution organique totale (D.C.O). Elles concentrent également les microorganismes pathogènes, qui proviennent principalement des fèces, ainsi que les micropolluants, principalement présents dans l'urine. Dans le même temps, ces eaux ne représentent que 32 % du volume total des eaux usées domestiques.

Les volumes et les concentrations en polluants varient donc considérablement en fonction de l'effluent considéré. Des traitements spécifiques à chacune de ces eaux devraient donc être envisagés.

Les eaux grises peuvent aisément être séparées des eaux vannes car leurs sources d'émissions sont distinctes. Elles représentent 68 % du volume total et 40 % de la D.C.O. En raison d'une faible teneur en azote, en phosphore et en microorganismes pathogènes, elles peuvent être réutilisées pour l'irrigation (Li et al. 2009). Cette réutilisation nécessite cependant un traitement préalable afin de diminuer la concentration en matières organiques et en surfactants et d'éviter tout problème sanitaire. Li et al. (2009) proposent un traitement aérobie suivie d'une filtration mécanique et d'une désinfection pour une réutilisation agricole. Nghiem et al. (2006) ont proposé l'utilisation de membranes d'ultrafiltration pour la réutilisation de ces eaux telles que pour les chasses d'eau, l'arrosage du jardin etc. Ils ont mené une étude à l'échelle laboratoire sur des fluides synthétiques. Guilbaud et al. (2012) ont étudié à l'échelle laboratoire le recyclage d'eaux grises réelles par nanofiltration pour des systèmes embarqués à bord de bateaux. Une fois traités, ces effluents sont réutilisés pour la même application.

Les fèces représentent la principale source de microorganismes pathogènes. Leur principal traitement repose donc sur une hygiénisation. Niwagaba et al. (2009) ont étudié leur désinfection par compostage avec d'autres déchets alimentaires. L'élévation de la température durant le compostage entraîne une élimination des pathogènes à condition que la température soit maintenue supérieure à 50 °C. Ils ont ainsi démontré que même dans des conditions tropicales avec des températures ambiantes moyennes aux alentours de 25 °C, une isolation du composteur (avec 25 mm de polystyrène) est essentielle pour atteindre des taux d'abattement supérieurs à  $3\log_{10}$  pour *E.coli* et  $4\log_{10}$  pour *Enterococcus* spp. après 4 ou 8 jours en fonction de la quantité de déchets alimentaires utilisée. Une fois désinfectées, une valorisation agricole des fèces peut être réalisée en raison notamment de leur forte teneur en phosphore et en matières organiques permettant d'enrichir les sols agricoles (Vinneras and Jonsson 2002).

Enfin, on observe qu'une grande partie des composés minéraux et des micropolluants se trouve concentrée dans l'urine (Figure 1-5) qui contient par ailleurs très peu de microorganismes pathogènes (par rapport aux fécés). Ces particularités nous ont incités à nous intéresser au traitement direct et à la valorisation de l'urine, ce qui est l'objet de cette étude. Pour mieux comprendre la problématique du traitement de ce fluide complexe, rentrons dans le détail sur ce qu'est une urine. Nous nous intéresserons ensuite à l'état de l'art sur son traitement et sa valorisation.

## 1.4 Urine : fluide complexe

L'urine est le résultat de la filtration du sang à travers les reins et est composée de 95 % d'eau et de différents déchets de l'organisme. Une grande partie du phosphore, de l'azote, du potassium mais aussi des composés pharmaceutiques ingérés sont ainsi excrétés par voie urinaire.

Sa composition est cependant très variable pour un même individu, en fonction de son alimentation, de son activité physique et de la période de la journée, mais aussi d'un individu à l'autre en fonction de son sexe, de son poids, de son âge, de son état de santé et de ses pratiques alimentaires (Ronchèse 1915).

### 1.4.1 Composition ionique moyenne de l'urine

Le Tableau 1-3 synthétise les différentes caractéristiques de l'urine présentées par différents manuels de médecine et publications dans le domaine des procédés.

L'urine fraîchement excrétée (urine fraîche) est distinguée de l'urine ayant été stockée suffisamment longtemps pour qu'une partie de son urée soit hydrolysée (dite urine hydrolysée) car cette hydrolyse modifie considérablement les propriétés physico-chimiques. L'hydrolyse de l'urée est décrite plus loin, dans la partie 1.4.3.

Une personne rejette en moyenne entre 1 L et 1,5 L d'urine par jour soit entre 0,36 et 0,55 m<sup>3</sup> par an. Les compositions moyennes retrouvées dans la littérature sont assez proches d'un auteur à l'autre (Tableau 1-3). Ces données proviennent de différentes études réalisées dans des pays occidentaux. Des concentrations moyennes de 10 g N/l, 1,5 g PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l

et 2,1 g K/L sont ainsi observées. En se basant sur ces compositions moyennes, Ronteltap et al. (2007b) ont proposé une composition type pour un fluide synthétique représentant la composition ionique d'une urine hydrolysée exempte de matières organiques (Tableau 1-4). Ce type de fluide synthétique sera utilisé par la suite dans notre étude.

Tableau 1-3 : Composition de l'urine référencée dans la littérature.

Source	Unité	Ronchése (1915)	Brandeis (1914)	Lehmann (1999)	Udert et al. (2003b)	Udert et al. (2006)	Ronteltap et al. (2007b)
Type		Urine fraîche	Urine fraîche	Urine fraîche	Urine fraîche	Urine hydrolysée	Urine synthétique hydrolysée
Volume urinaire	ml/24h	1200-1400	1200-1500	600-1800	-	1250	-
Densité		1,010-1,028	1,018-1,025	-	-	-	-
pH		-	-	5,4-7,2	6-7,2	9,1	-
Matière organique	g/l	25-28	20-25	-	-	-	0
Matière minérale	g/l	12-15	12-15	-	-	-	-
Urée	g/l	22	20-24	17	25-37	0	0
Acide urique	g/l	0,48	-	-	-	-	0
Base xanthique	g (acide urique)/l	0,1	-	-	-	-	0
Acide hippurique	g/l	0,54	-	-	-	-	0
Créatinine	g/l	0,83	-	-	-	-	0
Ammoniaque (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> /NH <sub>3</sub> )	g N/l	0,54	0,5-0,6	-	0,25-0,38	9,2	7,9
D.C.O	gO <sub>2</sub> /l	-	-	-	8,1-9,7	10	-
Carbone total	g/l	11	-	-	-	-	-
<b>Azote total</b>	<b>g/l</b>	<b>11</b>	<b>8 à 11</b>	-	-	<b>9,2</b>	-
<b>Phosphate</b>	<b>gPO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/l</b>	<b>1,4</b>	<b>1,3-1,7</b>	<b>2,2</b>	<b>1,1-1,7</b>	<b>1,6</b>	<b>1,6</b>
Chlorure	g/l	5,5	4,2-6	4	3,8-5,2	3,8	3,4
Sulphate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	g SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /l	3	3-3,6	-	0,75-1,3	1,5	1,5
Chaux	g/l	0,25	0,2-0,3	-	-	-	-
Magnésie (MgO)	g/l	0,25	0,15-0,25	-	-	0	0
Magnésium	g/l	-	-	-	0,08-0,12	0	-
<b>Potassium</b>	<b>g/l</b>	<b>1,8</b>	-	<b>2,5</b>	<b>2,2</b>	<b>2,2</b>	<b>1,8</b>
Sodium	g/l	2,5	-	2,6	2,7-3,7	2,6	2,3
Calcium	g/l	-	-	0,2	0,13-0,17	0	0
Carbonate CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	g C/l	-	-	-	-	3,2	15,9

**Tableau 1-4 : Principales caractéristiques de l'urine synthétique proposée par Ronteltap et al. (2007b)**

Ions	Unité	Concentrations
Na <sup>+</sup>	mg/L	1392
K <sup>+</sup>	mg/L	1783
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N /L	8659
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	0
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	0
Cl <sup>-</sup>	mg/L	4201
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	436
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	519
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> /HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg C/L	3190
pH	-	9,4
σ	mS/cm	41

Ronchèse (1915) montre que la concentration en nutriments dans l'urine humaine est largement fonction des habitudes alimentaires. Ces habitudes alimentaires variant d'une région à une autre, une répartition géographique de la composition de l'urine peut donc être établie.

Une méthode existe pour calculer la composition en phosphore et en azote à partir des habitudes alimentaires. En effet, à partir d'une étude menée en Suède sur de nombreux excréta, Jönsson and Vinneras (2003) ont établi une relation simple entre la quantité d'azote et de phosphore excrétées et les valeurs statistiques fournies par l'Organisation pour la Nourriture et l'Agriculture (FAO). L'utilisation de ces données permet donc de connaître facilement la quantité d'azote et de phosphore rejetée par une population donnée (Eq. 1-1).

Quantité d'azote =  $0,13 \times (\text{Quantité de protéines ingérées})$

Quantité de phosphore =  $0,011 \times (\text{Quantité de protéines ingérées} + \text{Quantité de protéines due aux végétaux})$

**Eq. 1-1**

Les produits végétaux contiennent deux fois plus de phosphore par gramme de protéines que la viande, ils sont donc comptabilisés deux fois dans le calcul de la quantité de phosphore excrétée (Eq. 1-1). La concentration dans l'urine seule se déduit facilement en considérant que 70 % du phosphore et 90 % de l'azote proviennent de l'urine (Jönsson et al. 2004).

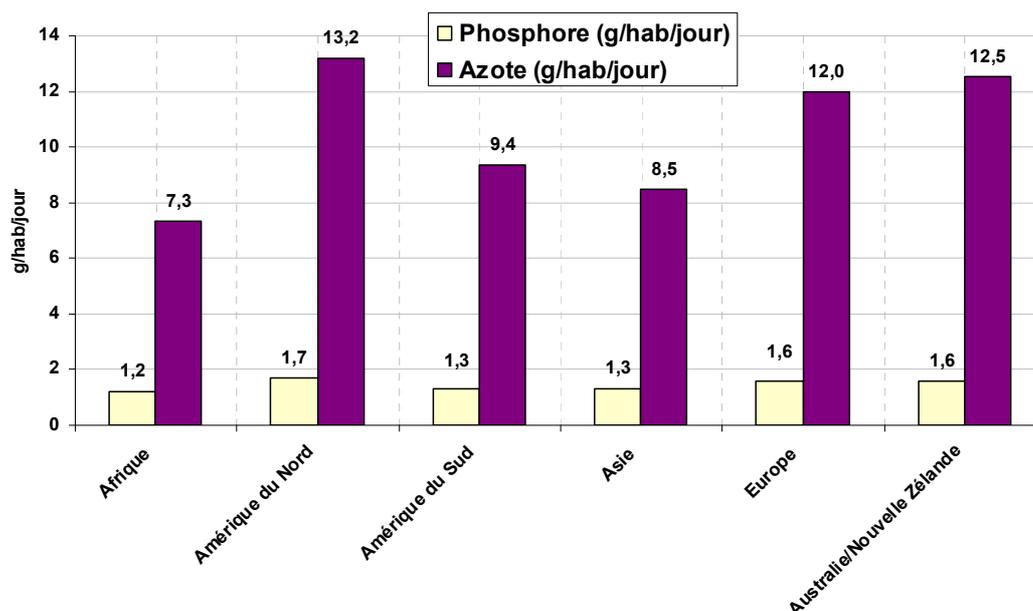


Figure 1-6 : Concentration en phosphore et azote dans l'urine par continent. (Données FAO, 2007).

La Figure 1-6 représente les concentrations moyennes en phosphore et azote retrouvées dans l'urine sur les différents continents. Les écarts relativement importants observés entre l'Afrique et l'Amérique du nord sont expliqués par les écarts de niveau de vie et de consommation alimentaire entre ces deux continents.

Au sein du continent Africain, des écarts très importants peuvent également exister entre les différents pays avec par exemple des écarts de composition entre les habitants de la République Démocratique du Congo et ceux du Maroc (Figure 1-7).

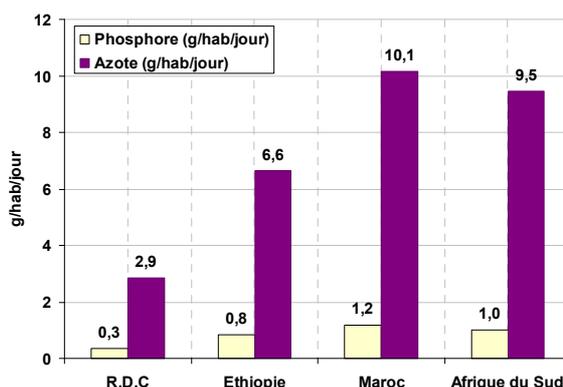


Figure 1-7 : Concentration en phosphore et azote dans l'urine au sein du continent Africain. (Données FAO, 2007) R.D.C : République Démocratique du Congo. (Données FAO, 2007).

Suivant les pays, la moyenne nationale peut varier de 0,3 à 1,7 g de phosphore par litre d'urine et de 2,9 à 13,2 g d'azote par litre.

Au niveau mondial, des concentrations de 10 g d'azote par habitant et par jour et de 1,5 g de phosphore par habitant et par jour peuvent être utilisés comme valeurs moyennes même si de fortes disparités peuvent intervenir en fonction du niveau de vie de certains pays par rapport à d'autres. L'urine rejetée par les Humains représente au niveau mondial un gisement annuel de 3,8 millions de tonnes de phosphore.

L'urine est un liquide biologique contenant les déchets de l'organisme. Elle contient donc une importante diversité de matières organiques (Tableau 1-3). Ces matières organiques sont des produits issus du catabolisme des protéines (urée), des acides nucléiques (acides uriques), de la créatine (créatinine) etc. Les composés organiques de l'urine sont détaillés plus longuement dans le chapitre 4.

Au total, la demande chimique en oxygène d'un échantillon d'urine fraîche et hydrolysée est aux alentours de 10 g d'oxygène par litre (Tableau 1-3).

Dans la vessie, l'urine d'une personne en bonne santé est stérile. Cependant, lorsque elle est excrétée, différents types de bactéries peuvent la contaminer. En moyenne, elle contient moins de 10 000 bactéries par ml. (Höglund 2001).

La présence de microorganismes dépend largement des conditions de prélèvement et de stockage. Schurmann et al. (2012) ont identifié 2420 *E.coli* et bactéries coliformes dans 100 mL d'urine fraîches récupérés en sortie de toilettes séparatrices. Suite à la mise en place de procédures plus hygiéniques d'utilisation et de nettoyages de ces toilettes le nombre de bactéries a été considérablement diminué et est devenu inférieur à 100 dans 100 mL.

Lors de son excrétion, une contamination d'origine fécale peut également considérablement augmenter le nombre et la nature de microorganismes pathogènes. Höglund et al. (1998) ont mesuré des concentrations en streptocoques fécaux supérieurs à 100 000 cfu/ml après une contamination fécale de l'urine dans un réservoir de stockage.

#### 1.4.2 Micropolluants

L'urine est également la voie d'élimination des composés pharmaceutiques ingérés. Schurmann et al. (2012) ont analysé la concentration de différents composés pharmaceutiques dans des urines issues de toilettes séparatrices en Allemagne. Les concentrations mesurées sont résumées dans le Tableau 1-5. Ces analyses démontrent la diversité de composés pharmaceutiques dans l'urine issus de l'ingestion sous forme de médicaments ou indirectement via la nourriture. Schurmann et al. (2012) ont ainsi détecté des traces de sulfaméthazine dans des urines humaines (Tableau 1-5). Ce composé est exclusivement à usage vétérinaire, sa présence est donc due à la consommation de viandes traitées. Des hormones de synthèse (Ethinil-estradiol) peuvent également se retrouver dans les urines de personnes de sexe féminin avec des concentrations de l'ordre 2 µg/L (Pronk et al. 2006b).

Ces différentes études ont été menées à partir d'échantillons d'urine provenant de pays occidentaux. Aucune étude n'a pour l'heure été réalisée concernant les concentrations en composés pharmaceutiques dans les urines de personnes vivant dans les pays en développement. En revanche, K'Oreje et al. (2012) se sont intéressés à la présence de ces composés dans les rivières près de Nairobi au Kenya. Ils ont ainsi démontré la présence d'antibiotiques, d'analgésiques, d'anti-inflammatoires et d'antiépileptiques à des concentrations comprises entre 0,1 et 30 µg/L. Pour eux, les problèmes environnementaux liés aux micropolluants dans les pays en développement est un problème tout aussi importants que dans les autres pays.

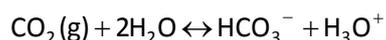
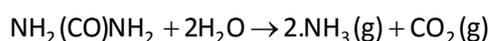
**Tableau 1-5 : Concentration en composés pharmaceutiques dans des urines humaines. (Source <sup>a</sup>Schurmann et al. 2012, <sup>b</sup>Ronteltap et al. 2007a)**

Composés pharmaceutiques <sup>a</sup>	Concentrations dans l'urine (µg/L)
Bisoprolol	246
Diclofenac	6
Ibuprofen	990
Metoprolol	26
Tramadol	9
Sulfadimidine	traces
<b>Métaux lourds<sup>b</sup></b>	
Cadmium (Cd)	5
Cobalt (Co)	13,8
Chrome (Cr)	11
Cuivre (Cu)	88,4
Nickel (Ni)	8,1
Plomb (Pb)	27,2

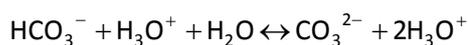
L'urine peut également contenir d'autres micropolluants tels que des métaux lourds. Ronteltap et al. (2007a) ont mesuré la concentration en métaux lourds dans des urines hydrolysées masculines collectées à l'Eawag, un institut Suisse (Tableau 1-5).

### 1.4.3 Hydrolyse de l'urée

Il est important de souligner qu'une fois excrétée, les caractéristiques de l'urine vont fortement évoluer en raison de l'hydrolyse de l'urée qui a lieu spontanément. L'hydrolyse de l'urée est réalisée suivant les relations suivantes (Eq. 1-2).



**Eq. 1-2**



L'hydrolyse conduit donc à une transformation de l'urée en ammoniacque puis en ion ammonium  $\text{NH}_4^+$ . Lors de cette transformation, le pH de l'urine passe d'environ 6 à 9 avec un fort pouvoir tampon dû aux ions carbonates et ammonium ainsi formés (Udert et al. 2006).

Cette hydrolyse est catalysée par l'uréase, un enzyme secrétée par de nombreux eucaryotes et procaryotes. Les bactéries représentent la majorité des microorganismes produisant cet enzyme et sont largement présentes dans les sols, les milieux aquatiques, les intestins humains etc. (Mobley and Hausinger 1989, Swensen and Bakken 1998). Elles peuvent donc également se retrouver dans les ouvrages de collecte des urines et ainsi provoquer l'hydrolyse de l'urée pendant son stockage.

Pour décrire la cinétique de décomposition de l'urée, Udert et al. (2003b) proposent d'utiliser le modèle cinétique de Michaelis-Menten qui est généralement utilisé pour décrire la cinétique de réaction d'un enzyme sur un substrat. Ils ont déterminé les constantes cinétiques d'hydrolyse dans les canalisations de toilettes séparatrices et dans un bac de stockage préalablement rempli avec 0,1 m<sup>3</sup> d'urine hydrolysée. Dans les canalisations, la constante cinétique d'hydrolyse est de 960 g d'urée-N hydrolysée par jour contre 180 g d'urée-N hydrolysée par jour dans le bac de stockage. Selon ces auteurs, les différences s'expliquent par le fait que dans les canalisations l'urine fraîche est en contact avec une population bactérienne qui s'est développée au cours du temps et qui est capable de sécréter de l'uréase. En revanche, la présence d'urine hydrolysée stockée dans le bac de stockage augmente le pH aux alentours de 9 ce qui ralentit le développement de bactéries et l'hydrolyse. Liu et al. (2008a) ont cependant montré que le mélange entre de l'urine fraîche et de l'urine hydrolysée (20% d'urine hydrolysée et 80 % d'urine fraîche) permet de diminuer de plus de 50 % le temps d'hydrolyse de l'urée par rapport à une hydrolyse naturelle réalisée dans de l'urine fraîche seule. Ils démontrent également qu'une température supérieure à 20°C favorise l'hydrolyse. La cinétique d'hydrolyse de l'urée est donc largement fonction des conditions de stockage et de collecte de l'urine.

L'hydrolyse de l'urée modifie les propriétés physico-chimiques de l'urine et provoque ainsi la précipitation spontanée de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite (Udert et al. 2003b). Nous reviendrons plus en détail sur ces mécanismes au chapitre 3.

### *1.5 Traitements et valorisation de l'urine*

L'urine est donc un fluide complexe contenant à la fois la majorité des nutriments et des micropolluants des eaux usées domestiques mais aussi des matières organiques et dans certains cas des microorganismes pathogènes.

Plusieurs études commencent à s'intéresser à la collecte et au traitement spécifique de l'urine. Maurer et al. (2006) ont effectué une analyse synthétique des différents procédés de traitement et de valorisation spécifique de l'urine ayant été étudiés dans la littérature. Depuis 2006, d'autres travaux sont venus compléter cette étude (Tableau 1-6). Dans l'ensemble il y a encore au niveau mondial très peu de publications sur ce sujet.

La plupart des travaux sur le sujet ont été réalisés à l'échelle laboratoire sur des fluides synthétiques et réels. Seules les études de Wilsenach et al. (2007) et Xu et al. (2011) ont été réalisées à l'échelle laboratoire sur fluide synthétique uniquement (Tableau 1-6, lignes e et

i). Etter et al. (2011) sont pour l'heure les seules à avoir travaillé sur un procédé à une échelle réelle (Tableau 1-6, ligne h).

Par ailleurs, les différents travaux peuvent être distingués en fonction des enjeux auxquels ils répondent. La majorité d'entre eux s'intéressent uniquement à la valorisation et la récupération de nutriments présents dans l'urine (Tableau 1-6, ligne a-j) alors qu'une autre partie intègre une étape supplémentaire de traitements des micropolluants et des microorganismes pathogènes (Tableau 1-6, ligne k-m). Des études complémentaires évaluent la performance de ces différents traitements et les interactions entre micropolluants et nutriments valorisables (Tableau 1-6, ligne n-q). Trois études s'intéressent à la stabilisation de l'urine en vue de son stockage ou de sa réutilisation (Tableau 1-6, ligne r, s et t). Enfin, plusieurs auteurs du même institut (EAWAG) ont réalisé un bilan des différents procédés de traitements et valorisation de l'urine et de ceux pouvant être utilisés dans les pays en voie de développement (Tableau 1-6, ligne u et v).

Les performances de tous ces procédés sont discutées dans la partie 1.5.2.

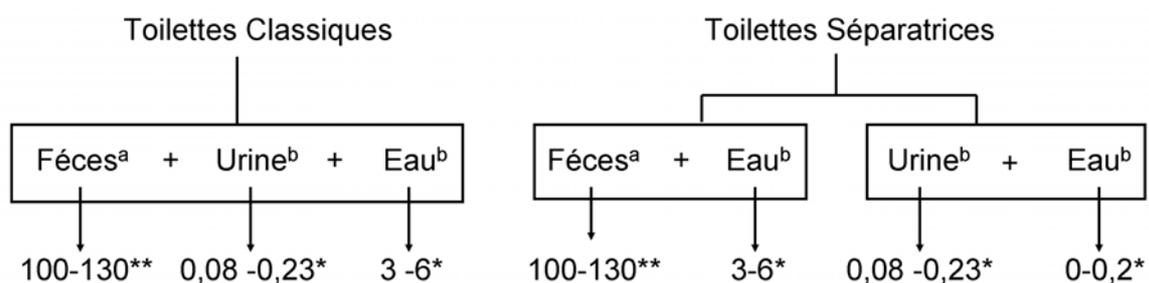
Tableau 1-6 : Synthèse de différentes études traitant de procédés de traitement et valorisation de l'urine.

	Références	Objectifs de l'étude	Type de fluide	Approche	Procédé étudié	Echelle	Institut
a	Lind et al. (2000)	Récupération/ valorisation des nutriments	Synthétique Réal	Expérimentale	Adsorption sur zéolithe	Laboratoire	Göteborg University, Suède
b	Lind et al. (2001)	Récupération/ valorisation des nutriments	Réal	Expérimentale	Congélation	Laboratoire	Göteborg University, Suède
c	Udert et al. (2003b)	Récupération/valorisation des nutriments	Réal	Expérimentale	Précipitation spontanée	Laboratoire	EAWAG, Suisse
d	Udert et al. (2003c)	Récupération/valorisation des nutriments	Réal	Expérimentale	Précipitation spontanée	Laboratoire	EAWAG, Suisse
e	Wilsenach et al. (2007)	Récupération/valorisation des nutriments	Synthétique	Expérimentale	Cristallisation	Laboratoire	Delft University, Pays-Bas
f	Ganrot et al. (2007)	Récupération/valorisation des nutriments	Réal	Expérimentale	Congélation, cristallisation, adsorption sur zéolithes et charbons actifs	Laboratoire	Göteborg University, Suède
g	Liu et al. (2008b)	Récupération/valorisation des nutriments	Réal	Expérimentale	Cristallisation	Laboratoire	Harbin Institute of Technology, Chine
h	Etter et al. (2011)	Récupération/valorisation des nutriments	Réal	Expérimental	Cristallisation	Réelle	EAWAG, Suisse
i	Xu et al. (2011)	Récupération/valorisation des nutriments	Synthétique	Expérimentale	Cristallisation	Laboratoire	Tsinghua University, Chine
j	Udert and Wächter (2012)	Récupération/valorisation des nutriments	Synthétique Réal	Expérimentale	Nitrification/Distillation	Laboratoire	EAWAG, Suisse
k	Pronk et al. (2006a)	Elimination des micropolluants/ valorisation des nutriments	Synthétique Réal	Expérimentale	Electrodialyse	Laboratoire	EAWAG, Suisse
l	Pronk et al. (2006b)	Elimination des micropolluants/ valorisation des nutriments	Synthétique Réal	Expérimentale	Nanofiltration	Laboratoire	EAWAG, Suisse

m	Pronk et al. (2007)	Elimination des micropolluants/ valorisation des nutriments	Réel	Expérimentale	Electrodialyse/Ozonation	Laboratoire	EAWAG, Suisse
n	Escher et al. (2006)	Evaluation de la performance des procédés d'élimination des micropolluants	Réel	Expérimentale	Electrodialyse, Nanofiltration, Cristallisation, Ozonation	Laboratoire	EAWAG, Suisse
o	Ronteltap et al. (2007a)	Evaluation de la contamination des cristaux par les micropolluants	Réel	Expérimentale	Cristallisation	Laboratoire	EAWAG, Suisse
p	Decrey et al. (2011)	Evaluation de la contamination des cristaux par les microorganismes	Réel	Expérimentale	Cristallisation	Laboratoire	Ecole Polytechnique de Lausanne, Suisse
q	Schurmann et al. (2012)	Evaluation de la contamination des cristaux par les micropolluants et les microorganismes	Réel	Expérimentale	Cristallisation	Laboratoire	ISA/Aachen University, Allemagne
r	Hellström et al. (1999)	Stabilisation de l'urine	Réel	Expérimentale	Acidification	Laboratoire	Lulea University, Suède
s	Ikematsu et al. (2007)	Stabilisation de l'urine	Réel	Expérimentale	Electrochimie	Laboratoire	Sanyo Electric, Japon
t	Udert et al. (2003a)	Stabilisation de l'urine	Réel	Expérimentale	Nitrification/Dénitrification	Laboratoire	EAWAG, Suisse
u	Maurer et al. (2006)	Analyse de différents procédés de traitement et valorisation de l'urine	-	Théorique	-	Laboratoire	EAWAG, Suisse
v	Pronk and Koné (2009)	Analyse de différents procédés de traitement et valorisation de l'urine pour les pays en voie de développement	-	Théorique	-	Laboratoire	EAWAG, Suisse

### 1.5.1 Exemples de réalisations dans le monde

Le traitement spécifique de l'urine nécessite une séparation à la source. Les toilettes séparatrices permettent la séparation des matières solides (Fécès) de l'urine. La quantité d'eau utilisée pour l'évacuation des matières fécales est identique à celle utilisée pour les toilettes classiques (Figure 1-8). Par ailleurs, en fonction du type de toilettes séparatrices employées, la quantité d'eau utilisée pour l'évacuation de l'urine varie de 0 litre (Urinus, Berger Biotechnik, Figure 1-9) à 200 mL (WC Dubbletten, Figure 1-9). L'utilisation de toilettes séparatrices permet donc à la fois d'éviter une contamination de l'urine par les matières fécales et de limiter sa dilution et donc les débits à traiter. Une valorisation et un traitement de l'urine ainsi récupérée peut par la suite être envisagée.



**Figure 1-8 : Comparaison des effluents sortant de toilettes classiques et séparatrices (Unités : \* litres par utilisation, \*\* g de matières sèches par utilisation) (Source : <sup>a</sup>Friedler et al. 1996, <sup>b</sup>Rossi et al. 2009).**



**Figure 1-9 : Exemple de toilettes permettant une séparation liquide/solide. Photographie d'un urinoir Urinus (Berger Biotechnik GmbH) (photographie de droite) et d'une toilette séparatrice Dubbletten ([www.dubbletten.nu](http://www.dubbletten.nu)).**

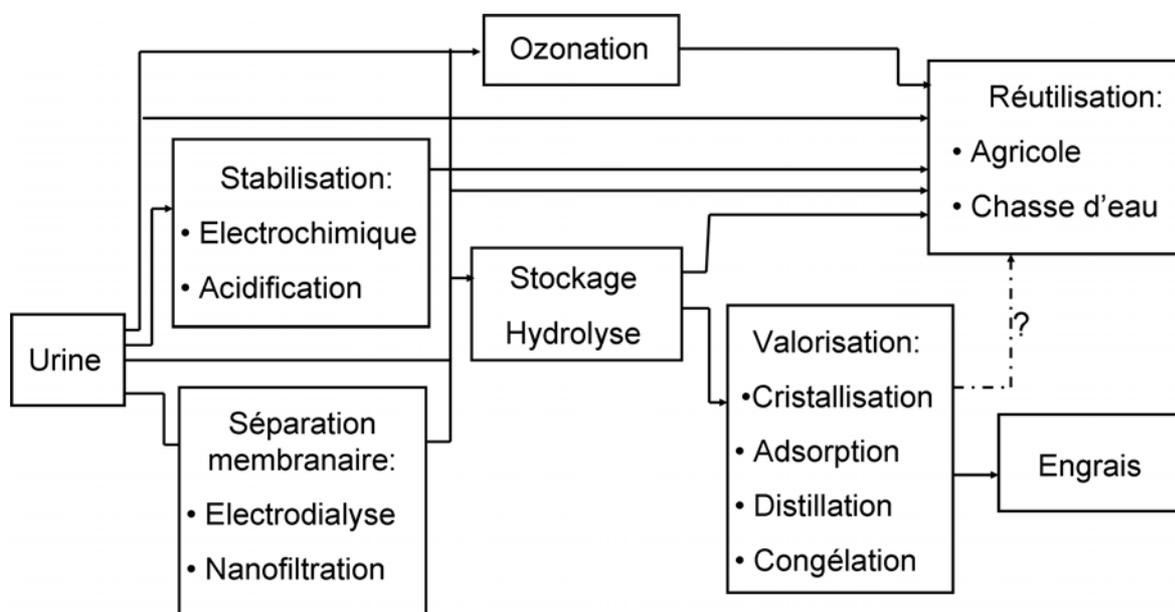
### 1.5.1.1 Réutilisation directe

La réutilisation directe de l'urine est déjà utilisée dans certaines exploitations agricoles, notamment en Afrique, afin d'augmenter le rendement des cultures. Par exemple, Guzha et al. (2005) ont montré que l'utilisation d'urine brute permet d'augmenter les rendements d'une culture de maïs (grains/hectare) de 200 % par rapport à une culture sans engrais. De même, Meininger et al. (2009) démontrent que l'utilisation d'urine brute pour la fertilisation de culture de maïs à hauteur de 12 m<sup>3</sup> par hectare permet de considérablement augmenter la productivité. En se basant sur le prix des engrais commerciaux, ils ont ainsi pu évaluer la valeur économique de l'urine avec un prix de 7 euros par mètre cube d'urine.

Jönsson et al. (2004) ont publié un guide pour la réutilisation de l'urine et des fèces en agriculture dans lequel ils démontrent notamment les propriétés fertilisantes de l'urine. Selon ces derniers, à quantité égale en azote et en phosphore, l'urine a un pouvoir de fertilisation similaire aux engrais commerciaux azotés et phosphorés. Ils préconisent cependant des mesures d'hygiène à prendre pour éviter tout problème sanitaire. Selon eux le risque sanitaire lié à la réutilisation de l'urine provient principalement d'un risque de contamination par les fèces. Une étape de désinfection est donc conseillée lors de son utilisation pour la culture de légumes consommés crus.

### 1.5.2 Etat des connaissances sur les performances des procédés

La réutilisation directe de l'urine nécessite la proximité d'une parcelle agricole à irriguer. En revanche, en zone urbaine, éloignée de terrains agricoles, un transport de l'urine est nécessaire. Afin de diminuer son volume et de faciliter son transport différents procédés peuvent être mis en œuvre (Figure 1-10).



**Figure 1-10 : Représentation des différents procédés de traitement et valorisation de l'urine étudiés dans la littérature.**

Le stockage est une étape souvent nécessaire du traitement de l'urine en raison notamment de sa production discontinue. L'ensemble des procédés de récupération et valorisation des nutriments n'ont été étudiés qu'après une étape de stockage. En revanche, certains procédés utilisent directement de l'urine fraîchement excrétée en étape préalable à un stockage ou une réutilisation (Figure 1-10, Stabilisation, Séparation membranaire, Ozonation). Enfin, on note qu'après récupération, l'utilisation des nutriments sous forme d'engrais a été étudiée mais qu'aucune étude ne s'est pour l'heure intéressée à l'urine restante après récupération de certains de ses nutriments.

### ***1.5.2.1 Stockage de l'urine***

Avant sa valorisation, l'urine peut être stockée pendant plusieurs jours, voire plusieurs mois. Mais ce stockage est susceptible d'entraîner des problèmes d'odeur dus à la volatilisation d'ammoniaque pendant l'hydrolyse de l'urée. Udert et al. (2006) ont montré que la perte d'ammoniaque par volatilisation, suite à l'hydrolyse de l'urée, est relativement lente mais suffisante pour créer d'importants problèmes d'odeurs.

Ce problème peut être évité par une stabilisation de l'urine qui a pour but d'inhiber l'activité biologique afin d'empêcher l'hydrolyse de l'urée responsable de l'évaporation d'ammoniaque et des problèmes d'odeurs. Ikematsu et al. (2007) ont étudié un traitement électrochimique pour stabiliser l'urine. Ils ont montré qu'un traitement électrochimique avec une tension maintenue à 240 mV permet d'électrolyser les ions chlorures pour former du chlore et donc d'inhiber l'hydrolyse de l'urée par les bactéries. Dans cette étude, l'urine a été stockée puis réutilisée comme eau de chasse d'eau permettant une diminution de la consommation d'eau. Hellström et al. (1999) ont utilisé de l'acide sulfurique très concentré pour maintenir le pH de l'urine en dessous de 4 et ainsi inhiber l'activité biologique et stopper l'hydrolyse de l'urée. Une nitrification partielle de l'urine peut également être envisagée pour diminuer le pH (Udert et al. 2003a).

La stabilisation entraîne donc des consommations énergétiques, une tension de 240 mV pour un traitement électrochimique (Ikematsu et al. 2007), et de matières premières, environ 3 g d'acide sulfurique par litre d'urine (Hellström et al. 1999), non négligeables. De plus, celle-ci permet uniquement de stocker l'urine en vue d'un traitement et d'une valorisation ultérieure. Elle doit donc être intégrée à un procédé complet de traitement et valorisation.

### ***1.5.2.2 Traitement de l'urine.***

L'urine peut, dans certaines conditions, contenir des composés toxiques pour l'environnement et la santé tels que des microorganismes pathogènes, des composés pharmaceutiques et des métaux lourds. Des traitements spécifiques ont été envisagés pour l'élimination de ces composés, notamment pour favoriser son utilisation pour des applications agricoles.

#### 1.5.2.2.1 Microorganismes pathogènes

La présence potentielle de pathogènes dans l'urine excrétée peut conduire à la nécessité d'une étape de désinfection avant toute valorisation de l'urine et de ses nutriments. Decrey et al. (2011) ont démontré que lors de la récupération du phosphore (cristallisation de struvite, cf partie 1.5.2.3) à partir d'urine contenant des microorganismes pathogènes, ces derniers contaminent les cristaux de struvite.

Höglund et al. (1998) ont cependant montré que lors du stockage de l'urine, la majorité des bactéries sont rapidement éliminées en raison de l'augmentation du pH due à l'hydrolyse de l'urée. De même Vinneras et al. (2003) ont étudié la désinfection de matières fécales par l'urée. L'ajout d'urée entraîne une augmentation du pH aux alentours de 9 et une augmentation de la concentration en ions ammonium et en ammoniacque permettant une élimination de *E.Coli*, *Enterococcus* spp. et *Salmonella* spp. ( $> 6 \log_{10}$ ) en trois semaines.

Par ailleurs, Höglund et al. (2002) ont étudié la persistance des virus dans de l'urine humaine stockée séparément. Ils ont ainsi mis en avant que pour des concentrations initiales de  $10^9$  PFU/mL, 35 et 71 jours de stockage à 20°C sont nécessaires pour éliminer 90 % de Rotavirus et *Salmonella typhimurium* respectivement. Ils ont également démontré que l'utilisation d'*E.Coli* comme indicateur de contamination fécale n'est pas adaptée à l'urine car il s'agit d'une bactérie rapidement éliminée lors du stockage.

L'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS) préconise donc un stockage de l'urine à 20°C pendant 6 mois avant de l'utiliser pour l'irrigation de cultures maraîchères (Schönning 2001). Un simple stockage de l'urine semble donc être une solution économiquement viable mais elle impose des temps et donc des volumes de stockage considérables.

Pronk and Koné (2009) se sont donc intéressés à une désinfection de l'urine par ozonation, cette technique permet d'éliminer les microorganismes pathogènes ainsi que les micropolluants, néanmoins elle augmente considérablement le coût de la désinfection. Une autre alternative pour l'élimination des bactéries et des virus est une filtration sur membrane. En fonction du type de membranes utilisées, celles-ci sont capables de retenir différents polluants (Figure 1-11).

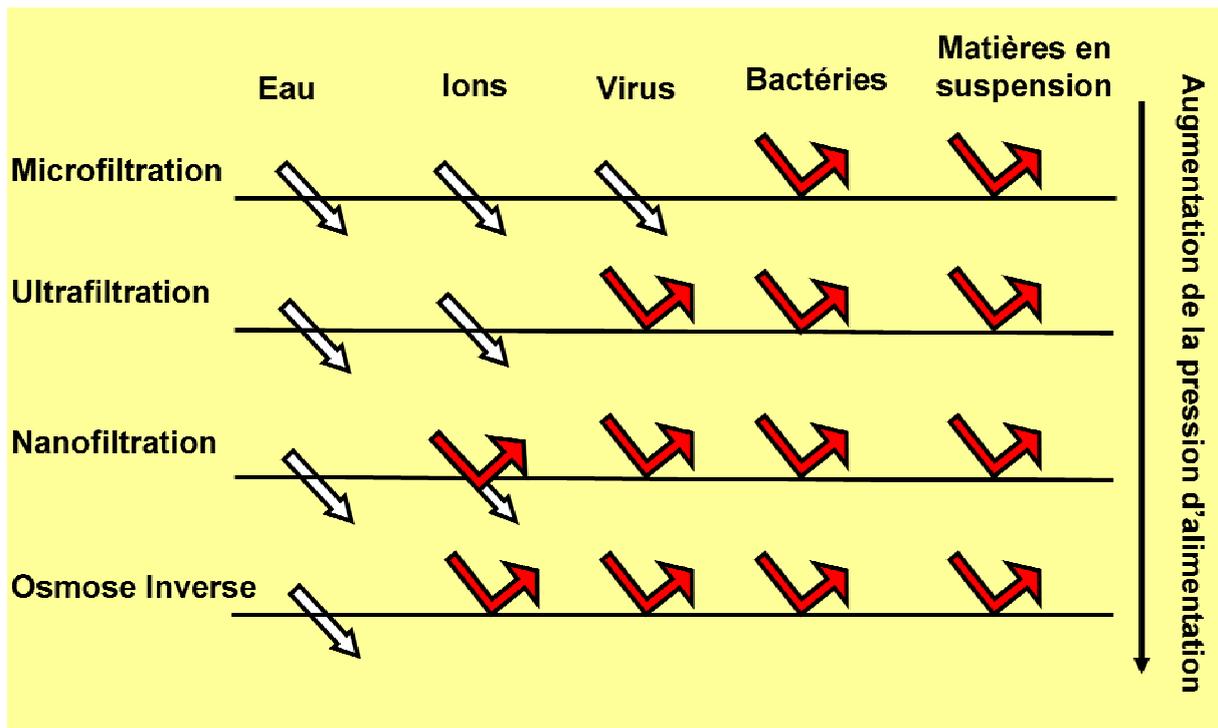


Figure 1-11 : Propriétés de séparation de différentes membranes, tiré de Vrouwenvelder (2009) .

L'utilisation de membranes d'ultrafiltration permet de retenir physiquement les virus et bactéries pouvant être présents dans différents effluents. De très nombreux travaux ont été consacrés depuis 1989 à l'utilisation des membranes d'ultrafiltration pour la rétention des bactéries et des virus. Ces procédés sont utilisés depuis les années 1990 pour produire de l'eau potable à partir d'eaux douces souterraines ou superficielles (Cabassud et al. 1991). Par exemple, Arnal et al. (2004) ont démontré l'efficacité de membranes en PES avec des seuils de coupure allant de 10 à 100 kDa à retenir les bactéries présentes dans des eaux de surface dans les pays en voie de développement. De plus, Madaeni et al. (1995) ont démontré une complète rétention de *poliovirus* lors de l'utilisation de membranes d'ultrafiltration en polysulfone avec un seuil de coupure de 30 kDa. Enfin, Peter-Varbanets et al. (2010) utilisent des membranes d'ultrafiltration en polyethersulfone avec un seuil de coupure de 100 kDa en mode gravitaire pour la filtration d'eau de surface dans le but de mettre au point un procédé décentralisé de production d'eau potable. Ils démontrent ainsi que les membranes d'ultrafiltration peuvent être utilisées pour produire une eau exempte de virus et bactéries pathogènes, en ne nécessitant qu'un faible apport énergétique.

La capacité de rétention des virus et bactéries par les membranes d'ultrafiltration n'est donc plus à démontrer. En revanche, un des verrous majeurs de cette technologie est le colmatage des membranes et l'altération possible des propriétés de rétention des membranes sous l'effet d'un vieillissement des membranes. Or, aucune donnée n'est pour l'heure disponible dans la littérature quand à la faisabilité d'une ultrafiltration de l'urine.

#### 1.5.2.2.2 Séparation nutriments / micropolluants

La majorité des composés pharmaceutiques ingérés se retrouvent dans l'urine, leurs effets sur les milieux aquatiques et l'environnement restent encore peu connus à ce jour mais leur propagation doit être évitée. De plus, des métaux lourds peuvent également se retrouver dans l'urine suite à leur ingestion via la nourriture (Ronteltap et al. 2007a). La présence de ces micropolluants peut donc rendre la valorisation de l'urine problématique pour la santé et l'environnement.

Selon Pronk et al. (2006b) et Escher et al. (2006) ) les méthodes les plus efficaces pour la séparation des composés pharmaceutiques et des nutriments dans les urines sont des techniques membranaires.

Pronk et al. (2006a) ont par exemple démontré l'efficacité d'un procédé d'électrodialyse pour séparer les micropolluants (Ethinylestradiol, Diclofenac, Carbamazépine, Propranolol et Ibuprofène) des nutriments. Ces expériences ont été réalisées à partir d'urines réelles dans lesquelles ont été incorporés les micropolluants à des concentrations allant jusqu'à 900 µmoles/L. Dans cette étude, l'éthinylestradiol a complètement été retenu par les membranes d'électrodialyse alors que pour les molécules de diclofenac et de carbamazépine une faible perméation (5-10%) apparaît après une utilisation sur une longue période (90 jours). De même, à long terme, la rétention du propranolol et de l'ibuprofène a légèrement chuté. Les concentrations réelles dans les urines étant beaucoup plus faibles que celles injectées, les auteurs expliquent que dans les conditions réelles d'utilisation les pourcentages de rétention seront plus importants même à long terme. Pronk et al. (2007) ont utilisé en complément de l'électrodialyse une oxydation à l'ozone pour détruire les micropolluants ainsi retenus par les membranes. La dose d'ozone utilisée pour une complète élimination des micropolluants dans les concentrats est entre 2 et 2,5 g/L. Dodd et al. (2008) ont évalué la consommation électrique de deux filières de traitement de l'urine comprenant une électrodialyse et une ozonation et permettant premièrement une élimination de plus de 50 % de tous les micropolluants présents dans l'urine et dans le second cas une élimination de plus de 99% des hormones de synthèses. Les consommations totales en électricité ont ainsi été estimées à 177 et 209 Wh par personne et par jour pour les deux cas respectivement.

Par ailleurs, Ronteltap et al. (2007a) ont démontré que lors de la cristallisation directe de struvite à partir d'urine hydrolysée en présence de composés pharmaceutiques et de métaux lourds une très faible quantité de ces micropolluants contamine la struvite. Durant la cristallisation, plus de 98 % des composés pharmaceutiques restent en solution. En ce qui concerne les métaux lourds, les concentrations finales dans les cristaux de struvite sont en dessous des limites de détection. Selon ces auteurs, une élimination préalable des micropolluants n'est pas nécessaire lors d'une cristallisation de struvite.

### 1.5.2.3 Procédé de valorisation des nutriments

#### 1.5.2.3.1 Procédés basés sur un changement de phase du liquide

Udert and Wächter (2012) , ont combiné, à l'échelle laboratoire, une nitrification partielle de l'urine à une distillation permettant de récupérer la totalité des nutriments présent dans l'urine sous forme solide. Ce procédé est cependant très couteux énergétiquement. La distillation requiert environ 720 Wh par litre d'urine. De plus, les auteurs ne mentionnent pas les problèmes des métaux lourds et composés pharmaceutiques pouvant se retrouver concentrés dans le solide ainsi formé.

D'autres techniques, telles que la congélation permettent également de concentrer les nutriments valorisables de l'urine (Lind et al. 2001).

Ces procédés basés sur la réduction du volume d'eau présent dans l'urine par distillation ou congélation, engendrent des couts énergétiques très importants et ne permettent pas de valoriser spécifiquement chaque composé.

#### 1.5.2.3.2 Procédés basés sur un changement d'état ou un transfert des nutriments.

Depuis 2000, quelques travaux de recherche ont été conduits pour s'intéresser à la valorisation de l'urine par des procédés de cristallisation et d'adsorption.

Udert et al. (2003b) ont démontré, à l'échelle laboratoire sur des fluides réels, que suite à l'hydrolyse de l'urée, environ 30 % du phosphate soluble est naturellement précipité sous forme de cristaux de struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) et d'hydroxyapatite ( $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ). La précipitation du phosphore n'est en revanche pas totale en raison d'une concentration en ions magnésium et calcium trop faible. Par ailleurs, Wilsenach et al. (2007) ont démontré que des taux de récupération du phosphore aux alentours de 95% peuvent être obtenus par un simple ajout de magnésium dans de l'urine hydrolysée avec un ratio Mg :P aux alentours de 1 :1, le phosphore est alors obtenu sous forme de struvite. La précipitation du phosphore dans l'urine hydrolysée fait l'objet du chapitre 3.

En ce qui concerne les propriétés fertilisantes de la struvite, El Diwani et al. (2007) ont mis en avant que l'absorption d'azote, de phosphore et de potassium (NPK) par des plants de haricots est supérieure lors d'utilisation de struvite par rapport à l'utilisation d'engrais classiques. De plus, la struvite est un engrais à action lente, c'est-à-dire que sa faible solubilité lui permet de libérer les nutriments lentement tout au long de la croissance de la plante augmentant ainsi sa biodisponibilité. Liu et al. (2012) ont quant à eux comparé l'effet de la struvite et d'un engrais commercial (superphosphate) sur la culture de maïs et ont démontré que la struvite a des effets similaires à cet engrais commercial.

Enfin, comparé à la cristallisation d'hydroxyapatite ( $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ ), la précipitation de struvite est plus intéressante car elle permet de récupérer une partie de l'azote ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) présent en solution améliorant ainsi les propriétés fertilisantes des cristaux.

Par ailleurs, du fait de la très grande concentration relative des ions ammonium par rapport aux ions phosphates, la cristallisation de struvite ne permet de récupérer qu'environ 3 % de l'azote présent en solution (Pronk and Koné 2009). Afin d'augmenter ce taux de récupération, Liu et al. (2008a) , proposent d'ajouter du magnésium et du phosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) à l'urine hydrolysée. Cette solution n'est cependant pas viable dans un contexte de diminution mondiale de la ressource en phosphore (cf partie 1.1.1).

Certains travaux se sont intéressés à l'adsorption de l'ammoniaque sur zéolithes (Lind et al. 2000, Maurer et al. 2006, Ganrot et al. 2007). L'une des zéolithes naturelles étudiées est la clinoptilolite. La cinétique d'adsorption est grande, 10 minutes pour adsorber 80 % de l'ammoniaque présent dans une solution synthétique avec 0,02 mol/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . La quantité de zéolithe introduite étant d'environ 20g/l (Lind et al. 2000), la capacité d'adsorption est de 0,014 g  $\text{NH}_4^+$  par gramme de zéolithe. L'utilisation de zéolithes semble être une solution prometteuse pour la récupération de l'azote présent en solution à condition de disposer d'une source économique de zéolithes.

Enfin, en ce qui concerne la récupération du potassium, Wilsenach et al. (2007) ont étudié la précipitation du potassium, du phosphore et du magnésium sous forme de  $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans une urine synthétique exempte d'ions ammonium. Ils ont alors démontré qu'en l'absence d'ions ammonium, les ions potassium peuvent être précipités suite à l'ajout de magnésium avec une régulation de pH. De même Xu et al. (2011) ont démontré que des pourcentages de récupération de 77 et 98 % peuvent être obtenus pour le phosphore et le potassium respectivement à un pH de 10 et avec un ratio Mg :K :P de 2 :1 :2. Cette précipitation nécessite d'abord une élimination des ions ammonium puis un ajustement du pH et enfin un apport en ions magnésium supérieur à celui nécessaire pour la précipitation de struvite. De plus, la précipitation de struvite permet d'obtenir des pourcentages de récupération du phosphore plus importants.

Notons finalement que les différents procédés de cristallisation et d'adsorption nécessitent une hydrolyse préalable de l'urée afin de se placer dans les conditions de pH favorable (supérieur à 9) et de disposer d'azote sous une forme adsorbable (ions ammonium). Ces procédés sont donc incompatibles avec une stabilisation préalable de l'urine.

## *1.6 Conclusion*

Le traitement spécifique de l'urine peut apporter des éléments de réponses aux problématiques liées à l'accès aux systèmes d'assainissement et aux engrais agricoles dans le monde. Plusieurs procédés ont été étudiés séparément à l'échelle laboratoire. En revanche, peu d'études ont pour l'heure été menées avec une approche globale d'une filière de traitement et valorisation. Des informations sur le couplage des différents procédés manquent.

La cristallisation de struvite par apport de magnésium présente un intérêt potentiel car elle pourrait permettre de récupérer un élément hautement valorisable, le phosphore, sous une forme solide, facilement transportable et pouvant être utilisé comme engrais. D'après les quelques études disponibles cette cristallisation permet d'obtenir des taux de récupération

du phosphore importants par un simple ajout de magnésium suite à une hydrolyse de l'urée réalisée pendant le stockage.

L'ultrafiltration présente également un fort potentiel pour la décontamination de la phase liquide de l'urine. Elle pourrait être utilisée pour permettre une réutilisation et une valorisation sûres des composés présents dans l'urine. Cependant, aucune donnée n'est pour l'instant disponible quant à sa faisabilité et aux mécanismes de colmatage.

L'objectif de ces travaux est de développer des connaissances scientifiques sur une filière de traitement et valorisation de l'urine couplant une cristallisation et une filtration membranaire. Le procédé devra avoir un coût de mise en œuvre et d'exploitation le plus faible possible et être sûr d'un point de vue sanitaire. La problématique des micropolluants, qui répond à d'autres enjeux, n'a pas été étudiée dans ces travaux mais fera l'objet d'études futures.

## 2 Matériels et Méthodes

### 2.1 Description des protocoles et des matériels analytiques

#### 2.1.1 Analyse ionique

L'analyse ionique des solutions est réalisée grâce à un appareil de chromatographie ionique Dionex composé de deux chromatographes LC30 et IC25. L'appareil est composé d'une colonne cationique IONPAC CS12A et d'une colonne anionique AS16. Les différents ions sont plus ou moins retenus par les colonnes en fonction de leur affinité et sont détectés en sortie grâce à une cellule de conductivité. Un étalonnage de l'appareil permet de distinguer les ions en fonction de leur volume d'élution et de corrélérer l'aire du pic obtenu à leur concentration. La limite inférieure de détection de l'appareil est de 0,5 mg/L pour chaque espèce ionique et la limite supérieure est de 100 mg/L. L'erreur relative est quant à elle de 10 %.

En raison de la très forte concentration minérale de l'urine, les échantillons doivent être dilués 50 fois avant analyse. Le protocole analytique est le suivant :

- Prélèvement puis filtration à 0,2 µm
- Prise de 200 µL dans une fiole jaugée de 10 mL
- Ajout de 100 µL d'acide chlorhydrique à 5 mol/L (cette étape permet d'acidifier l'échantillon et de stopper la cristallisation, elle n'est nécessaire que lors d'une mesure de cinétique. L'ajout d'acide chlorhydrique augmente considérablement la concentration en ions chlorure empêchant la détermination de leur concentration).
- Complément à 10 mL avec de l'eau ultra-pure.
- Prélèvement de 5 mL pour injection dans l'appareil de chromatographie.

#### 2.1.2 Mesure de carbone organique

Un COT-mètre « TOC-V<sub>CSH/CSN</sub> » de marque Shimadzu a été utilisé afin de mesurer les concentrations en carbone organique des différents échantillons.

L'appareil permet de mesurer le carbone inorganique (IC), le carbone total (TC) et le carbone organique non-volatil (NPOC).

La mesure de carbone inorganique (IC) est basée sur une simple acidification de l'échantillon par une solution d'acide chlorhydrique qui permet de transformer les ions carbonate, bicarbonate et hydrogénocarbonate en dioxyde de carbone gazeux. La quantité de dioxyde de carbone formée est par la suite mesurée grâce à un détecteur infrarouge de CO<sub>2</sub>.

Le carbone total (TC) est quant à lui mesuré suite à une oxydation catalytique dans un four chauffé à 680 °C. Le carbone organique est ainsi totalement oxydé en dioxyde de carbone analysé grâce à un détecteur de CO<sub>2</sub>. Le carbone organique total (COT) est par la suite obtenu en soustrayant le carbone inorganique au carbone total (COT = TC-IC).

Enfin, le carbone organique non-volatil (NPOC) est mesuré en deux étapes. Tout d'abord l'échantillon est acidifié puis dégazé afin d'éliminer le carbone inorganique. Ensuite, l'échantillon subit une oxydation catalytique à 680 °C qui permet d'oxyder le carbone organique restant en dioxyde de carbone. Durant l'étape de dégazage, le carbone organique

volatil risque d'être perdu, c'est pourquoi on distingue la mesure de NPOC de celle de COT. Dans notre cas, la teneur en carbone organique volatil étant négligeable, la mesure de NPOC est assimilée à celle de COT.

L'erreur relative de l'appareil est de 5 % et la limite inférieure de détection est de 0,1 mg<sub>C</sub>/L. L'étalonnage de l'appareil étant défini entre 0 et 10 mg<sub>C</sub>.L<sup>-1</sup> la limite supérieure est définie à 10 mg<sub>C</sub>.L<sup>-1</sup>.

Les protocoles d'analyse ioniques et organiques sont comparables. Les échantillons sont filtrés à 0,45 µm puis dilués 50 fois dans de l'eau ultra pure (500 µL dans 25 mL). L'appareil de mesure permet de réaliser une dilution automatique supplémentaire de 50 fois. Les échantillons sont donc au total dilués 2500 fois afin de respecter les limites de mesures de l'appareil.

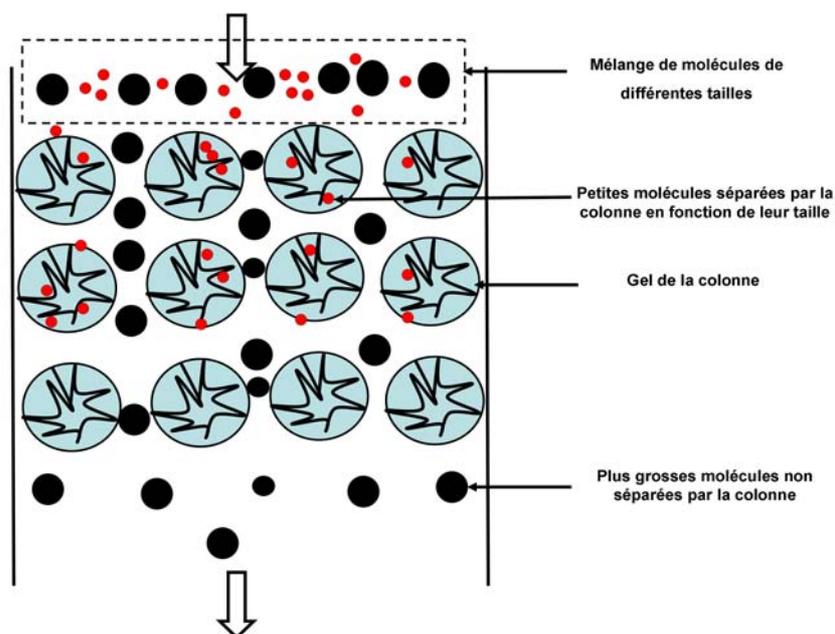
### 2.1.3 Analyse HPLC-SEC

#### 2.1.3.1 Principe de fonctionnement

La chromatographie d'exclusion stérique consiste à séparer différents composés solubles d'un échantillon en fonction de leur taille moléculaire. Pour cela, l'échantillon à analyser est transporté vers une colonne de chromatographie grâce à une phase mobile appelée éluant. La colonne de chromatographie est constituée d'un gel de silice, présentant une fine granulométrie qui permet une séparation des composés en fonction de leur taille. En effet, les plus gros composés sont susceptibles de traverser la colonne rapidement alors que les plus petits composés vont diffuser dans les différents pores du gel de la colonne (Figure 2-1). Le volume total d'une colonne ( $V_T$ ) est égal à la somme entre le volume interstitiel  $V_0$  (volume entre les billes) et le volume total des pores ( $V_p$ ).

Le volume d'élution d'un composé sera donc compris entre le volume interstitiel  $V_0$  et  $V_T$ . Les plus grosses molécules, non séparées par la colonne, auront un volume d'élution égal à  $V_0$  alors que les plus petites molécules auront un volume d'élution au plus égal à  $V_T$ . Une relation linéaire existe entre la taille d'un composé et son volume d'élution. La relation est déterminée suite à un étalonnage de la colonne.

Un chromatographe haute pression (HPLC), Akta Purifier (GE Healthcare) avec une colonne KW-802.5 (Shodex, Japon) couplés à des détecteurs UV et de fluorescence (Varian) ont été utilisés pour les différentes analyses. L'éluant utilisé est composé d'un tampon phosphate (0,0024 mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 0,0016 mol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,025 mol/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=6,8).



**Figure 2-1 : Principe de fonctionnement d'une colonne de chromatographie d'exclusion stérique**

### 2.1.3.2 Détecteurs UV

Afin de détecter les composés en sortie de la colonne, l'appareil est muni de trois détecteurs UV fonctionnant à différentes longueurs d'onde 210, 254 et 280 nm. La longueur d'onde 210 nm permet une analyse globale de la matière organique car un nombre important de composés organiques absorbent à cette longueur d'onde.

En revanche, la longueur d'onde 254 nm permet d'analyser principalement les molécules contenant des cycles aromatiques. Ainsi, un composé absorbant à 210 nm mais pas à 254 nm est une molécule sans cycle aromatique.

Enfin, la longueur d'onde 280 nm est plutôt utilisée pour analyser les protéines. En particulier, la tryptophane, un des acides aminés constituant les protéines, possède des chromophores absorbant à 280 nm. Elle possède également un groupe carboxyle susceptible d'être détecté à 210 nm ainsi que deux groupes aromatiques pouvant être visibles à 254 nm.

### 2.1.3.3 Analyse par fluorescence

Un détecteur de fluorescence (Varian) a également été utilisé en sortie de HPLC. Le phénomène de fluorescence correspond à l'émission lumineuse d'une molécule suite à une excitation de celle-ci par absorption de photons. Suite à l'absorption de photons, la molécule se retrouve dans un état excité de forte énergie. Le retour à un état de plus faible énergie entraîne l'émission d'un photon de longueur d'onde plus grande que le photon absorbé, la longueur d'onde du photon émis dépend de la molécule excitée. Les molécules capables d'émission lumineuse suite à une excitation sont appelées fluorophores ou fluorochromes.

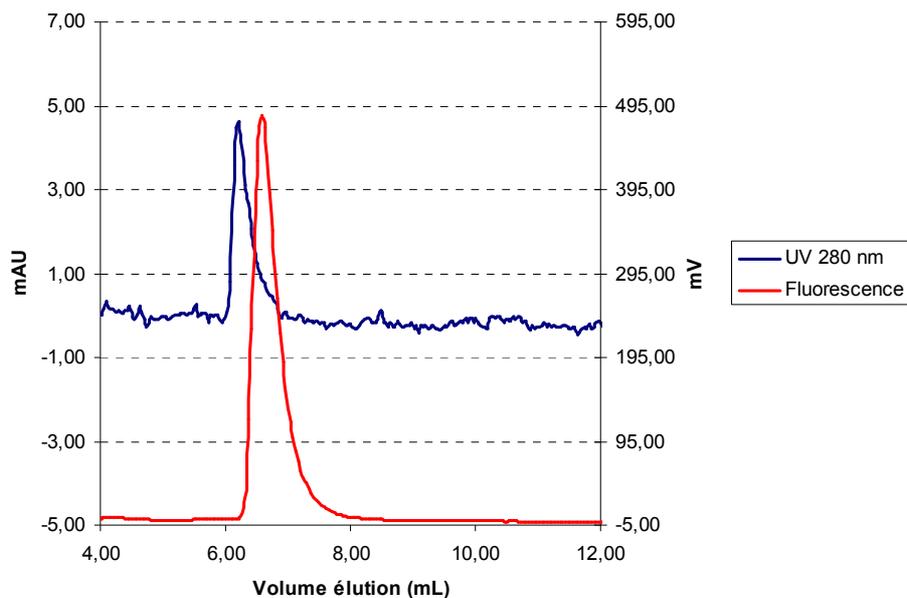
Le tryptophane et la tyrosine sont deux acides aminés fluorophores contenus dans les protéines. Les propriétés de fluorescence du tryptophane sont largement utilisées pour détecter la présence de protéines. Suite à une excitation à 280 nm cette molécule a la propriété d'émettre à une longueur d'onde comprise entre 300 et 400 nm.

Les acides humiques ont également la propriété d'émettre à une longueur d'onde de 445 nm suite à une excitation à 350 nm (Teychene 2008) .

L'énergie d'émission d'un fluorochrome peut être largement diminuée en raison d'effets d'inhibition de fluorescence ou d'effets quenching. Par exemple, Perinchery et al. (2010) mettent en avant l'effet quenching du sulfate d'indoxyl qui réduit l'émission globale d'un échantillon d'urine suite à une excitation dans le proche UV (250-300 nm). Ils soulignent également le manque de données concernant les facteurs influençant la fluorescence dans l'urine. De même Kobbero et al. (2008) ont étudié les interactions entre les acides humiques et les protéines en préparant des solutions pures contenant différentes concentrations de BSA et d'acides humiques. Ils ont ainsi mis en avant un effet quenching des acides humiques sur l'émission fluorescente des protéines.

En raison de ces nombreux interférents, l'intensité de fluorescence ne pourra pas être utilisée pour quantifier la concentration des différentes molécules analysées. Elle ne sera donc utilisée que pour une étude qualitative, un détecteur de carbone en sortie de HPLC aurait permis une étude quantitative.

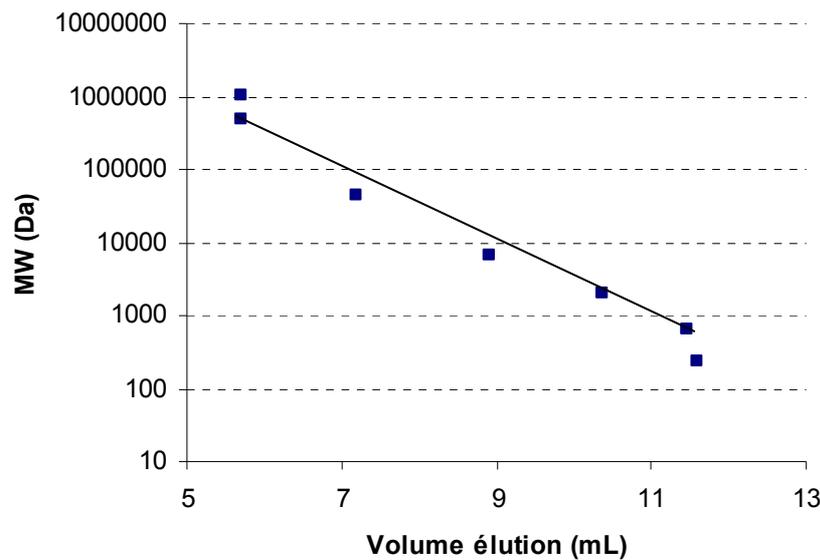
Un léger décalage du volume d'éluion entre l'analyse UV et l'analyse par fluorescence existe en raison du volume mort entre ces deux détecteurs. Afin d'évaluer ce décalage, une protéine de BSA répondant à la fois en UV et en fluorescence a été utilisée (Figure 2-2). Un décalage entre le détecteur fluo et l'UV de 0,37 mL a ainsi été déterminé.



**Figure 2-2 : Chromatogrammes d'une protéine de BSA obtenus avec le détecteur UV à 280 nm et l'analyseur de fluorescence en mode protéines (Excitation 280 nm/ Emission 350 nm)**

#### **2.1.3.4 Calibration de la colonne**

La colonne a tout d'abord été étalonnée à l'aide de mélanges de polyéthylène glycol (PEG) et d'oxyde de polyéthylène (PEO) de masse moléculaire connue. La droite d'étalonnage obtenue est donnée sur la Figure 2-3. On note que la colonne peut séparer efficacement des composés en fonction de leur taille entre 100 et 0,6 kDa correspondant à des volumes d'éluat entre 6 et 12 mL qui représentent les limites d'éluat de cette colonne.



**Figure 2-3 : Courbe d'étalonnage de la colonne KW 802.5 obtenue avec un mélange PEG/PEO et pour un débit d'éluant de 1 mL/min avec le détecteur UV à 210 nm.**

L'étalonnage ayant été réalisée avec des PEG/PEO, la correspondance entre volume d'élution et taille ne sera pas tout à fait la même dans le cas d'autres composés. Par exemple, lors du passage d'un échantillon de BSA de poids moléculaire parfaitement connu de 66,4 kDa le volume d'élution a été de 6,25 mL correspondant à un poids moléculaire d'environ 100 kDa avec cet étalonnage. Ce décalage entre droite d'étalonnage obtenue avec des polyéthylènes et des protéines est également reporté sur les droites d'étalonnage fournies par le constructeur.

La détermination précise d'une taille de molécule nécessite un étalonnage avec la même famille de molécules, cela suppose d'avoir un échantillon pur avec une seule famille de composés, ce qui n'est probablement pas le cas de l'urine.

Les masses molaires présentées dans cette étude seront donc exprimées en « équivalent polyéthylène ».

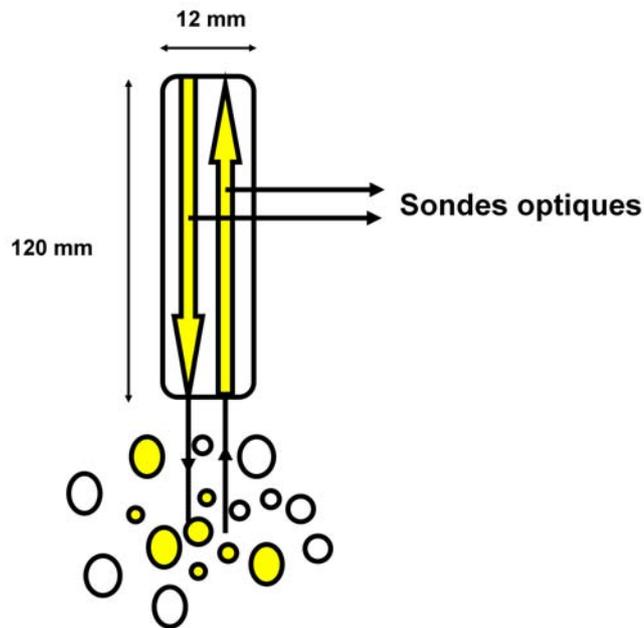
### 2.1.3.5 Protocole d'analyse

Avant analyse, les échantillons d'urine hydrolysée sont filtrés à 0,45  $\mu\text{m}$  et acidifiés avec une goutte d'acide chlorhydrique à 18 % afin de diminuer leur pH en-dessous de 7,5 pour ne pas endommager la colonne. Les différents échantillons avant et après ultrafiltration ont ainsi été analysés.

### 2.1.4 Sonde de turbidité

La turbidité d'une solution est directement liée au nombre de particules qu'elle contient et à leurs tailles. La sonde de turbidité, Inpro 8200 (Mettler Toledo), couplée à un transmetteur de turbidité Trb 8300 permet une mesure in-situ de la turbidité en se basant sur le principe de la rétrodiffusion de lumière. Un faisceau de lumière à une longueur d'onde de 880 nm

est envoyé dans l'échantillon via une fibre optique. La lumière rétrodiffusée par les particules est récupérée par une seconde fibre optique puis envoyée vers le transmetteur de turbidité. La fréquence de mesure est de 1 seconde. Le signal est ensuite converti en courant électrique grâce à une photodiode en silicone.



**Figure 2-4 : Sonde de turbidité Inpro 8200 (Mettler Toledo)**

Le transmetteur est utilisé en mode relatif. Dans un premier temps, un pourcentage nul est affecté à la turbidité de la solution de départ (avant cristallisation) en réglant l'offset. Ensuite, la sensibilité de l'appareil est réglée de façon à obtenir une turbidité de 100 % en fin de cristallisation. Le réglage de la sensibilité de l'appareil consiste à déterminer la pente optimale de la droite de calibration. Le principe du réglage du transmetteur de turbidité est donné sur la Figure 2-5. Le dispositif permet de mesurer des turbidités entre 0 et 4000 FTU (données fabricants).

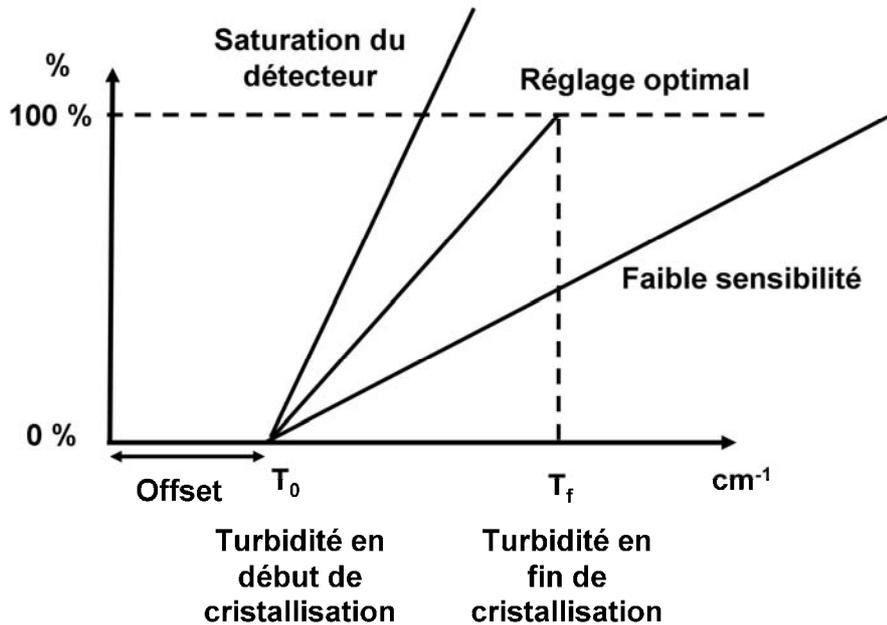


Figure 2-5 : Schéma de principe de calibration de la sonde de turbidité

### 2.1.5 Mesure de granulométrie

Les distributions de tailles des cristaux sont déterminées grâce à un appareil Malvern Mastersizer 2000. La méthode de mesure repose sur la diffraction d'une lumière laser par les particules qu'elle rencontre. Plus précisément, la méthode se base sur la mesure de l'angle de diffraction de la lumière laser qui est inversement proportionnel à la taille des particules (Low Angle Laser Light Scattering). Cette méthode permet ainsi de déterminer le diamètre d'une sphère de même volume que la particule et ce quelle que soit la forme de la particule.

La connaissance des indices de réfraction et d'absorption du solide en suspension est donc importante. L'indice de réfraction de la struvite est de 1,49 et son indice d'absorption est nul. La mesure de granulométrie est effectuée dans un espace de taille logarithmique compris entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 10000  $\mu\text{m}$ .

Les analyses granulométriques sont des analyses ex-situ nécessitant le prélèvement d'échantillons dans la suspension à analyser. Cette suspension est mise sous agitation puis trois échantillons sont prélevés en bas, au milieu et en haut du réacteur afin de s'assurer de la représentativité des mesures. Pour ne pas saturer les détecteurs, les échantillons prélevés sont dilués quatre fois dans de l'eau avant analyse (50 mL d'échantillon dans 200 mL d'eau).

### 2.1.6 Analyse par diffraction des rayons X

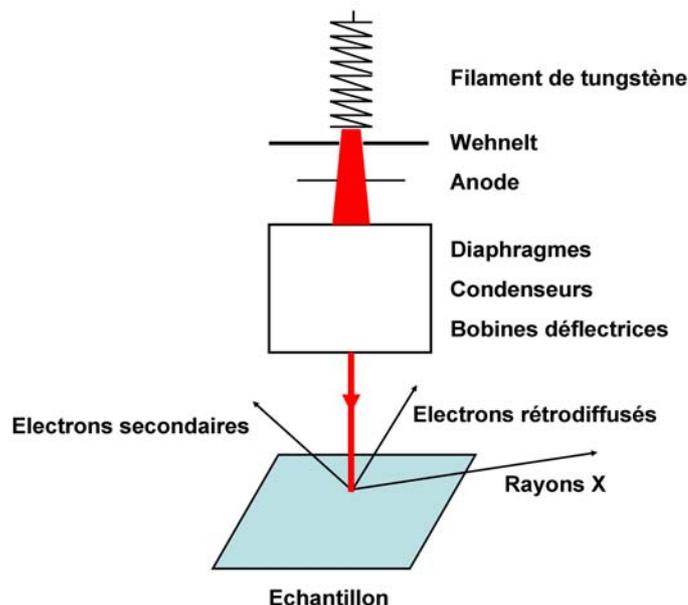
L'échantillon à analyser est étalé sous forme d'une couche plane et est bombardé d'électrons. Les électrons incidents sont diffractés par les atomes constituant le matériau analysé. Un détecteur tourne autour de lui afin de mesurer l'intensité des rayons diffusés en fonction de la direction. Les directions dans lesquelles la diffusion est la plus intense, sont appelés pics de diffraction. Pour un angle et un rayonnement incident, une phase cristalline donne toujours des pics de diffraction dans les mêmes directions suivant la loi de Bragg. Ainsi, la comparaison des pics de diffraction d'un échantillon inconnu avec les signatures de phases cristallines connues permet d'en déduire la composition.

L'appareil utilisé pour ces analyses est un diffractomètre Siemens 5000.

### 2.1.7 Analyse MEB couplée à une analyse chimique par rayons X

La microscopie à balayage électronique (MEB) est une technique d'analyse permettant d'obtenir une image microscopique d'une surface en se basant sur le principe des interactions électrons-matière.

Les électrons sont produits par un filament de tungstène, ils sont ensuite focalisés et accélérés entre le Wehnelt (cathode) et l'anode puis un dispositif constitué de diaphragmes et de différentes bobines électromagnétiques permet de condenser le faisceau. Des bobines défectrices permettent de déplacer le faisceau d'électrons à la surface de l'échantillon (Figure 2-6).



**Figure 2-6 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage**

Le faisceau d'électrons pénètre ponctuellement à l'intérieur de l'échantillon sur une épaisseur qui dépend de la matrice de l'échantillon ainsi que de l'énergie des électrons incidents, c'est-à-dire de la tension d'accélération du microscope.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon entraîne l'émission d'électrons secondaires et rétrodiffusés ainsi que de rayons X.

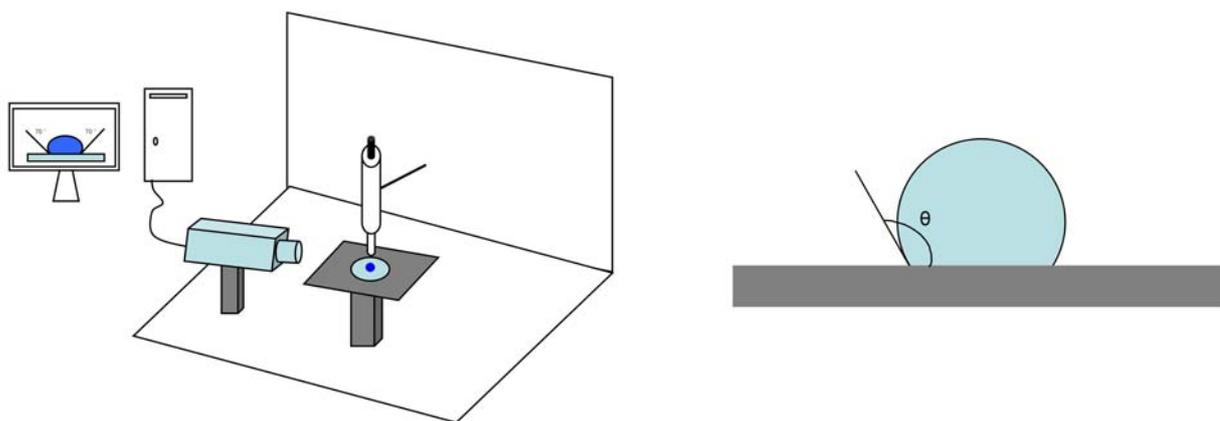
L'analyse des électrons secondaires et rétrodiffusés permet d'obtenir une image de l'échantillon. La détection des rayons X permet quant à elle d'obtenir un spectre discret de raies dont les longueurs d'onde et les énergies sont caractéristiques de l'élément excité. Elle permet ainsi d'identifier la composition élémentaire de l'échantillon.

Afin d'éviter des interactions parasites entre les électrons et des molécules présentes dans l'air, l'enceinte contenant l'échantillon est placée sous vide primaire (1-1000 mbar). De plus, avant analyse, les échantillons sont métallisés par dépôt d'une fine couche de carbone permettant d'améliorer leur conductance et facilitant ainsi l'évacuation des électrons. Cette couche de carbone empêche donc l'analyse (EDX) des atomes de carbone présents dans l'échantillon.

L'appareil employé est un JEOL-5410 LV Instrumentation, le détecteur de rayons X est une sonde EDS-analysis Quantax, Bruker AXS, Allemagne.

### 2.1.8 Mesure de l'angle de contact

Le caractère hydrophobe ou hydrophile des membranes est déterminé grâce à la technique de la mesure d'angle de contact. Une goutte d'eau de 50  $\mu\text{L}$  est déposée à la surface de la membrane sèche. L'angle de contact  $\theta$ , entre la goutte d'eau et la membrane, est mesuré à gauche et à droite de chaque goutte grâce à une camera (Digidrop, GBX). Pour chaque échantillon la mesure est réalisée en trois positions différentes. Plus la valeur de l'angle est élevée et plus la membrane est hydrophobe. Le dispositif utilisé est schématisé sur la Figure 2-7.



**Figure 2-7 : Dispositif utilisé pour la mesure de l'angle de contact et représentation de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la membrane**

## 2.2 Fluides de travail et caractérisation

### 2.2.1 Fluide synthétique

Les différentes manipulations de cristallisation ont été réalisées sur fluide synthétique. La composition du fluide synthétique est toujours la même et est similaire à celle fournie par Ronteltap et al. (2007b) . Le Tableau 2-1 résume les produits chimiques utilisés pour la fabrication de l'urine synthétique, sa composition théorique est résumée dans le Tableau 2-3.

**Tableau 2-1 : Composition du fluide synthétique**

	Quantité (mL/L)	Quantité (g/L)
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		2,3
KCl		3,4
NH <sub>4</sub> Cl		3,9
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>		2
NaCl		0
NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>		21
NH <sub>3</sub> (28%)	17	

### 2.2.2 Collecte urine

Des manipulations de cristallisation et de filtration ont été réalisées à partir d'urines réelles. Pour cela, plusieurs collectes d'urine ont été réalisées au sein du laboratoire sur la base du volontariat sur un échantillon d'une vingtaine de personnes de sexe masculin. Une photographie du dispositif est donnée sur la Figure 2-8. La collecte d'urine de personnes de sexe féminin nécessite l'utilisation de toilettes séparatrices pour le moment indisponible au laboratoire.



**Figure 2-8: Dispositif de collecte d'urine.**

Afin de caractériser l'urine collectée, la matrice ionique et organique des échantillons a systématiquement été analysée. Une mesure de pH et de conductivité a également été réalisée. Le Tableau 2-2 résume les caractéristiques de l'urine réelle fraîchement excrétée.

**Tableau 2-2 : Caractérisation d'urines réelles fraîchement excrétées.**

<b>Ions</b>	<b>Unité</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
Manipulation n°		3.3.2	4.10	4.13
Cl <sup>-</sup>	mg/L	4265	N.D.	3454
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /L	1510	N.D.	936
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	650	N.D.	372
Na <sup>+</sup>	mg/L	2246	1263	2102
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/L	420	812	243
K <sup>+</sup>	mg/L	2109	2168	1864
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	60	207	87
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	130	N.D.	101
pH	-	6,47	5,7	6,7
σ	mS/cm	16,7	16,4	15
MES	g/L	0	0	0
NPOC	mg C/L	6430	12115	8255

### 2.2.3 Stockage des fluides réels

Le Tableau 2-3 présente la composition finale de fluides collectés puis stockés entre 1 semaine et plusieurs mois, les conditions de stockage (durée, agitation) sont précisées.

Les concentrations ioniques et organiques sont toujours du même ordre de grandeur d'un échantillon à l'autre. Des fluctuations peuvent cependant intervenir en fonction du temps de stockage. Les échantillons 1 à 4 ont été stockés de quelques jours à quelques semaines, contre plusieurs mois pour les échantillons 5 à 8.

Lors du stockage de l'urine, une partie de l'urée est hydrolysée entraînant une diminution de la concentration en matière organique et une augmentation du pH, de la conductivité et de la concentration en ions ammonium. Dans les échantillons 5 à 8, on note donc une hydrolyse de l'urée plus avancée que dans les échantillons 1 à 4. Dans ces derniers, la concentration en ions ammonium et la conductivité sont donc plus faibles. La présence d'urée résiduelle (non mesurée) entraîne également une concentration en matière organique plus importante dans ces échantillons.

### 2.2.4 Centrifugation

Afin d'étudier l'influence des différentes fractions composant l'urine, certains fluides collectés ont été centrifugés à 4000 g et 10000 g pendant 10 minutes. Les temps et les vitesses de centrifugation sont ceux utilisés par Teychene (2008). La centrifugation à 4000 g pendant 10 minutes permet de séparer la fraction particulaire des fractions colloïdales et solubles en suspension dans le surnageant. La centrifugation à 10000 g pendant 10 minutes permet quant à elle de séparer les fractions particulaires et colloïdales de la fraction soluble dans le surnageant. Les fluides notés bis dans le Tableau 2-3 sont les surnageants après centrifugation.

### 2.2.5 Comparaison des différents fluides

La composition du fluide synthétique représente convenablement une valeur moyenne de la composition ionique de l'urine réelle hydrolysée collectée au laboratoire. La concentration en ions ammonium dans ce fluide représente cependant une urine avec un degré d'hydrolyse avancé (Tableau 2-3).

L'utilisation d'urine synthétique permet donc de s'affranchir des variations de composition qui peuvent intervenir d'un échantillon à l'autre, et en fonction du temps et des conditions d'hydrolyse. De plus, l'urine synthétique ne contient pas de matière organique ce qui va permettre par exemple d'étudier spécifiquement les mécanismes ioniques de cristallisation. L'influence éventuelle de la matière organique sera étudiée en comparant les résultats obtenus sur fluide réel et sur fluide synthétique.

Tableau 2-3: Caractérisation de fluides réels stockés et comparaison avec le fluide synthétique.

		Unité	1	1 bis	2	3	4	4 bis	5	6	6 bis	7	8	Moyenne	Urine Synthé.
Manipulation n°			3.4.4	3.5.3	3.4.5	A1-2	3.6.6	3.6.5	4.1:4.3	4.4	4.5	4.11	4.12		
			3.5.2				3.6.9	3.6.8		4.7:4.9	4.6	4.14	4.15		
Conditions de stockage	Temps		7 jours	7 jours	9 jours	8 jours	15 jours	15 jours	1 mois	5 mois	5 mois	6 mois	6 mois		
	Agitation		oui	non	non	non	non	non	non	non	non	non	non		
Matrice ionique	Cl <sup>-</sup>	mg/L	4752	4752	4953	4300	4549	4549	4220	5359	5359	5350	5160	4572	4201
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg /L	1090	1090	1164	1524	1305	1305	1651	1248	1248	1447	1105	1392	1555
	P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	432	432	446	538	519	519	696	242	242	331	<L.D.	447	436
	Na <sup>+</sup>	mg/L	2849	2849	3051	2295	2953	2953	2518	2386	2386	2813	2428	2581	1392
	N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N/L	3073	3073	3930	2020	1630	1630	5684	5588	5588	6883	6660	4357	6500
	K <sup>+</sup>	mg/L	1976	1976	1946	2104	2728	2728	2046	2165	2165	3096	2616	2515	1783
	Mg <sup>2+</sup>	mg/L	3	3	6,5	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	3	3	<L.D.	52	4	0
	Ca <sup>2+</sup>	mg/L	38	38	33	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	35	35	<L.D.	<L.D.	40	0,0
	pH	-	9,29	9,29	9,35	9,04	9,09	9,09	9,18	9,05	9,05	9,35	N.D.	9	9,4
	σ	mS/cm	29,8	29,8	38,7	26,4	24	24	45,4	34,9	34,9	38,7	N.D.	32	40,0
Fraction particulaire	MES	g/L	0,6	0	0,7	0,7	0,9	0	2	0,3	0	0,5	3,1		
Matrice organique	NPOC	mg C/L	3036	3036	3580	4840	4407	4407	4632	1066	1066	2536	N.D.	5556	0,0





### 3 Cristallisation de struvite dans l'urine

La précipitation de struvite permet de valoriser une partie des nutriments présents dans l'urine. Elle permet notamment le recyclage d'une partie de l'azote et du phosphore sous une forme solide pouvant être utilisée directement comme engrais.

La struvite est une substance cristalline blanche constituée en concentration équimolaire de magnésium ( $Mg^{2+}$ ), d'ammonium ( $NH_4^+$ ) et de phosphate ( $PO_4^{3-}$ ). Sa cristallisation est réalisée suivant l'Eq. 3-1.



Cette cristallisation nécessite tout d'abord une étape d'hydrolyse de l'urée qui engendre la décomposition de l'urée en ions ammonium et augmente le pH de l'urine aux alentours de 9 (Eq. 3-2). Des détails concernant l'hydrolyse de l'urée sont donnés dans la partie 1 de ce manuscrit.



La cristallisation est ensuite provoquée par l'addition de magnésium dans l'urine hydrolysée. La mise en œuvre de cette technique nécessite sa compréhension. Tout d'abord, une première approche thermodynamique de la cristallisation peut être menée afin de déterminer les conditions opératoires nécessaires au démarrage de la cristallisation et les pourcentages de récupération potentiels. Les cinétiques des différents mécanismes de cristallisation, à savoir la fréquence de nucléation, la vitesse de croissance, l'attrition, la brisure et l'agglomération doivent également être déterminés afin de prédire la vitesse de réaction et la taille finale des cristaux. Enfin plusieurs paramètres opératoires (mélange, composition de la solution) peuvent influencer sur les mécanismes et les cinétiques de précipitation. Ils doivent être pris en considération.

Le but de cette partie est donc d'étudier les différents aspects de la cristallisation afin d'apporter les données nécessaires au dimensionnement d'un procédé.

Dans un premier temps, un état de l'art résume les données disponibles dans la littérature. Différentes manipulations seront menées par la suite afin de compléter ces données. Ces premières manipulations vont permettre de confirmer les pourcentages de récupération énoncés dans la littérature, d'étudier la taille, la forme et la pureté des cristaux formés à partir de fluides synthétiques et réels (cf Annexe 1). Ensuite, une méthode de mesure sera développée afin de déterminer précisément la cinétique et les deux principaux mécanismes de cristallisation, à savoir la fréquence de nucléation et la vitesse de croissance. La méthode ainsi mise au point permettra d'étudier l'influence de différents paramètres opératoires sur la cristallisation, tels que l'agitation, le mode d'apport du réactif, et la présence de matières organiques sur la cristallisation. Enfin, les grandeurs cinétiques obtenues en batch par cette méthode seront utilisées dans un modèle adapté à la cristallisation en réacteur ouvert et les résultats seront confrontés aux expériences. Une discussion sur la mise en œuvre de la cristallisation sera finalement présentée.

### **3.1 Bibliographie**

#### **3.1.1 Récupération du phosphore dans l'urine par précipitation de struvite**

La cristallisation de struvite a été étudiée, principalement à l'échelle laboratoire, pour la récupération du phosphore et de l'azote dans différents types d'effluents. Par exemple, Battistoni et al. (2002) ainsi que Ek et al. (2006) ont étudié la récupération de phosphore par cristallisation de struvite dans des surnageants de bassins anaérobies de station d'épuration. Lee et al. (2003) et Kofina and Koutsoukos (2005) ont également démontré la faisabilité d'une cristallisation de struvite dans des eaux usées de station d'épuration. El Diwani et al. (2007) se sont intéressés à la précipitation de struvite dans des effluents industriels. De plus, Uludag-Demirer et al. (2005) ont étudié la récupération de l'azote par précipitation de struvite dans des lisiers agricoles.

Ces travaux ont mis en avant que les mécanismes et les cinétiques de cristallisation sont fonctions de l'effluent et de la matrice étudiée. Les indices de sursaturation, les fréquences de nucléation, les vitesses de croissance et les cinétiques mises en avant dans ces études peuvent donc difficilement être extrapolées à l'urine.

Cependant, quelques études ont été menées sur la cristallisation de struvite dans l'urine, les résultats de ces études sont détaillés dans la suite.

##### **3.1.1.1 Conditions opératoires de cristallisation de struvite**

###### **3.1.1.1.1 pH de cristallisation**

Plusieurs études, réalisées dans des fluides autres que l'urine, ont démontré que le pH optimal de cristallisation de la struvite est voisin de 9. Wang et al. (2006) ont démontré qu'une augmentation de pH de 6 à 12 entraîne une diminution de l'activité ionique des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$  et une augmentation de l'activité des ions  $\text{PO}_4^{3-}$  (Figure 3-1). Les auteurs ont finalement montré qu'un pH proche de 9 correspond à la valeur maximale du produit des activités ioniques de ces trois ions, c'est-à-dire à la valeur maximale de l'indice de sursaturation (SI).

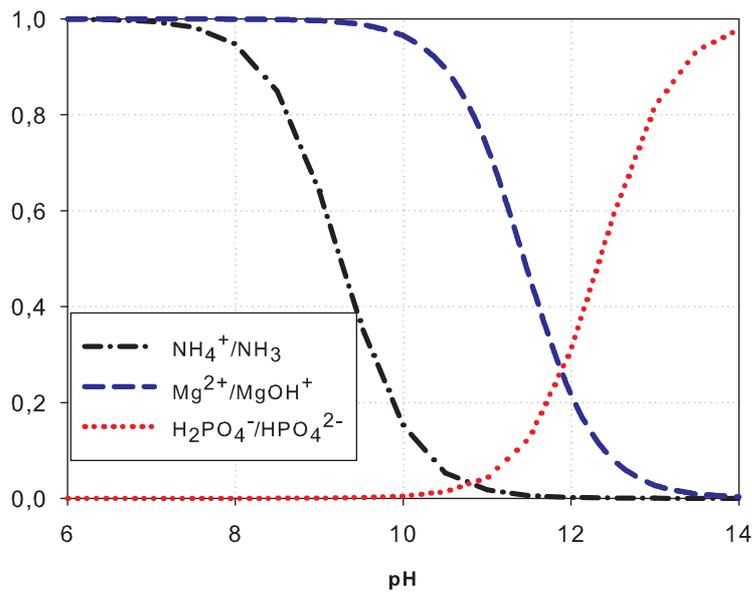
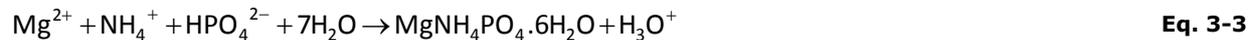


Figure 3-1 : Diagramme de prédominance des espèces

De plus, Nelson et al. (2003) ont établi que la solubilité minimale de la struvite est obtenue à un pH proche de 9. Enfin, Stratful et al. (2001) ont démontré que les cinétiques de réaction et les pourcentages de récupération du phosphore sont les plus élevés lorsque le pH est proche de 9.

Du fait des valeurs des constantes d'acidité de l'acide phosphorique (Tableau 3-1), la forme  $\text{HPO}_4^{2-}$  est prédominante pour un pH voisin de 9. A ce pH, la cristallisation se déroule donc suivant l'Eq. 3-3 et peut entraîner une acidification du milieu.



Il est intéressant de remarquer que ce pH voisin de 9 correspond à celui de l'urine après hydrolyse de l'urée. Udert et al. (2003b) ont mis en avant que l'hydrolyse de l'urée provoque la précipitation spontanée de struvite. Ils ont ainsi démontré que suite à l'hydrolyse de l'urée environ 30 % du phosphate soluble est précipité sous forme de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite. Tilley et al. (2008b) ont également montré qu'environ 23 % du phosphore était précipité naturellement suite à l'hydrolyse de l'urée. Cette précipitation spontanée est due à la présence initiale d'ions calcium et magnésium dans l'urine, mais les concentrations en ions calcium et magnésium étant limitantes, l'intégralité du phosphore ne peut précipiter spontanément. Par contre, un simple ajout de magnésium dans l'urine hydrolysée à hauteur d'un ratio Mg :P aux alentours de 1 :1 permet de récupérer plus de 99 % du phosphore en solution (Gethke et al. 2006; Lind et al. 2000; Liu et al. 2008; Tilley et al. 2008; Wilsenach et al. 2007).

De plus, la forte concentration en ions carbonate et ammonium dans l'urine lui confère un pouvoir tampon important, limitant ainsi l'acidification lors de la cristallisation. Ronteltap et al. (2010) confirment donc que la cristallisation peut être réalisée à partir d'urine hydrolysée sans ajustement du pH.

#### 3.1.1.1.2 Température de cristallisation

En ce qui concerne la température de cristallisation, l'ensemble des résultats énoncés précédemment ont été réalisés à température ambiante, soit entre 20 et 25 °C. Ronteltap et al. (2010) ont démontré qu'une diminution de la température entre 5 et 10 °C entraîne une diminution de la solubilité de la struvite ainsi qu'une diminution de la taille des cristaux formés.

#### 3.1.1.1.3 Apport en magnésium

Etter et al. (2011) ont mis au point un réacteur de cristallisation de struvite à partir d'urine. Le procédé a été utilisé dans une communauté du Népal. Afin de réaliser la cristallisation, ils ont testé trois sources de magnésium: de l'oxyde de magnésium, des saumures d'usine de sel et du sulfate de magnésium. Ces trois sources de magnésium permettent d'obtenir des performances de cristallisation similaires. Les auteurs ont finalement sélectionné l'oxyde de magnésium en prenant en compte le facteur économique.

De même, Sakthivel et al. (2012) ont utilisé des cendres de bois comme source de magnésium. Cependant, cette solution ne s'est pas montrée économiquement rentable et la présence de métaux lourds dans les cendres les rendent inutilisables pour la production d'engrais agricoles tels que la struvite.

De nombreuses sources de magnésium peuvent donc être utilisées pour réaliser la cristallisation. Le choix d'une source se fera essentiellement sur des critères économiques et de pureté du produit final.

#### 3.1.1.1.4 Influence de différents paramètres opératoires

Différents paramètres opératoires peuvent également avoir une influence sur la cristallisation.

Ainsi, Ronteltap et al. (2010) ont étudié l'influence de l'agitation, de la présence initiale ou non de petits cristaux et du mode de cristallisation (continu ou discontinu) sur la taille finale des cristaux. Ils ont démontré qu'une faible agitation créée par un agitateur magnétique entraîne une diminution de la taille des cristaux par rapport à celle obtenue avec un agitateur à hélice. La taille moyenne passe de 92 µm avec l'agitateur hélice à 45 µm avec l'agitateur magnétique. Ceci peut être expliqué par des hétérogénéités de sursaturation au sein de la solution. En revanche, dans leurs conditions d'étude, la présence de cristaux formés spontanément lors de l'hydrolyse n'a pas d'influence sur la taille finale des cristaux. Enfin, le passage du mode discontinu au continu n'a également qu'une faible influence sur la taille finale des cristaux, dans les deux modes de fonctionnement le diamètre médian des cristaux est proche de 91 µm.

### 3.1.1.2 Pureté de la struvite

La cristallisation de la struvite va être réalisée au sein d'un fluide complexe (urine) pouvant contenir différents micropolluants et métaux lourds. Ronteltap et al. (2007a) se sont donc intéressés au devenir de ces polluants lors de la cristallisation et ont démontré que lors de la cristallisation de struvite, plus de 98 % des composés pharmaceutiques restent en solution alors qu'entre 20 et 63 % des métaux lourds (cadmium, cobalt, chrome, cuivre, nickel et plomb) sont incorporés dans la phase solide après cristallisation. Cependant, les concentrations initiales en métaux lourds mesurées dans l'urine sont très faibles (inférieures à 1 µg/L), valeurs inférieures à celles que l'on peut trouver dans les engrais commerciaux.

En revanche, la présence potentielle de microorganismes pathogènes peut entraîner une contamination des cristaux de struvite. Par exemple, Decrey et al. (2011) ont utilisé des phages ΦX174 et des œufs d'*Ascaris suum* pour représenter une contamination par des virus humains et des œufs d'helminthes. Ils ont démontré que lors de la cristallisation une grande partie de ces microorganismes sont présents dans les cristaux de struvite. Ainsi, une étape de désinfection est donc nécessaire dans le procédé afin d'éviter tout problème sanitaire lié à la manipulation du précipité.

### 3.1.1.3 Paramètres thermodynamiques de la cristallisation de struvite

La force motrice de la cristallisation est l'écart à la solubilité, c'est-à-dire l'écart entre les concentrations des différents réactifs présents en solution et leur concentration à la limite de la solubilité.

#### 3.1.1.3.1 Définition du produit de solubilité standard $K_s^0$

D'après l'équation bilan de la précipitation (Eq. 3-1), le produit de solubilité standard de la struvite dans l'urine peut être défini suivant l'Eq. 3-4.

$$K_s^0 = \gamma_1 [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} \cdot \gamma_2 [\text{Mg}^{2+}]_{\text{eq}} \cdot \gamma_3 [\text{PO}_4^{3-}]_{\text{eq}} \quad \text{Eq. 3-4}$$

Les concentrations sont celles des différents ions à la limite de la solubilité. Les coefficients d'activités des trois espèces ( $\gamma_1$ ,  $\gamma_2$ ,  $\gamma_3$ ) entrant en jeu dans la formation de la struvite sont calculés grâce à la force ionique  $I$  du fluide (Eq. 3-5).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2 \quad \text{Eq. 3-5}$$

$C_i$  : concentration de l'espèce  $i$

$Z_i$  : valence de l'espèce  $i$

Dans l'urine, la force ionique est comprise entre 0,3 et 0,6 mol.L<sup>-1</sup>. Pour ces valeurs, plusieurs modèles permettent de calculer le coefficient d'activité de chaque ion, le plus utilisé étant l'approximation du modèle de Debye-Hückel proposée par Davies (Eq. 3-6).

$$-\log \gamma_i = AZ_i^2 \left( \frac{I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} - 0,3I \right)$$

Eq. 3-6

A représente la constante de Debye-Hückel (0,509 à 25°C),  $\gamma_i$  le coefficient d'activité de l'espèce i et  $Z_i$  la valence de l'espèce i.

De plus, les espèces magnésium, ammonium et phosphate peuvent exister sous différentes formes acido-basiques ou complexes. Bouropoulos and Koutsoukos (2000) ont retenu les formes présentées, avec les constantes d'équilibres associées, dans le Tableau 3-1.

**Tableau 3-1 : Equilibres et constantes chimiques à 25 °C. {i} représente l'activité de l'espèce i.**

$\text{OH}^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{\{\text{OH}^-\}\{\text{H}^+\}}{1} = 10^{-14}$
$\text{NH}_4^+ \Leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$	$\frac{\{\text{NH}_3\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{NH}_4^+\}} = 10^{-9,252}$
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{MgOH}^+ + \text{H}^+$	$\frac{\{\text{MgOH}^+\}\{\text{H}^+\}}{\{\text{Mg}^{2+}\}} = 10^{-11,44}$
$\text{PO}_4^{3-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{HPO}_4^{2-}$	$\frac{\{\text{HPO}_4^{2-}\}}{\{\text{PO}_4^{3-}\}\{\text{H}^+\}} = 10^{12,346}$
$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\frac{\{\text{H}_2\text{PO}_4^-\}}{\{\text{HPO}_4^{2-}\}\{\text{H}^+\}} = 10^{7,2}$
$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+ \Leftrightarrow \text{H}_3\text{PO}_4$	$\frac{\{\text{H}_3\text{PO}_4\}}{\{\text{H}_2\text{PO}_4^-\}\{\text{H}^+\}} = 10^{2,15}$
$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{MgPO}_4^-$	$\frac{\{\text{MgPO}_4^-\}}{\{\text{Mg}^{2+}\}\{\text{PO}_4^{3-}\}} = 10^{6,589}$
$\text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{MgHPO}_4$	$\frac{\{\text{MgHPO}_4\}}{\{\text{Mg}^{2+}\}\{\text{HPO}_4^{2-}\}} = 10^{2,87}$
$\text{Mg}^{2+} + \text{H}_2\text{PO}_4^- \Leftrightarrow \text{MgH}_2\text{PO}_4^+$	$\frac{\{\text{MgH}_2\text{PO}_4^+\}}{\{\text{Mg}^{2+}\}\{\text{H}_2\text{PO}_4^-\}} = 10^{1,513}$

La fraction ionisée des différents ions entrant en jeu dans la cristallisation de la struvite se calcule alors suivant l'Eq. 3-7.  $C_{T,i}$  est la concentration totale en élément i.

$$\alpha_{\text{PO}_4} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{T,PO}_4}}$$

$$\alpha_{\text{NH}_4} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_{\text{T,NH}_4}} \quad \text{Eq. 3-7}$$

$$\alpha_{\text{Mg}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{C_{\text{T,Mg}}}$$

En utilisant cette démarche, Ronteltap et al. (2007b) ont déterminé une valeur de  $\text{p}K_s^0$  dans l'urine égale à 13,26 ( $\pm 0,06$ ). Les auteurs ont pour cela réalisé différentes manipulations de cristallisation sur fluides réels avec différentes concentrations en réactifs.

### 3.1.1.3.2 Sursaturation

La sursaturation représente l'écart entre la concentration des réactifs en solution et la solubilité (état d'équilibre). Plusieurs définitions sont possibles seules trois d'entre elles qui utilisent le produit des activités ioniques (IAP, Eq. 3-8) vont être présentées.

$$\text{IAP} = \gamma_{\text{PO}_4} \cdot [\text{PO}_4^{3-}] \cdot \gamma_{\text{Mg}^{2+}} \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot \gamma_{\text{NH}_4^+} \cdot [\text{NH}_4^+] \quad \text{Eq. 3-8}$$

Le degré de sursaturation est défini selon l'Eq. 3-9.

$$\beta = \left( \frac{\text{IAP}}{K_s^0} \right)^{1/3} \quad \text{Eq. 3-9}$$

L'indice de sursaturation est quant à lui défini différemment d'un auteur à l'autre. Ali and Schneider (2008) le définissent suivant l'Eq. 3-10. En revanche, dans le logiciel de calcul des équilibres physico-chimiques PHREEQC il est défini selon l'Eq. 3-11.

$$\text{SI} = \log \left( \frac{\text{IAP}}{K_s^0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Eq. 3-10}$$

$$\text{SI}_p = \log \left( \frac{\text{IAP}}{K_s^0} \right) \quad \text{Eq. 3-11}$$

L'indice de sursaturation (SI, Eq. 3-10) et le degré de sursaturation ( $\beta$ , Eq. 3-9) seront utilisés par la suite dans le calcul des vitesses de croissance et des fréquences de nucléation. Les résultats du logiciel PHREEQC serviront de base de comparaison.

### 3.1.2 Mécanismes de cristallisation

#### 3.1.2.1 Formation de germes : Nucléation

La première étape de la cristallisation est la nucléation (Volmer et Weber, 1926), c'est-à-dire la formation d'embryons de cristaux ou de germes. Lorsque les germes proviennent directement de la solution mère, on parle de nucléation primaire. Cette nucléation primaire peut être de type homogène si les germes se forment dans le volume de la solution ou hétérogène si les germes se forment sur les parois du cristallisateur ou sur d'autres cristaux ou impuretés présents en solution.

A l'inverse, la nucléation secondaire est liée à des phénomènes mécaniques entraînant l'arrachement de germes à partir de macro cristaux. On parle d'attrition lorsque les germes arrachés au cristal représentent un volume négligeable par rapport au volume total du cristal. Ces phénomènes de nucléation sont également liés à la sursaturation de la solution mais surtout à la puissance d'agitation et la concentration en cristaux présents dans la suspension.

##### 3.1.2.1.1 Nucléation primaire homogène

Le passage de l'état liquide à l'état solide entraîne une variation d'enthalpie libre ( $\Delta G$ ). Cette variation d'enthalpie est la somme de l'enthalpie de formation du solide ( $\Delta G_v$ ), c'est-à-dire la variation d'enthalpie libre de formation ( $\Delta g$ ) d'un cristal de volume ( $V_c$ ), et de l'enthalpie de formation d'une interface solide-liquide ( $\Delta G_s$ ), liée à la tension interfaciale ( $\gamma_{g,l}$ ) entre le solide de surface ( $S_c$ ) et la solution (Eq. 3-12, Eq. 3-13, Eq. 3-14).

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad \text{Eq. 3-12}$$

$$\Delta G_v = \Delta g \cdot V_c \quad \text{Eq. 3-13}$$

$$\Delta G_s = \gamma_{g,l} \cdot S_c \quad \text{Eq. 3-14}$$

La fonction  $\Delta G(r)$  passe par son maximum en un point noté  $r_{crit}$  (Eq. 3-15, Eq. 3-16). La valeur de la variation d'enthalpie en ce point critique correspond à la barrière énergétique à vaincre pour créer un germe, il s'agit de l'enthalpie libre d'activation critique en milieu homogène ( $\Delta G_{hom}^{crit}$ ) (Eq. 3-17) (Volmer et Weber, 1926). L'enthalpie libre d'activation critique sera d'autant plus faible que la température et le degré de sursaturation seront grands.

$$r_{\text{crit}} = \frac{-2\gamma_{g,l}}{\Delta g} \quad \text{Eq. 3-15}$$

$$\Delta g = \frac{RT}{V_m} \cdot \ln \beta \quad \text{Eq. 3-16}$$

$$\Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}} = \phi_v \frac{V_m^2 \gamma_{g,l}^3}{(k_b T \ln \beta)^2} = \phi_v \cdot \gamma_{g,l} \cdot \frac{r_{\text{crit}}^2}{4} \quad \text{Eq. 3-17}$$

$\phi_v$  : Facteur de forme

$V_m$  : Volume d'une molécule dans le germe (dans le cas de la struvite Bouropoulos and Koutsoukos (2000) utilisent une valeur de  $7,99 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ )

$\gamma_{g,l}$  : Énergie interfaciale entre le germe et le liquide (Bouropoulos and Koutsoukos (2000) utilisent une valeur  $50 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$  pour la struvite)

$\beta$  : Degré de sursaturation (Eq. 3-9)

$k_b$  : constante de Boltzmann  $1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$

La fréquence de nucléation est par la suite définie suivant l'Eq. 3-18.

$$J_{1,\text{hom}} = r_{\text{NT}} \cdot dL = A_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}}}{k_b T}\right) \quad \text{Eq. 3-18}$$

$J_{1,\text{hom}}$  : Fréquence de nucléation ( $[\text{nb}] \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )

$r_{\text{NT}}$  : Distribution des vitesses de nucléation ( $[\text{nb}] \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

$A_1$  : Coefficient cinétique ( $[\text{nb}] \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )

A l'heure actuelle, le coefficient cinétique et la fréquence de nucléation homogène de la struvite dans l'urine sont inconnus.

### 3.1.2.1.2 Nucléation primaire hétérogène

La nucléation primaire hétérogène intervient lorsque les cristaux se forment sur un support. L'ajout d'un solide pouvant servir de support à la nucléation aura tendance à abaisser la barrière de potentiel à vaincre pour créer un germe ( $\Delta G^{\text{crit}}$ ) et à en augmenter la vitesse. Le Corre et al. (2007b) ont mis en avant la très forte affinité entre l'acier et la struvite et ont ainsi démontré que l'ajout de filets en acier dans le réacteur de cristallisation augmentait considérablement la vitesse de récupération du phosphore par cristallisation de struvite à partir de solutions synthétiques préparées en laboratoire.

### 3.1.2.2 Croissance

Lorsque le germe a dépassé la taille critique, il se met à croître tant que le milieu reste sursaturé. Le processus de croissance est principalement gouverné par le transfert de matière de la solution à la surface du cristal et par l'incorporation de solutés au cristal

(Mersmann, 1994). La croissance globale, c'est-à-dire la croissance de tout le cristal peut être décrite au moyen d'une vitesse de croissance, notée  $G$ , définie comme l'accroissement de la taille caractéristique  $L$  au cours du temps (Eq. 3-19).

$$G = \frac{\partial L}{\partial t} \quad \text{Eq. 3-19}$$

Ali and Schneider (2008) ont étudié la croissance des cristaux de struvite en réacteur semi-continu, fonctionnant comme un lit fluidisé et continuellement alimenté en réactifs de façon à conserver une sursaturation, un pH et une force ionique constante. Les réactifs ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ) sont introduits à des concentrations équimolaires de 0,0045 puis 0,0060 mol/L. Les auteurs ont alors proposé une première loi de croissance dépendant de l'indice de sursaturation ( $SI$ , Eq. 3-10) et de deux coefficients cinétiques  $k$  et  $n$  (Eq. 3-20). Bhuiyan et al. (2008) définissent cette équation comme étant une loi de croissance limitée par l'intégration des solutés au cristal.

$$G = k.SI^n \quad \text{Eq. 3-20}$$

Ali and Schneider (2008) ont également testé une seconde loi de croissance prenant cette fois-ci en compte une sursaturation relative  $S_r$  (Eq. 3-21). Ils ont finalement démontré que les deux types de relations (Eq. 3-20 et Eq. 3-21) peuvent être utilisés indifféremment pour décrire la croissance des cristaux de struvite.

$$G = k.S_r^n$$

$$S_r = \left(\frac{IAP}{K_s}\right)^{\frac{1}{3}} - 1 \quad \text{Eq. 3-21}$$

La loi de croissance utilisant un indice de sursaturation (Eq. 3-20) est la loi retenue pour la suite de cette étude. Les coefficients  $k$  et  $n$  pour la cinétique de croissance de struvite dans l'urine restent cependant inconnus.

### 3.1.2.3 Agglomération et Brisure

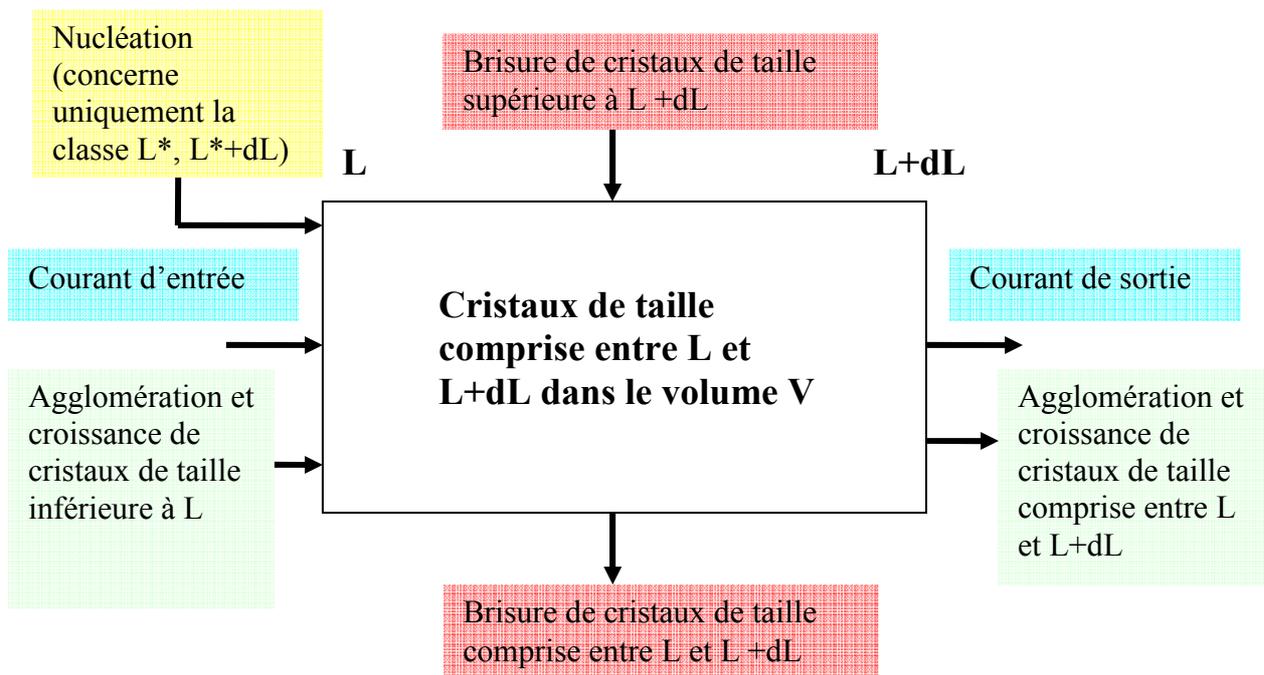
L'agglomération des particules est un phénomène important car elle peut considérablement affecter la distribution de taille des cristaux. Cependant elle relève de mécanismes très complexes qui dépendent de nombreux paramètres, il n'existe donc pas de modèle mathématique simple permettant de décrire ce phénomène.

En ce qui concerne la struvite, Le Corre et al. (2007a) et Bouropoulos and Koutsoukos (2000) se sont intéressés au potentiel zeta des cristaux de struvite. Ils ont montré que celui-ci était compris entre -20 et -30 mV pour un pH variant de 9,2 à 10,5. Ces valeurs de potentiel zeta rendent difficile l'agglomération des cristaux, limitant leur taille finale autour de 100  $\mu\text{m}$ . Pour favoriser l'agglomération, Le Corre et al. (2007a) ont utilisé un coagulant (polyDADMAC) permettant de rapprocher le potentiel électrique du point isoélectrique. Ils ont alors pu augmenter la taille moyenne des cristaux aux alentours de 800  $\mu\text{m}$ .

Enfin, lors de la cristallisation, les cristaux peuvent se briser sous l'effet de contraintes mécaniques liées à l'agitation. Cette brisure va donc dépendre de la puissance d'agitation apportée à la suspension, de la nature et la morphologie des cristaux et de leur taille, les gros cristaux étant davantage soumis à ces phénomènes que les petits.

### 3.1.3 Bilan de population

L'outil principal utilisé pour la modélisation des cristallisoirs est le bilan de population des cristaux. Il permet de prendre en compte l'ensemble des mécanismes de cristallisation en une seule équation. Il consiste à considérer une classe de taille  $[L, L+dL]$  et à considérer l'ensemble des phénomènes qui peuvent apporter ou retirer des cristaux de cette classe (Figure 3-2).



**Figure 3-2 : Principe du bilan de population**

Il s'écrit donc (Eq. 3-22) :

[flux de cristaux sortant] + [débit d'accumulation dans la classe] = [flux de cristaux entrant].

$$\frac{\partial(V\psi_N)}{\partial t} + Q_s\psi_{Ns} + Vr_{BR} + \frac{\partial(VG\psi_N)}{\partial L} = Q_e\psi_{Ne} + Vr_{AG} + Vr_{NT}\delta(L-L^*) \quad \text{Eq. 3-22}$$

V : Volume de l'enceinte.

$\psi_{N(L,t)}$  est la fonction de distribution en nombre non normée telle que  $\psi_{N(L,t)}dL$  représente le nombre de particules par unité de volume de suspension dont la taille est comprise entre L et L+dL.

$\psi_{Ns}$  : Fonction de distribution en nombre non normée dans le courant de sortie.

$\psi_{Ne}$  : Fonction de distribution en nombre non normée dans l'alimentation.

$r_{BR}$  : Distribution des vitesses de brisure ( $m^{-1}.s^{-1}$ ).

$r_{AG}$  : Distribution des vitesses d'agglomération ( $m^{-1}.s^{-1}$ ).

$r_{NT}$  : Distribution des vitesses de nucléation ( $nuclei.m^{-4}.s^{-1}$ ). Seul les germes de taille  $L^*$  sont créés par nucléation.

$G$  : Vitesse de croissance, fonction de la sursaturation et éventuellement de  $L$  ( $m/s$ ).

$Q_e, Q_s$  : débit d'alimentation et de sortie en suspension ( $m^3/s$ ).

$\delta$ : Fonction impulsion de Dirac.

Le bilan de population peut être simplifié sous certaines conditions. Par exemple, en s'appuyant sur les études de Le Corre et al. (2007a) et Bouropoulos and Koutsoukos (2000) l'agglomération des cristaux peut être considérée comme étant négligeable.

De plus, les phénomènes de brisure concernent principalement les particules agglomérées et sont liés à la taille des agglomérats formés. Les monocristaux sont très peu soumis aux phénomènes de brisure (Peng and Williams 1994 ; Lu and Spielman 1985). D'après la littérature, la taille moyenne des cristaux de struvite est aux alentours de 100  $\mu m$ . Dans cette gamme de taille, les phénomènes de brisure peuvent également être négligés.

Une autre hypothèse, couramment utilisée, est l'hypothèse de Mac Cabe selon laquelle la vitesse de croissance est indépendante de la taille des cristaux.

Compte-tenu de ces simplifications, le bilan de population (Eq. 3-22) établi dans le cas d'un réacteur fermé ( $Q_e=Q_s=0$ ), de volume constant, devient (Eq. 3-23) :

$$\frac{\partial(\psi_N)}{\partial t} + G \frac{\partial(\psi_N)}{\partial L} = r_{NT} \delta(L - L^*) \quad \text{Eq. 3-23}$$

De même dans le cas d'une cristallisation en réacteur ouvert sans apport de cristaux dans la solution d'alimentation ( $\psi_{Ne}=0$ ) le bilan de population devient (Eq. 3-24) :

$$\frac{\partial(\psi_N)}{\partial t} + G \frac{\partial(\psi_N)}{\partial L} + \frac{Q_s \cdot \psi_{Ns}}{V} = r_{NT} \delta(L - L^*) \quad \text{Eq. 3-24}$$

Ces bilans de population ainsi simplifiés pourront être résolus et permettront ainsi l'étude des mécanismes de cristallisation de struvite dans l'urine.

### 3.1.4 Conclusion

La cristallisation de struvite peut donc être réalisée suite à l'ajout de magnésium dans une urine hydrolysée, ayant atteint un pH proche de 9. Grâce à cette technique, des pourcentages de récupération du phosphore aux alentours de 99 % ont été mis en avant. Les propriétés physiques de la struvite empêchent l'agglomération des cristaux et limitent leur taille aux alentours de 100  $\mu m$ . Les conditions opératoires, telles que l'agitation ou la

température semblent également avoir une influence sur la taille finale des cristaux. La compréhension de l'influence de l'ensemble des paramètres opératoires sur la cristallisation et sur la taille finale des cristaux nécessite une étude thermodynamique et cinétique du processus. Pour cela, les paramètres cinétiques de croissance et de nucléation doivent être déterminés puis le bilan de population doit être résolu. Différentes manipulations vont donc être réalisées afin de confirmer et compléter les données de la littérature, de déterminer les principaux mécanismes de cristallisation et d'étudier précisément l'influence de différents paramètres et des conditions de mise en œuvre sur la cristallisation.

### *3.2 Dispositifs et protocoles de mise en œuvre de la cristallisation*

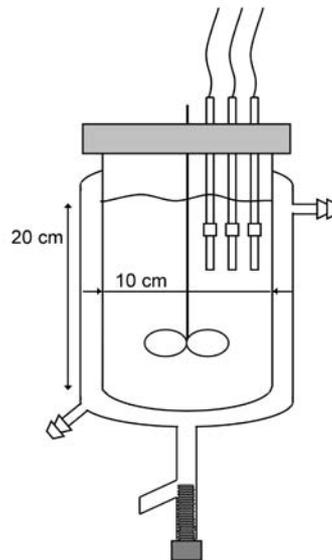
Cette partie présente les différents dispositifs expérimentaux utilisés pour l'étude de la cristallisation. Deux types de manipulations ont été réalisés, en batch et en continu. Les appareils analytiques utilisés, leur principe de fonctionnement et les protocoles mis en œuvre sont détaillés dans le chapitre dédié (Matériels et Méthodes général).

#### **3.2.1 Dispositif de Cristallisation Batch**

##### *3.2.1.1 Réacteur et périphériques (analyses in-situ)*

Les manipulations de cristallisation batch sont réalisées dans un réacteur en verre de 2 L fermé et agité mécaniquement (300 tr/min pour l'urine synthétique et 150 tr/min pour l'urine réelle) (Figure 3-3). Différents mobiles d'agitation, type hélice (diamètre 8 cm) et Rushton (4 pales, diamètre 8 cm) ont été utilisés. La température est maintenue à 20°C grâce à une double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur. Le volume réactionnel est de 1,5 L.

Le pH et la conductivité de la solution sont mesurés in situ par un multimètre muni d'un enregistreur de données. Une sonde de turbidité est également utilisée pour une mesure in situ de la turbidité.



**Figure 3-3 : Schéma du réacteur de cristallisation utilisé pour les manipulations batch.**

### **3.2.1.2 Protocoles opératoires et analyses ex situ**

Afin de provoquer la cristallisation, le magnésium est introduit dans le milieu réactionnel sous forme d'une solution liquide de chlorure de magnésium ( $Mg^{2+}$ ,  $Cl^-$ ) obtenue par dissolution de chlorure de magnésium hexahydraté ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ). Pour l'ensemble des manipulations en batch, la totalité de la solution de magnésium est ajoutée en une seule fois quasi-instantanément à l'aide d'une seringue. La concentration de la solution introduite est ajustée en fonction du ratio Mg : P désiré.

Des échantillons sont prélevés en cours de manipulation. Les concentrations ioniques et en matières organiques des solutions sont déterminées respectivement par chromatographie d'échange d'ions et avec un COT-mètre; les distributions volumiques de tailles des cristaux sont déterminées grâce à un granulomètre laser (cf chapitre 2, Matériels et Méthodes). Enfin, la phase solide est récupérée par filtration de la solution sur filtre en verre Whatman GF 6 puis séchée dans un dessiccateur. La masse de cristaux formés peut ainsi être déterminée par pesée.

### **3.2.1.3 Conditions opératoires des manipulations réalisées en batch**

Les conditions opératoires des différentes manipulations réalisées en batch sont résumées dans le Tableau 3-2. Les fluides réels 1 et 2 utilisés lors des manipulations 3.4.4 et 3.4.5 proviennent de la même collecte mais ont été stockés dans des conditions différentes. L'urine réelle 1 a été stockée avec une agitation magnétique permanente alors que l'urine réelle 2 n'a pas été agitée.

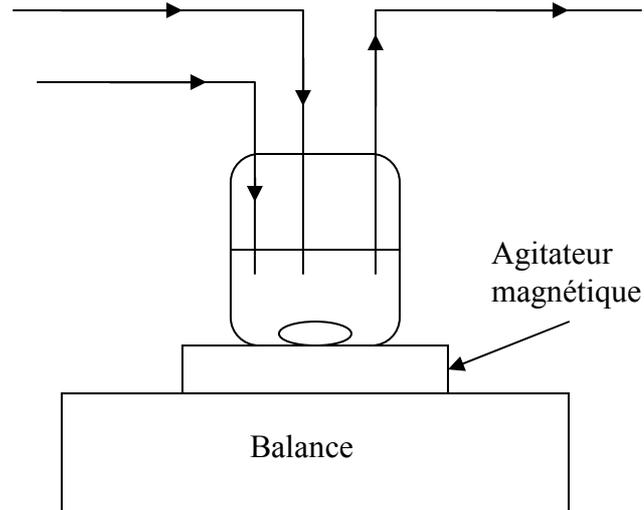
Tableau 3-2 : Conditions opératoires des différentes manipulations réalisées en batch

Type de Fluide	Expérience n°	Apport en magnésium			Conditions d'agitation	
		Volume de la solution (mL)	[Mg <sup>2+</sup> ] apportée (mol.L <sup>-1</sup> )	Ratio Mg : P (. : 1)	Type d'agitateur	Vitesse d'agitation (min <sup>-1</sup> )
Synthétique	A1-1	10	0,018	1,3	Hélice	300
Urine réelle 3 (non agitée)	A1-2	10	0,023	1,3	Rushton	150
Synthétique	A1-3	10	0,006	0,4	Hélice	300
Synthétique	3.4.1	10	0,018	1,3	Hélice	300
	3.4.2	10	0,018	1,3	Rushton	300
	3.4.3	25	0,018	1,3	Hélice	300
Urine réelle 1 (agitée)	3.4.4	10	0,018	1,3	Rushton	150
Urine réelle 2 (non agitée)	3.4.5	10	0,018	1,3	Rushton	150
Synthétique	3.5.1	10	0,018	1,3	Rushton	150
Urine réelle 1 (non agitée)	3.5.2	10	0,018	1,3	Rushton	150
Surnageant urine réelle 1 non agitée 4000 g	3.5.3	10	0,018	1,3	Rushton	150

### 3.2.2 Dispositif expérimental de cristallisation en continu

Les manipulations en continu ont été réalisées grâce au dispositif expérimental représenté sur la Figure 3-4. Celui-ci est composé d'un béccher de 150 mL contenant un barreau aimanté et reposant sur un agitateur magnétique. Le réacteur de cristallisation est alimenté en continu en fluide grâce à une pompe péristaltique Gilson (Minipuls 2). L'alimentation en magnésium est réalisée en continu grâce à une seconde pompe Gilson (Minipuls 2). Enfin, l'extraction continue est réalisée grâce à une troisième pompe Gilson (Minipuls 3).

Le réacteur de cristallisation est disposé sur une balance afin de vérifier qu'il n'y a pas d'accumulation à l'intérieur de celui-ci. Du fait de la taille réduite du béccher de cristallisation (150 mL) la sonde de turbidité, utilisée lors des réactions en batch, n'a pu être utilisée lors des manipulations en continu.



**Figure 3-4 : Dispositif expérimental pour les manipulations en continu.**

### ***3.2.2.1 Conditions opératoires des manipulations réalisées en continu***

Les conditions opératoires des différentes manipulations réalisées en continu sont résumées dans le Tableau 3-3. Les manipulations 3.6.1 à 3.6.6 ont été réalisées en Réacteur Continu Parfaitement Agité (RCPA). Les manipulations 3.6.7-3.6.9, notées « réacteur fermé », ont été réalisées dans le même réacteur mais sans alimentation ni soutirage de liquide.

Tableau 3-3 : Conditions opératoires des différentes manipulations menées en continu

Manip. n°	Fluide	Mode	V <sub>solution</sub> (mL)	N (tr/min)	[Mg <sup>2+</sup> ] mol/L	Ratio Mg : P (...:1)	V <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> (mL)	Q <sub>Mg<sup>2+</sup></sub> (L/h)	Q <sub>alim</sub> (L/h)	Temps de séjour (s)
3.6.1	Synthétique	RCPA	31,7	200	0,18	1,3	-	0,05	0,5	228
3.6.2	Synthétique	RCPA	31,7	600	0,18	1,3	-	0,05	0,5	228
3.6.3	Synthétique	RCPA	99,5	200	0,18	1,3	-	0,05	0,5	716
3.6.4	Synthétique	RCPA	34	200	0,27	1,1	-	0,07	1,2	102
3.6.5	Surnageant urine réelle 4 (non agitée) 4000 g	RCPA	39	200	0,17	1,2	-	0,07	0,6	210
3.6.6	Urine réelle 4 (non agitée)	RCPA	39	200	0,17	1,2	-	0,07	0,6	210
3.6.7	Synthétique	Réacteur fermé	30	200	0,18	1,6	3	-	-	-
3.6.8	Surnageant urine réelle 4 (non agitée) 4000 g	Réacteur fermé	30	200	0,27	1,6	3	-	-	-
3.6.9	Urine réelle 4 (non agitée)	Réacteur fermé	30	200	0,24	1,6	3	-	-	-

### 3.2.3 Essais préliminaires

Afin de se familiariser avec la manipulation de l'urine, de mettre aux point différents protocoles opératoires et de confirmer les résultats de la littérature, une première série de manipulations a été menée. Cette première série a été réalisée sur fluide synthétique (manipulation A1-1) et sur urine réelle (manipulation A1-2) dans le but d'évaluer les rendements de récupération, la pureté, la forme et la taille des cristaux obtenus avec ces deux types de fluides. Enfin, un suivi de cinétique de cristallisation a été réalisé (manipulation A1-3) afin d'évaluer la vitesse de réaction. Les résultats de ces essais préliminaires sont présentés dans l'annexe 1.

### *3.3 Détermination des paramètres cinétiques de précipitation*

Comme il a été dit précédemment, la littérature présente peu de données cinétiques relatives à la précipitation de struvite dans l'urine. Aussi, elles ont dû être déterminées expérimentalement au cours de cette étude.

A cet effet, une méthode couplant la résolution du bilan de population à des mesures de turbidité in-situ a été développée.

Cette partie du travail a fait l'objet d'une publication dans la revue *Water Research* (Editions Elsevier) sous le titre « Determination of struvite crystallization mechanisms in urine using turbidity measurement » Triger et al. (2012) . Un large extrait de cet article est repris ci-après.

Afin d'éviter des redites, le début de l'introduction, la partie « literature review » ainsi que le paragraphe « materials » de l'article original ont été supprimés. Ces points font en effet déjà l'objet de parties spécifiques dans le présent manuscrit de thèse. De plus, la numérotation des paragraphes, figures, tableaux et équations a été modifiée par rapport à l'original afin d'être en harmonie avec le format utilisé dans le manuscrit de thèse.

Adossée à une modélisation simplifiée des mécanismes de cristallisation, la méthode qui a été développée permet de déterminer les paramètres cinétiques de nucléation et de croissance de la struvite. La méthode a été validée en fluide synthétique et en urine réelle. Elle a permis de mettre en évidence l'influence de paramètres opératoires comme l'agitation, le mode d'introduction du magnésium ou les conditions de stockage de l'urine avant précipitation. Enfin quelques limites de la méthodologie ont été identifiées et sont discutées en fin d'article.

Extrait de l'article: Determination of struvite crystallization mechanisms in urine using turbidity measurement.

The objectives of the study presented here is to characterize the kinetics and mechanisms of struvite crystallization from urine. An original methodology coupling the resolution of the population balance equation to turbidity measurements was developed. It was applied to the determination of the mechanisms (principally nucleation and growth rate) involved in the batch precipitation of struvite from urine under different experimental conditions. First, literature elements are given for the writing of the crystallization kinetics and the population balance equations. Then the experimental setup and conditions are described and the methodology is explained. Afterwards, the validation of the method is presented, first in synthetic urine, the composition of which was perfectly controlled, and then in real urine. Then the method was applied to study the influence of different parameters, like mixing phenomena and segregation on the crystallization process. The results are discussed so as the limitations of the model, and new parameters (attrition phenomena and storage conditions of urine) that were not taken into account by this model but which influence the crystallization are finally highlighted.

### 3.3.1 Materials and method

#### 3.3.1.1 Experimental conditions

The values of the kinetic parameters  $k$ ,  $n$  and  $A_1$  (Eq. 3-18, Eq. 3-20) not having been reported in the literature to date, various experiments were carried out in order to determine their values under the influence of the operating parameters.

A first set of experiments (Exp 3.4.1, Exp 3.4.2 and Exp 3.4.3) was performed with synthetic urine. The initial composition of the solution is summarized in Table 3-1.

A second set of experiments (Exp 3.4.4 and Exp 3.4.5) used hydrolyzed human urine collected in the laboratory. In this work, the hydrolysis of urea to ammonia was allowed to occur naturally. Enzymes such as urease, naturally present in urine, can induce hydrolysis provided that the urine is stored for a sufficiently long time. In order to study the effect of storage conditions on the crystallization process, the collected urine was divided into two samples of 2 L each and stored in two different ways. The first sample was stored in a beaker closed with parafilm and with continuous mixing by a magnetic stirrer (urine 1). The second sample was stored in a hermetically closed can, opened and promptly stirred for analysis only (urine 2). The crystallization process took place 7 and 9 days after collection for urine 1 and 2 respectively, in order to ensure that the urea was totally hydrolyzed into ammonium and carbonate. The compositions of urine 1 and 2 are summarized in Table 3-1.

**Table 3-1: Initial composition of synthetic and real urine used.  $\pm$  is the standard deviation.**

	Synthetic urine	Real urine 1	Real urine 2
[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg/L)	436 $\pm$ 21.8	432 $\pm$ 21.6	446 $\pm$ 22.3
[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ] (mg/L)	6547 $\pm$ 327.3	3073 $\pm$ 153.6	3930 $\pm$ 196.5
pH	9.31	9.29	9.35
$\sigma$ (mS/cm)	41.3	29.8	38.7
TOC (mgC/L)	0.0300 $\pm$ 0.0015	3036 $\pm$ 150	3580 $\pm$ 180

The conditions of the experiments are summarized in Table 3-2. Magnesium was supplied to the solution, always with the same molar ratio Mg:P = 1.3:1, using a solution of magnesium chloride. The volume of magnesium was different in experiment Exp 3.4.3 but the molar Mg quantity was exactly the same as in the other experiments.

Table 3-2: Operational parameters and results obtained during different experiments and their modelling.

		Operational parameters					Results							
		Magnesium supply			Mixing conditions		Kinetic parameters			Final crystal size distribution characteristics			Turbidity	
Type of solution	Experiment / Model n°	Volume of feed solution (mL)	[Mg <sup>2+</sup> ] in feed solution (mol/L)	[Mg <sup>2+</sup> ] Supplied (mol/L)	Stirrer type	Stirring rate (min <sup>-1</sup> )	k (µm/s)	n	A <sub>1</sub> (nuclei/(m <sup>3</sup> ·s))	L(0,5) (µm)	L[4,3] (µm)	Mode (µm)	τ <sub>λ</sub> calc max (cm <sup>-1</sup> )	τ <sub>λ</sub> theo max (cm <sup>-1</sup> )
Synthetic	Exp 3.4.1	10	2.75	0.018	Helix	300	1.8	1.8	3.40×10 <sup>9</sup>	54.1	57.3	52.5	2.9	-
	Mod 3.4.1			0.018			1.8	1.8	3.40×10 <sup>9</sup>	52.5	56.9	52.5	-	1.2
	Exp 3.4.2	10	2.75	0.018	Rushton	300	2	2	4.5×10 <sup>9</sup>	-	-	-	2.8	-
	Mod 3.4.2			0.018			2	2	4.5×10 <sup>9</sup>	-	-	-	-	1.3
	Exp 3.4.3	25	1.1	0.018	Helix	300	1.75	1.15	6.7×10 <sup>9</sup>	-	46.6	-	3.8	-
	Mod 3.4.3			0.018			1.75	1.15	6.7×10 <sup>9</sup>	-	-	-	-	1.5
Real urine 1	Exp 3.4.4	10	2.75	0.018	Rushton	150	1.8	2	5.7×10 <sup>9</sup>	-	31	-	5.2	-
	Mod 3.4.4			0.018			1.8	2	5.7×10 <sup>9</sup>	-	-	-	-	1.4
Real urine 2	Exp 3.4.5	10	2.75	0.018	Rushton	150	1.5	1.8	5.7×10 <sup>9</sup>	45.6	68.1	45.7	3.8	-
	Mod 3.4.5			0.018			1.5	1.8	5.7×10 <sup>9</sup>	45.7	45.4	45.7	-	1.5

L(0,5) is the median of the distribution and L[4,3] is the average size in volume. τ<sub>λ, calc max</sub> is the calculated turbidity obtained with experimental CSD and τ<sub>λ, theo max</sub> is the theoretical turbidity obtained with population balance resolution.

### 3.3.1.2 Method

The population balance equation (Eq. 3-22) usually has no analytical solution but can be solved through a first order discretization Euler scheme (Eq. 3-25).

$$\psi_N(L, t + \Delta t) = \psi_N(L, t) - \frac{\Delta t}{\Delta L} (G(L, t) \cdot \psi_N(L, t) - G(L - \Delta L, t) \cdot \psi_N(L - \Delta L, t)) + r_{NT}(t) \delta(L - L^*) \cdot \Delta t \quad \text{Eq. 3-25}$$

The calculation parameters, time step ( $\Delta t$ ) and initial size of nuclei ( $L^*$ ), were arbitrarily chosen as 0.05 s and 0.1  $\mu\text{m}$  respectively. To compare theoretical and experimental results, the theoretical spatial step ( $\Delta L$ ) was fitted to the logarithmic spatial step supplied by the granulometer.

#### 3.3.1.2.1 Mass balance

To calculate the supersaturation index (SI), the concentrations of the reactants had to be known at each time. For that purpose, a mass balance was performed based on the difference in the total volume of crystals between time  $t$  and time  $t + \Delta t$ . The consumption of reagents during  $\Delta t$ , and consequently their residual concentration, could be evaluated at time  $t + \Delta t$  (Eq. 3-26).

$$V_s(t) = \int_0^{\infty} \frac{\pi}{6} L^3 \psi_N(L, t) dL$$

$$n_s(t) = \frac{V_s(t) \rho_s}{M_s}$$

$$\Delta n_s = \frac{V_s(t + \Delta t) - V_s(t)}{M_s} \rho_s$$

$$c(t + \Delta t) = c(t) - \frac{\Delta n_s}{V_L} \quad \text{Eq. 3-26}$$

$V_s$  is the total volume of crystals,  $n_s$  the number of moles of struvite calculated using the density ( $\rho_s$ ) and the molecular weight of struvite ( $M_s$ ).  $\Delta n_s$  is the total number of moles consumed between time  $t$  and time  $t + \Delta t$ . The reagent molar concentration at time  $t + \Delta t$  ( $c(t + \Delta t)$ ) was calculated by subtracting the total number of moles consumed divided by the volume of the solution from the reagent molar concentration at time  $t$  ( $c(t)$ ).

The calculation procedure was the same for all 3 reagent species since their stoichiometric coefficients were all equal to 1 (Eq. 3-1).

## 3.3.1.2.2 Turbidity

The kinetic parameters for struvite growth and nucleation rates in real urine are unknown and their determination required the development of a method to measure the kinetics. Inspired by the work of Herri et al. (1999) the method for experimentally measuring turbidity was based on the scattering of a parallel beam of light of wavelength ( $\lambda$ ) upon crossing a suspension. The scattering depended on the number and the size of particles in the suspension. At a given wavelength, it could be calculated according to the Mie theory (Eq. 3-28).  $Q_{Sca}$  is the struvite diffusion coefficient at a fixed wavelength and, for a given size, is the quotient of the refractive indices of struvite and water. As struvite particles were not absorbent and the  $m_\lambda$  coefficient was close to 1, the Van de Hulst (1957) law was used (Eq. 3-27).  $\tau_\lambda$  is the struvite suspension turbidity at a fixed wavelength ( $\lambda$ ).

$$Q_{Sca} = 2 - \frac{4}{\rho} \sin(\rho) + \frac{4}{\rho^2} (1 - \cos(\rho)) \quad \text{Eq. 3-27}$$

$$\rho = 2 \cdot (m_\lambda - 1) \frac{\pi \cdot L}{\lambda}$$

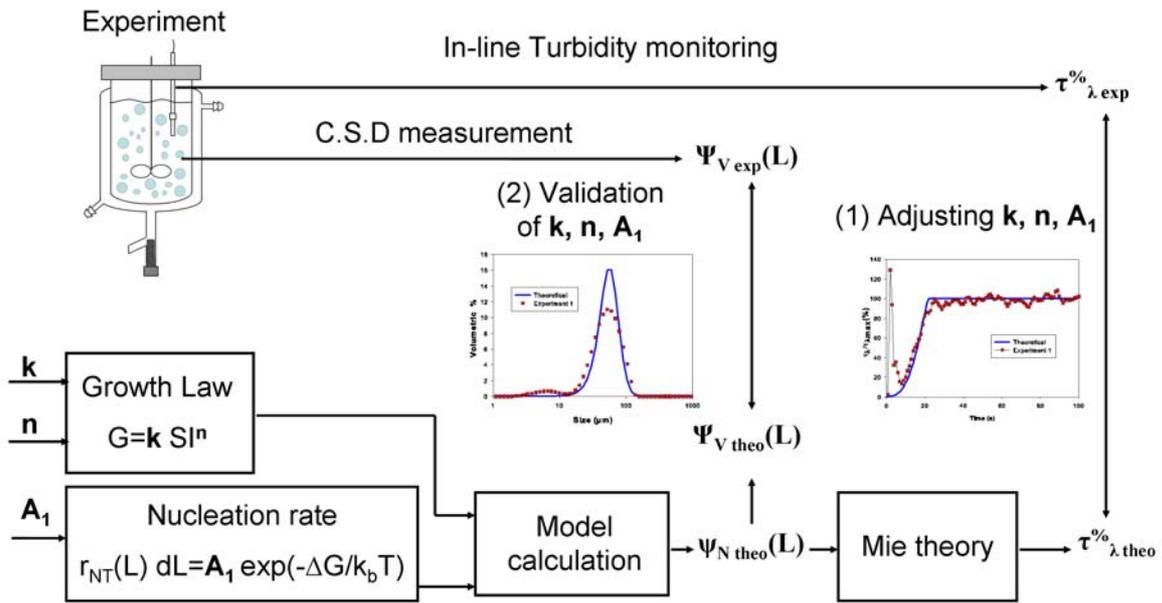
$$m_\lambda = \frac{n_{\lambda, \text{stru}}}{n_{\lambda, \text{milieu}}} = \frac{1.49}{1.33} = 1.12$$

$$\tau_\lambda(t) = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty Q_{Sca}(\lambda, L, m_\lambda) L^2 \psi_N(L, t) dL \quad \text{Eq. 3-28}$$

Thus, the Mie theory calculated the turbidity created by a population of crystals from its size function distribution in number  $\psi_N(L, t)$ .

The Mie theory could also be used to estimate a theoretical turbidity ( $\tau_{\lambda \text{ theo}}$ ) from a theoretical size distribution in number ( $\psi_{N \text{ theo}}(L)$ ) obtained by solving the population balance (Eq. 3-25) and this was made adimensional ( $\tau_{\lambda \text{ theo}}^{\%}$ ) using the final turbidity ( $\tau_{\lambda \text{ max}}$ ). The theoretical size distribution in number ( $\psi_{N \text{ theo}}(L)$ ) was converted to volumetric size distribution ( $\Psi_{V \text{ theo}}(L)$ ) (Eq. 3-29).

$$\Psi_{V \text{ theo}}(L) = \frac{\psi_{N \text{ theo}}(L) L^3 dL}{\int_0^\infty \psi_{N \text{ theo}}(L) L^3 dL} \quad \text{Eq. 3-29}$$



**Figure 3-5: Schematic representation of the methodology.**  $k$ ,  $n$ ,  $A_1$  are the kinetics parameter of crystallization.  $\tau_{\lambda}^{\% \text{ exp}}$  and  $\tau_{\lambda}^{\% \text{ theo}}$  are the experimental and theoretical turbidity (%) respectively.  $\Psi_{V \text{ exp}}$  and  $\Psi_{V \text{ theo}}$  are experimental and theoretical volumetric size distribution.  $\psi_{N \text{ theo}}$  is the theoretical size distribution function in number

Figure 3-5 is a schematic representation of the methodology used to determine struvite crystallization mechanisms. The resolution of Eq. 3-23 by a first order discretization Euler scheme allows the temporal evolution of the density of population ( $\psi_{N \text{ theo}}(L)$ ) to be estimated from the kinetic parameters of growth and nucleation ( $k$ ,  $n$ ,  $A_1$ ). Then, its implementation in Eq. 3-28 gives the temporal evolution of turbidity ( $\tau_{\lambda}^{\% \text{ theo}}$ ). Fitting theoretical turbidity ( $\tau_{\lambda}^{\% \text{ theo}}$ ) evolution with experimental measurements ( $\tau_{\lambda}^{\% \text{ exp}}$ ) allows the kinetic coefficients ( $k$ ,  $n$  and  $A_1$ ) to be adjusted with the least square method. The coefficients are validated by the comparison of final CSDs (experimental ( $\Psi_{V \text{ exp}}(L)$ ) and theoretical ( $\Psi_{V \text{ theo}}(L)$ )).

Moreover, a turbidity value ( $\tau_{\lambda \text{ calc}}$ ) could be evaluated with the volumetric size distribution delivered by the granulometer ( $\Psi_{V \text{ exp}}(L)$ ). But, in order for Mie theory to be usable, this experimental value had to be converted to a size distribution in number ( $\psi_{N \text{ exp}}(L)$ ). This was achieved using the total mass of crystals ( $m_s$ ) (Eq. 3-30).

$$\psi_{N \text{ exp}}(L)dL = \Psi_{V \text{ exp}}(L) \frac{m_s}{\frac{\pi}{6} L^3 M_s} \tag{Eq. 3-30}$$

Then the number of crystals per cubic metre ( $N$ ) in the size class  $[L_1 \ L_2]$  could also be evaluated (Eq. 3-31).

$$N = \int_{L_1}^{L_2} \Psi_{N_{\text{exp}}}(L) dL$$

Eq. 3-31

### 3.3.2 Methodology validation

#### 3.3.2.1 Methodology validation with synthetic urine

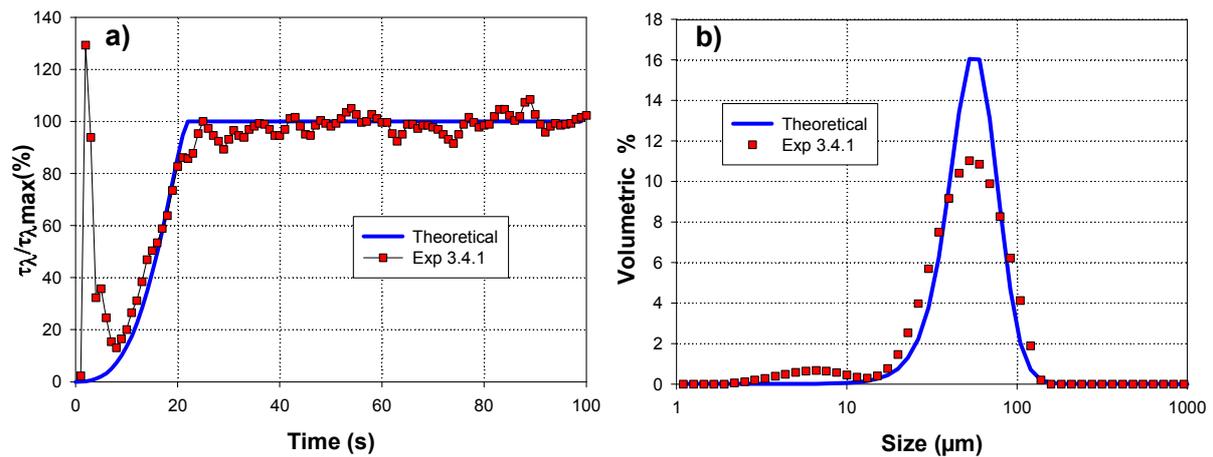


Figure 3-6: Comparison between experimental and theoretical results for synthetic urine (Exp 3.4.1 and Mod 3.4.1 in Table 3-2) : a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.

The mass of struvite collected at the end of the batch reaction was 4.84 g, which corresponds to a phosphorus recovery yield of about 94 % for this synthetic urine.

The experimental turbidity curve ( $\tau_{\lambda}^{\% \text{ exp}}$ ) (Figure 3-6.a) had two parts, a transition period and a final plateau. The turbidity of the suspension was a function of the number and size of the crystals. After 20 seconds it did not evolve further, which indicated that the crystallization process had stopped. Thus, this method allowed the reaction time to be measured precisely. The experimental crystal size distribution showed a slightly bimodal character with the presence of fine particles of sizes between 2 and 10  $\mu\text{m}$  and larger crystals of sizes between 10 and 100  $\mu\text{m}$  (Figure 3-6.b).

The crystallization mechanisms were determined according to the methodology presented below. First, the adjustment of the second part of the experimental ( $\tau_{\lambda}^{\% \text{ exp}}$ ) and theoretical ( $\tau_{\lambda}^{\% \text{ theo}}$ ) turbidity curves (Figure 3-6.a) by the least squares method permitted the kinetic coefficients to be determined (Table 3-2).

Secondly, the comparison between the theoretical ( $\Psi_{V \text{ theo}}(L)$ ) and experimental ( $\Psi_{V \text{ exp}}(L)$ ) volume size distributions (Figure 3-6.b) validated these coefficients. The characteristics of the corresponding distributions are presented in Table 3-2.

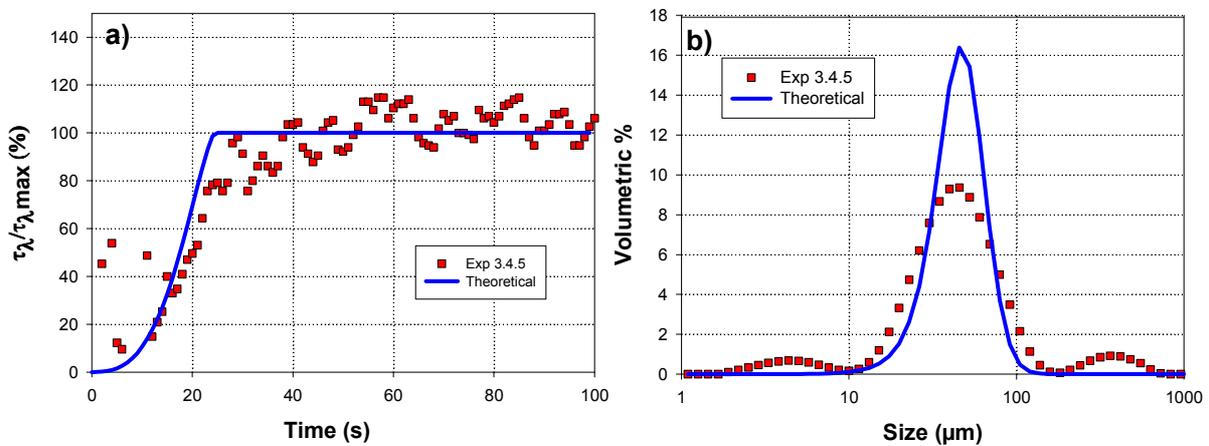
The differences between the median, the average size in volume and the mode of the distributions were very low (less than 5 %) (Table 3-2). This underlines a very good accuracy

between the theoretical and experimental values, validating the supposed mechanisms of crystallization and the methodology employed.

However, the experimental distribution was wider than the theoretical one, presented a lower maximum peak and a small bimodal shape (Figure 3-6.b). This can be explained by segregation phenomena and mixing effects within the reactor as pointed out by the turbidity peak at the beginning of the reaction and by the slightly bimodal character of the final experimental CSD.

These issues will be discussed later in the paper.

### 3.3.2.2 Validation in real urine



**Figure 3-7: Comparison between experimental and theoretical results for real urine 2 (Exp 3.4.5 and Mod 3.4.5 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.**

With real urine, a final concentration of phosphate of  $4.84 \text{ mgP.L}^{-1}$  was measured, and showed that more than 98 % of the phosphorus could be recovered from real urine by magnesium addition using a Mg:P ratio of 1.3:1.

The turbidity evolution in real urine 2 showed that the crystallization kinetics was also very fast as the reaction ended in about 20 seconds (Figure 3-7.a). However, large fluctuations of the experimental turbidity were observed during crystallization. This can be explained by the presence of small crystals formed spontaneously during the storage owing to the small amount of magnesium naturally present in urine.

The experimental crystal size distribution (Figure 3-7.b) showed a trimodal character with the presence of particles of sizes between 2 and 10  $\mu\text{m}$ , 10 and 100  $\mu\text{m}$  and bigger crystals between 200 and 600  $\mu\text{m}$ , which increased the average size in volume with regard to the theoretical calculation (Table 3-2). The presence of these bigger crystals can be explained by the initial presence of small crystals which acted as seed material.

Fitting the theoretical turbidity curve with the experimental one gave the crystallization kinetics summarized in the following table (Table 3-2).

Then, the comparison between the theoretical and experimental final volume distributions (Figure 3-7.b) shows a good accuracy between the theoretical model and experimental values, and validates the kinetic mechanisms proposed.

The differences between experimental and theoretical mean volume moments are mainly due to the third population of crystals of sizes between 200 and 600  $\mu\text{m}$ , which shifted the theoretical average size in volume to higher values (Table 3-2).

Struvite crystallization from real urine is more complex and more difficult to study because of the variability of the fluid and the presence of large quantities of organic matter (Table 3-1). However, the crystallization kinetics in the synthetic and real fluids are close (Table 3-2). Thus, the strong organic matter concentration seems to have a limited effect on the crystallization, which is in agreement with the study by Tilley et al. (2008b) .

The slight difference between the values of  $k$  and  $A_1$  for the two fluids can be explained by various factors. First, in order to avoid foam formation, which could interfere with the turbidity monitoring, the mixing rate in the real urine was decreased to 150 rpm. Secondly, the ammonium concentration is an important parameter because it intervenes in the calculation of the supersaturation index. However, its concentration in real urine 2 was lower than in the synthetic solution, probably because the urea hydrolysis was not total and because of ammonia volatilization (Table 3-1).

### 3.3.3 Discussion

Some phenomena such as crystal attrition or the presence of crystals formed spontaneously during urine storage and hydrolysis were not taken into account in the methodology presented. However, their influences on the crystallization process may explain the discrepancy between the theoretical model and the experiment.

#### ***3.3.3.1 Influence of mixing conditions***

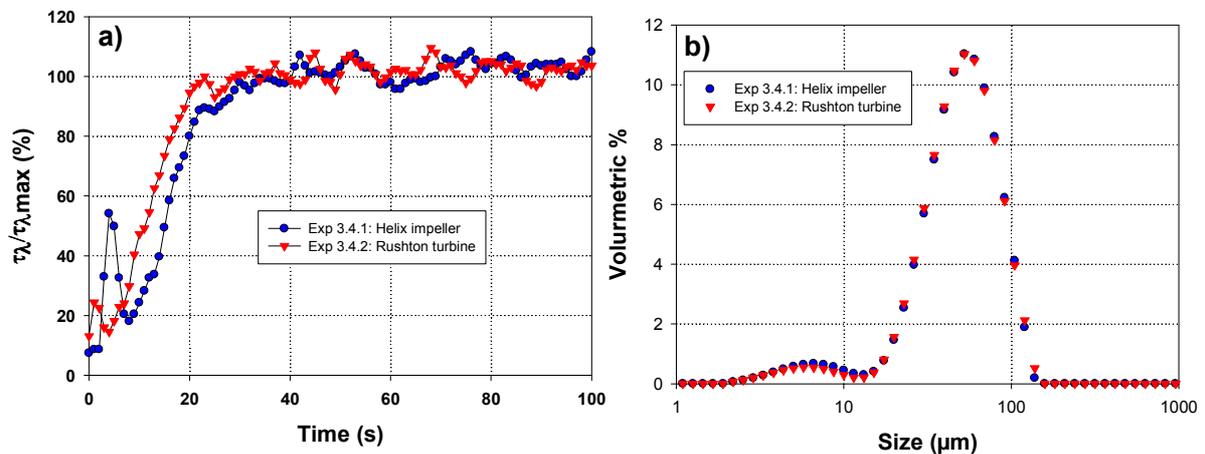
##### 3.3.3.1.1 Micro / meso mixing

The theoretical model described in section 2 assumes perfect homogenization of the solution down to the molecular scale. In reality, segregation in the vessel was considerable, particularly at the beginning of crystallization, that is to say when magnesium was fed to the solution.

The reactor can be divided into two zones: the feed zone and the bulk. The feed zone exchanges mass with the bulk zone according to the micro mixing times. Meso-mixing is responsible for the dispersal of the feed plume as aggregates. These aggregates mix into the vessel contents under the effect of macro-mixing. Nucleation takes place essentially in the feed zone, and growth in the bulk zone (Zauner and Jones 2002).

## 3.3.3.1.2 Mixing effect

In order to underline the effect of mixing on the crystallization process, mixing power was increased using a Rushton turbine (experiment Exp 3.4.2) instead of a helix impeller (experiment Exp 3.4.1).



**Figure 3-8: Effect of the mixing device on crystallization from synthetic urine (Exp 3.4.1 and Exp 3.4.2 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.**

Figure 3-8.a represents the turbidity variation during experiments Exp 3.4.1 and Exp 3.4.2, carried out respectively with a Helix impeller and Rushton turbine. Turbidity variation during experiment Exp 3.4.2 was faster than during experiment Exp 3.4.1. Moreover, the length of the transition period and the height of the initial peak were smaller during experiment Exp 3.4.2. Figure 3-8.b compares the final CSD obtained with these two mixing devices. Mixing conditions seem to have no influence on the final CSD.

The power number of the Rushton turbine (around 4) was higher than the power number of the helix impeller (between 0.2 and 1), so the mixing power supplied to the solution (at the same speed) was increased with the Rushton turbine. It was around 1.6 W with the Rushton turbine and between 0.08-0.41 W with the helix impeller. Thus it decreased meso, micro and macro-mixing times. With the helix impeller, the meso-mixing time was higher and restricted the nucleation to a more limited zone than with the Rushton turbine. Thus, the nucleation rate and the crystallization kinetics with the Rushton turbine were higher than with the Helix impeller, as shown in Table 3-2. These results are in accordance with the study by Zauner and Jones (2002), that explains that, under good micro-mixing conditions, the nucleation rates show a maximum at medium meso-mixing times.

Turbidity measurement enabled the influence of the mixing effect on the crystallization kinetics to be studied. Its influence on the final crystal was too small to be detectable by comparison of the final size distributions (Figure 3-8.b). Thus, this method permitted a fine study of the influence of mixing conditions on the crystallization mechanisms.

## 3.3.3.1.3 Influence of the feed plume. Segregation effect

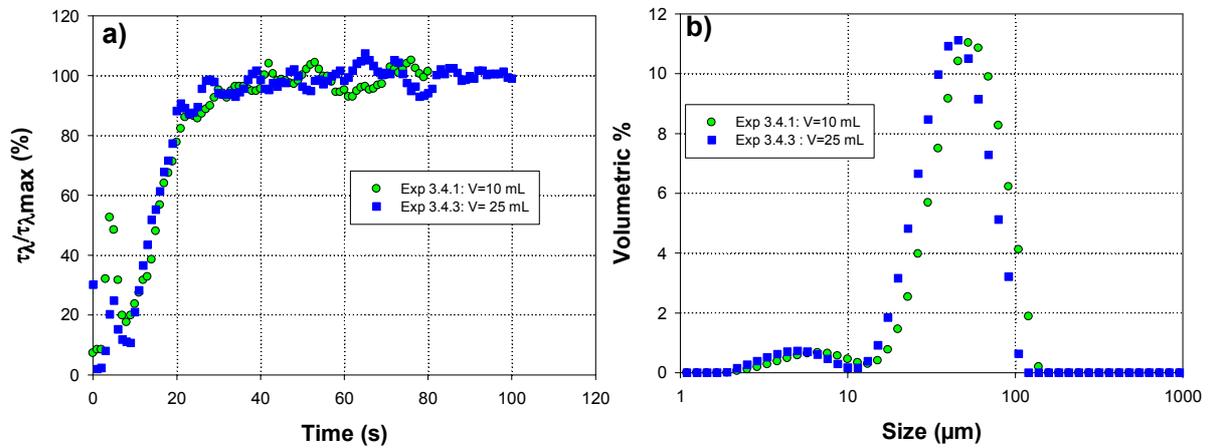


Figure 3-9: Effect of feed plume on crystallization from synthetic urine (Exp 3.4.1 and Exp 3.4.3 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.

The influence of segregation in the vessel could be demonstrated by changing the volume of the feed plume. In experiment Exp 3.4.3, the feed plume volume was 25 mL, as against 10 mL during experiment Exp 3.4.1.

Figure 3-9.a compares the turbidity evolution and Figure 3-9.b the final crystal size distributions obtained experimentally during experiments Exp 3.4.1 and Exp 3.4.3. The feed plume volume seems to have little impact on turbidity evolution. However, the final crystal size distributions obtained during experiment Exp 3.4.3 was shifted to the left with regard to that obtained during experiment Exp 3.4.1 (Figure 3-9.b). This is underlined by an average size in volume of 46.6  $\mu\text{m}$  during experiment Exp 3.4.3, against 57.3  $\mu\text{m}$  during experiment Exp 3.4.1 (Table 3-2).

Moreover, the determination of the mechanisms demonstrated an increase in the nucleation rate and a modification of the kinetic parameter,  $n$ , when the supply zone was increased (experiment Exp 3.4.3) (Table 3-2).

Thus, increasing the feed plume volume from 10 to 25 mL increased the nucleation zone and the global nucleation rate, which reduced the final crystal sizes.

The Segregated Feed Model (SFM) could be used to take the segregation effect into consideration and to enhance crystallization modelling. However, the calculation time would be considerably increased, thus reducing the interest of the methodology presented in this paper. Indeed, one of the advantages of this methodology is that it can evaluate crystallization mechanisms rapidly.

### 3.3.3.2 Urine storage and hydrolysis conditions

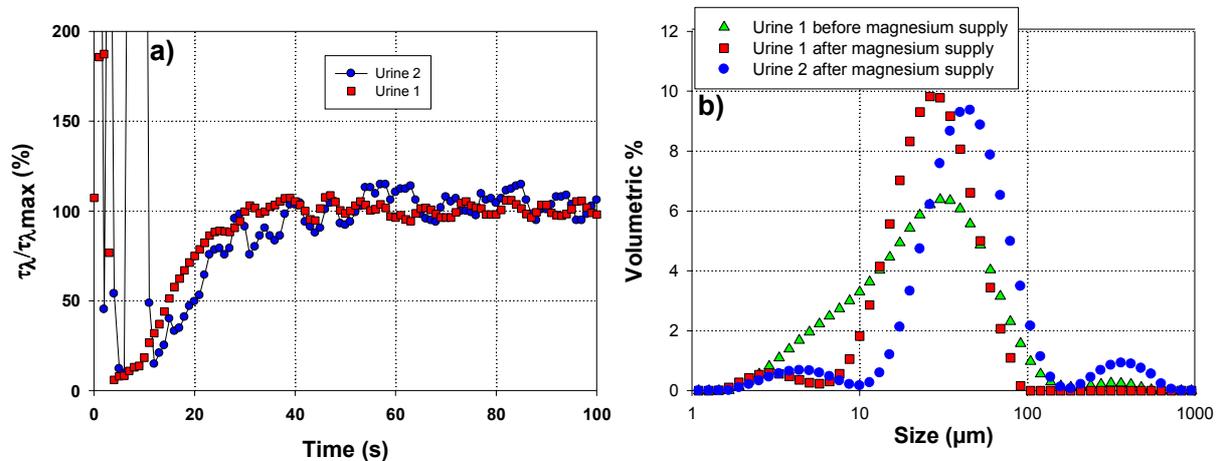


Figure 3-10: Effect of urine storage on crystallization from real urine (Exp 3.4.4 and Exp3.4. 5 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.

Figure 3-10.a compares the turbidity evolution during crystallization from urine 1 (continuously mixed during storage) and urine 2 (promptly stirred during storage) for the experiments Exp 3.4.4 and Exp 3.4.5 in Table 3-2. Turbidity evolution was more stable with urine 1 than with urine 2. Yet the two experiments showed similar variation and close kinetic parameters.

Figure 3-10.b shows the crystal size distribution in urine 1 before and after magnesium was supplied and in urine 2 after magnesium was supplied. The size distribution of the crystals present in urine 2 before magnesium supply could not be measured with the granulometer because they were smaller than 1  $\mu\text{m}$ . As already mentioned, these initial crystals are formed during hydrolysis owing to the natural magnesium concentration in urine. The results show that this spontaneous crystallization is influenced by mixing conditions during urine storage. Indeed in urine 1, continuously stirred, crystals formed spontaneously could grow and reached a relatively large volume moment mean size, about 35  $\mu\text{m}$  (Figure 3-10.b). However in urine 2, the absence of stirring made the crystal growth difficult, resulting in smaller initial crystals. This suggests that crystal growth during spontaneous struvite precipitation is essentially controlled by mass transfer phenomena, at least in the absence of stirring.

Secondly, after magnesium supply, the turbidity monitoring gave very close values for the kinetic parameters for urine 1 and urine 2 (Exp 3.4.4 and Exp 3.4.5, Table 3-2). However, differences were observed between the final CSD (Figure 3-10.b and Table 3-2), which was shifted to the right for urine 2 compared to that obtained from urine 1. They can be attributed to spontaneously formed initial crystals. In urine 2 initial crystals were very small but quite numerous. They seemed to act as seeds and give birth to a new population of crystals, with sizes between 200 and 600  $\mu\text{m}$ . In this case, crystal growth seemed to be faster than nucleation, thus leading to higher mean particle sizes. On the other hand in urine 1 the initial crystals were larger but probably less numerous, thus representing a quite small

crystals surface. Their growth did not compete much with primary nucleation, and the final particle sizes were smaller in that case.

These results are quite in contradiction with the observations of Ronteltap et al. (2010) . These authors studied the influence of initial crystals on the final particle size obtained after magnesium supply. They showed that initial crystals with sizes between 1.6  $\mu\text{m}$  and 1.95  $\mu\text{m}$  did not influence the final CSD. Probably the urine storage conditions were different as ours and the number (and surface) of initial crystals was too small to influence struvite precipitation.

Thus urine storage and hydrolysis conditions can have an important effect on the initial and the final crystal size distribution and need to be controlled in order to optimize phosphorus recovery. The formation of small crystals during storage seems to be preferable for increasing the final crystal size. However further studies have to be carried out in order to better understand and interpret the influence of operational conditions on spontaneous crystallization during urine hydrolysis.

### 3.3.3.3 Methodology limits

#### 3.3.3.3.1 Attrition

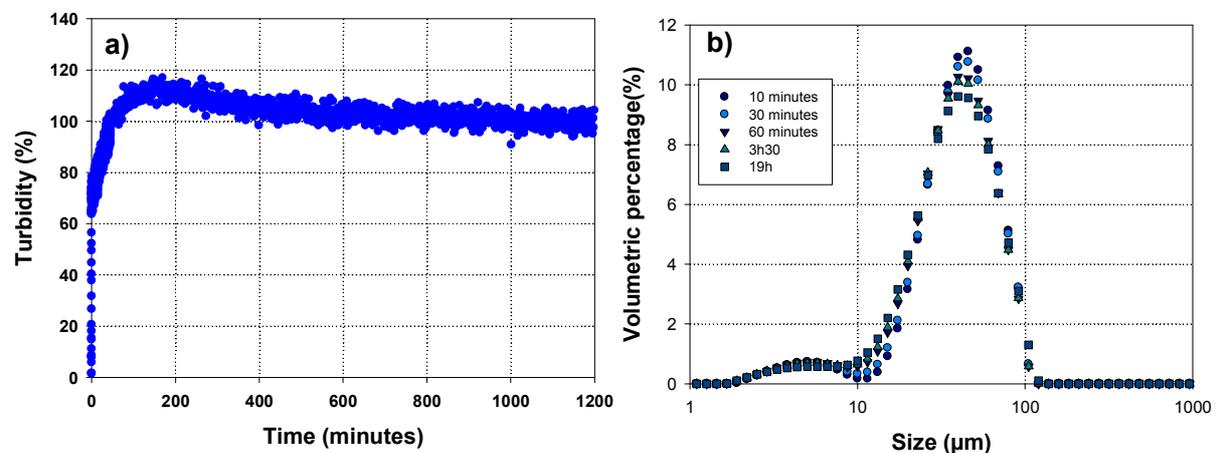


Figure 3-11: Long-term evolution during crystallization from synthetic urine (Exp 3.4.3 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.

In a first approach, attrition and breakage were not taken into account in the model but the bimodal shape of the final experimental CSD highlights these phenomena (Figure 3-6.b, Figure 3-7.b). Peglow et al. (2006) explained that the bimodal shape of the crystal size distribution is caused by attrition phenomena.

Attrition phenomena could be evidenced by monitoring turbidity and CSD long-term evolution under mixing (Figure 3-11.a) during experiment Exp 3.4.3. After about 20 seconds, the crystallization process stopped because phosphate concentration in the bulk was close

to zero. However, Figure 3-11.a shows that turbidity still evolved after 20 seconds due to mechanical phenomena like attrition.

**Table 3-3: Long-term evolution of crystal number per cubic metre.**

Time (min)	10	30	60	210	1140
Crystal size < 26 $\mu\text{m}$	$3.64 \cdot 10^{12}$	$4.20 \cdot 10^{12}$	$4.45 \cdot 10^{12}$	$4.40 \cdot 10^{12}$	$4.29 \cdot 10^{12}$
Crystal size > 26 $\mu\text{m}$	$3.58 \cdot 10^{10}$	$3.50 \cdot 10^{10}$	$3.43 \cdot 10^{10}$	$3.39 \cdot 10^{10}$	$3.26 \cdot 10^{10}$

Turbidity measurement is very sensitive to CSD, and its evolution shows that the CSD continued to change for a long time after the crystallization stopped. Table 3-3 presents the evolution of the number of crystals per cubic metre. It shows that the number of crystals with sizes less than 26  $\mu\text{m}$  follows the same evolution as turbidity, while the number of bigger crystals did not change significantly. It can be considered that the volume of crystals lost by attrition was about one percent of their total volume. Thus, 26  $\mu\text{m}$  corresponds to crystals created by the loss of one percent of the bigger crystals (100-120  $\mu\text{m}$ ).

These observations stress that attrition occurs after the end of the crystallization process. Thus, it can be supposed that attrition also occurs during crystallization, creating a bimodal shape (Figure 3-6.b, Figure 3-7.b).

#### 3.3.3.3.2 Discussion of absolute turbidity values.

Table 3-2 compares the different absolute turbidity values calculated with the Mie theory (Eq. 3-28) using either the volumetric experimental final CSD converted into number ( $\tau_{\lambda \text{ calc max}}$ , Eq. 3-30) or the population balance solution ( $\tau_{\lambda \text{ theo max}}$ ). There are important differences between calculated and modelled values. This can be explained by the small differences which are observed between theoretical and experimental volumetric distributions. The experimental distribution is always wider than the theoretical one and presents a bimodal character due to the different phenomena discussed previously. This shows the presence of a large number of small particles, which induce considerable turbidity. This bimodal shape is sufficient to explain the differences between experimental and theoretical turbidity values.

However, the evaluation of the absolute turbidity from a final experimental volumetric CSD is rather uncertain. It requires several calculation steps: first, it is necessary to convert volumetric CSD into number CSD (Eq. 3-30). The absolute turbidity is then calculated using this number CSD in the Mie theory (Eq. 3-28).

The use of more expensive sensors able to monitor absolute turbidity variation during the crystallization process could reduce these errors. But absolute turbidity values are not necessary for the determination of crystallization mechanisms. Relative turbidity variation is sufficient to monitor the crystallization process and requires a lower investment in equipment.

### 3.3.4 Conclusion

Phosphorus precipitation from urine in the form of struvite through the addition of magnesium gives very satisfactory results leading to phosphorus recovery yields from 94 % to 98 % in both synthetic and real urine. Also, the method of measurement developed in this study enables the kinetics of struvite crystallization to be determined in synthetic and real

urine. The measurements made in both fluids validate the relevance of this method and point to a complete reaction time of the order of 20 s.

The methodology determines the main mechanisms of struvite crystallization (nucleation and crystal growth) simply and with a good approximation to the volumetric crystal size distribution. The slight differences observed between the theoretical and experimental results are partly due to segregation phenomena evidenced here. In the conditions of the study it has also been shown the low influence of natural organic matter on the crystallization process and the effect of urine storage conditions and mixing conditions on crystallization. Mixing conditions can create segregation and attrition which influence the nucleation rate, resulting in a change in crystals number, size, and thus final CSD. Moreover urine storage conditions can impact urea hydrolysis and lead to spontaneous struvite precipitation in the stock solution also influencing final CSD. Modelling of the crystallization process in greater depth will inevitably have to take the various phenomena evidenced in this study into account.

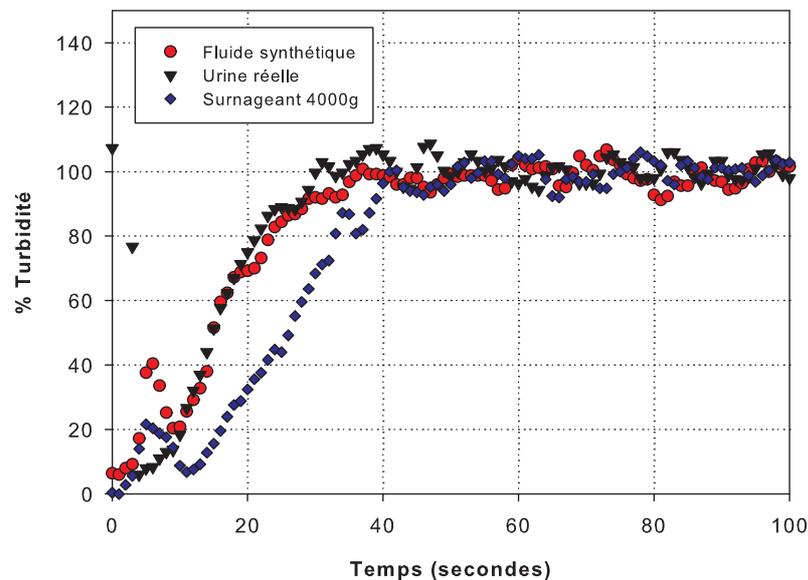
The understanding and the optimization of the process of phosphorus recovery by struvite crystallization will increase the development of sustainable processes. For example, the method can be used to determine the optimal mixing energy which allows for promoting crystal growth rather than nucleation and for reducing attrition phenomena. It will allow increasing the final crystal size and thus enhancing struvite recovery. This method can also be applied to numerous other cases of crystallization and requires only modest financial investments (turbidity sensor) and short calculation time (a few minutes).

### 3.4 Influence de la matière organique

Il a été démontré précédemment que la présence de cristaux formés spontanément et de matières organiques n'a pas d'influence notable sur la cinétique de cristallisation. Cette partie va cependant s'intéresser à l'influence de la matière organique seule sur la cristallisation. L'utilisation de la méthode développée dans la partie précédente va permettre d'étudier finement cette influence.

Les manipulations ont été effectuées dans le réacteur batch dans des conditions opératoires identiques détaillées dans la partie 3.2. Les principales caractéristiques des fluides utilisés sont résumées dans le Tableau 3-4. Leur composition détaillée est donnée dans le chapitre 2. Il s'agit du fluide synthétique exempt de matières organiques (expérience 3.5.1), du surnageant de centrifugation à 4000 g (Urine 1bis, Tableau 3-3, expérience 3.5.3) contenant une quantité importante de matières organiques mais exempt de cristaux formés spontanément et de l'urine réelle n°1 (expérience 3.5.2) contenant à la fois des gros cristaux formés spontanément et de la matière organique. L'indice de sursaturation (SI) est similaire pour les trois fluides (Tableau 3-4), les résultats obtenus lors des différentes manipulations vont donc pouvoir être comparés.

La Figure 3-12 représente l'évolution de la turbidité lors de la cristallisation provoquée par addition de magnésium durant les manipulations 3.5.1, 3.5.2 et 3.5.3. Dans l'urine réelle (manipulation 3.5.2) et l'urine synthétique (manipulation 3.5.1), l'évolution de la turbidité est similaire. En revanche, dans le surnageant après centrifugation à 4000 g (manipulation 3.5.3), celle-ci est plus lente.



**Figure 3-12 : Evolution de la turbidité lors de la cristallisation un fluide synthétique, une urine réelle et un surnageant d'urine réelle après centrifugation à 4000 g.**

**Tableau 3-4 : Caractéristiques des fluides de travail utilisés, des distributions de tailles des cristaux et paramètres cinétiques de cristallisation obtenus dans les différents fluides.**

Type de solution	Expérience n°	Composition du fluide avant cristallisation								Caractérisation de la distribution de taille finale					
		PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> mgP/L	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> mgN/L	Mg <sup>2+</sup> (ajouté) mg/L	pH	σ mS/cm	SI (PHREEQC)	NPOC mgC/L	MES g/L	L(0,5) μm	L[4,3] μm	Mode μm	k μm.s <sup>-1</sup>	n	A <sub>1</sub> nuclei.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup>
Synthétique	3.5.1	437	4745	439	9,54	41	3,54	0	0	52,7	55	52,5	1,8	1,8	2,8×10 <sup>9</sup>
Urine réelle	3.5.2	431	3073	434	9,29	29,8	3,30	3036	0,6	28,3	31	26,3	1,8	2	5,7×10 <sup>9</sup>
Surnageant 4000g	3.5.3	483	2813	486	9,12	30,4	3,35	2940	0	74,5	79,8	79,4	1,8	2	0,72×10 <sup>9</sup>

Les paramètres cinétiques de cristallisation ont été déterminés et les valeurs obtenues (reportées dans le Tableau 3-4) confirment que la constante cinétique de nucléation est quatre fois plus faible dans le surnageant de centrifugation (manipulation 3.5.3) que dans l'urine synthétique. De plus, la taille moyenne en masse est environ 34 % plus importante après cristallisation dans le surnageant (79,8  $\mu\text{m}$ ) que dans le fluide synthétique (55  $\mu\text{m}$ ). Ainsi la matière organique présente dans l'effluent semble ralentir la nucléation et favoriser la croissance cristalline, pour conduire à une distribution de taille décalée vers la droite. Ce résultat est en accord avec l'étude de Asakura et al. (1998) . Ces auteurs ont en effet étudié l'influence de la calprotectine, une protéine présente dans l'urine, sur la croissance et la nucléation des cristaux de struvite. En utilisant des milieux de compositions contrôlées, ils ont démontré que la présence de calprotectine retarde la nucléation et diminue ainsi le nombre total de cristaux.

La comparaison des paramètres cinétiques obtenus avec l'urine synthétique et l'urine réelle sont plus proches et montre que la fréquence de nucléation est un peu supérieure dans l'urine réelle certainement du fait de la présence de cristaux formés spontanément durant l'étape d'hydrolyse. En conséquence la taille moyenne des cristaux (31  $\mu\text{m}$ ) est 60 % plus faible que celle des cristaux obtenus après cristallisation dans le surnageant (79,8  $\mu\text{m}$ ).

La matière organique a donc une influence non négligeable sur la cristallisation en ralentissant sensiblement la fréquence de nucléation. Son effet peut être partiellement compensé par la présence initiale de cristaux formés naturellement lors de l'hydrolyse de l'urée (cf partie 3.1). Ce paramètre sera donc à prendre en compte lors du dimensionnement d'une filière globale de traitement et de valorisation de l'urine. Par exemple, en fonction de la place de la cristallisation par rapport à une étape de filtration, les paramètres cinétiques et la taille finale des cristaux risquent d'être modifiées. Dans tous les cas, le fluide synthétique peut difficilement décrire correctement l'évolution cinétique de la cristallisation dans un fluide réel présentant des concentrations ioniques similaires. Même lorsque les turbidités évoluent de manière similaire (en présence simultanée de matière organique et de cristaux initialement présents) les distributions de taille finales obtenues après cristallisation provoquée sont très différentes.

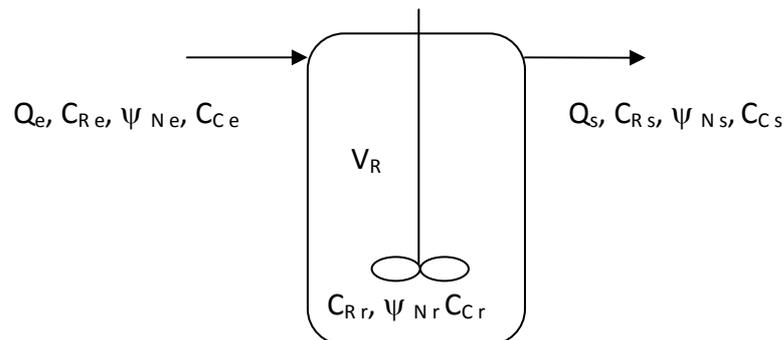
### 3.5 Cristallisation en continu : RCPA

Dans cette partie, la méthode développée et les paramètres cinétiques déterminés en réacteur batch vont être extrapolés à différents cas de cristallisation en continu. L'objectif est de mettre au point des outils de dimensionnement de la cristallisation de struvite en continu et ainsi de comparer les performances de cristallisation en mode continu et discontinu.

Tout d'abord, la cristallisation en RCPA a été modélisée en établissant le bilan de population et en utilisant les paramètres cinétiques de cristallisation obtenus en mode batch, puis les résultats de modélisation ont été comparés aux résultats expérimentaux sur fluide synthétique et réel. Ensuite, les principaux paramètres influençant la cristallisation en continu ont été identifiés. Enfin, les performances de cristallisation, en termes de taille de cristaux, en mode batch et continu, ont été comparées.

#### 3.5.1 Modélisation de la cristallisation en RCPA

Les différentes notations utilisées dans la modélisation du cristalliseur en continu sont représentées sur la Figure 3-13.



**Figure 3-13 : Notations utilisées pour la modélisation du cristalliseur**

Avec :

$Q_e, Q_s$  : débits volumiques d'entrée et de sortie ( $m^3/s$ )

$\psi_{N_e}, \psi_{N_s}, \psi_{N_r}$  : densité de population en nombre respectivement dans le courant d'entrée, de sortie et dans le réacteur ( $m^{-4}$ )

$C_{C_e}, C_{C_s}, C_{C_r}$  : concentrations en cristaux de struvite dans le courant d'entrée, de sortie et dans le réacteur respectivement ( $mol.m^{-3}$ )

$C_{R_e}, C_{R_s}, C_{R_r}$  : concentrations en réactif sous forme dissoute dans le courant d'entrée, de sortie et dans le réacteur respectivement. Le réactif est indifféremment le phosphate, l'ammonium ou le magnésium puisque le coefficient stœchiométrique est de 1 pour tous les réactifs ( $mol.m^{-3}$ )

$V_r$  : Volume réacteur ( $m^3$ )

**Bilans matière en réacteur ouvert parfaitement agité**

Un bilan matière sur les réactifs sous formes dissoutes ( $Mg^{2+}, NH_4^+, PO_4^{3-}$ ) est établi suivant l'Eq. 3-32. Le bilan matière sur les cristaux de struvite ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) peut quant à lui s'écrire suivant l'Eq. 3-33. Enfin, la concentration en cristaux dans le réacteur peut être calculée à partir de la distribution de taille suivant l'Eq. 3-34.

$$Q_e \cdot C_{R_e} = Q_s C_{R_s} + r_R \cdot V_r + \frac{dC_{R_r}}{dt} \cdot V_r \quad \text{Eq. 3-32}$$

$$Q_e \cdot C_{C_e} = Q_s C_{C_s} - r_C \cdot V_r + \frac{dC_{C_r}}{dt} \cdot V_r \quad \text{Eq. 3-33}$$

$$C_{C_r}(t) = \int_0^{\infty} \phi_v \cdot \frac{\rho_s}{M_s} \cdot L^3 \cdot \psi_{N_r}(L, t) \cdot dL \quad \text{Eq. 3-34}$$

Avec :

$r_R$  : vitesse apparente de consommation du réactif ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ).

$r_C$  : vitesse apparente de production des cristaux ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ).

$\phi_v$  le facteur de forme volumique

$\rho_s$  masse volumique des cristaux de struvite ( $kg \cdot m^{-3}$ )

$M_s$  masse molaire de la struvite ( $kg \cdot mol^{-1}$ )

$L$  la taille caractéristique des cristaux (m)

Ces bilans matières peuvent être simplifiés en appliquant les hypothèses suivantes :

Le débit volumique de liquide à l'entrée est égal au débit de sortie :  $Q_e = Q_s = Q$

Les concentrations en réactifs et en cristaux dans le courant de sortie sont égales aux concentrations dans le réacteur, ceci correspond à l'hypothèse d'un réacteur parfaitement agité :  $C_{R_s} = C_{R_r}$ ,  $C_{C_s} = C_{C_r}$  et  $\psi_{N_s} = \psi_{N_r} = \psi_N$

Les coefficients stœchiométriques étant de 1 : 1 : 1, la vitesse apparente de consommation de chacun des trois réactifs est égale à la vitesse apparente de production des cristaux :  $r_R = r_C = r$

La concentration en cristaux dans l'alimentation est nulle :  $C_{C_e} = 0$ ,  $\psi_{N_e} = 0$ .

Les bilans matière sur les réactifs et les cristaux sont alors ré-écrits suivant l'Eq. 3-35 et l'Eq. 3-36. Ensuite, la combinaison de ces deux bilans matière permet d'établir un bilan matière global suivant l'Eq. 3-37.

$$C_{R_e} = C_{R_r}(t) + r(t)\tau + \frac{dC_{R_r}(t)}{dt} \tau \quad \text{Eq. 3-35}$$

$$0 = C_{C_r}(t) - r(t)\tau + \frac{dC_{C_r}(t)}{dt} \tau \quad \text{Eq. 3-36}$$

$$\frac{dC_{R_r}(t)}{dt} = \frac{C_{R_e}(t) - C_{R_r}(t)}{\tau} - \left( \frac{dC_{C_r}(t)}{dt} + \frac{C_{C_r}(t)}{\tau} \right) \quad \text{Eq. 3-37}$$

Avec  $\tau$  temps de séjour dans le cristalliseur ( $\tau = V_r/Q$ ).

### **Bilan de population sur un réacteur ouvert parfaitement agité**

Dans le cas d'un réacteur continu parfaitement agité le bilan de population peut s'écrire suivant l'équation (Eq. 3-24).

$$\frac{\partial(\psi_N)}{\partial t} + G \frac{\partial(\psi_N)}{\partial L} + \frac{Q_s \cdot \psi_{Ns}}{V} = r_{NT} \delta(L - L^*) \quad \text{Eq. 3-24}$$

### **Discretisation des équations :**

La méthode de discrétisation employée est un schéma d'Euler du premier ordre identique à celui utilisé précédemment. Tout d'abord, le bilan matière global (Eq. 3-37) a été discrétisé suivant l'Eq. 3-38 et l'Eq. 3-39. Ensuite, dans le but de déterminer la concentration en cristaux dans le réacteur à chaque instant, l'Eq. 3-32 a été discrétisée suivant l'Eq. 3-40. Enfin, le bilan de population (Eq. 3-24) peut se réécrire suivant l'Eq. 3-41.

$$\frac{\Delta C_{Cr}(t)}{\Delta t} = \frac{1}{\tau} (C_{Re}(t) - C_{Rr}(t)) - \left( \frac{\Delta C_{Cr}(t)}{\Delta t} + \frac{C_{Cr}(t)}{\tau} \right) \quad \text{Eq. 3-38}$$

$$C_{Rr}(t + \Delta t) = C_{Rr}(t) + \frac{\Delta t}{\tau} (C_{Re}(t) - C_{Rr}(t)) - \left( \Delta C_{Cr} + \frac{\Delta t}{\tau} C_{Cr}(t) \right) \quad \text{Eq. 3-39}$$

$$\Delta C_{Cr} = \int_0^{\infty} \phi_v \cdot \frac{\rho_s}{M_s} \cdot L^3 \cdot (\psi_{Nr}(L, t + dt) - \psi_{Nr}(L, t)) \cdot dL \quad \text{Eq. 3-40}$$

$$\begin{aligned} \psi_N(L, t + \Delta t) = & \psi_N(L, t) \\ & - \frac{\Delta t}{\Delta L} (G(L, t) \cdot \psi_N(L, t) - G(L - \Delta L, t) \cdot \psi_N(L - \Delta L, t)) + r_{NT} \delta(L - L^*) \cdot \Delta t \\ & - \psi_N(L, t) \cdot \frac{\Delta t}{\tau} \end{aligned} \quad \text{Eq. 3-41}$$

Le couplage des bilans matières (Eq. 3-39, Eq. 3-40) et du bilan de population (Eq. 3-41) en utilisant les paramètres cinétiques déterminés dans la partie 3.4, va permettre de modéliser la cristallisation en réacteur ouvert.

### 3.5.2 Détermination des paramètres cinétiques en RCPA

Le but de cette partie est d'extrapoler le modèle développé dans le cas d'un réacteur batch en vue de son application dans un réacteur continu (RCPA).

Une étude expérimentale a été menée grâce au dispositif expérimental détaillé dans la partie 3.2.2 (Figure 3-4). Un bécher est alimenté en continu en fluide et en magnésium grâce à deux pompes péristaltiques. Le débit de sortie est assuré grâce à une troisième pompe péristaltique. Malheureusement, compte-tenu des dimensions réduites du dispositif expérimental, la sonde de turbidité n'a pas pu être utilisée et seules les distributions de taille finales ont été mesurées à l'aide du granulomètre laser. Différents temps de séjour et

vitesses d'agitation ont été testés avec des fluides synthétiques et réels. Enfin quelques expériences ont été réalisées en réacteur fermé, c'est-à-dire dans le même dispositif mais sans alimentation ni soutirage de liquide. Les conditions appliquées durant ces expériences, sont récapitulées dans le Tableau 3-5. Pour des informations complémentaires quant-à la composition des fluides utilisés, le lecteur pourra également se référer au Tableau 2-3 (partie 2.2).

La mesure de turbidité n'étant pas accessible expérimentalement, la démarche choisie consiste à utiliser les paramètres cinétiques de cristallisation déterminés en réacteur batch (chapitre 3.3) pour modéliser la distribution de taille finale des cristaux. Le modèle obtenu est alors confronté aux mesures de distributions expérimentales en sortie du RCPA, puis les paramètres cinétiques sont ajustés afin de faire coïncider modèle et expérience.

Les paramètres cinétiques déterminées en batch permettent de calculer des vitesses de croissance et de nucléation apparentes à partir de l'indice de sursaturation de la solution. Il a été démontré que les conditions d'agitation, notamment la puissance d'agitation, peuvent modifier très légèrement les paramètres de croissance et beaucoup plus significativement la fréquence de nucléation. La cinétique de croissance cristalline est vraisemblablement gouvernée par l'incorporation de matière au cristal et non pas par le transfert de matière dans la couche limite entourant le solide. En effet l'ordre par rapport à l'indice de sursaturation (SI) est voisin de  $n = 1,8$  quelles que soient les conditions d'agitation. Dans le cas d'une croissance limitée par la diffusion de matière dans la couche limite, la loi de vitesse aurait été dépendante d'un coefficient de transfert de matière qui aurait varié avec les conditions d'agitation. De plus, lors de la cristallisation en réacteur ouvert les phénomènes de nucléation secondaire risquent également d'être plus importants qu'en réacteur batch.

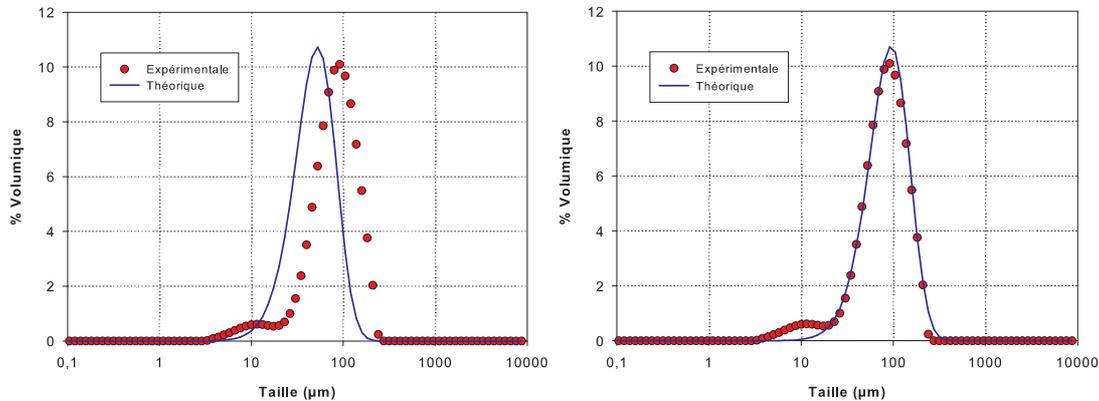
Ainsi, l'extrapolation des paramètres cinétiques déterminés en batch au continu sera réalisée en conservant les paramètres cinétiques de croissance et en ajustant les paramètres cinétiques de nucléation si besoin est. Ce choix sous-entend cependant que l'agitation est suffisante dans les deux dispositifs expérimentaux (batch et RCPA), hypothèse que nous conserverons pour la suite.

Les paramètres finalement retenus pour la modélisation après ajustement ainsi que les caractéristiques des distributions de taille expérimentales sont présentés dans le Tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Principales conditions opératoires et résultats obtenus lors des manipulations réalisées en RCPA et en réacteur fermé

Type de solution	Expérience n°	Type de manipulation	Qalim (L/h)	Temps de séjour $\tau$ (s)	Vitesse agitation (tr.min <sup>-1</sup> )	V <sub>solution</sub> (mL)	SI	k (μm.s <sup>-1</sup> )	n	A <sub>1</sub> (nuclei.m <sup>-3</sup> .s <sup>-1</sup> )	L(0,5) (μm)	L[4.3] (μm)	Mode (μm)
Synthé.	3.6.1	RCPA	0,5	228	200	31,7	0,21	1,8	1,8	3,4×10 <sup>8</sup>	88	95	91
Synthé.	3.6.2	RCPA	0,5	228	600	31,7	0,17	1,8	1,8	23×10 <sup>8</sup>	64	68	69
Synthé.	3.6.3	RCPA	0,5	716	200	99,5	0,14	1,8	1,8	2,8×10 <sup>8</sup>	100	107	105
Synthé.	3.6.4	RCPA	1,2	102	200	34	0,34	1,8	1,8	3,4×10 <sup>8</sup>	100	107	105
Surn. 4000 g	3.6.5	RCPA	0,6	234	200	39	-	1,8	2	5,7×10 <sup>9</sup>	61,4	66,2	60,2
Urine réelle	3.6.6	RCPA	0,6	234	200	39	-	-	-	-	38,7	44,4	39,8
Synthé.	3.6.7	Réacteur fermé	-	-	200	30	-	-	-	-	25,4	27,4	39,8
Surn. 4000 g	3.6.8	Réacteur fermé	-	-	200	30	-	-	-	-	42,6	46,8	26,3
Urine réelle	3.6.9	Réacteur fermé	-	-	200	30	-	-	-	-	29,1	34,7	26,3

### 3.5.2.1 Ajustement des paramètres pour le fluide synthétique



**Figure 3-14 : Comparaison des distributions de taille volumiques expérimentale (manipulation 3.6.1) et théorique avant ajustement des paramètres (courbe de gauche) et après ajustement des paramètres (courbe de droite)**

La Figure 3-14 représente la distribution de tailles des cristaux obtenue expérimentalement en RCPA durant l'expérience 3.6.1. La distribution théorique tracée sur la courbe de gauche a été calculée à partir des paramètres obtenus en batch durant la manipulation 3.4.1 :  $k=1,8$  ;  $n=1,8$  ;  $A_1=3,4 \times 10^9 \text{ nuclei.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ . Un décalage entre les deux distributions est observé, la taille réelle des cristaux est plus élevée que la taille estimée. La fréquence de nucléation a ensuite été ajustée à une valeur plus faible  $A_1=3,4 \times 10^8 \text{ nuclei.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$  tout en conservant les paramètres cinétiques de croissance  $k=1,8$  ;  $n=1,8$ . La figure de droite montre alors que la distribution modélisée avec ces paramètres est en bonne adéquation avec la distribution expérimentale.

L'ajustement du paramètre fréquence de nucléation est justifié par le fait que les conditions de cristallisation ne sont pas tout à fait identiques en réacteur batch et en réacteur ouvert. La cristallisation en RCPA est assimilable à une cristallisationensemencée. Celle-ci va se dérouler en présence de cristaux, restant à l'intérieur du réacteur durant un temps de séjour  $\tau$ , favorisant ainsi leur croissance au détriment de la production de nouveaux germes par nucléation. La fréquence de nucléation apparente en RCPA va donc être plus faible que la fréquence de nucléation apparente en batch (ici environ 10 fois).

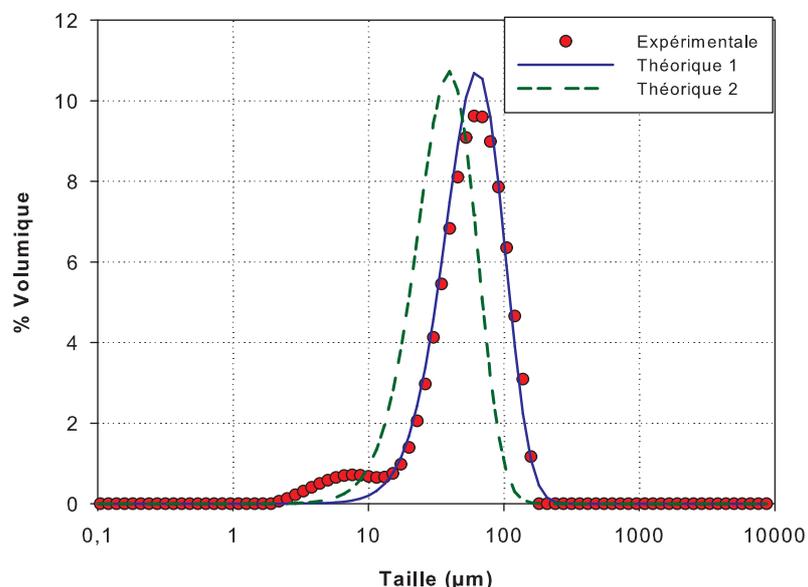
### 3.5.2.2 Extrapolation des paramètres batch au RCPA dans le cas de l'urine réelle

Une démarche analogue a été utilisée dans le cas de l'urine réelle. La manipulation 3.6.5 a été réalisée en RCPA avec le surnageant centrifugé d'une urine réelle (fluide 4bis dans le Tableau 3-3). Ce fluide a été choisi pour alimenter le RCPA car il est exempt de cristaux, ce qui est conforme aux hypothèses utilisées dans l'écriture du bilan de population en réacteur ouvert ( $\tau_{N_e} = 0$ ). La distribution volumique mesurée en fin de manipulation est représentée par les points de la Figure 3-15. On constate une légère bimodalité de la distribution avec des cristaux de taille voisine de  $6,2 \mu\text{m}$  et une majorité de cristaux de taille d'environ  $60 \mu\text{m}$ .

Pour comparer la distribution expérimentale aux distributions calculées par le modèle, les paramètres cinétiques issus de deux expériences réalisées en batch ont été testés.

La manipulation 3.4.4 portait sur l'urine réelle n°1 qui a été stockée sous agitation et qui contient des cristaux initiaux de taille moyenne 35  $\mu\text{m}$ . Rappelons que ces cristaux sont produits par précipitation spontanée durant le stockage. Les paramètres cinétiques associés à cette manipulation sont :  $k=1,8 \mu\text{m/s}$  ;  $n=2$  ;  $A_1=5,7 \cdot 10^9 \text{ nuclei}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ . La distribution de taille calculée est nommée « Théorique 1 » et est tracée en trait plein dans la Figure 3-15. Celle-ci se superpose correctement avec les résultats expérimentaux, la distribution principale étant centrée sur la même taille proche de 60  $\mu\text{m}$ . Seule la population de faible taille n'est pas décrite par le modèle, ce qui est cohérent puisque l'urine réelle n°1 contient des cristaux initiaux de grande taille. Ainsi, les paramètres cinétiques déterminés lors de la manipulation 3.4.4 semblent décrire correctement la distribution finale de taille obtenue en RCPA, sans nécessiter d'ajuster les paramètres.

Enfin, la manipulation 3.4.5 avait été réalisée en batch sur l'urine réelle n°2 qui a été stockée sans agitation. Les cristaux initiaux formés spontanément durant le stockage présentent une taille moyenne inférieure à 1  $\mu\text{m}$ . Dans ce cas, les paramètres cinétiques  $k=1,5 \mu\text{m/s}$  ;  $n=1,8$  et  $A_1=5,7 \cdot 10^9 \text{ nuclei}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$  avaient été obtenus. La distribution de taille calculée est reportée en traits pointillés dans la Figure 3-15, sous la dénomination « Théorique 2 ». Elle présente un caractère monomodal, centré sur une taille de 35  $\mu\text{m}$  environ, et est donc très éloignée de la distribution expérimentale obtenue en RCPA.



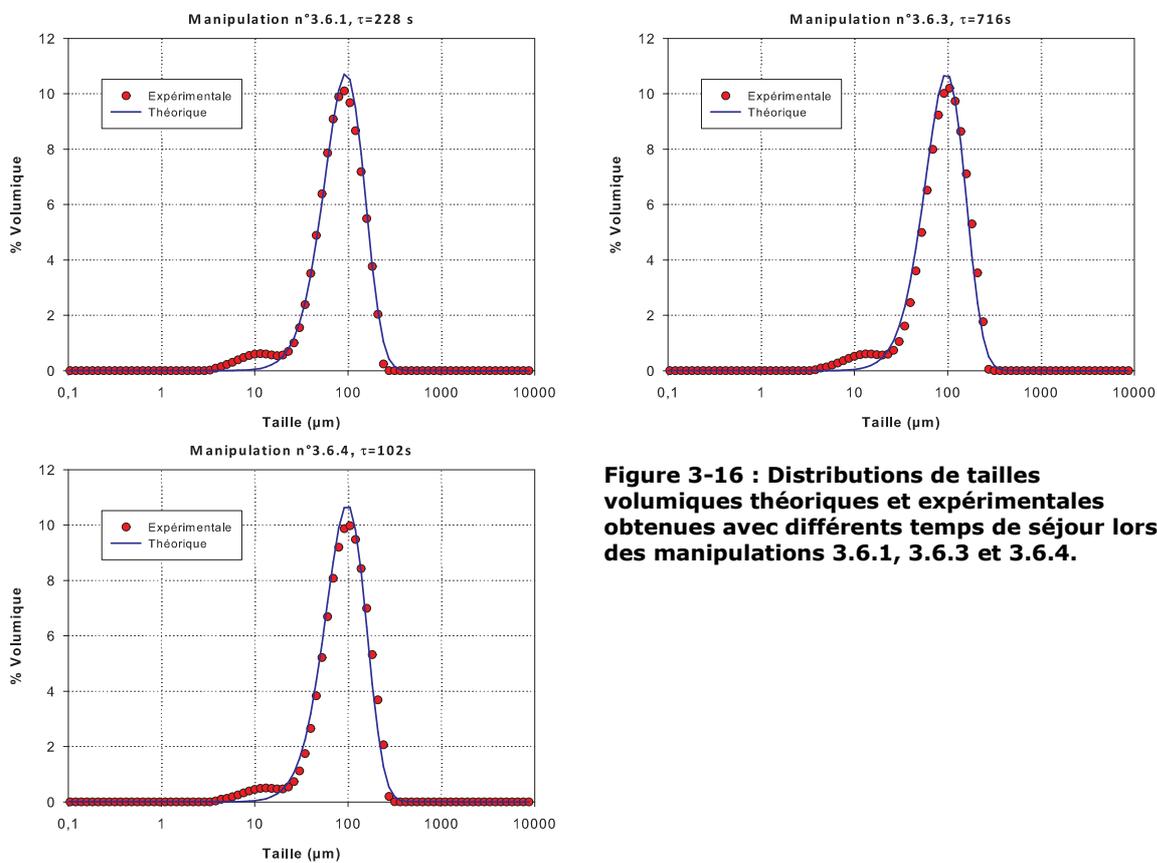
**Figure 3-15 : Comparaison entre la distribution de taille volumique mesurée durant la manipulation 3.6.5 et les distributions théoriques calculées à partir des paramètres cinétiques des manipulations 3.4.4 et 3.4.5**

Ainsi le modèle de bilan de population en RCPA semble cohérent avec les paramètres déterminés en batch dans le cas de fluides comportant de gros cristaux initiaux (taille moyenne 35 $\mu\text{m}$ ) mais ne convient pas pour les fluides comportant des petits cristaux initiaux.

### 3.5.3 Paramètres opératoires de conduite d'un RCPA

Comme pour tout réacteur agité continu, le dimensionnement et la conduite d'un RCPA sont des opérations complexes qui doivent prendre en compte différents paramètres opératoires. Le temps de séjour est un critère important mais il n'est pas le seul. Ainsi l'agitation dans le réacteur est également primordiale afin d'éviter des phénomènes de ségrégation mais en plus, dans le cas d'une cristallisation, ce paramètre impacte fortement la nucléation et l'attrition. Enfin la composition de l'alimentation du réacteur (et notamment la présence ou non de cristaux dans le flux d'entrée) est également un point clé à prendre en considération. Cette partie s'attache à évaluer l'impact de ces trois paramètres en réacteur continu, puis elle propose une comparaison des résultats obtenus entre un RCPA et un réacteur fermé.

#### 3.5.3.1 Influence du temps de séjour



**Figure 3-16 : Distributions de tailles volumiques théoriques et expérimentales obtenues avec différents temps de séjour lors des manipulations 3.6.1, 3.6.3 et 3.6.4.**

Afin d'évaluer l'influence du temps de séjour, trois manipulations en RCPA réalisées avec fluide synthétique ont été comparées. Les distributions volumiques de taille expérimentales et théoriques (après ajustement de la fréquence de nucléation) correspondantes sont représentées sur la Figure 3-16. Les valeurs des paramètres sont récapitulées dans le Tableau 3-5.

La manipulation 3.6.1 a été effectuée avec un débit volumique de 0,5 L/h et un volume de réacteur de 31,7 mL, ce qui correspond à un temps de séjour de 228 s. La distribution

théorique obtenue avec  $k = 1,8$  ;  $n = 1,8$  et après ajustement de la fréquence de nucléation à  $A_1 = 3,4 \cdot 10^8$  nuclei/(m<sup>3</sup>.s) est très proche des valeurs expérimentales.

Pour la manipulation 3.6.4 le débit volumique a été augmenté à 1,2 L/h et le volume de réacteur est resté identique (34 mL), le temps de séjour est alors égal à 102 s. Dans ce cas la distribution expérimentale est à nouveau très bien modélisée avec les paramètres  $k = 1,8$  ;  $n = 1,8$  et  $A_1 = 3,4 \cdot 10^8$  nuclei/(m<sup>3</sup>.s).

La comparaison des résultats obtenus pour les expériences 3.6.1 et 3.6.4 montre que les distributions expérimentales sont très voisines avec des tailles moyennes de 95 et 107 µm respectivement et que les paramètres cinétiques permettant de modéliser ces distributions sont strictement identiques. Ainsi le débit d'alimentation du réacteur (et donc le temps de séjour) semblent ne pas avoir d'influence sur la cinétique de précipitation. Dans les deux cas le temps de séjour est probablement largement supérieur au temps caractéristique de précipitation, conduisant aux mêmes distributions finales.

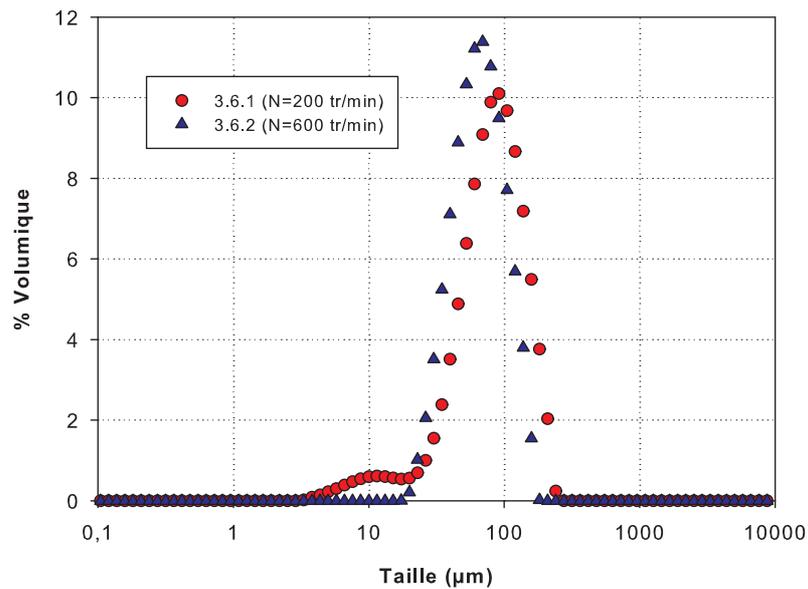
La manipulation 3.6.3 a quant-à elle été menée avec un débit volumique de 0,5 L/h mais un volume de réacteur de 99,5 mL. Ainsi le temps de séjour a été augmenté jusqu'à 716 s. La modélisation s'approchant au mieux des valeurs expérimentales a été effectuée avec les paramètres suivants :  $k = 1,8$  ;  $n = 1,8$  et  $A_1 = 2,8 \cdot 10^8$  nuclei/(m<sup>3</sup>.s). La fréquence de nucléation est donc plus faible que pour les manipulations 3.6.1 et 3.6.4. Cependant il est probable que la baisse de cette valeur soit peu liée à une augmentation du temps de séjour mais surtout due à une différence de puissance d'agitation. En effet, la vitesse d'agitation est identique à celle utilisée pour les autres manipulations mais le volume de réacteur est environ trois fois plus élevé, la puissance dissipée par unité de volume est donc plus faible que dans les autres manipulations, engendrant une diminution de la fréquence de nucléation (et notamment de l'attrition et de la nucléation secondaire).

Le temps de séjour semble avoir un effet limité sur la taille finale des cristaux, par contre il semble que le coefficient cinétique de nucléation soit plus sensible aux phénomènes d'agitation en RCPA qu'en batch.

### 3.5.3.2 Influence de la vitesse d'agitation

Dans le but de mettre en avant l'influence de la puissance d'agitation lors de la cristallisation en RCPA, les manipulations 3.6.1 et 3.6.2 ont été réalisées dans les mêmes conditions en ne modifiant que la vitesse d'agitation (fixée à 200 et 600 tr.min<sup>-1</sup> respectivement). Les distributions de tailles de cristaux ainsi obtenues sont représentées sur la Figure 3-17.

L'augmentation de la vitesse d'agitation de 200 à 600 tr.min<sup>-1</sup> a entraîné un décalage de la distribution de taille volumique vers la gauche traduisant une diminution de la taille moyenne en masse des cristaux d'environ 27% (68 µm à 600 tr.min<sup>-1</sup> contre 95 µm à 200 tr.min<sup>-1</sup>). Cette diminution de la taille moyenne des cristaux peut être modélisée par la multiplication par 7 de la fréquence de nucléation suite à l'augmentation de la vitesse d'agitation (Tableau 3-5).



**Figure 3-17 : Distributions de taille volumiques obtenues lors des manipulations 3.6.1 et 3.6.2 avec deux vitesses d'agitations différentes,  $N=200$  et  $600 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$  respectivement**

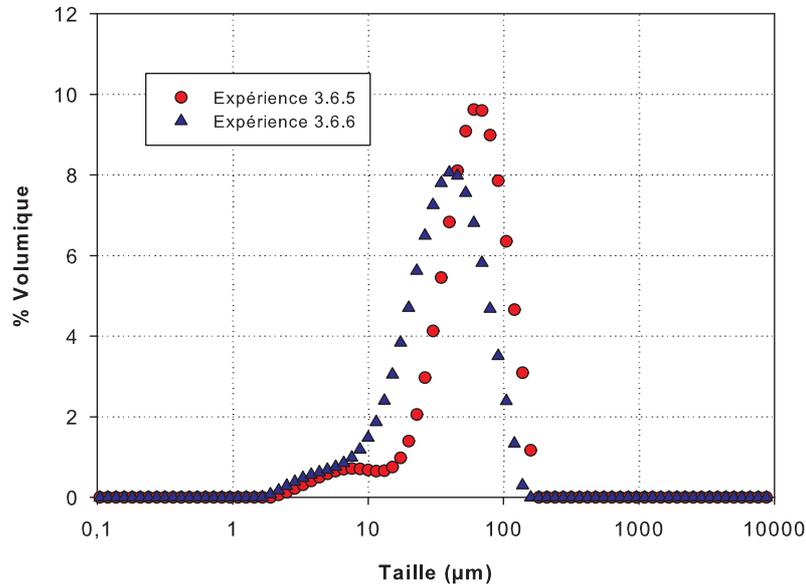
Ces résultats démontrent donc l'importance de la puissance d'agitation lors de la conduite de la cristallisation en réacteur ouvert. Une augmentation de puissance augmente considérablement les phénomènes d'attrition et de nucléation secondaire, conduisant à des cristaux de petite taille. La puissance d'agitation doit donc être contrôlée afin de maîtriser la taille finale des cristaux. Une puissance d'agitation trop élevée risque d'entraîner à la fois une diminution de la taille des cristaux et une surconsommation énergétique.

### 3.5.3.3 Influence de la présence de cristaux dans l'alimentation du RCPA

Il a été montré précédemment que, en réacteur batch, les cristaux formés spontanément lors de l'étape d'hydrolyse influent sur la cinétique et la distribution de taille finale après cristallisation (voir partie 3-4). Ces cristaux risquent également d'avoir une influence sur la cristallisation en réacteur ouvert.

Deux expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de volume, de débit donc de temps de séjour ainsi que des conditions d'agitation identiques ; seul le fluide utilisé est différent. La manipulation 3.6.5 est réalisée sur le surnageant d'urine réelle centrifugée, fluide exempt de cristaux. La manipulation 3.6.6 concerne l'urine n°4 qui a été stockée durant 15 jours et qui présente une population de cristaux initiaux de petite taille (inférieure à  $1 \mu\text{m}$ ). Les distributions de taille des cristaux obtenues expérimentalement lors des manipulations réalisées en présence et en absence de cristaux dans l'effluent d'entrée sont représentées sur la Figure 3-18. La distribution de taille des cristaux obtenue en présence de petits cristaux (expérience 3.6.6) est plus étalée et est décalée vers la gauche par rapport à celle obtenue en l'absence de cristaux (expérience 3.6.5). Les tailles moyennes en volume sont de  $66,2 \mu\text{m}$  pour le fluide exempt de cristaux contre  $44,4 \mu\text{m}$  pour le fluide comportant des cristaux (Tableau 3-5).

Ces résultats confirment la forte influence de la présence de cristaux dans le courant d'entrée alimentant le RCPA. La présence en nombre important de petits cristaux dans le fluide utilisé entraîne une augmentation du nombre de sites de croissance et engendre donc une diminution de la taille moyenne des cristaux.



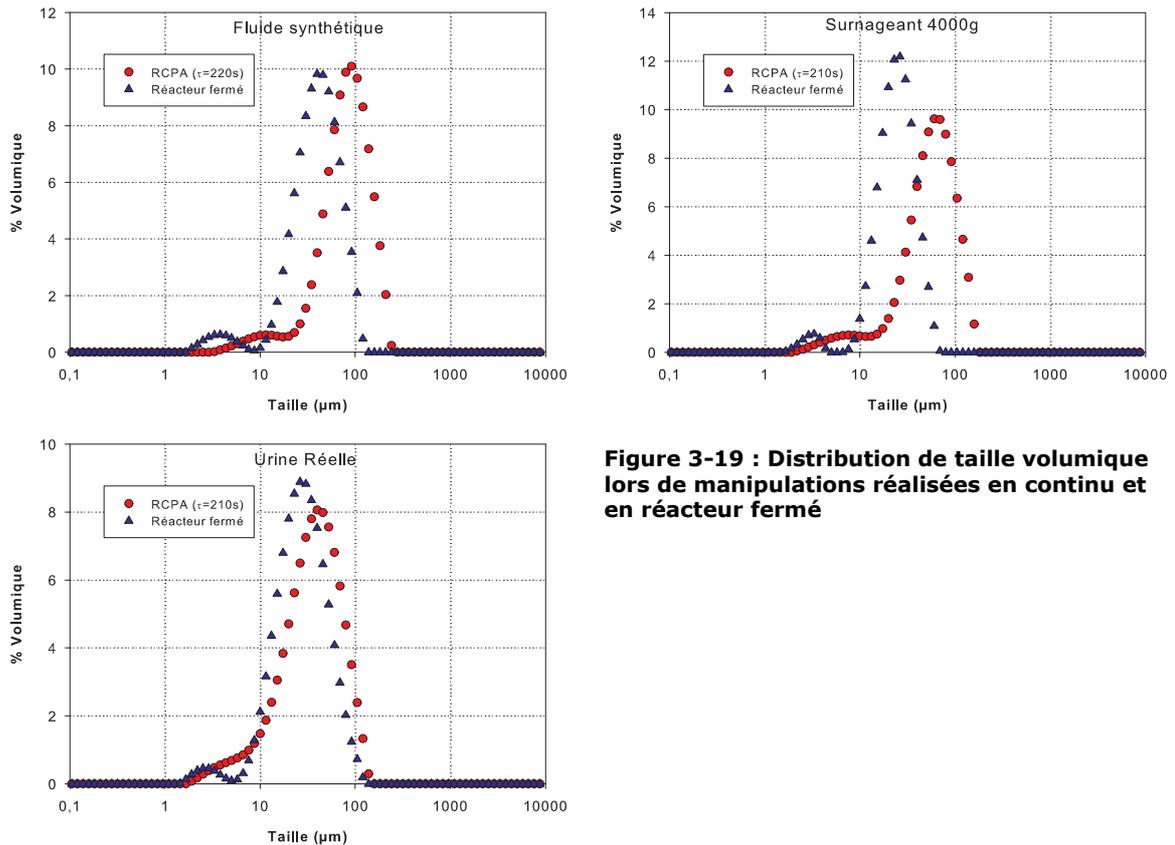
**Figure 3-18 : Distributions de taille volumiques obtenues lors des manipulations 3.6.5 (sans cristaux) et 3.6.6 (avec cristaux) : effet de la présence initiale de cristaux dans l'alimentation du réacteur**

Lors de la cristallisation en RCPA d'un fluide contenant des cristaux initiaux ceux-ci interviennent de manière très marquée sur la distribution de taille finale. Dans ce cas, afin de modéliser correctement les distributions de taille attendues en RCPA, il faudrait certainement ajouter au bilan de population un terme d'entrée de cristaux ( $\dot{N}_e \neq 0$ ). Cependant pour vérifier la validité du modèle ainsi corrigé, il aurait fallu effectuer des séries de mesures expérimentales en RCPA sur différents fluides, avec des cristaux de distributions de taille bien connues en entrée.

Dans tous les cas, il apparaît que les conditions de stockage et d'hydrolyse de l'urée doivent impérativement être contrôlées pour maîtriser la taille finale des cristaux aussi bien en cristallisation discontinue que continue.

#### 3.5.3.4 Comparaison des performances en RCPA et en réacteur fermé

Afin de comparer les performances de cristallisation des deux modes de cristallisation, des manipulations en continu et en réacteur fermé ont été réalisées en conservant les mêmes réacteurs, les mêmes fluides, dans des conditions d'agitation similaires et avec des facteurs de dilution dus à l'apport en magnésium identiques. Les conditions opératoires détaillées des différentes manipulations sont résumées dans le Tableau 3-3.



**Figure 3-19 : Distribution de taille volumique lors de manipulations réalisées en continu et en réacteur fermé**

La Figure 3-19 compare les distributions de tailles obtenues en continu (temps de séjour de l'ordre de 210 à 228 s) et en réacteur fermé pour trois fluides différents : fluide synthétique (manipulations 3.6.1 et 3.6.7), urine réelle (manipulations 3.6.6 et 3.6.9) et surnageant d'urine réelle après centrifugation à 4000 g (manipulations 3.6.5 et 3.6.8).

Pour le fluide synthétique et le surnageant centrifugé, la cristallisation en continu permet de très nettement décaler la distribution de taille vers la droite par rapport à la cristallisation en réacteur fermé. La taille moyenne en masse pour le fluide synthétique passe de 27,4  $\mu\text{m}$  en réacteur fermé à 95  $\mu\text{m}$  en RCPA, soit une augmentation de plus de 70 %. Pour le surnageant centrifugé, l'augmentation de taille est d'environ 30 % (42,6  $\mu\text{m}$  en réacteur fermé contre 66,2  $\mu\text{m}$  en RCPA). On note également dans le cas du surnageant centrifugé un étalement de la distribution en mode continu par rapport à la cristallisation en réacteur fermé. La présence de matières organiques pourrait avoir un effet sur la cristallisation plus marqué en réacteur fermé (notamment sur la nucléation) qu'en réacteur en continu en raison de la présence permanente de cristaux dans le RCPA (cf partie 3.5).

En ce qui concerne l'urine réelle, le passage au mode continu n'a qu'une faible influence sur la forme de la distribution finale et sur la taille moyenne des cristaux (variation de 10%). La présence de petits cristaux initiaux contenus dans cette urine pourrait expliquer cette faible variation. Ces cristaux pourraient en effet être le support de la croissance cristalline, calibrant alors la taille des cristaux finaux à la même valeur pour un temps de réaction identique.

### 3.6 Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'apporter certaines données nécessaires au dimensionnement d'un procédé de précipitation du phosphore à partir d'urine.

Une analyse de l'état de l'art a permis de montrer la faisabilité de la technique, avec des rendements de récupération du phosphore importants (plus de 97%). Elle a montré qu'une étape préalable d'hydrolyse de l'urée est indispensable afin de permettre la formation d'ions ammonium, impliqués dans la précipitation de struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). L'urine contient naturellement des enzymes capables de catalyser l'hydrolyse de l'urée, nécessitant ainsi un simple stockage du fluide.

Des manipulations préliminaires (cf Annexe 1) réalisées en réacteur batch de 1,5 L ont permis de confirmer et de compléter les données disponibles dans la littérature. Ainsi, il a été démontré que :

- L'urine contient des ions calcium et magnésium en faibles proportions. Ainsi durant l'étape d'hydrolyse de l'urée 17% du phosphore est précipité spontanément dont 31% sous forme d'hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) et 69% sous forme de struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- L'ajout de magnésium sous forme de solution de chlorure de magnésium avec un ratio Mg :P égal à 1,3 :1 dans l'urine hydrolysée permet de récupérer plus de 97% du phosphore présent en solution sous forme de struvite (93%) et d'hydroxyapatite (7%)
- La taille moyenne en masse des cristaux ainsi formés est voisine de 65  $\mu\text{m}$ .
- Le temps de réaction est inférieur à 30 secondes.

Par la suite une méthode de détermination des paramètres cinétiques de précipitation en batch a été développée. Elle consiste à calculer la distribution de taille des cristaux sur la base d'un modèle de nucléation et croissance couplé au bilan de population des cristaux, puis à déduire l'évolution théorique de la turbidité de la suspension au cours du temps. Les résultats théoriques sont alors confrontés à la mesure expérimentale de la turbidité et les paramètres cinétiques des lois de nucléation et croissance sont ainsi ajustés.

La méthodologie a été validée dans des fluides synthétiques et dans des urines réelles et a permis de mesurer un temps de réaction de l'ordre de 20 s. Les faibles écarts parfois relevés entre les distributions de tailles théoriques et expérimentales sont en partie expliqués par des phénomènes de ségrégation liés à une introduction trop brutale de la solution de magnésium ou à une agitation insuffisante.

L'utilisation de la méthode a ensuite permis de mettre en évidence l'influence de plusieurs paramètres :

- Les conditions de stockage de l'urine durant son hydrolyse sont très importantes. Sans agitation, une grande quantité de microcristaux (moins de 1  $\mu\text{m}$ ) sont naturellement précipités. Ils serviront de germes pour la croissance lors de la précipitation provoquée conduisant à des distributions de tailles élevées autour de 70  $\mu\text{m}$ . Par contre lors d'un stockage sous agitation les cristaux initiaux sont de taille

plus élevée (35  $\mu\text{m}$ ) et n'influencent pas la distribution finale qui sera centrée sur des tailles plus faibles voisines de 30 à 50  $\mu\text{m}$ .

- Une mauvaise agitation durant la précipitation provoquée par ajout de magnésium peut entraîner des phénomènes de ségrégation et d'attrition qui influencent la fréquence de nucléation et la taille finale des cristaux
- La présence de la matière organique peut diminuer la fréquence de nucléation et donc modifier (c'est-à-dire augmenter) la taille finale des cristaux. Ces effets peuvent se compenser, par exemple lors de l'utilisation d'urine réelle présentant simultanément des matières organiques et des microcristaux

Ensuite une étude du procédé en mode continu (RCPA) a également été réalisée. De manière générale le passage du réacteur fermé au mode continu permet d'augmenter la taille moyenne de la population finale obtenue. Cette augmentation est nette dans le cas d'un fluide exempt de cristaux mais relativement modérée dans le cas d'un fluide réel contenant initialement des microcristaux. De plus, l'augmentation du temps de séjour dans le réacteur de cristallisation n'a un effet que très limité sur la taille finale des cristaux. En revanche, la vitesse d'agitation apparaît à nouveau comme un paramètre primordial : une vitesse d'agitation trop importante entraîne une attrition des cristaux et diminue leur taille finale.

Enfin une tentative d'extrapolation du modèle batch au cas du RCPA a été réalisée avec un succès mitigé. Dans les fluides synthétiques, l'absence de cristaux initialement présents en réacteur batch empêche l'extrapolation directe au mode continu. Un ajustement du paramètre cinétique de nucléation est alors nécessaire. En revanche, les constantes cinétiques déterminées sur fluide réel en présence de cristaux formés spontanément peuvent être directement utilisées pour la modélisation d'une cristallisation en réacteur ouvert, à condition que les cristaux initialement présents aient une taille suffisamment importante.

Ainsi la méthodologie développée dans cette étude permet d'obtenir une assez bonne approximation de la taille finale des cristaux dans des conditions continues et discontinues. En première approximation, les paramètres cinétiques ainsi déterminées pourront donc servir de base au dimensionnement de procédés de cristallisation dans ces deux modes de fonctionnement.

Pour une meilleure adéquation avec les résultats expérimentaux, une modélisation plus poussée du processus de cristallisation devrait être réalisée. Elle devra notamment prendre en compte différents phénomènes hydrodynamiques tels que l'attrition et la ségrégation pour les deux types de réacteurs. De plus dans le cas du réacteur ouvert, il faudrait ajouter dans le bilan de population un terme d'alimentation en cristaux permettant de prendre en compte l'ensemencement par les microcristaux contenus dans certaines urines hydrolysées.



## 4 Potentialités de l'ultrafiltration pour la filtration d'urine brute et prétraitée

L'ultrafiltration est la technologie retenue dans cette étude pour clarifier et désinfecter l'urine, c'est-à-dire pour éliminer les matières en suspension, les bactéries et les virus. Depuis les années 1990, les membranes d'ultrafiltration ont été utilisées dans les filières de traitement des eaux naturelles superficielles ou souterraines et des eaux usées (cf partie 1). De nombreuses études se sont intéressées dans ce cadre aux performances des membranes et à la qualité des eaux traitées (Cabassud et al. 1991 ; Madaeni et al. 1995 ; Arnal et al. 2004 ; Peter-Varbanets et al. 2010).

Le verrou majeur des procédés à membrane, et notamment de l'ultrafiltration, est le colmatage des membranes qui se traduit par une modification des performances (productivité, rétention, consommation énergétique) et qui nécessite la mise en œuvre d'opérations (lavages hydrauliques ou chimiques) permettant leur contrôle. Les conditions opératoires optimales de mise en œuvre de la filtration dépendront principalement des différents phénomènes de colmatage et des conditions nécessaires à leur prévention ou élimination. Elles doivent aussi avoir pour objectif de minimiser les dépenses énergétiques et de matières premières.

L'utilisation de membranes d'ultrafiltration pour la désinfection de l'urine est une application totalement nouvelle de ce procédé. Aussi, peu de données et d'informations sont disponibles dans la littérature sur ce sujet.

L'objectif majeur de ce chapitre de thèse est donc d'apporter des informations objectives sur la faisabilité de l'ultrafiltration pour la clarification/désinfection des urines, avec une approche expérimentale à l'échelle du laboratoire. Ce chapitre va apporter des éléments de réponses à plusieurs questions.

- Quelles membranes utiliser ?
- Quelles conditions opératoires et quelles performances de filtration ?

Il s'agit de sélectionner des membranes adaptées à cette application et d'identifier les phénomènes de colmatage mis en jeu.

- Ou placer l'étape d'ultrafiltration dans une filière complète ?

L'urine fraîchement excrétée (urine fraîche) voit très rapidement ses propriétés physico-chimiques évoluer vers celles d'une urine appelée urine hydrolysée (hydrolyse de l'urée lors du stockage). Cette hydrolyse conduit à une augmentation de pH, des concentrations en ions ammonium et carbonates et déclenche ainsi la précipitation de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite (cf partie 1). L'urine hydrolysée est donc la forme la plus stable et la plus communément rencontrée de l'urine dès lors que celle-ci est stockée. La question qui se pose assez naturellement est de savoir s'il est préférable d'ultrafiltrer directement l'urine brute ou si des prétraitements de l'urine intervenant comme étape de la cristallisation de struvite influencent les performances de l'ultrafiltration. Nous allons donc dans ce chapitre

nous intéresser à l'ultrafiltration des différentes formes d'urines: dans un premier temps une urine hydrolysée contenant des cristaux de struvite puis une urine fraîche.

En fin de ce chapitre, nous évaluerons l'influence sur l'ultrafiltration de la cristallisation via un apport magnésique, ce qui fournira des bases de réflexion pour le chapitre suivant.

Ce chapitre va commencer par un rappel des principaux phénomènes de colmatage pouvant être rencontrés en ultrafiltration puis il présentera une étude bibliographique sur la caractérisation des différents composés présents dans l'urine et potentiellement colmatants. Seront ensuite présentées les méthodes utilisées dans cette étude et les résultats obtenus lors de l'ultrafiltration d'urine fraîche et hydrolysée lors d'essais réalisés à l'échelle du laboratoire.

Une première partie des expériences a été consacrée à la filtration d'urine hydrolysée sur différentes membranes d'ultrafiltration afin de choisir une membrane adaptée à cette application et d'identifier les principaux mécanismes de colmatage, ainsi que la nature des molécules retenues.

Ensuite, des urines fraîchement excrétées (urine fraîche) et des urines hydrolysées contenant une quantité importante de cristaux de struvite ont été filtrées afin de valider les mécanismes de colmatage précédemment identifiés et d'évaluer l'influence de différents prétraitements sur les performances de filtration.

#### 4.1 Etude bibliographique : Ultrafiltration et urine

##### 4.1.1 Phénomènes de colmatage en ultrafiltration.

Lors de la filtration à pression constante de fluides réels sur une membrane d'ultrafiltration, une diminution du flux au cours du temps peut apparaître. Cette chute de flux traduit différents mécanismes de colmatage entraînant une résistance à l'écoulement. En ultrafiltration, le colmatage peut être dû à une accumulation ou un dépôt de matière en surface de la membrane, un blocage des pores ou une adsorption de molécules sur le matériau membranaire. Si la taille des pores est suffisamment petite, les particules, bactéries et virus sont retenus en surface de la membrane et le colmatage interne des pores par les particules n'a pas lieu.

##### 4.1.1.1 Modèle des résistances hydrauliques en série

Pour un solvant pur (eau ultrapure), en absence de colmatage, la loi de Darcy permet de faire le lien entre le flux de perméat ( $J_p$ ), la pression transmembranaire (PTM) et la résistance à l'écoulement ( $R_m$ ) (Eq. 4-1).

$$J_p = \frac{PTM}{\mu \cdot R_m} \quad \text{Eq. 4-1}$$

$J_p$  est le flux de filtration en  $m^3 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$

PTM représente la pression transmembranaire en Pa

$R_m$  est la résistance hydraulique de la membrane ( $m^{-1}$ )

$\mu$  est la viscosité du solvant (Pa.s)

Lors de la filtration d'un fluide réel (solvant non pur) une résistance supplémentaire à l'écoulement peut apparaître. Le modèle utilisé pour décrire ces phénomènes est le modèle des résistances en série qui considère que la résistance totale est égale à la résistance membranaire plus une résistance additionnelle globale ( $R_g$ ). Cette résistance additionnelle globale peut être décomposée en plusieurs résistances en fonction des mécanismes de colmatage rencontrés. Elle peut être la somme d'une résistance d'adsorption ( $R_{ads}$ ), d'une résistance due à un dépôt de surface ( $R_d$ ) et d'une résistance due à un blocage interne des pores ( $R_i$ ) (Eq. 4-2).

$$J = \frac{PTM}{\mu \cdot (R_m + R_g)} \quad \text{Eq. 4-2}$$

$$R_g = R_{ads} + R_d + R_i + R_p$$

#### 4.1.1.2 Phénomènes de polarisation de concentration et de pression osmotique.

Lors de l'ultrafiltration de fluides réels, la rétention de particules ou de molécules peut entraîner une différence de pression osmotique ( $\Delta\Pi$ ) entre le concentrat et le perméat entraînant un flux de solvant de la solution la moins concentrée vers la plus concentrée. La rétention de particules ou de molécules peut également entraîner une polarisation de concentration à la surface de la membrane qui peut amplifier les phénomènes de pression osmotique. Cette différence de pression osmotique provoque une diminution de la force motrice qui devient  $PTM - \Delta\Pi$ . Ainsi, lors de la filtration de fluides réels, la loi des résistances en série (Eq. 4-2) devient l'Eq. 4-3.

$$J = \frac{PTM - \Delta\Pi}{\mu \cdot (R_m + R_{ads} + R_d + R_i)} \quad \text{Eq. 4-3}$$

La polarisation de concentration peut également favoriser des phénomènes de complexation et de précipitation à la surface de la membrane augmentant ainsi la résistance à l'écoulement.

#### 4.1.1.3 Modélisation du colmatage particulaire

Le modèle le plus simple et le plus utilisé pour décrire le colmatage des membranes poreuses est celui proposé par Hermia (1982) (Eq. 4-4).

$$\frac{d^2t}{dV^2} = k \cdot \left( \frac{dt}{dV} \right)^n \quad \text{Eq. 4-4}$$

t représente le temps de filtration, V le volume cumulé filtré, k une constante et n une autre constante fonction du mécanisme de colmatage rencontré. Les différents modèles de

colmatage correspondant aux différentes valeurs de  $n$  sont résumés dans le Tableau 4-1 (Hermia 1982).

**Tableau 4-1 : Différents modèles empiriques de filtration frontale.**

Loi	Description	$n$	Equations	
Filtration sur gâteau	Dépôt de particules à la surface de la membrane	0	$\frac{d^2t}{dV^2} = k$	$\frac{t}{V} = a_1.V + b_1$
Blocage complet des pores	Toutes les particules arrivant sur la membrane participent au blocage des pores	1	$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)$	$-\ln\left(\frac{J}{J_0}\right) = a_2.t + b_2$ Avec $J_0$ le flux initial
Blocage intermédiaire (adsorption)	Une partie des particules arrivant à la surface de la membrane participe au blocage des pores	3/2	$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^{3/2}$	$\frac{1}{J} = a_3.t + b_3$
Blocage standard (obstruction des pores)	Dépôt de particules à l'intérieur des pores de la membrane réduisant leur section.	2	$\frac{d^2t}{dV^2} = k\left(\frac{dt}{dV}\right)^2$	$\frac{t}{V} = a_4.t + b_4$

Dans le cas d'une filtration sur gâteau, les paramètres  $a_1$  et  $b_1$  peuvent être reliés à des paramètres physiques quantitatifs tels que la pression transmembranaire PTM, la résistance membranaire  $R_m$ , la résistance de colmatage  $R_c$ , la viscosité du fluide  $\mu$  et la surface de filtration  $S$ , grâce à l'Eq. 4-5.

$$a_1 = \frac{\alpha.C.\mu}{2.S.PTM}$$

$$b_1 = \frac{\mu.R_m}{S.PTM}$$

**Eq. 4-5**

Avec  $\alpha$  la résistance spécifique du dépôt,  $C$  la masse de particules dans la suspension par unité de volume filtré.

#### 4.1.2 Etat des connaissances sur le comportement des composés contenus dans l'urine lors d'une ultrafiltration

Comme nous l'avons vu au chapitre 1 les connaissances concernant la composition de l'urine reposent principalement sur des articles provenant d'ouvrages de médecine. En effet de nombreux travaux ont été consacrés à l'analyse de l'urine de patients pour caractériser leur état de santé.

##### 4.1.2.1 Composition de l'urine et taille des molécules la composant

L'urine est une matrice complexe constituée à la fois de différents ions, de matières organiques, et dans certaines conditions de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite. Elle peut aussi contenir des matières en suspension, des bactéries et des virus. Lors d'une opération d'ultrafiltration, la création d'un dépôt de filtration est susceptible d'avoir lieu du fait de la rétention de ces composés et d'éventuels phénomènes de complexation ou de précipitation d'ions et de matières organiques à la surface des membranes diminuant les performances de filtration. Les microorganismes présents dans l'urine peuvent également contribuer à la création et au développement d'un biofilm.

Le rôle possible de la matrice organique et sa rétention sont difficiles à prévoir car la matrice organique est peu connue et complexe. A l'heure actuelle, aucune publication ne concerne le colmatage lors de l'ultrafiltration d'urines réelles.

L'urine contient une importante concentration de matières organiques :

Des petites molécules en grande quantité :

- L'urée avec en moyenne 8 g N/L (Udert et al. 2006) dans l'urine fraîchement excrétée. Sa masse moléculaire est de 60 Da
- La créatinine avec en moyenne entre 0,3 et 1,8 g de créatinine par litre d'urine. Spierto et al. (1997) ont démontré la stabilité de la créatinine lors du stockage de l'urine à des températures comprises entre 4 et 25 °C sur une période de 30 jours. L'urine hydrolysée peut donc contenir de la créatinine. Sa masse moléculaire est de 113 Da
- L'acide urique a une masse moléculaire de 168 Da et sa concentration moyenne dans l'urine est comprise entre 0,2 et 0,7 g/L (Zhao et al. 2008)

Des macromolécules organiques, par exemple :

- La glycoprotéine Tamm-Horsfall (TH) avec une masse molaire comprise entre 80 et 930 kDa (Shihabi et al. 2004). Elle a été isolée par Tamm-Horsfall en 1950 suite à une précipitation avec 0,58 mol/L de chlorure de sodium. Sa concentration moyenne dans l'urine varie entre 10 et 30 mg/L. La concentration moyenne en protéines totales est d'environ 100 mg/L (Denko and Gabriel 1981)
- Les glycosaminoglycanes sont également présents dans l'urine (Huang et al. 1985).

On observe donc la présence d'une population très différente de molécules organiques et on peut donc s'interroger sur la répartition de taille de ces molécules dans la mesure ou cette répartition va influencer la capacité de rétention des molécules par des membranes

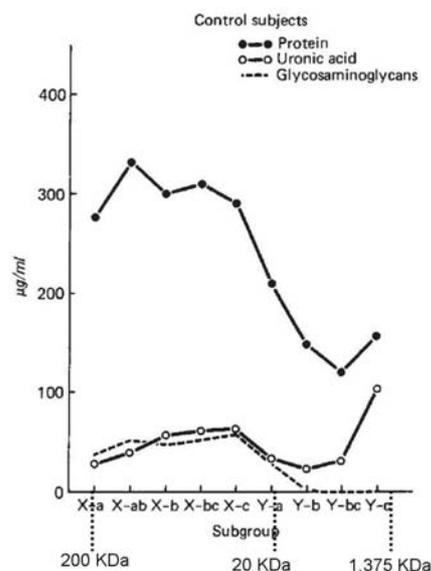
d'ultrafiltration. Kitamura et al. (1982) ont réalisé un fractionnement des molécules organiques présentes dans l'urine en fonction de leur masse moléculaire. Ils ont pour cela réalisé un fractionnement de la matière organique par ultrafiltration successive à 50 kDa et 5 kDa. Les masses de fractions récupérées ont été pesées puis converties en mg/personne/jour (Tableau 4-2).

Ces fractions ont ensuite été analysées par chromatographie d'exclusion stérique. Les concentrations en protéines, acides uroniques et glycosaminoglycans de chaque fraction collectée en sortie du chromatographe ont été mesurées. Une distribution de tailles de ces trois composés est donnée sur la Figure 4-1. Cette étude montre tout d'abord que l'urine contient environ 50 mg/L de matières organiques qui sont retenues par une membrane d'ultrafiltration à 50 kDa et environ 65 mg/L de matières organiques susceptibles de passer à travers une membrane d'ultrafiltration à 50 kDa mais pouvant être retenues par une membrane à 5 kDa.

De plus, les glycosaminoglycans sont absents des sous groupes de masses moléculaires les plus faibles (fraction Y entre 20 et 1,375 kDa). Les protéines et les acides uroniques sont présents dans tous les sous-groupes de masses moléculaires allant de 200 à 1,375 kDa. Tous ces composés organiques sont susceptibles d'être retenus par une membrane d'ultrafiltration.

**Tableau 4-2 : Distribution de tailles des matières organique dans l'urine. source Kitamura et al. (1982)**

	Concentration moyenne (mg/personne/jour)
0,45 $\mu$ m > X > 50 kDa	71,6 $\pm$ 18
50 kDa > Y > 5 kDa	97,4 $\pm$ 53,3



**Figure 4-1 : Distribution en taille de trois composés organiques dans l'urine de 10 sujets sains. Source : Kitamura et al. (1982)**

#### **4.1.2.2 Filtrabilité de l'urine/ éléments potentiellement colmatant**

Le pouvoir colmatant de ces différentes molécules organiques a très peu été étudié dans la littérature.

De nombreuses études traitent du colmatage de membranes d'ultrafiltration par des solutions modèles de protéines. Par exemple, Annathur et al. (2010) ont travaillé sur l'ultrafiltration d'apolipoprotéines A1 Milano (ApoA-1M), une protéine présente dans l'urine, et ont mis en avant l'influence de l'urée sur les performances de filtration. Les membranes utilisées sont des membranes en cellulose régénérée avec un seuil de coupure de 10 kDa. L'ajout de 4 mol/L d'urée dans une solution tampon contenant 18,6 g/l d'ApoA-1M permet d'augmenter le flux de filtration à 2 bar d'environ 30 %. Les auteurs font l'hypothèse d'une augmentation de la concentration de gel de l'ApoA-1M en présence d'urée.

Les propriétés des solutions utilisées sont très éloignées de celles de l'urine qui est une matrice complexe constituée d'une multitude de molécules organiques pouvant interagir les unes avec les autres.

Par ailleurs de nombreuses études ont concerné l'ultrafiltration de solutions complexes telles que des surnageant biologiques et des boues activées. Certaines de ces études ont mis en évidence que des interactions entre particules et matières organiques peuvent également influencer le colmatage. Teychene et al. (2011) ont étudié l'influence de fines particules lors de la filtration de fluides biologiques. Ils ont ainsi démontré que la présence de particules pouvait améliorer les performances de filtration en influant sur la structure des dépôts et/ou sur les phénomènes d'adsorption.

La matrice ionique peut également influencer sur le pouvoir colmatant de certaines molécules organiques. Par exemple, dans le cas de protéines, She et al. (2009), ont démontré que le pouvoir colmatant de la BSA varie avec la force ionique. Pour un pH de 5,8 l'augmentation de la force ionique de 1 mM à 100 mM diminue considérablement la chute de flux en début de filtration en raison d'une diminution de la taille de la BSA conduisant à une rétention plus faible. En revanche, l'augmentation de la force ionique diminue également les interactions électrostatiques entraînant un colmatage plus important à long terme, après 10 heures de filtration.

#### **4.1.2.3 Pression osmotique des urines**

Vilker et al. (1984) ont étudié la séparation par ultrafiltration de différentes protéines de BSA, de fibrinogène de bovin et de lipoprotéine (une protéine présente dans l'urine) de solutions salées ainsi que la séparation d'oxyde de polyéthylène d'eau distillé. Ils ont ainsi démontré que les protéines de BSA peuvent entraîner une pression osmotique suffisamment importante pour diminuer la pression transmembranaire. En revanche, pour les autres molécules, la pression osmotique entraînée par la polarisation de concentration est trop faible pour entraîner une chute de flux. Avec ces molécules, la polarisation de concentration entraîne une chute de flux suite à l'apparition d'un gel qui engendre une résistance à l'écoulement supplémentaire.

Pour mesurer la pression osmotique de l'urine, Wolf and Pillay (1969) ont utilisé la technique du point de congélation. En effet, le point de congélation d'un fluide dépend du nombre de

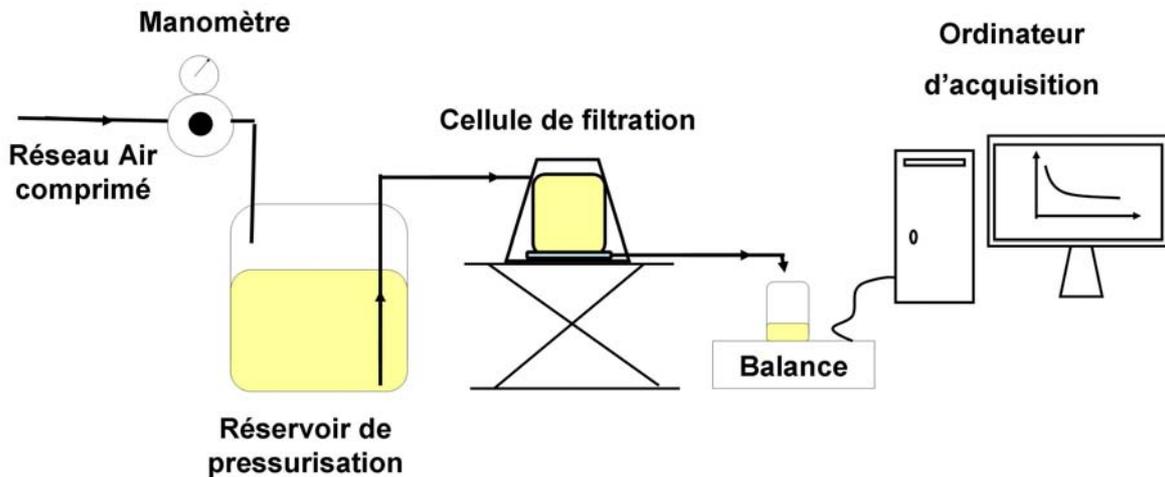
particules présentes en solution mais pas de leur nature. Ainsi, une variation du point de congélation peut être reliée à la concentration en particule osmotiquement active. Celle-ci est exprimée en osmoles, l'osmolarité correspond au nombre d'osmoles par litre de solution tandis que l'osmolalité correspond au nombre d'osmoles par kilogramme de solution. Wolf and Pillay (1969) définissent l'osmolalité d'une urine normale entre 770 et 1290 mOsm par kilogramme, ce qui correspond à une solution de NaCl avec une concentration comprise entre 420 et 700 mM soit une pression osmotique comprise entre 20 et 34 bars. Ces concentrations sont proches de la force ionique de l'urine qui est entre 300 et 600 mM (Ronteltap et al. 2007). Ainsi, il semblerait qu'une grande partie de la pression osmotique de l'urine soit due à la matrice ionique et qu'une plus faible part soit liée aux matières organiques.

#### ***4.1.2.4 Conclusion***

Les données disponibles dans la littérature ne permettent pas de prévoir les performances potentielles lors de la filtration de ce fluide complexe. L'objectif de ce chapitre est de présenter et d'analyser les résultats obtenus lors de l'ultrafiltration d'urines réelles à l'échelle du laboratoire.

## ***4.2 Equipement et protocole de filtration***

Les expériences ont été réalisées en mode frontal à pression constante avec une cellule de filtration Amicon de 50 mL continuellement alimentée avec la solution stockée et pressurisée dans un réacteur à l'aide d'air comprimé. Ainsi, le volume total de solution dans la cellule est maintenu constant. La surface de filtration est de 12,6 cm<sup>2</sup>. Les filtrations ont dans un premier temps été réalisées sans agitation à la surface des membranes, d'une part afin de se placer dans les conditions les plus défavorables permettant d'étudier l'ensemble des phénomènes pouvant conduire à une diminution des performances de filtration, d'autre part le procédé imaginé dès le départ repose sur une absence d'agitation afin de diminuer la consommation énergétique. Un schéma de l'installation est présenté en Figure 4-2. Toutes les expériences ont été réalisées avec une pression transmembranaire constante de 0,3 bar.



**Figure 4-2: Schéma de principe des manipulations d'ultrafiltration**

Les rétentions ioniques et organiques sont évaluées grâce à une analyse des solutions avant filtration et des perméats après filtration par chromatographie ionique (Dionex) et avec un COT-mètre (Shimadzu). De plus, une analyse par chromatographie d'exclusion stérique des solutions avant filtration et des perméats après filtration est réalisée afin d'obtenir des informations sur la masse moléculaire des composés responsables du colmatage.

Enfin, la nature des dépôts à la surface des membranes est déterminée grâce à une analyse au microscope à balayage électronique (MEB) (JEOL 5410 LV Instrumentation) couplée à une sonde EDX (EDS-analysis Quantax, Bruker AXS, Allemagne). Pour cela, les échantillons de membranes prélevés en fin de filtration ont été séchés puis recouverts d'un film carbone avant observation.

Les différents appareils et protocoles analytiques utilisés sont détaillés dans la partie 2.

#### **4.2.1.1 Propriétés des membranes.**

Les membranes utilisées lors des différentes manipulations sont des membranes d'ultrafiltration planes Orelis en polyethersulfone (PES) et en polyfluorure de vinylidène (PVDF) avec une taille moyenne de pores de 0,01  $\mu\text{m}$  ainsi que des membranes en polyamide (PAN) avec un seuil de coupure de 40 kDa.

Avant utilisation les membranes neuves sont déconditionnées suivant le protocole :

- Immersion 24 h dans de l'eau ultra-pure (eau osmosée, désinfectée (UV) puis déminéralisée par résines échangeuses d'ions)
- Filtration d'eau ultra pure pendant 30 minutes à 1,5 bar
- Filtration en mode rétrolavage pendant 10 minutes à 1,7 bar
- Vérification de la stabilité du flux à l'eau ultra-pure en mode filtration.

La perméabilité des membranes à 20 °C est déterminée en mesurant le flux à l'eau ultra pure pour quatre pressions transmembranaires différentes. La perméabilité à l'eau ultra pure des membranes est mesurée avant chaque filtration car elle est susceptible de varier pour un même type de membrane d'un lot de membranes à l'autre.

L'hydrophobicité des membranes a été déterminée par mesure de l'angle de contact sur des membranes sèches après déconditionnement. La technique de mesure utilisée est décrite dans le chapitre général matériel et méthode.

Les principales propriétés des membranes sont résumées dans le Tableau 4-3.

**Tableau 4-3 : Propriétés des membranes d'ultrafiltration utilisées.**

Nom des membranes	Fabricant	Matériau	Diamètre moyen des pores / seuil de coupure	Angle de contact (°)
PES	Orelis	Polyethersulfone	0,01 µm	67
PVDF	Orelis	Polyvinylidene Difluoride	0,01 µm	72
PAN	Orelis	Polyacrylonitrile	40 kDa	54

#### 4.2.1.2 Fluides de travail

Différents fluides dérivés de l'urine ont été étudiés grâce au dispositif schématisé sur la Figure 4-2.

Le premier fluide d'intérêt a été l'urine hydrolysée, c'est-à dire une urine fraîchement excrétée dont une partie de l'urée a été hydrolysée durant le stockage de l'urine (cf chapitre 1). L'hydrolyse de l'urée est réalisée naturellement pendant le stockage et ne nécessite pas d'opération particulière. Son évolution est suivie au cours du temps grâce à une mesure de pH. Pour ces manipulations, le temps de stockage et d'hydrolyse est en moyenne de 1 mois. L'urine ainsi hydrolysée représente la forme la plus stable de l'urine et la plus communément rencontrée dès lors qu'elle est stockée, l'étude de sa filtrabilité est donc importante.

Afin d'étudier l'influence de l'hydrolyse de l'urée et d'une cristallisation provoquée sur les performances de filtration, des filtrations d'urine fraîchement excrétée, d'urine hydrolysée et d'urine hydrolysée après cristallisation par ajout de magnésium ont également été réalisées. L'urine hydrolysée après cristallisation est obtenue par apport magnésique avec un ratio Mg :P de 1,3 :1.

Les caractéristiques des fluides de travail utilisés lors des différentes filtrations sont résumées dans le Tableau 3-2 et le Tableau 3-3 du chapitre général matériel et méthode.

#### **4.2.1.3 Conditions opératoires de filtration**

Une même urine hydrolysée a été ultrafiltrée sur les différentes membranes en PES (filtration 4.1), en PVDF (filtration 4.2) et en PAN (filtration 4.3) afin d'étudier l'influence du matériau membranaire et de la taille des pores sur les performances de filtration.

Ensuite un fractionnement par centrifugation a été réalisé afin d'étudier l'influence des différentes fractions de matière organique sur les performances de filtration. Pour cela, l'urine réelle brute (filtration 4.4), le surnageant après centrifugation à 4000 g pendant 10 minutes (filtration 4.5) et le surnageant après centrifugation à 10000 g pendant 10 minutes (filtration 4.6) ont été ultrafiltrés.

Enfin la filtration de différents types d'urine a été réalisée sur des membranes en PAN et en PES. Pour la membrane en PAN, les filtrations d'urine fraîche, d'urine hydrolysée avant et après cristallisation ont été réalisées respectivement lors des filtrations 4.10, 4.11 et 4.12. Pour la membrane en PES, les filtrations d'urine fraîche, d'urine hydrolysée avant et après cristallisation ont été réalisées respectivement lors des filtrations 4.13, 4.14 et 4.15.

Les conditions opératoires des différentes manipulations sont résumées dans le Tableau 4-4.

Tableau 4-4 : Conditions opératoires des différentes manipulations d'ultrafiltration.

Fluide de travail	Filtration n°	Membrane	Perméabilité à l'eau à 20°C (l/(h.m <sup>2</sup> .bar))	Agitation à la surface de la membrane
Urine hydrolysée	4.1	PES 0,01 µm	53	Non
Urine hydrolysée	4.2	PVDF 0,01 µm	89	Non
Urine hydrolysée	4.3	PAN 40 kDa	496	Non
Urine hydrolysée	4.4	PAN 40 kDa	540	Non
Surnageant 4000g	4.5	PAN 40 kDa	450	Non
Surnageant 10000g	4.6	PAN 40 kDa	460	Non
Urine hydrolysée	4.7	PAN 40 kDa	450	Non
Perméat 1	4.8	PAN 40 kDa	450	Non
Perméat 2	4.9	PAN 40 kDa	230	Oui
Urine fraîche	4.10	PAN 40 kDa	500	Non
Urine hydrolysée	4.11	PAN 40 kDa	190	Non
Urine hydrolysée après cristallisation	4.12	PAN 40 kDa	375	Non
Urine fraîche	4.13	PES 0,01 µm	83	Non
Urine hydrolysée	4.14	PES 0,01 µm	110	Non
Urine hydrolysée après cristallisation	4.15	PES 0,01 µm	85	Non

#### 4.2.1.4 Etude de la réversibilité du colmatage

Après filtration, la réversibilité du colmatage a été étudiée en utilisant le protocole suivant : un premier rétrolavage est réalisé avec 5 mL d'eau ultra-pure et une pression transmembranaire de 0,3 bar puis la membrane est rincée à l'eau ultra-pure et un second rétrolavage avec 5 mL d'eau ultra-pure et une pression transmembranaire de 1 bar est effectué.

Après chaque rétrolavage, le flux à l'eau ultra-pure à 1 bar et à 0,3 bar est déterminé ( $J_{bw}$ ). Connaissant la résistance membranaire et la pression transmembranaire, et en négligeant la pression osmotique du fluide (cette hypothèse sera discutée par la suite) une résistance globale additionnelle en fin de filtration ( $R_{g \text{ fin de filtration}}$ ) et une résistance de colmatage après

rétrolavage ( $R_{cbw}$ ) peuvent être calculées (Eq. 4-6). La réversibilité du colmatage est par la suite calculée suivant l'Eq. 4-7.

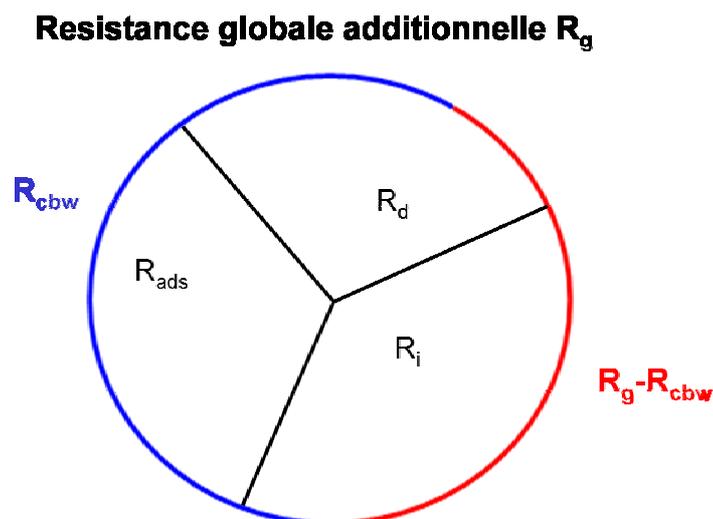
$$J_0 = \frac{PTM}{\mu \cdot R_m}$$

$$R_{cbw} = R_m \cdot \left( \frac{J_{bw}}{J_0} - 1 \right) \quad \text{Eq. 4-6}$$

$$R_{g \text{ fin filtration}} = R_m \cdot \left( \frac{J_{\text{fin filtration}}}{J_0} - 1 \right)$$

$$\% \text{ réversibilité} = \frac{R_{g \text{ fin de filtration}} - R_{cbw}}{R_{g \text{ fin de filtration}}} \quad \text{Eq. 4-7}$$

Les différentes résistances sont représentées schématiquement sur la Figure 4-3. La résistance de colmatage après rétrolavage ( $R_{cbw}$ ) est constituée de la résistance d'adsorption ( $R_{ads}$ ) qui est en théorie irréversible par lavage hydraulique et d'une partie de la résistance de dépôt ( $R_d$ ) et de la résistance due au blocage interne des pores ( $R_i$ ).



**Figure 4-3 : Représentation schématique des différentes résistances composant la résistance globale additionnelle ( $R_g$ ).**

#### 4.2.1.5 Simplification du calcul des résistances à l'écoulement

Dans certaines conditions les mécanismes de colmatages se réduisent à une résistance de dépôt et une résistance d'adsorption, les mécanismes de blocage des pores sont donc négligés.

La résistance globale additionnelle s'écrit donc suivant l'Eq. 4-8.

$$R_g = R_d + R_{ads} \quad \text{Eq. 4-8}$$

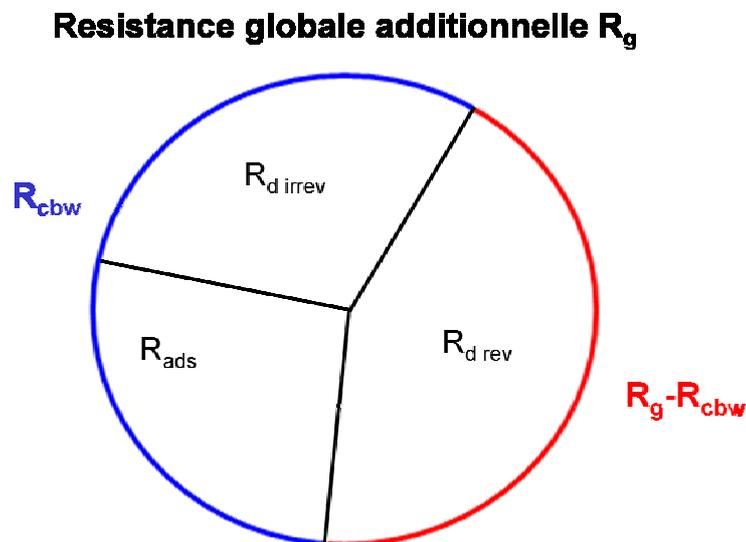
La résistance de dépôt peut elle-même se décomposer en une résistance de dépôt réversible hydrauliquement ( $R_{d\ rev.}$ ) et une partie irréversible hydrauliquement ( $R_{d\ irrev}$ ) (Eq. 4-9).

$$R_d = R_{d\ rev} + R_{d\ irrev} \quad \text{Eq. 4-9}$$

La résistance de colmatage après rétrolavage ( $R_{cbw}$ ) représente la part du colmatage irréversible hydrauliquement. Elle est donc la somme de la résistance de dépôt irréversible et de la résistance d'adsorption. La différence entre la résistance globale additionnelle en fin de filtration ( $R_g$ ) et la résistance de colmatage après rétrolavage ( $R_{cbw}$ ) représente donc la résistance de dépôt réversible ( $R_{d\ rev}$ ). La résistance globale additionnelle ( $R_g$ ) s'écrit alors suivant l'Eq. 4-10.

$$R_g = R_{ads} + R_{d\ irrev} + R_{d\ rev} \quad \text{Eq. 4-10}$$

Les différentes résistances sont représentées schématiquement sur la Figure 4-4.



**Figure 4-4 : Représentation schématique des différentes résistances composant la résistance globale additionnelle ( $R_g$ ) en négligeant la résistance liée au blocage des pores.**

#### 4.2.1.6 Caractérisation de la masse moléculaire des composés colmatants.

Les masses moléculaires des composés retenus par les membranes d'ultrafiltration ont été déterminées grâce à des analyses HPLC-SEC. L'urine hydrolysée avant filtration puis le perméat après filtration ont donc été analysés. La comparaison des chromatogrammes ainsi obtenus permet de déterminer la masse des molécules retenues.

De plus, les eaux de rétrolavage de membrane en PAN à 0,3 et 1 bar ont été analysées par chromatographie HPLC-SEC. Pour cela, un volume de 45 mL d'urine hydrolysée a été filtré

sur une membrane PAN 40 kDa puis les eaux de deux rétrolavages successifs (5 mL à chaque fois) à 0,3 bar et 1 bar ont été récupérées. Ces analyses permettent d'identifier la masse moléculaire des composés retenus par la membrane puis éliminés par rétrolavage hydraulique.

#### 4.2.1.7 Phénomènes d'adsorption.

Une manipulation visant à mettre en avant les phénomènes d'adsorption a également été mise en place. Pour cela, trois membranes neuves en PES (0,01  $\mu\text{m}$ ), PVDF (0,01  $\mu\text{m}$ ) et PAN (40 kDa) déconditionnées suivant le protocole de déconditionnement, ont été immergées pendant 24 heures dans trois solutions différentes de 50 mL d'urine hydrolysée utilisée lors des manipulations 4.1, 4.2 et 4.3. La perméabilité des membranes avant ( $L_{p0}$ ) et après immersion ( $L_{p\text{ ads}}$ ) a été déterminée afin de mettre en avant d'éventuels phénomènes d'adsorption. Ainsi, une résistance à l'écoulement liée à l'adsorption ( $R_{\text{ads}}$ ) peut être calculée à partir du flux avant ( $J_0$ ) et après mise en contact ( $J_{\text{ads}}$ ) (Eq. 4-11).

$$J_0 = \frac{PTM}{\mu \cdot R_m} = L_{p0} \cdot PTM$$

$$R_{\text{ads}} = R_m \cdot \left( \frac{J_{\text{ads}}}{J_0} - 1 \right)$$

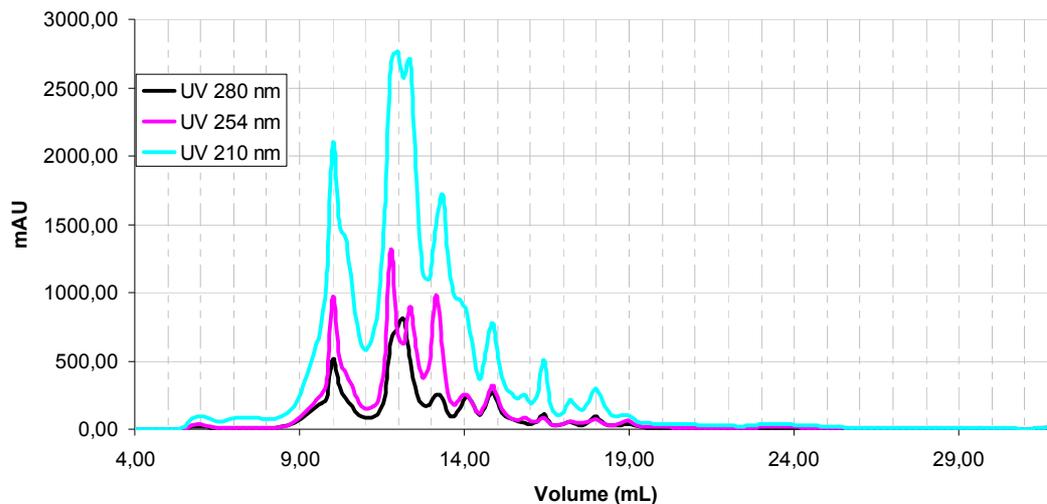
**Eq. 4-11**

### 4.3 Comportement de différentes membranes de différents seuils de coupure et de différents matériaux lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée.

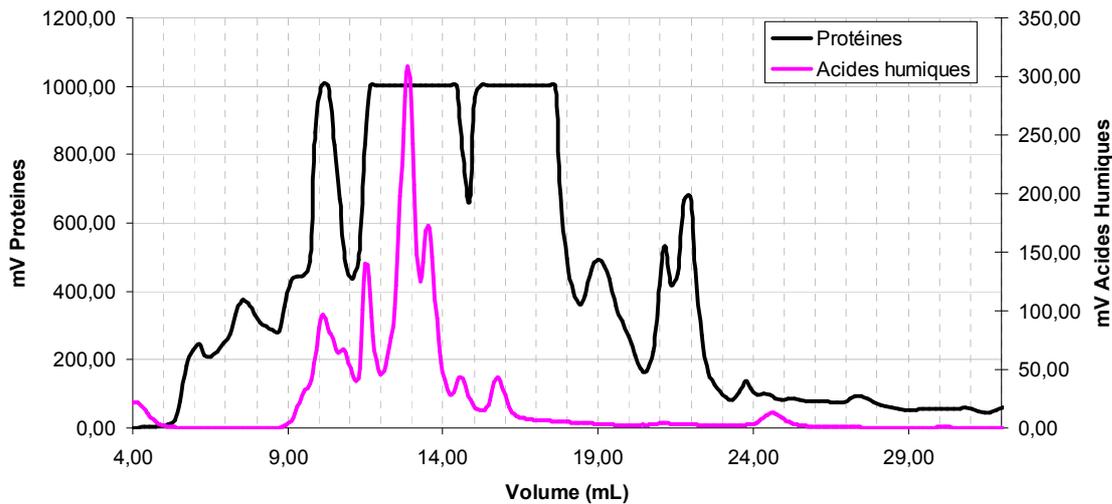
La taille des composés solubles présents dans l'urine a tout d'abord été déterminée grâce à une analyse HPLC-SEC. Suite à cela, une urine hydrolysée a été filtrée sur trois membranes d'ultrafiltration différentes afin de déterminer l'influence du matériau membranaire, du seuil de coupure et de la perméabilité initiale sur les performances de filtration. La capacité de rétention de ces membranes et la nature du colmatage ont par la suite été évaluées. Enfin, la taille des composés retenus par les membranes a été déterminée. Ce paragraphe présente l'ensemble de ces résultats.

#### 4.3.1 Détermination de la taille des composés solubles présents dans l'urine hydrolysée.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (cf partie 2) de l'urine utilisée lors des manipulations 4.1, 4.2, 4.3 sont présentées sur la Figure 4-5 et la Figure 4-6.



**Figure 4-5 : Chromatogrammes de l'urine hydrolysée utilisée lors des manipulations 4.1, 4.2, 4.3. obtenus avec les détecteurs UV.**



**Figure 4-6: Chromatogrammes de l'urine hydrolysée utilisée lors des manipulations 4.1, 4.2, 4.3 obtenus avec les détecteurs UV et fluorescence utilisés en mode protéine (Ex : 280nm ; Em : 350 nm) et acides humiques (Ex : 350 nm, Em : 445 nm).**

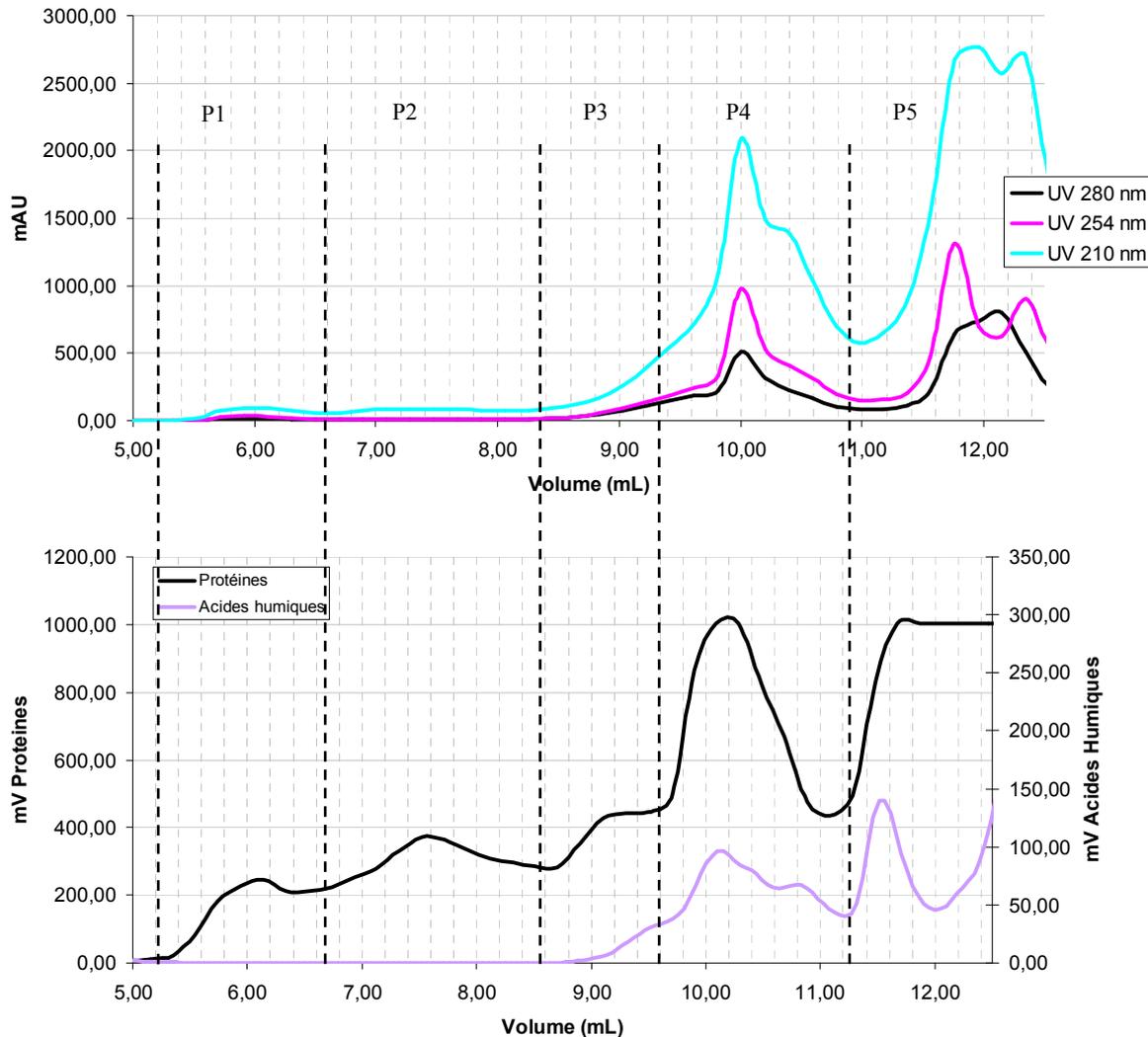
On remarque tout d'abord que l'urine contient une multitude de composés de différente masse moléculaire (Figure 4-5, Figure 4-6). Le volume mort, constitué du volume entre le point d'injection et la sortie de la colonne, est d'environ 6 mL. Les premiers composés à sortir à ce volume correspondent donc aux plus grosses molécules non retenues par la colonne, soit les composés présentant une masse moléculaire supérieure à 100 kDa.

On remarque également que les signaux UV et fluorescence ne reviennent à zéro que longtemps après le volume théorique maximal d'élution de la colonne qui est d'environ 12 mL. Ceci indique la présence d'une quantité importante de petits composés (de masse moléculaire < 200 Da). De plus, leur important volume d'élution semble indiquer que ces composés ne sont pas seulement retenus par des phénomènes d'exclusion stérique mais que des phénomènes physico-chimiques interviennent également. Les signaux obtenus après 12 mL ne peuvent donc pas être exploités.

Une vision globale des différents chromatogrammes permet d'obtenir des informations intéressantes. L'analyse des différents chromatogrammes obtenus avec les détecteurs UV montre que les trois chromatogrammes sont en phases. Les différentes molécules analysées absorbent toutes à 210, 254 et 280 nm. De plus, l'analyse du spectre protéine démontre une très forte réponse des composés présents dans l'urine à cette longueur d'onde, avec une saturation des détecteurs de fluorescence à partir d'un volume d'élution de 11,5 mL.

En ce qui concerne le signal des acides humiques, les premiers pics n'arrivent qu'à partir de 10 mL et présentent une intensité beaucoup moins importante que ceux obtenus avec l'analyse de fluorescence en mode protéine.

Un zoom entre 6 et 12 mL a été réalisé afin d'identifier la taille des différents composés présents dans l'urine hydrolysée.



**Figure 4-7 : Chromatogrammes de l'urine hydrolysée filtrée lors des manipulations 4.1, 4.2, 4.3 obtenus avec les détecteurs UV et fluorescence. Zoom entre les volumes d'élution théoriques maximales et minimales de la colonne.**

Afin de faciliter l'exploitation, le chromatogramme a été divisé en cinq pics. Les volumes d'élution et les masses moléculaires correspondants sont résumés dans le Tableau 4-5. Les pics 1 et 5 représentent les limites de séparations de la colonne, ils représentent donc respectivement l'ensemble des molécules de masses moléculaires supérieures à 100 kDa et celles de masses moléculaires inférieures à 200 Da. L'urine hydrolysée comprend également des molécules de masses moléculaires intermédiaires aux alentours de 25, 5,3 et 3 kDa (pics 2, 3 et 4).

**Tableau 4-5 : Volume d'éluion et masses moléculaires correspondant aux différents pics obtenus lors de l'analyse par chromatographie de l'urine hydrolysée.**

Pics	Volume éluion (mL)	Poids moléculaire (kDa)
P1	6	> 100
P2	7,7	25
P3	9,2	5
P4	10	3
P5	12	<0,2

En considérant l'amplitude des pics UV, il semble que les composés de poids moléculaires inférieur à 200 Da (pics P5) soient largement prédominants par rapport aux autres composés. Il peut s'agir de molécules d'urée, d'acides urique, de créatinine etc.. (partie 4.1.2).

De plus, les substances se comportant comme des acides humiques n'apparaissent qu'à partir du pic P4, c'est-à-dire à partir d'une taille inférieur à 3 kDa. A partir de cette taille des effets de quenching avec les signaux protéines sont donc à craindre.

La matière organique présente dans l'urine est composée de différents composés de différentes masses moléculaires avec cependant une prédominance de molécules de poids moléculaires inférieur à 200 Da. Dans toute la gamme de taille, les molécules se comportent comme des protéines en termes d'absorbance UV et de fluorescence. En revanche, pour des tailles inférieures à 3 kDa on note la présence de composés se comportant comme des acides humiques.

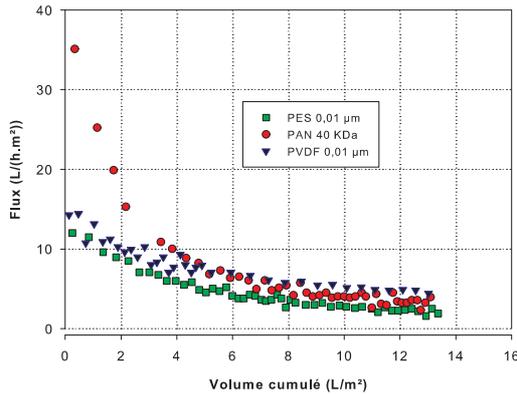
#### 4.3.2 Evaluation des performances de filtration lors de la filtration d'urine hydrolysée avec différentes membranes

##### 4.3.2.1 Flux et résistance globale

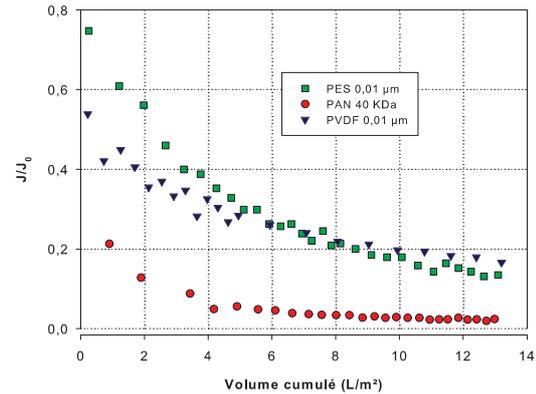
L'urine hydrolysée a été filtrée à l'aide de trois membranes différentes en PES, en PVDF et en PAN correspondant respectivement aux manipulations 4.1, 4.2, 4.3 (Tableau 4-4). Les perméabilités à l'eau ultra pure de ces membranes neuves sont résumées dans le Tableau 4-6. On note que celles-ci sont très différentes, la membrane PAN présentant la perméabilité la plus importante.

**Tableau 4-6 : Perméabilité à l'eau ultra pure des différentes membranes**

Membranes	Manipulation n°	Perméabilité à l'eau à 20°C (l/(h.m <sup>2</sup> .bar))
PES 0,01 µm	4.1	53
PVDF 0,01 µm	4.2	89
PAN 40 kDa	4.3	496



**Figure 4-8 : Evolution du flux de perméat lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée sur différentes membranes. PTM= 0,3 bar.**



**Figure 4-9 : Evolution relative du flux lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée sur différentes membranes. PTM=0,3 bar**

Les Figure 4-8 et Figure 4-9 représentent respectivement l'évolution du flux de perméat et du flux relatif par rapport au flux à l'eau ultra pure ( $J_0$ ) des membranes neuves lors de la filtration d'une même urine hydrolysée. L'ultrafiltration d'urine hydrolysée entraîne une chute de flux importante. Après filtration de 0,3 L/m<sup>2</sup>, les flux de filtration chutent de 60 et 80 % (par rapport au flux initial à l'eau ultra pure) pour les membranes en PAN et en PVDF respectivement contre 25 % pour la membrane en PES (Figure 4-9). Par la suite, l'écart entre les flux de filtration des différentes membranes diminuent. A partir de 12 L/m<sup>2</sup> d'urine filtrée le flux de filtration est d'environ 4,7, 3,4 et 2 L/(h.m<sup>2</sup>) pour les membranes en PVDF, en PAN et en PES respectivement (Figure 4-8).

La chute de flux peut être due au colmatage, à l'adsorption, à la polarisation de concentration et à l'augmentation de pression osmotique. Le calcul de la résistance additionnelle globale ( $R_g$ ) en cours de filtration permet d'évaluer l'augmentation de cette résistance par rapport à celle de la membrane (Tableau 4-7).

**Tableau 4-7 : Résistance membranaire ( $R_m$ ) et de additionnelle globale ( $R_g$ ) lors de la filtration d'urine hydrolysée sur différentes membranes pour un volume filtré de 1 L/m<sup>2</sup> et de 12 L/m<sup>2</sup>.**

Membranes	$R_m$ (m <sup>-1</sup> )	$R_g/R_m$ 1 L/m <sup>2</sup> filtration	$R_g$ (1 L/m <sup>2</sup> ) (m <sup>-1</sup> )	$R_g/R_m$ 12 L/m <sup>2</sup> filtration	$R_g$ (12 L/m <sup>2</sup> ) (m <sup>-1</sup> )
PES 0,01 µm	$6,85 \cdot 10^{12}$	0,41	$2,83 \cdot 10^{12}$	5,1	$3,48 \cdot 10^{13}$
PVDF 0,01 µm	$4,06 \cdot 10^{12}$	1,3	$5,32 \cdot 10^{12}$	4,8	$1,93 \cdot 10^{13}$
PAN 40 kDa	$7,16 \cdot 10^{11}$	4,1	$2,96 \cdot 10^{12}$	47	$3,37 \cdot 10^{13}$

Le Tableau 4-7 présente les valeurs de la résistance membranaire ( $R_m$ ) et additionnelle globale ( $R_g$ ) calculées à partir des mesures de flux en cours de filtration (Eq. 4-2). Les valeurs de  $R_g$  obtenues pour les membranes PES et PAN sont très proches. Après filtration de 1 L/m<sup>2</sup>

la résistance additionnelle globale est supérieure à la résistance membranaire pour les membranes PVDF et PAN mais reste plus faible que celle de la membrane PES. Pour les trois membranes, la résistance additionnelle globale ( $R_g$ ) après filtration de 12 L/m<sup>2</sup> est largement supérieure à la résistance membranaire et est de l'ordre de 5 fois la résistance membranaire pour les membranes en PES et en PVDF et de 49 fois pour la membrane en PAN.

Ainsi, les résistances membranaires des membranes PVDF et PAN étant plus faibles, la résistance de colmatage devient très vite supérieure à celles-ci expliquant une perte de flux importante dès le début de la filtration avec ces deux membranes.

Malgré des résistances membranaires très différentes (Tableau 4-7), le flux atteint une valeur similaire pour les trois membranes. Il est contrôlé par la résistance additionnelle globale (Figure 4-8).

On observe également qu'avec la membrane en PVDF, la résistance additionnelle en début et en fin de filtration différent de celles présentées pour les membranes en PES et en PAN. Ceci laisse supposer des mécanismes de résistances différents avec cette membrane.

La suite de l'étude s'intéresse aux caractéristiques des composés retenus par les membranes et à la nature du colmatage ainsi formé.

#### 4.3.2.2 Capacité de rétention des différentes membranes et influence de la pression osmotique

##### 4.3.2.2.1 Réentions ioniques et organiques

Tout d'abord, une analyse par chromatographie ionique de l'urine hydrolysée avant filtration et des perméats de filtration a été réalisée afin d'évaluer la rétention ionique des différentes membranes et d'évaluer la contribution possible à la force motrice de la différence de pression osmotique, fonction des différences de concentrations transmembranaires (Tableau 4-8).

**Tableau 4-8 : Analyse ionique de l'urine avant filtration et des perméats cumulés après filtration sur membrane PAN 40 kDa, PVDF 0,01 µm et PES 0,01 µm.**

Ions	Avant Filtration	Perméat PVDF 0,01 µm	Perméat PES 0,01 µm	Perméat PAN 40 kDa
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	4220	4638	4440	4302
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg <sub>N</sub> /L)	0	0	0	0
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg <sub>N</sub> /L)	0	0	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	1651	1815	1765	1700
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg <sub>P</sub> /L)	696	760	714	726
Na <sup>+</sup> (mg/L)	2518	2772	2640	2571
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg <sub>N</sub> /L)	5684	4678	3534	4910
K <sup>+</sup> (mg/L)	2046	2092	1931	1991
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)+	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.

\*L.D. : Limite de Détection

Les concentrations ioniques de l'urine hydrolysée avant filtration et des perméats après filtration sur les différentes membranes sont identiques, les faibles écarts de concentration de certains ions étant dus aux erreurs analytiques. De plus, les fluctuations de concentrations importantes observées avec les ions ammonium peuvent être expliquées par une perte par évaporation d'ammoniaque. Le Tableau 4-8 démontre donc que la rétention ionique des différentes membranes d'ultrafiltration est nulle.

Pour les trois membranes, l'augmentation de la résistance additionnelle globale ne semble donc pas être liée à la précipitation ou la complexation d'espèces ioniques à leur surface.

Différentes mesures de carbone organique dissous ont été réalisées dans la solution d'alimentation et dans l'ensemble du perméat collecté suite à la filtration afin de déterminer la quantité de matières organiques retenue par les membranes.

**Tableau 4-9 : Analyse de la concentration en carbone organique dissous (C.O.D) de l'urine avant filtration et des perméats cumulés après filtration sur membrane PAN 40 kDa, PVDF 0,01 µm et PES 0,01 µm.**

Membranes	Unité	Avant filtration	Perméat cumulé
PES 0,01 µm	mg <sub>C</sub> /L	4632	4642
PVDF 0,01 µm	mg <sub>C</sub> /L	4632	4669
PAN 40 kDa	mg <sub>C</sub> /L	4274	4362

Les écarts entre COD du perméat et de l'urine ne sont pas significatifs compte tenu de l'imprécision sur les analyses. La rétention des matières organiques dissoutes semble donc trop faible pour être évaluée par une mesure de COD (Tableau 4-9). Cette rétention représente probablement moins de 5% (erreur relative de l'appareil) de la valeur initiale du COD. En revanche, du fait de la concentration initiale très importante (environ 4500 mg C/L) ceci peut représenter une quantité non négligeable (aux alentours de 225 mg C/L). Kitamura et al. (1982) ont par ailleurs mis en avant qu'environ 50 mg de matières organiques par litre d'urine sont retenus par une membrane d'ultrafiltration ayant un seuil de coupure de 50 kDa (cf partie 4.1.2).

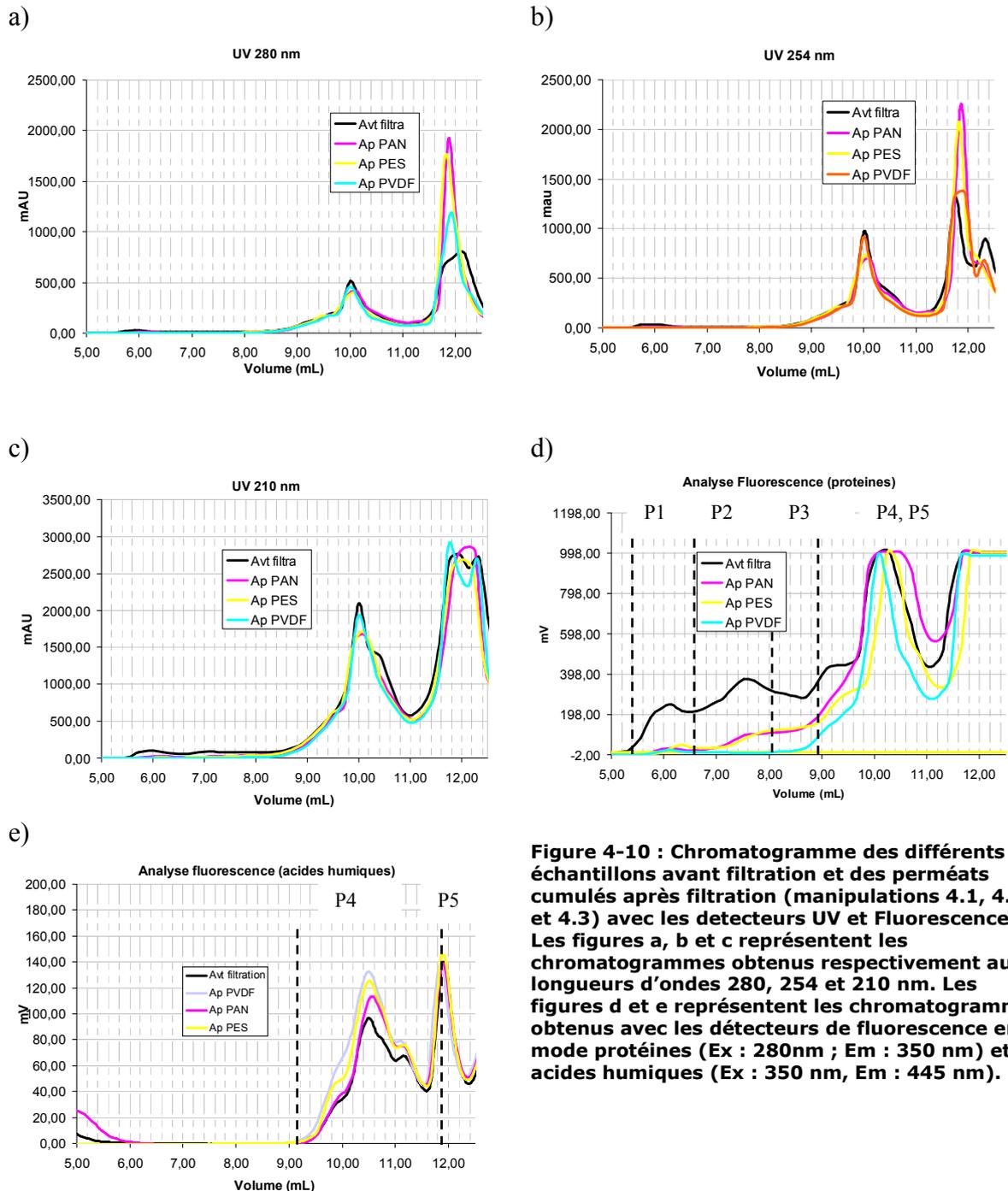
La rétention ionique des membranes d'ultrafiltration utilisée dans ces manipulations est nulle. Or, la pression osmotique de l'urine est en grande partie liée à sa matrice ionique (cf partie 4.1.1.2). De plus, la rétention organique représente une faible fraction de la matrice organique totale contenue dans l'urine. L'hypothèse d'une pression osmotique à la surface de ces membranes négligeable semble donc validée.

L'urine est concentrée en espèces ioniques et organiques. Elle a une forte pression osmotique (20-34 bars) mais la rétention de ces espèces par la membrane n'est pas significative et donc la différence de pression osmotique a un rôle négligeable dans la limitation du transfert de matière. Cet effet sera à réévaluer lors de filtration sur le long terme où le colmatage peut affecter la rétention des matières organiques.

La mesure globale de carbone organique dissous ne permet pas de quantifier la rétention de molécules organiques par les membranes. Une analyse plus spécifique des composés organiques a donc été menée.

#### 4.3.2.2.2 Identification de la taille des composés retenus par les membranes.

La comparaison des chromatogrammes de l'urine hydrolysée avant filtration et des perméats après filtration sur les différentes membranes en PAN, en PES et en PVDF, lors des manipulations 4.1, 4.2 et 4.3, permet d'apporter des informations sur la fraction de matières organiques retenue par les membranes.



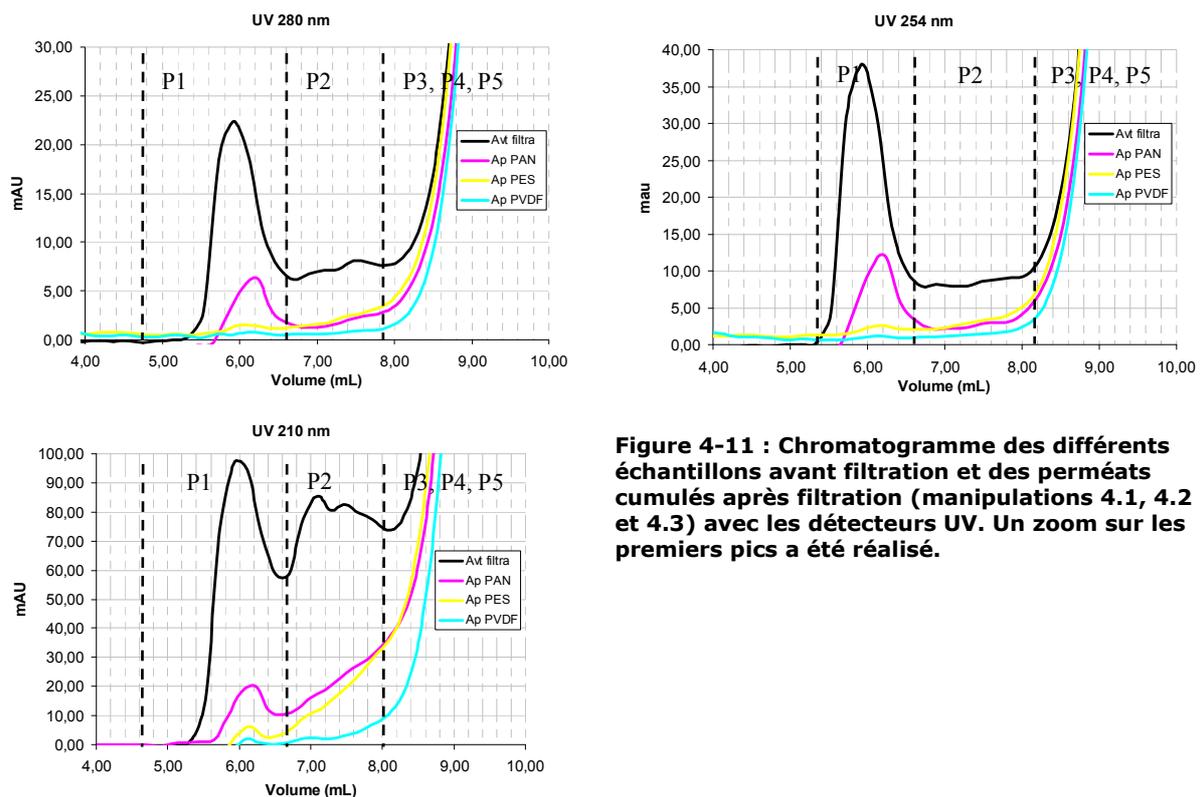
**Figure 4-10 : Chromatogramme des différents échantillons avant filtration et des perméats cumulés après filtration (manipulations 4.1, 4.2 et 4.3) avec les détecteurs UV et Fluorescence. Les figures a, b et c représentent les chromatogrammes obtenus respectivement aux longueurs d'ondes 280, 254 et 210 nm. Les figures d et e représentent les chromatogrammes obtenus avec les détecteurs de fluorescence en mode protéines (Ex : 280nm ; Em : 350 nm) et acides humiques (Ex : 350 nm, Em : 445 nm).**

La comparaison des spectres de fluorescence obtenus en mode protéine montre clairement une diminution des pics P1 et P2 après filtration et ce pour les trois membranes. Un zoom sur les chromatogrammes obtenus avec les détecteurs UV (Figure 4-11) permet de confirmer la diminution de ces deux pics.

Le spectre de fluorescence en mode protéine démontre également une diminution du pic P3 après filtration sur les différentes membranes. Celle-ci ne peut être confirmée avec les analyses UV car avec ces détecteurs le pic P3 est confondu avec les pics P4 et P5.

En ce qui concerne le pic P4, la saturation des détecteurs UV et de l'analyseur de fluorescence en mode protéine ne permet pas d'observer d'abattement significatif.

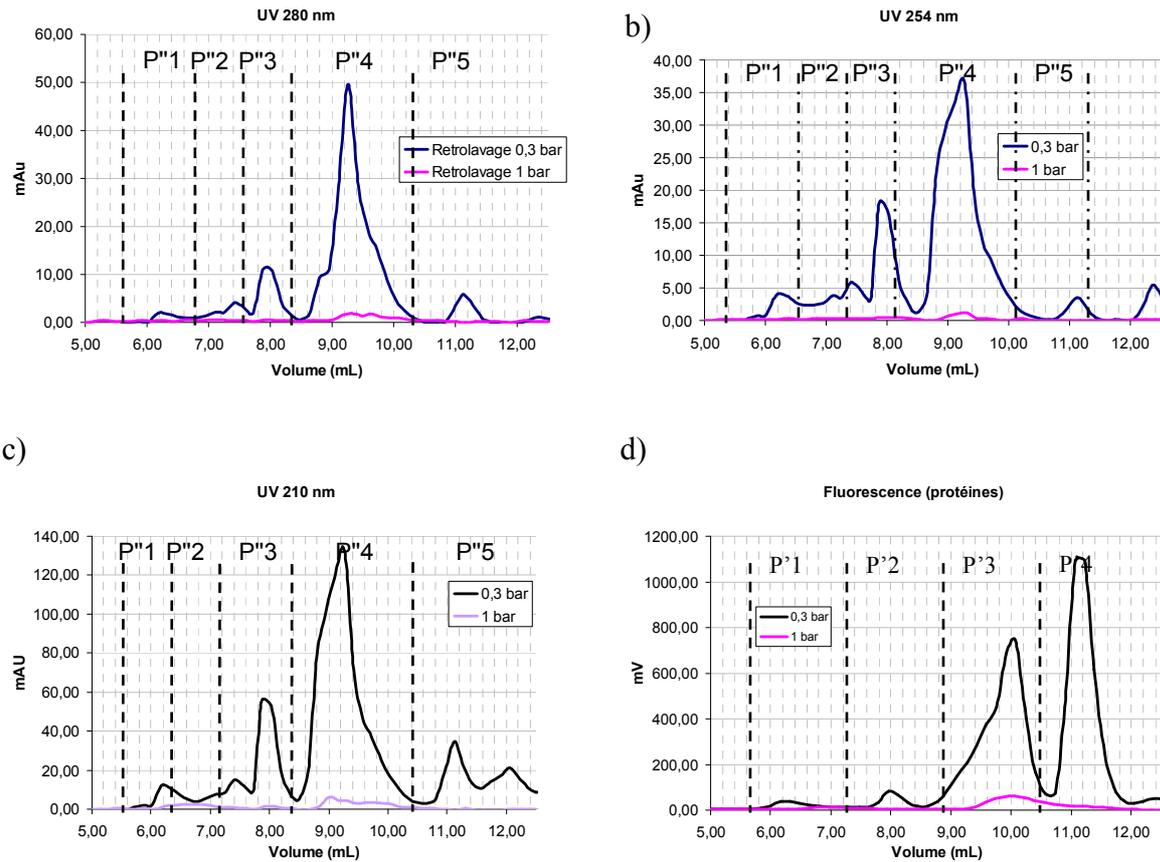
En revanche, pour ces petites molécules, le détecteur de fluorescence en mode acide humique n'est pas saturé et permet une bonne résolution de ces pics qui ne semblent cependant pas évoluer significativement avant et après filtration (Figure 4-10, e). Les petites molécules de poids moléculaire inférieur à 3 kDa et se comportant comme des acides humiques ne semblent donc pas être retenues par les différentes membranes d'ultrafiltration.



**Figure 4-11 : Chromatogramme des différents échantillons avant filtration et des perméats cumulés après filtration (manipulations 4.1, 4.2 et 4.3) avec les détecteurs UV. Un zoom sur les premiers pics a été réalisé.**

Ainsi, lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée avec les différentes membranes en PVDF, en PES et en PAN des composés de poids moléculaires compris entre 5 et 25 kDa ainsi que des macromolécules de masse moléculaire supérieurs à 100 kDa sont retenues par les différentes membranes. En ce qui concerne les plus petits composés de taille inférieure à 3 kDa, le spectre de fluorescence en mode acide humique démontre que leur rétention est nulle.

En revanche, les analyses UV et fluorescence en mode protéine ne permettent pas de conclure. Afin de mettre en avant une éventuelle rétention de ces petites molécules une analyse des eaux de rétrolavage a été menée avec le détecteur UV et l'analyseur de fluorescence en mode protéine. L'objectif de l'analyse des eaux de rétrolavage est d'identifier les composés retenus par la membrane de filtration et éliminables par rétrolavage. Le détail de cette manipulation est donné dans la partie 4.2.1.6.



**Figure 4-12 : Chromatogramme des eaux de rétro lavage à 0,3 et 1 bar. Les figures a, b et c représentent les chromatogrammes obtenus respectivement aux longueurs d'onde 280, 254 et 210 nm. La figure d représente les chromatogrammes obtenus avec les détecteurs de fluorescence en mode protéines (Ex : 280nm ; Em : 350 nm).**

Les chromatogrammes obtenus lors de l'analyse des eaux de rétro lavage à 0,3 et 1 bar sont donnés sur la Figure 4-12.

Les chromatogrammes présentent plusieurs pics d'intensité importante dont les volumes d'éluion sont présentés dans le Tableau 4-10.

**Tableau 4-10 : Volume d'éluion et masses moléculaires correspondant aux principaux pics obtenus lors de l'analyse des eaux de rétro lavage à 0,3 et 1 bar.**

Pics	Volume éluion (mL)	Masse moléculaire (kDa)
<b>Fluo</b>		
P'1	6,3	> 100
P'2	8	18
P'3	10	3
P'4	11,2	<0,2
<b>UV</b>		
P''1	6,2	>100
P''2	7,4	33
P''3	8	18
P''4	9,3	5,2
P''5	11,2	<0,2

Le Tableau 4-10 montre donc que de très grosses molécules de masse moléculaire supérieure à 100 kDa ainsi que de très petites molécules de masse moléculaire inférieure à 200 Da se retrouvent dans les eaux de rétrolavage à 0,3 bar. Des molécules de masse moléculaire intermédiaire, entre 30 et 3 kDa, sont également présentes dans les eaux de rétrolavage avec une amplitude de pics beaucoup plus importante pour les molécules de masses moléculaire aux alentours de 5 kDa (pic P''4) (Figure 4-12).

L'analyse HPLC de l'eau de rétrolavage à 0,3 bar confirme donc que des composés de taille comprise entre 100 et 3 kDa sont bien retenus par la membrane. Il met également en avant que des plus petits composés avec une taille inférieure à 200 Da sont également retenus puis relargués lors du rétrolavage.

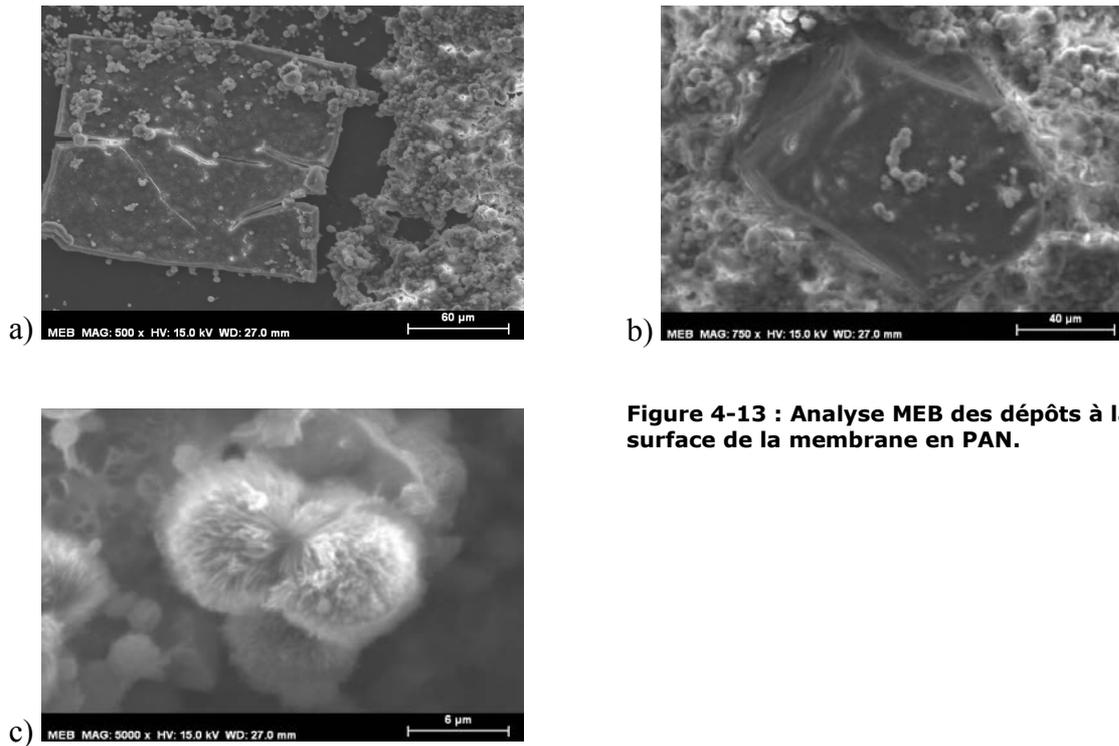
Le chromatogramme obtenu suite à l'analyse de l'eau de rétrolavage à 1 bar présente principalement un seul pic de faible amplitude correspondant à une masse moléculaire de 5 kDa (pic P''4, Figure 4-12). Ainsi, la diminution de la résistance de colmatage faisant suite à l'augmentation de la pression de rétrolavage de 0,3 à 1 bar semble être due à une élimination supplémentaire de composés de masse moléculaire aux alentours de 5 kDa.

Ces analyses HPLC-SEC démontrent donc que lors de l'ultrafiltration une grande partie des molécules de masse moléculaire supérieure à 25 kDa (pics P1 et P2, Figure 4-10, Figure 4-11) sont retenues. Les membranes retiennent également des molécules de plus faible masse moléculaire, inférieure à 3 kDa (pics P3, P4 et P5, Figure 4-10, Figure 4-11). La rétention des plus grosses molécules semble quasi-totale. En revanche la quantité de petites molécules retenues par les membranes représente une très faible partie de la quantité totale présente dans l'urine.

Ces résultats provenant des analyses de la phase liquide vont maintenant être confirmés par une analyse de la surface des membranes après filtration.

#### 4.3.2.2.3 Analyse du dépôt

Afin d'observer et de déterminer la nature des composés retenus à la surface des membranes, des analyses par microscopie à balayage électronique (MEB) couplée à une sonde EDX ont été réalisées.



**Figure 4-13 : Analyse MEB des dépôts à la surface de la membrane en PAN.**

La Figure 4-13 présente à titre d'exemple, les images prises à la surface de la membrane en PAN après filtration d'urine hydrolysée. La surface des membranes en PVDF et en PES après filtration a également été visualisée et a donné des résultats identiques, les photographies obtenues avec ces membranes ne sont pas montrées. Les dépôts à la surface des membranes ont également été analysés par EDX et ont donné des résultats similaires pour les différentes membranes. Ils sont composés de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite entourés de matières organiques (Figure 4-13, a et b). Les cristaux de struvite et d'hydroxyapatite résultent d'une cristallisation spontanée lors de l'hydrolyse de l'urée (cf partie 0). Un zoom sur la matière organique a permis d'observer une partie de la matière organique retenue à la surface des membranes et de déterminer sa composition (Figure 4-13, c). Elle est constituée de molécules contenant de l'azote et de l'oxygène avec un ratio molaire aux alentours de 1:1. La présence d'oxygène et d'azote, donne des indications quant à la nature de ces matières organiques (protéines, urées..) et permet d'écartier d'autres fractions telles que les polysaccharides. La quantité de carbone ne peut être analysée de cette façon du fait de la préparation des échantillons qui nécessite le dépôt d'un film de carbone avant analyse.

On note également que cette matière organique a une forme sphérique avec un diamètre relativement important de l'ordre de 3 µm. Il peut donc s'agir de microorganismes ou d'une complexation/précipitation de matières organiques.

L'augmentation de la résistance additionnelle globale est donc en partie liée à un dépôt de matières organiques ou de microorganismes et de différents cristaux de struvite et d'hydroxyapatite à la surface des membranes. De plus, les observations et analyses réalisées à la surface étant identiques pour les trois membranes, la composition superficielle de ce dépôt semble être faiblement dépendante de la taille des pores ou du matériau membranaire utilisé. Toutefois les premières couches déposées, non accessibles par l'analyse MEB, peuvent être différentes.

Une partie des composés retenus par les différentes membranes a donc été identifiée. Les mécanismes conduisant à cette rétention et à une chute de flux vont maintenant être étudiés.

#### 4.3.2.3 Etude des phénomènes d'adsorption

Pour évaluer la contribution au colmatage de l'adsorption de l'urine, une manipulation spécifique a été réalisée. Trois membranes neuves en PES, PVDF et PAN ont été immergées pendant 24 heures dans trois solutions différentes de 50 mL d'urine hydrolysée utilisée lors des manipulations précédentes (4.1, 4.2 et 4.3). La perméabilité des membranes avant ( $L_{p0}$ ) et après immersion ( $L_{p\ ads}$ ) a été déterminée et une résistance à l'écoulement liée à l'adsorption ( $R_{ads}$ ) a été calculée. Les conditions de cette manipulation sont détaillées dans la partie 4.2.1.7.

**Tableau 4-11 : Résistances d'adsorption après un temps de contact de 24 heures de l'urine avec les différentes membranes.**

Membranes	Angle de contact (°)	$L_{p0}$ à 20 °C (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))	$R_m$ (m <sup>-1</sup> )	$L_{p_{ads}}$ (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))	$R_{ads}$ (m <sup>-1</sup> )	$R_g$ (12 L/m <sup>2</sup> ) (m <sup>-1</sup> )	$R_{ads}/R_m$	$R_{ads}/R_g$
PES 0,01 µm	67	52	$6,97 \cdot 10^{12}$	48	$6,2 \cdot 10^{11}$	$3,48 \cdot 10^{13}$	0,1	0,04
PVDF 0,01 µm	72	147	$2,26 \cdot 10^{12}$	74	$23,1 \cdot 10^{12}$	$1,93 \cdot 10^{13}$	1,02	0,12
PAN 40 kDa	54	359	$9,75 \cdot 10^{11}$	219	$6,75 \cdot 10^{11}$	$3,37 \cdot 10^{13}$	0,69	0,02

Après un temps de contact de 24 heures avec l'urine hydrolysée sans filtration, la membrane en PVDF perd environ 50 % de sa perméabilité initiale en raison des phénomènes d'adsorption. L'adsorption entraîne une résistance ( $R_{ads}$ ) du même ordre de grandeur pour les membranes en PES et en PAN et 4 fois supérieure pour la membrane en PVDF. La résistance due à l'adsorption est beaucoup plus faible que la résistance membranaire ( $R_m$ ) pour les membranes en PES et en PAN. Elle est cependant du même ordre de grandeur que la résistance de la membrane en PVDF et est donc à prendre en compte pour cette membrane. Les phénomènes d'adsorption plus importants avec la membrane en PVDF sont probablement liés à une plus grande hydrophobicité de cette membrane.

La résistance additionnelle globale comporte donc une contribution d'une résistance liée à l'adsorption ( $R_{ads}$ ). Or, la résistance spécifique liée à l'adsorption ( $R_{ads}$ ) a été évaluée après un temps de contact de 24 heures alors que la filtration de 12 L/m<sup>2</sup> a été réalisée en seulement quelques heures (maximum 3,5 heures avec la membrane PES, Tableau 4-13). Le rapport entre la résistance liée à l'adsorption ( $R_{ads}$ ) et la résistance additionnelle ( $R_g$ ) permet donc d'évaluer la part maximale liée à l'adsorption dans la résistance globale. Cette fraction est très faible pour les membranes en PES et en PAN et légèrement plus significative pour la membrane en PVDF en raison d'une résistance globale plus faible et d'une résistance d'adsorption plus importantes qu'avec les deux autres membranes.

L'étude de l'adsorption a permis de mettre en avant un des phénomènes pouvant conduire à une rétention de composés solubles entraînant une chute de flux. La rétention de la fraction particulaire va maintenant être étudiée.

#### 4.3.2.4 Mécanismes de colmatage particulaire

Les mécanismes de colmatage particulaire ont été étudiés en utilisant les lois de Hermia. La loi de filtration sur gâteau s'applique parfaitement pour les trois membranes ( $n=0$ , Tableau 4-1). En effet, le tracé des courbes  $t/V=f(V)$  permet d'obtenir des droites pour les trois membranes (Figure 4-14). Pour la membrane PES on note un comportement non linéaire en début de filtration, ceci est dû aux incertitudes de mesures en début de filtration. La pente de ces différentes droites permet de déterminer le coefficient  $\alpha.C$  représentant le produit entre la résistance spécifique du dépôt et la concentration  $C$  en particules déposées par unité de volume filtré pour chaque membrane (Tableau 4-12).

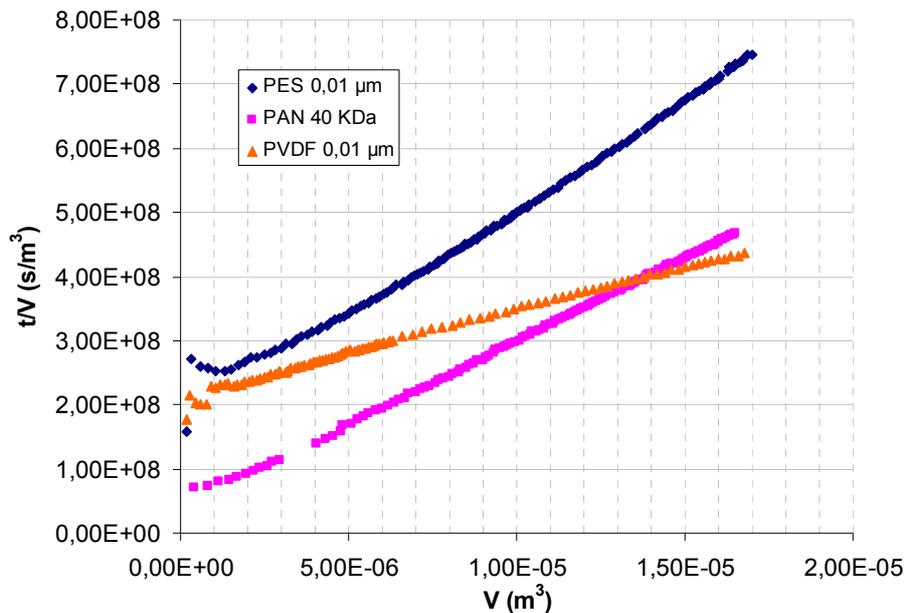


Figure 4-14 : Utilisation de la relation  $t/V=f(V)$  lors de la filtration d'une urine hydrolysée sur différentes membranes en PES, PAN et PVDF.

Tableau 4-12 : Valeurs de  $\alpha.C$  pour une urine hydrolysée filtrée sur différentes membranes.

Membranes	$\alpha.C$ ( $m^{-2}$ )
PES 0,01 $\mu m$	$3,1 \cdot 10^{12}$
PAN 40 kDa	$2,5 \cdot 10^{12}$
PVDF 0,01 $\mu m$	$1,3 \cdot 10^{12}$

Les coefficients  $\alpha.C$  des membranes en PAN et en PES sont proches, et supérieurs à celui obtenu avec la membrane en PVDF. Ceci est en accord avec une résistance additionnelle globale en fin de filtration (après filtration de  $12 L/m^2$ ) à la surface de la membrane en PVDF légèrement inférieure à celle des deux autres membranes (Tableau 4-7).

La membrane en PES et la membrane en PVDF ont une même taille moyenne de pores et des perméabilités initiales du même ordre de grandeur. La distribution de taille des pores de ces membranes doit donc être similaire. La comparaison des résultats entre ces deux membranes permet de comparer l'influence du matériau membranaire. La membrane PES

conduit à un produit  $\alpha.C$  près de trois fois supérieur à celui de la membrane PVDF, très hydrophobe.

Le gâteau qui se forme avec la membrane PVDF a une résistance différente et donc probablement une structure différente de celui qui se forme à la surface d'une membrane PES. Les interactions entre les composés déposés et le matériau de la membrane influencent donc la résistance finale du dépôt. Ce phénomène peut être lié à des interactions faibles liées à une différence d'hydrophobie de ces matériaux (Tableau 4-3) ou à l'adsorption de molécules sur ou dans le matériau.

La fraction particulaire semble donc se déposer sous forme de gâteau à la surface des membranes. La fraction soluble semble quant à elle s'adsorber légèrement sur les membranes. Ces phénomènes entraînent une chute de flux importante lors de la filtration. La réversibilité hydraulique de ces phénomènes a été étudiée dans la suite de l'étude.

#### 4.3.2.5 Réversibilité du colmatage

Suite à ces filtrations (manipulations 4.1, 4.2 et 4.3), la réversibilité du colmatage a été étudiée. Après avoir filtré 17 mL (soit 13,5 L/m<sup>2</sup>) d'urine hydrolysée sur chacune des trois membranes neuves (PES 0,01  $\mu$ m PVDF 0,01  $\mu$ m et PAN 40 kDa) le protocole de rétrolavage a été appliqué à chaque membrane (Tableau 4-13). Les perméabilités initiales des membranes étant différentes, le temps de filtration avant application du protocole de rétrolavage est différent d'une membrane à l'autre et est de l'ordre de 2 à 3 heures.

**Tableau 4-13 : Réversibilité du colmatage après filtration de 13,5 L/m<sup>2</sup> d'urine hydrolysée sur différentes membranes.**

Membranes	$R_m$ (m <sup>-1</sup> )	Tps filtration (heures)	$R_g$ fin de filtration (13,5 L/m <sup>2</sup> ) (m <sup>-1</sup> )	$R_{cbw}$ (0,3 bar) (m <sup>-1</sup> )	% réversibilité (0,3 bar)	$R_{cbw}$ (1 bar) (m <sup>-1</sup> )	% réversibilité (1 bar)
PES 0,01 $\mu$ m	$6,85 \cdot 10^{12}$	3,5	$4,73 \cdot 10^{13}$	$2,00 \cdot 10^{12}$	95,7	$1,05 \cdot 10^{12}$	97,7
PVDF 0,01 $\mu$ m	$4,06 \cdot 10^{12}$	2,02	$2,49 \cdot 10^{13}$	$3,44 \cdot 10^{12}$	86,1	$2,65 \cdot 10^{12}$	89,5
PAN 40 kDa	$7,16 \cdot 10^{11}$	2,14	$3,49 \cdot 10^{13}$	$1,44 \cdot 10^{12}$	95,8	$7,02 \cdot 10^{11}$	97,9

Le Tableau 4-13 démontre tout d'abord que les taux de réversibilité de la résistance globale additionnelle sont très importants pour les trois membranes. Pour les membranes PES et PAN, un simple rétrolavage hydraulique à 0,3 bar suffit à éliminer entre 95 et 96 % de la résistance. De plus, l'augmentation de la pression de rétrolavage de 0,3 à 1 bar ne permet de diminuer que sensiblement la résistance pour les membranes PES et PVDF alors qu'elle la diminue d'environ 50 % supplémentaire pour la membrane PAN. En ce qui concerne la membrane PVDF, la réversibilité est plus faible que pour les deux autres membranes ce qui est expliqué par la contribution significative de l'adsorption avec cette membrane.

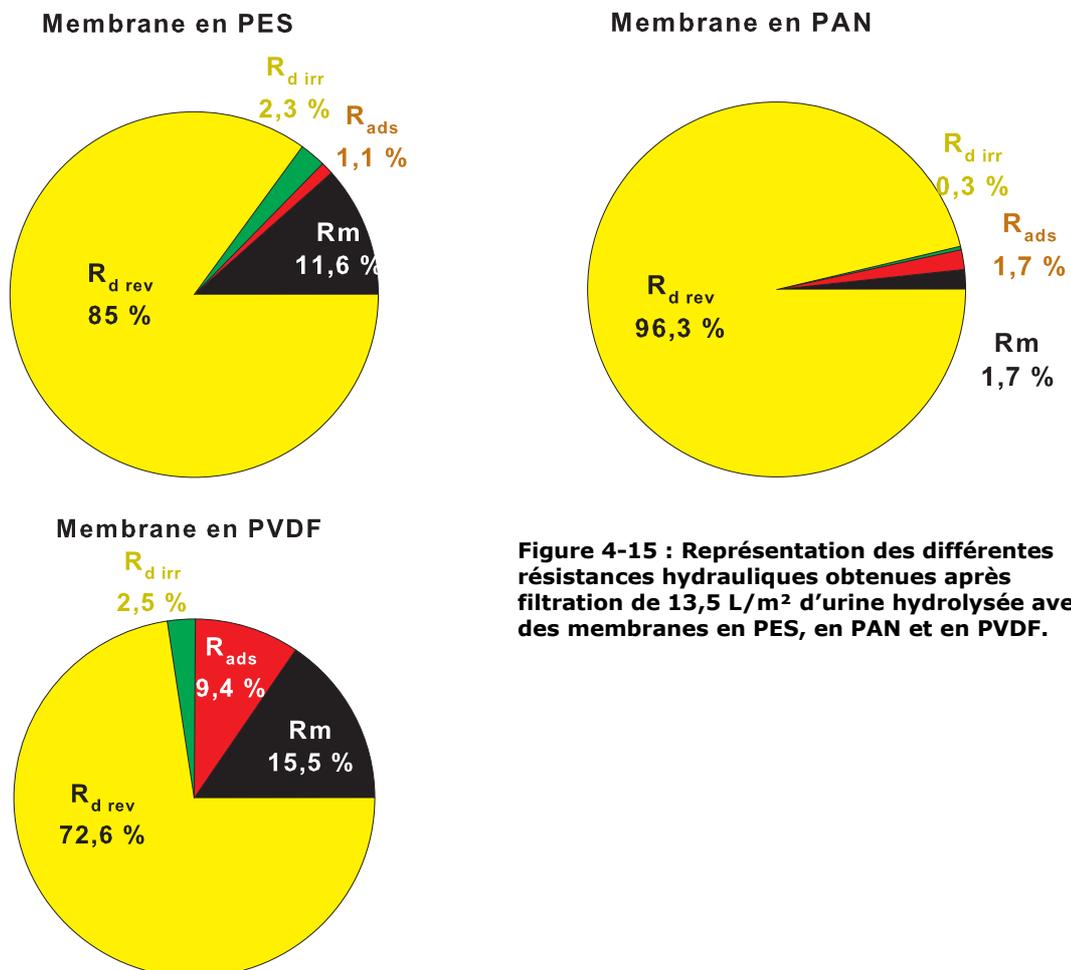
Dans ces conditions de filtration à court terme, avec des durées de filtration de quelques heures, une grande partie de la résistance créée lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée est donc facilement éliminable par rétrolavage hydraulique. La réversibilité hydraulique est d'autant plus importante avec la membrane PAN en raison du flux de rétrolavage plus important causé par une résistance membranaire plus faible.

Lors de nos expériences de filtration nous avons travaillé délibérément sans circulation. La résistance globale additionnelle en fin de filtration peut donc comporter une composante liée à l'existence d'une concentration de polarisation. La très forte réversibilité de la résistance mesurée peut donc être attribuée à la couche de polarisation et/ou à un dépôt très peu adhésif.

La réversibilité hydraulique après des filtrations à long terme reste cependant à étudier.

Pour les trois membranes étudiées, le colmatage peut être représenté par un mécanisme de dépôt en surface. Les mécanismes de blocages des pores peuvent être négligés. Les différentes résistances hydrauliques peuvent donc être évaluées en utilisant les Eq. 4-9, Eq. 4-10, Eq. 4-11.

La Figure 4-15 représente la proportion des différentes résistances à l'écoulement ainsi obtenues lors de la filtration de 13,5 L/m<sup>2</sup> d'urine hydrolysée.



La résistance de dépôt réversible représente une très grande partie de la résistance totale à l'écoulement pour les trois membranes. Cette part est moins importante avec la membrane

en PVDF. De plus, la résistance de dépôt irréversible représente une proportion très faible de la résistance totale avec la membrane en PAN probablement en raison d'un flux de rétrolavage important avec cette dernière et des faibles interactions solutés/matériau membranaire (Figure 4-15).

Lors de la filtration d'urine hydrolysée, un dépôt vient se former à la surface des membranes. La résistance de ce dépôt représente la plus grande partie de la résistance à l'écoulement. La résistance membranaire ne représente au final qu'une faible part de la résistance totale. Pour des membranes hydrophiles, la résistance de dépôt est pour une très grande part réversible hydrauliquement. Il semblerait que sa réversibilité soit d'autant plus importante que le flux de rétrolavage est grand. En revanche, avec une membrane en PVDF, les phénomènes d'adsorption entraînent une résistance à l'écoulement significative et non réversible hydrauliquement.

La suite de l'étude s'intéresse aux contributions des fractions particulières, colloïdales et solubles à la résistance additionnelle globale lors de la filtration.

#### 4.4 Choix d'une membrane pour la suite de l'étude

Il a été démontré que des phénomènes d'adsorption sont plus importants lors de l'utilisation de membranes en PVDF. La résistance d'adsorption, irréversible, est environ 4 fois supérieure avec cette membrane par rapport aux membranes en PES et en PAN. Ces premiers résultats nous conduisent donc à éliminer les membranes en PVDF pour l'application envisagée.

**Tableau 4-14 : Comparaison des différentes résistances à l'écoulement obtenues avec les membranes en PES et en PAN. Les résistances globales additionnelles ont été obtenues après filtration de 13,5 L/m<sup>2</sup>. Les résistance de colmatage irréversible ont été obtenues après filtration de 13,5 L/m<sup>2</sup> et un rétrolavage hydraulique avec une pression transmembranaire de 1 bar.**

Membranes	Résistance membranaire ( $R_m$ ) ( $m^{-1}$ )	Résistance d'adsorption ( $R_{ads}$ ) après 24H ( $m^{-1}$ )	Résistance de colmatage ( $R_g$ ) ( $m^{-1}$ )	Résistance de colmatage irréversible ( $R_{cbw}$ ) ( $m^{-1}$ )
PES	68,5-69,7 · 10 <sup>11</sup>	6,2 · 10 <sup>11</sup>	4,73 · 10 <sup>13</sup>	1,05 · 10 <sup>12</sup>
PAN	7,16-9,75 · 10 <sup>11</sup>	6,75 · 10 <sup>11</sup>	3,49 · 10 <sup>13</sup>	7,05 · 10 <sup>11</sup>

Avec la membrane en PES, la résistance d'adsorption est environ 15 % inférieure à celle obtenue avec la membrane en PAN. En revanche, la résistance additionnelle globale et la résistance de colmatage irréversible sont supérieures de 20 et 57 % avec la membrane en PES par rapport à celle en PAN. De plus, la résistance membranaire de la membrane en PES est en moyenne 8 fois supérieure à celle de la membrane en PAN (Tableau 4-14).

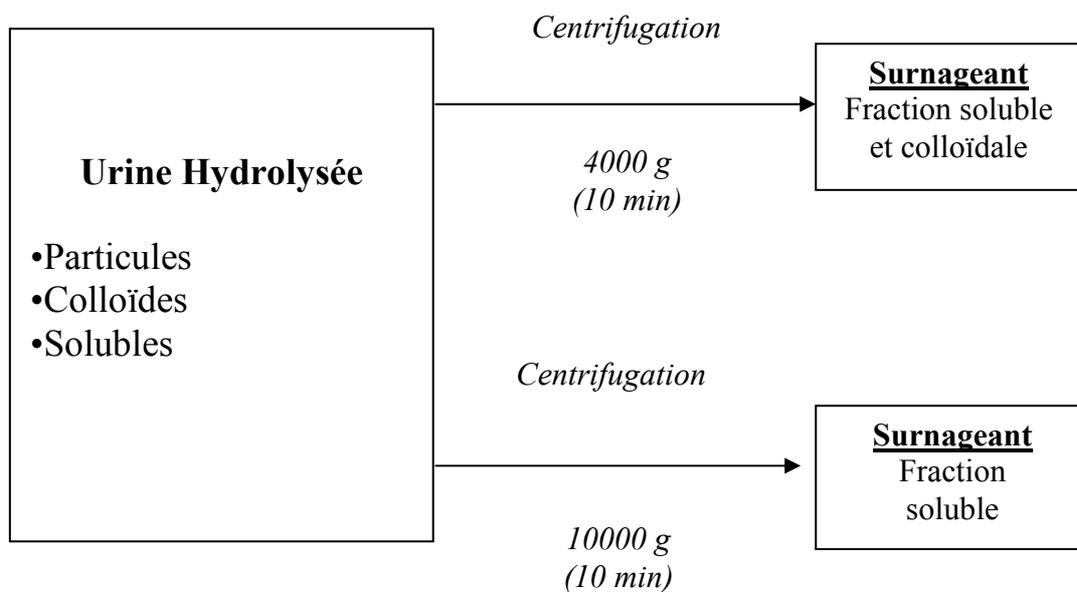
Les membranes en PAN vont être utilisées pour une étude approfondie des mécanismes de colmatage. Elles seront utilisées pour l'identification de la fraction responsable du colmatage, la mise en avant de phénomènes de polarisation de concentration et l'étude de

l'influence de l'agitation à la surface des membranes. Les membranes en PES seront également utilisées pour la filtration de différents types d'urine.

#### 4.5 Identification de la fraction responsable du colmatage

##### 4.5.1 Fractionnement par centrifugation

Afin d'évaluer l'influence des fractions particulières, colloïdales et solubles sur le colmatage, un fractionnement par centrifugation a été réalisé. La centrifugation à 4000 g pendant 10 minutes permet de séparer la fraction particulaire présente dans le culot après centrifugation des autres fractions restantes dans le surnageant. La centrifugation à 10000 g pendant 10 minutes permet quant à elle de séparer les fractions colloïdales et particulières de la fraction soluble présente dans le surnageant après centrifugation. Les accélérations et les temps de centrifugation ont été choisis en s'appuyant sur les travaux de Teychene (2008) menés dans l'équipe.



**Figure 4-16 : Principe de fractionnement de la matière organique par centrifugation.**

L'urine hydrolysée avant centrifugation (filtration 4.4), les surnageants à 4000 g (filtration 4.5) et à 10000 g (filtration 4.6) ont été ultrafiltrés jusqu'à obtenir 23 L/m<sup>2</sup>. Les filtrations ont été réalisées à pression constante avec des membranes en PAN ayant un seuil de coupure de 40 kDa. La perméabilité des membranes, mesurée avant chaque manipulation, est résumée dans le Tableau 4-15. Les membranes utilisées lors de la filtration des surnageants ont des perméabilités très proches alors que celle utilisée lors de la filtration d'urine hydrolysée est significativement plus importante.

**Tableau 4-15 : Perméabilité à l'eau ultra pure des différentes membranes neuves utilisées pour la filtration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g.**

	Manipulation n°	Perméabilité à 20 °C (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))
Urine Hydrolysée	4.5	540
Surnageant 4000 g	4.6	450
Surnageant 10000 g	4.7	460

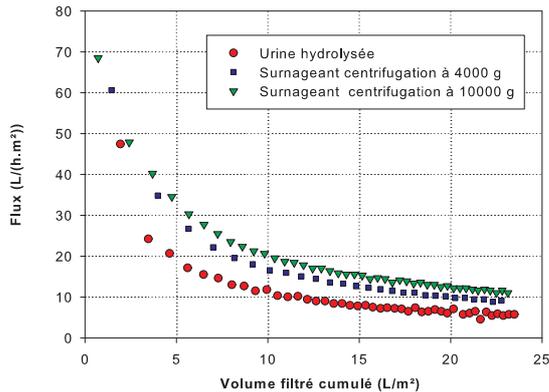
**Tableau 4-16 : Propriétés des différents fluides avant et après centrifugation à 4000 et 10000g**

Ions	Unité	Urine hydrolysée avant centrifugation à 4000 g	Surnageant après centrifugation à 4000 g	Urine hydrolysée avant centrifugation à 10000 g	Surnageant après centrifugation à 10000 g
MES	g/L	0,3	0	0,3	0
COD	mg C/L	1066	1082	1121	1214

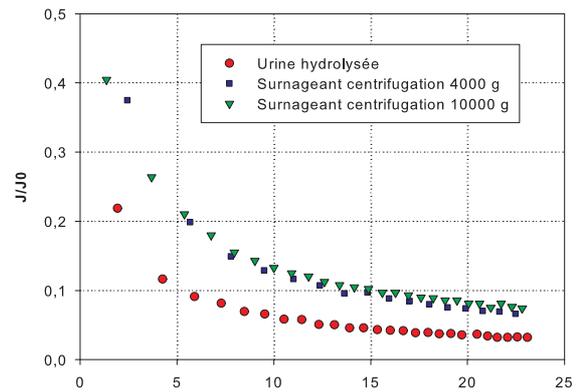
L.D. : Limite de détection

Le Tableau 4-17 résume les principales caractéristiques des différents fluides avant et après centrifugation. L'urine hydrolysée utilisée lors des différentes centrifugations est la même. Sa concentration en carbone organique dissous avant les différentes centrifugations a cependant légèrement évolué, probablement en raison d'une légère hydrolyse d'urée résiduelle. On note un léger écart entre la concentration en carbone organique dissous dans l'urine hydrolysée après centrifugation à 4000 et à 10000 g mais cet écart n'est pas significatif. La fraction colloïdale est donc faible. La majorité de la matière organique semble se trouver sous forme soluble.

En effet, l'urine est produite suite à la filtration du sang par les reins, il s'agit donc du perméat de la filtration du sang à travers les reins qui agissent comme une membrane d'ultrafiltration. Elle est donc composée de molécules de faible masse moléculaire capable de passer à travers une membrane d'ultrafiltration. Pour un sujet sain, les fractions particulaires et colloïdales de matières organiques sont donc faibles. La fraction séparée par centrifugation à 4000 g et 10000 g de l'urine hydrolysée est principalement constituée de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite formés spontanément suite à l'hydrolyse de l'urée.



**Figure 4-17 Evolution du flux lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g sur membrane PAN 40 kDa. PTM= 0,3 bar.**



**Figure 4-18 : Evolution relative du flux lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g sur membrane PAN 40 kDa. PTM=0,3 bar.**

En préambule, nous pouvons préciser que l'évolution du flux en début de filtration est influencée par la perméabilité initiale des membranes (cf Annexe). En début de filtration, les différences liées aux fluides et aux membranes peuvent donc difficilement être dissociées. En revanche, les évolutions de flux à long terme sont uniquement influencées par le fluide filtré.

Les Figure 4-17 et Figure 4-18 représentent respectivement l'évolution du flux et du flux relatif par rapport au flux à l'eau ultra pure des membranes neuves ( $J_0$ ) lors de la filtration de l'urine brute et des surnageants à 4000 et 10000 g.

Après 1,6 L/m<sup>2</sup> d'urine filtrée la membrane perd plus de 75 % de sa perméabilité initiale avec l'urine hydrolysée contre un peu moins de 60 % avec les surnageants après centrifugation (Figure 4-17, Figure 4-18). Après centrifugation à 4000 g la chute de flux reste cependant très importante, la membrane perd plus de 90 % de sa perméabilité initiale après filtration de 20 L/m<sup>2</sup> de surnageant. Les particules et colloïdes présent dans l'urine hydrolysée jouent donc un rôle important dans le colmatage et notamment dans la chute initiale de flux.

Après filtration de 23 L/m<sup>2</sup>, la centrifugation à 4000 g permet de diminuer de 35 % la résistance de colmatage par rapport à celle obtenue lors de la filtration d'un même volume d'urine hydrolysée (Tableau 4-17). La centrifugation à 10000 g permet de diminuer de seulement 16 % la résistance de colmatage après filtration de 23 L/m<sup>2</sup> par rapport à celle obtenue lors de la filtration à 4000 g. Au final, après filtration de 23 L/m<sup>2</sup> d'un surnageant obtenu après centrifugation à 10000 g, la résistance de colmatage est diminuée d'environ 45 % par rapport à celle obtenue après la filtration d'un même volume d'urine hydrolysée.

La comparaison de l'évolution du flux lors de la filtration d'urine hydrolysée et du surnageant après centrifugation à 4000 g permet de caractériser l'influence de la fraction particulaire (principalement constituée de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite) sur les performances de filtration. L'élimination de cette dernière permet de limiter le dépôt de particules à la surface de la membrane et donc de diminuer la résistance de colmatage et la chute de flux. Enfin, la comparaison de l'évolution des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000 g

permet d'étudier l'influence d'une éventuelle fraction colloïdale sur le colmatage et démontre sa faible influence par rapport aux fractions particulières et solubles.

La chute de flux lors de la filtration d'urine hydrolysée semble donc en grande partie due à la matière organique soluble et dans une plus faible mesure à une fraction particulière composée de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite voire de microorganismes. La fraction colloïdale semble quant à elle avoir une plus faible influence sur les performances de filtration à l'échelle de temps de nos manipulations.

Pour préciser les propriétés de ces fractions et leur influence sur le colmatage, nous avons étudié la réversibilité de la résistance constituée par filtration des divers surnageants, avec le même protocole que précédemment.

**Tableau 4-17 : Propriétés de réversibilité de la réversibilité lors de la filtration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g sur membrane PAN 40 kDa.**

Fluide	Membranes	$R_m$ ( $m^{-1}$ )	Temps filtration (heures)	$R_{g \text{ fin de filtration}}$ (23 L/m <sup>2</sup> ) ( $m^{-1}$ )	$R_{cbw}$ (0,3 bar) ( $m^{-1}$ )	% réversibilité (0,3 bar)	$R_{cbw}$ (1 bar) ( $m^{-1}$ )	% réversibilité (1 bar)
Urine Hydrolysée	PAN 40 kDa	$6,15 \cdot 10^{11}$	2,2	$1,88 \cdot 10^{13}$	$1,03 \cdot 10^{12}$	94,5	$6,99 \cdot 10^{11}$	96,3
Surnageant après centrifugation 4000 g	PAN 40 kDa	$7,99 \cdot 10^{11}$	1,4	$1,22 \cdot 10^{13}$	$9,24 \cdot 10^{11}$	92,4	$6,85 \cdot 10^{11}$	94,4
Surnageant après centrifugation 10000 g	PAN 40 kDa	$7,64 \cdot 10^{11}$	1,09	$9,8 \cdot 10^{12}$	$1,03 \cdot 10^{12}$	89,5	$6,00 \cdot 10^{11}$	93,8

Le Tableau 4-17 démontre que les résistances de colmatage après rétrolavage à 0,3 et 1 bar et les taux de réversibilité sont très proches pour les trois fluides. La présence de la fraction particulière et colloïdale semble donc ne pas avoir d'influence sur la réversibilité du colmatage qui est donc principalement due à la matière organique soluble.

De plus, une augmentation de la pression de rétrolavage de 0,3 bar à 1 bar conduit dans les trois cas à une nette diminution de la résistance de colmatage après rétrolavage ( $R_{cbw}$  (1bar)). Le surnageant après centrifugation à 10000 g étant exempt de cristaux et de colloïdes, la diminution de la résistance de colmatage suite à l'augmentation de la pression de rétrolavage est due à une élimination supplémentaire de matières organiques solubles. La concentration en cristaux formés spontanément dans l'urine hydrolysée (environ 0,5 g/L) n'est probablement pas suffisante pour influencer sur la réversibilité des dépôts.

#### 4.5.2 Fractionnement par ultrafiltration

Afin d'étudier la taille des composés responsable du colmatage trois ultrafiltrations successives d'une même urine hydrolysée avec trois membranes neuves de même matériau et de même seuil de coupure (PAN 40 kDa) ont été réalisées. La filtration successive d'un même fluide avec le même type de membrane permet de déterminer si les phénomènes de colmatage sont liés à des particules ayant une taille supérieure au diamètre des pores et qui peuvent être éliminées lors d'une première filtration ou si elle est due à un ensemble de

particules de différentes tailles susceptibles de passer à travers une première membrane et de provoquer le colmatage d'une seconde membrane. Dans ce cas le mécanisme de colmatage n'est pas du à l'effet tamis.

Le surnageant d'une urine hydrolysée après centrifugation à 4000g pendant 10 minutes a donc été ultrafiltré une première fois (filtration 4.7) sur une membrane PAN 40 kDa (membrane 1).

Suite à cela, une ultrafiltration (filtration 4.8) du perméat (perméat 1) a été réalisée sur une nouvelle membrane (membrane 2).

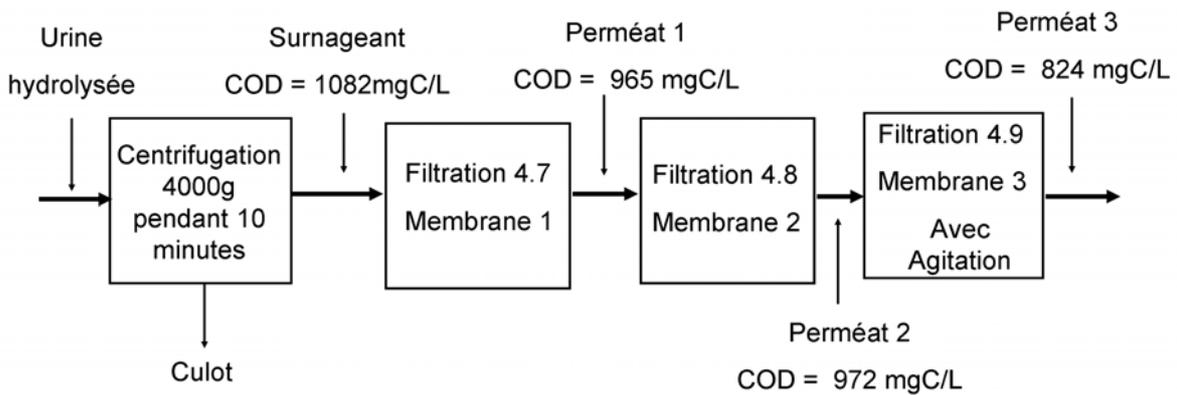


Figure 4-19 : Description des manipulations de filtrations successives.

Tableau 4-18 : Perméabilité des membranes et conditions opératoires des filtrations successives.

Fluide de travail	Filtration n°	Membrane	Perméabilité à l'eau à 20°C (l/(h.m2.bar))	Agitation à la surface de la membrane
Urine hydrolysée (Surnageant 4000g)	4.7	PAN 40 kDa	450	Non
Perméat 1	4.8	PAN 40 kDa	450	Non
Perméat 2	4.9	PAN 40 kDa	230	Oui

Tableau 4-19 : Caractéristiques de l'urine hydrolysée utilisée pour les filtrations successives.

Manipulation n°		4.7 : 4.9
		Urine hydrolysée
Ions	Unité	
Na <sup>+</sup>	mg/L	2386
K <sup>+</sup>	mg/L	2165
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	mg N /L	5588
Mg <sup>2+</sup>	mg/L	3
Ca <sup>2+</sup>	mg/L	35
Cl <sup>-</sup>	mg/L	5359
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	mg P/L	242
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	mg/L	1248
pH	-	9,05
σ	ms/cm	34,9
MES	g/L	0,3
NPOC	mg C/L	1066

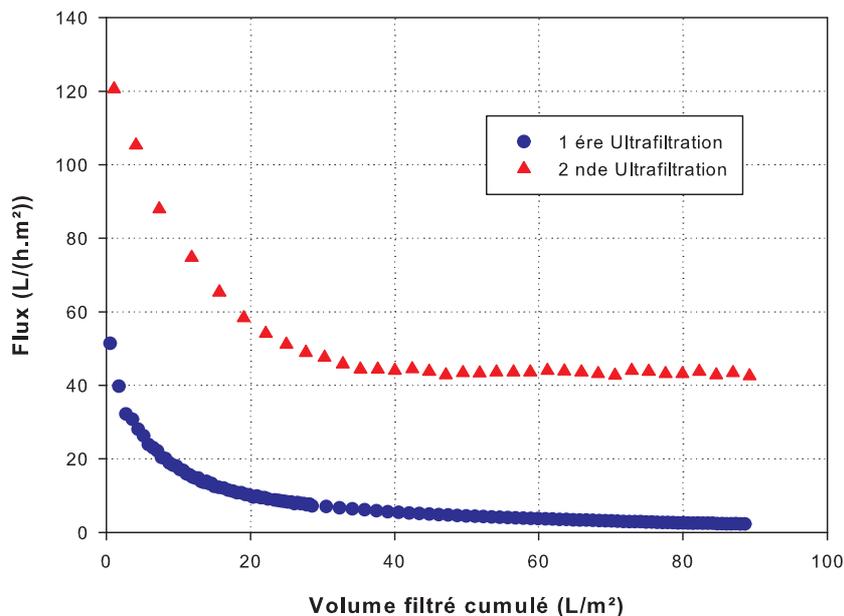
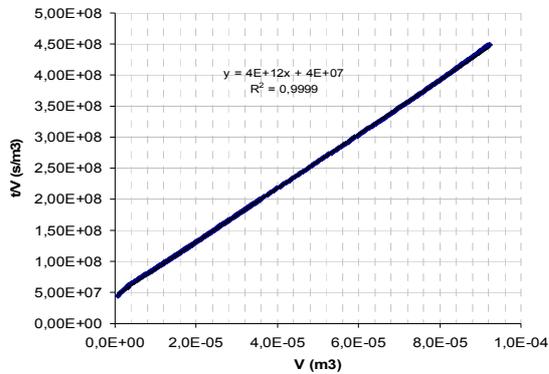


Figure 4-20 : Evolution du flux lors de deux ultrafiltration successives (4-7 ; 4-8) d'urine hydrolysée sur membrane PAN 40 kDa.  $Lp_0=450$  L/(h.m<sup>2</sup>.bar) PTM= 0,3 bar.

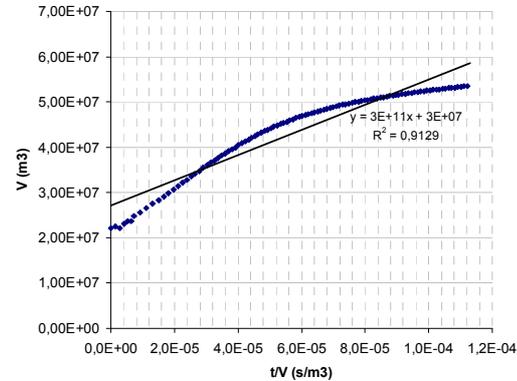
La Figure 4-20 représente l'évolution du flux lors de la filtration successive d'une même urine hydrolysée sur deux membranes neuves PAN 40 kDa de même perméabilité. On note tout d'abord une différence de flux initial entre la 1<sup>ère</sup> et la seconde ultrafiltration. Celle-ci est probablement due à une polarisation de concentration et une différence de pression osmotique engendrées par des colloïdes non séparés par centrifugation.

Lors de la première ultrafiltration le flux décroît sans se stabiliser jusqu'à atteindre un flux de filtration de l'ordre de 2L/(h.m<sup>2</sup>) (Figure 4-20). Lors de la seconde ultrafiltration, on observe une chute de flux beaucoup moins importante, la membrane perd environ 70 % de son flux

initial après filtration de 40 L/m<sup>2</sup> contre plus de 95 % lors de la première ultrafiltration. De plus, on note que le flux semble se stabiliser aux alentours de 40 L/(h .m<sup>2</sup>) lors de la seconde ultrafiltration.



**Figure 4-21 :  $t/V = f(V)$  lors de la première ultrafiltration (manipulation 4.7).**



**Figure 4-22 :  $t/V = f(V)$  lors de la seconde ultrafiltration (manipulation 4.8).**

Les figures Figure 4-21 et Figure 4-22 démontrent que le modèle de filtration sur gâteau est toujours bien adapté au premier cas d'ultrafiltration mais ne correspond plus du tout à la seconde ultrafiltration du perméat. Les mécanismes de colmatage sont donc très différents lors de la première et la seconde ultrafiltration.

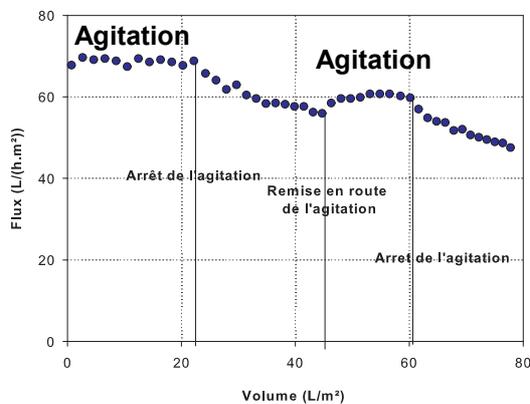
Lors de la première filtration le colmatage est dû à la fois à la rétention quasi-totale de particules, colloïdes et de grosses molécules de masse moléculaire supérieure à 25 kDa non séparés par centrifugation ainsi qu'à la rétention d'une faible quantité de plus petites molécules de masse moléculaire inférieure à 3 kDa (cf partie 4.3.2.2.2). On a donc une accumulation des plus gros composés à la surface de la membrane sous forme d'un dépôt de qui peut contribuer à la polarisation de concentration voir à la différence de pression osmotique.

En revanche, lors de la seconde ultrafiltration, les mécanismes responsables de la perte de flux sont différents. Les fractions particulaires, colloïdales et les macromolécules non séparées par centrifugation à 4000 g ne contribuent plus au colmatage. Les phénomènes de polarisation de concentration et de pressions osmotiques ne sont plus amplifiés par le dépôt de ces composés. La résistance hydraulique est engendrée principalement par les plus petites molécules (de masse moléculaire inférieure à 3 kDa) qui entraînent une chute de flux puis une stabilisation de celui-ci.

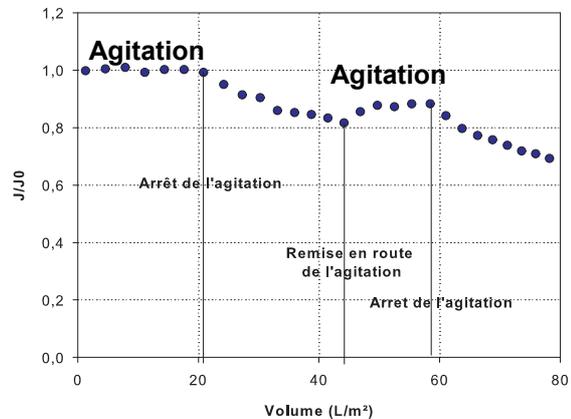
Pour évaluer la contribution de la polarisation de concentration, une agitation a été mise en place à la surface des membranes lors d'une troisième filtration successives.

#### 4.6 Influence de l'agitation lors d'une filtration fractionnée

Une troisième filtration (filtration 4.9) du fluide en présence d'agitation permet d'étudier l'influence de l'hydrodynamique sur la résistance globale due aux colloïdes et aux molécules non retenues précédemment. Pour cela, une agitation magnétique a été mise en place et différentes périodes d'agitation avec une vitesse d'environ 300 tr/min ont été mises en œuvre. Le fluide utilisé lors de cette troisième filtration est totalement exempt de grosses molécules (de taille supérieure à 25 kDa), celles-ci ont été éliminées lors des deux précédentes filtrations. Le fluide est donc constitué de matières organiques de faible masse moléculaire, inférieure à 3 kDa, ses caractéristiques sont résumées dans le Tableau 4-19. La perméabilité des membranes utilisées et les conditions opératoires sont données dans le Tableau 4-18.



**Figure 4-23 : Evolution du flux lors d'une troisième ultrafiltration successive (manipulation 4.9) d'une urine hydrolysée sur membrane PAN 40 kDa. PTM= 0,3 bar.**



**Figure 4-24 : Evolution relative du flux lors d'une troisième ultrafiltration successive (manipulation 4.9) d'une urine hydrolysée sur membrane PAN 40 kDa. PTM= 0,3 bar.**

La Figure 4-23 et la Figure 4-24 représentent respectivement l'évolution du flux et du flux relatif par rapport au flux à l'eau ultra pure des membranes neuves ( $J_0$ ) lors de cette troisième filtration. Les périodes d'agitation sont représentées sur les figures.

En présence d'agitation, le flux est stable et est égal au flux à l'eau ultra-pure (Figure 4-24). En revanche, l'arrêt de l'agitation entraîne instantanément une chute de flux. La remise en route de l'agitation permet de réaugmenter légèrement le flux et de le restabiliser (Figure 4-23, Figure 4-24). Cependant, la remise en route de l'agitation ne permet pas de retrouver la valeur initiale du flux.

L'agitation permet d'homogénéiser la solution et réduit le pouvoir colmatant du fluide. En présence d'agitation, les petites molécules organiques et les colloïdes passent à travers la membrane sans la colmater. L'agitation peut à la fois empêcher la structuration d'un dépôt de petites molécules organiques et de colloïdes et d'autre part limiter la polarisation de

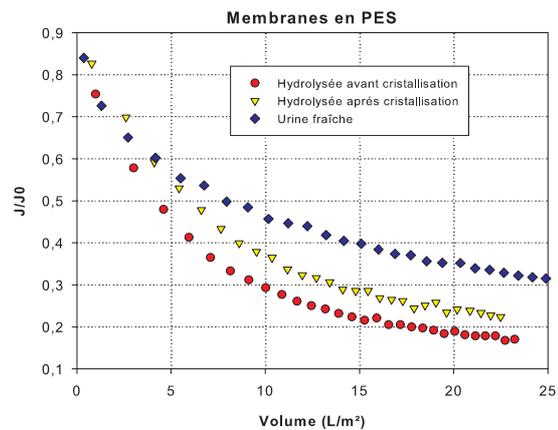
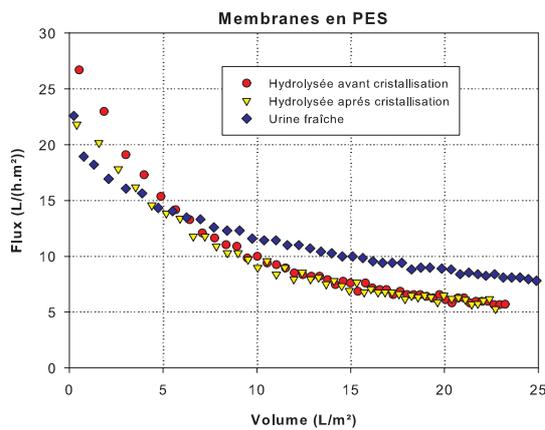
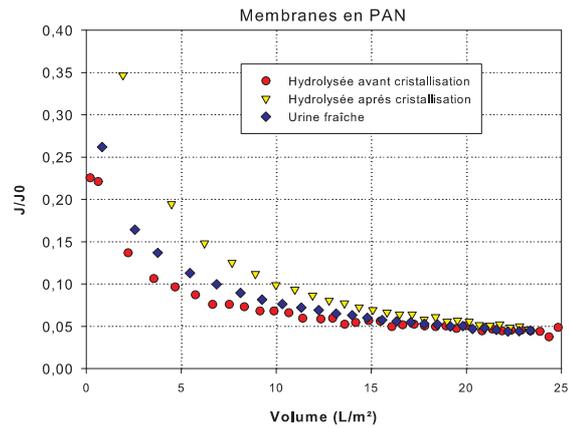
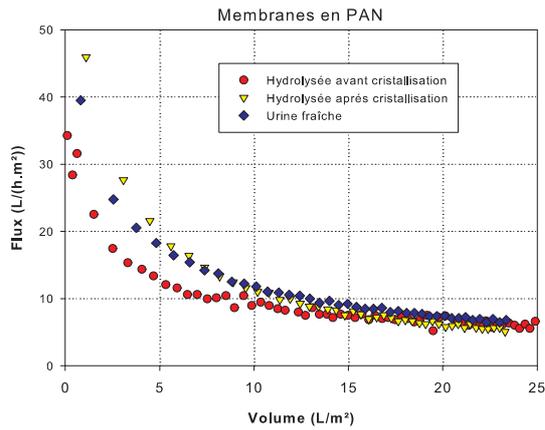
concentration. L'agitation limite l'accumulation de matières à la surface de la membrane et diminue ainsi la polarisation de concentration. L'arrêt de l'agitation entraîne l'apparition d'une résistance globale additionnelle, qui n'est pas totalement éliminée lors de la remise en route de l'agitation. La polarisation entraîne peut d'une part augmenter la différence de pressions osmotiques ( $\Delta\Pi$ ) et donc diminuer la force motrice ( $PTM - \Delta\Pi$ ). Ces phénomènes sont éliminés lors de l'homogénéisation de la solution provoquée par la remise en route de l'agitation. D'autre part, la polarisation de concentration peut également engendrer des phénomènes de complexation et précipitation à la surface de la membrane. En effet, le fluide filtré n'étant composé que de très petites molécules, nous pouvons supposer qu'elles ne sont pas retenues par effet tamis. La résistance additionnelle est donc probablement due à des phénomènes de précipitation et de formation de gel à la surface de la membrane suite à la polarisation de concentration.

#### 4.7 Filtration de différents types d'urine

La filtration d'urines ayant subi différents prétraitements a été réalisée sur deux types de membranes en PAN et en PES. Les filtrations réalisées avec la membrane en PAN correspondent aux manipulations 4.10, 4.11 et 4.12. Celles réalisées avec la membrane en PES correspondent aux manipulations 4.13 à 4.15. Les perméabilités initiales des membranes sont résumées dans le Tableau 4-20. On note que pour un même type de membranes les perméabilités initiales peuvent significativement varier. Les caractéristiques des fluides utilisés lors de ces manipulations sont résumées dans le Tableau 2-2 et le Tableau 2-3 du chapitre 2. L'urine hydrolysée après cristallisation (filtrations 4.12 et 4.15) est obtenue par ajout de magnésium dans l'urine hydrolysée avec un ratio Mg :P de 1,3 :1.

**Tableau 4-20 : Perméabilité à l'eau ultra pure des différentes membranes**

Membranes	Manipulation n°	Perméabilité à l'eau à 20°C (l/(h.m <sup>2</sup> .bar))
PAN 40 kDa	4.10	500
PAN 40 kDa	4.11	190
PAN 40 kDa	4.12	375
PES 0,01 µm	4.13	83
PES 0,01 µm	4.14	110
PES 0,01 µm	4.15	85



**Figure 4-25 : Evolution du flux lors de l'ultrafiltration de différents types d'urines sur membrane PAN et PES. PTM=0,3 bar.**

**Figure 4-26 : Evolution relative du flux lors de l'ultrafiltration de différents types d'urines sur membrane PAN et PES. PTM=0,3 bar.**

La Figure 4-25 et la Figure 4-26, représentent l'évolution du flux lors de la filtration d'urine fraîche et d'urine hydrolysée avant et après cristallisation sur membranes en PAN et en PES.

Pour la membrane en PAN, on note tout d'abord que lors de la filtration d'urine hydrolysée avant cristallisation (filtration 4.11) la chute de flux initiale est sensiblement plus importante que celle obtenue avec les autres fluides (Figure 4-25, Figure 4-26). Cette différence est probablement due aux différences de perméabilité initiale entre les membranes. Cependant, après filtration de 23 L/m<sup>2</sup> les flux de filtrations sont très proches pour les trois fluides.

En ce qui concerne la membrane en PES, l'évolution à long terme du flux de filtration est identique lors de la filtration d'urine hydrolysée avant (4.14) et après cristallisation (4.15). Les résistances globales additionnelles après filtration de 23 L/m<sup>2</sup> sont très proches pour ces deux fluides. En revanche, à cause d'une perméabilité initiale plus importante, la perte relative de flux est plus grande lors de la filtration 4.14.

Pour les deux membranes testées et les trois fluides filtrés, les résistances globales additionnelles après filtration de 23 L/m<sup>2</sup> sont donc toujours largement supérieures aux résistances membranaires (Tableau 4-21).

Pour la membrane PAN, la filtration d'urine hydrolysée après cristallisation entraine la résistance globale additionnelle la plus importante alors que la filtration d'urine fraîche

entraîne la résistance la plus faible. La présence de cristaux de struvite et d'hydroxyapatite après une cristallisation provoquée par ajout de magnésium augmente la résistance globale additionnelle de 26 % par rapport à celle obtenue suite à la filtration d'urine hydrolysée avant cristallisation.

De même en ce qui concerne la membrane en PES, la chute de flux est la moins importante lors de la filtration d'urine fraîche (filtration 4.13). Après filtration de 23 L/m<sup>2</sup>, le flux de filtration est d'environ 8,4 L/(h.m<sup>2</sup>) lors de la filtration 4.13 contre 6 L/(h.m<sup>2</sup>) avec les deux autres fluides. La résistance de colmatage est environ 40 % plus faible lors de la filtration d'urine fraîche par rapport à l'urine hydrolysée avant et après cristallisation (Tableau 4-21).

La filtration d'urine fraîche permet une sensible diminution de la résistance additionnelle globale avec les deux membranes testées. L'absence de particules dans ce fluide par rapport à l'urine hydrolysée avant et après cristallisation peut expliquer cette diminution. Cette diminution de la résistance est beaucoup plus importante avec les membranes en PES par rapport à celle observée avec les membranes en PAN. Dans l'hypothèse de pores plus ouverts que ceux de la membrane PAN, cette augmentation des performances peut en partie être expliquée par l'absence de microcristaux susceptibles de bloquer les pores de la membrane. Pour les deux types de membranes utilisées, les principales différences observées lors de la filtration des différents fluides sont dues à la présence de cristaux formés spontanément suite à l'hydrolyse de l'urée.

La présence de cristaux augmente légèrement la résistance additionnelle globale et peut également modifier sa réversibilité. Après filtration de 23 L/m<sup>2</sup>, une étude de réversibilité a donc été menée avec le même protocole que décrit précédemment (partie 4.3.2.5).

Avec les membranes en PAN, pour les trois fluides, on note une importante diminution de la résistance de colmatage après rétrolavage ( $R_{cbw}$ ) suite à l'augmentation de la pression de rétrolavage de 0,3 à 1 bar (Tableau 4-21). Ceci est dû à de faibles résistances membranaires permettant des flux de rétrolavage importants. Malgré une résistance membranaire et une résistance globale additionnelle en fin de filtration supérieure avec l'urine hydrolysée après cristallisation, les résistances après rétrolavage à 0,3 et 1 bar sont plus faibles avec ce fluide. Elles sont plus de 70 % inférieures à celles obtenues suite à la filtration d'urine fraîche. De même, malgré une résistance membranaire et une résistance additionnelle en fin de filtration plus grandes, les résistances après rétrolavages obtenues suite à la filtration d'urine hydrolysée avant cristallisation sont légèrement plus faibles que celles obtenues avec l'urine fraîche.

Avec la membrane en PES, l'augmentation de la pression de rétrolavage de 0,3 à 1 bar ne diminue pas ou très peu les résistances de colmatage après rétrolavage obtenues suite à la filtration d'urine fraîche et d'une hydrolysée après cristallisation. En revanche elle diminue considérablement celle obtenue après filtration d'urine hydrolysée avant cristallisation. Elle est environ 50 et 34 % plus faible avec ce fluide par rapport aux deux autres solutions. Ceci est probablement lié à une résistance membranaire plus faible.

En revanche, à résistance membranaire égale et à résistances en fin de filtration similaires, les résistances ( $R_{cbw}$ ) après rétrolavage à 0,3 et 1 bar obtenues suite à la filtration d'urine hydrolysée après cristallisation sont plus faibles de 32 et 23 % que celles obtenues avec l'urine fraîche (Tableau 4-21).

Pour les deux membranes, la présence de cristaux formés spontanément ou suite à une cristallisation provoquée par addition de magnésium semble augmenter la réversibilité hydraulique des dépôts. En présence de cristaux, la réversibilité sera d'autant plus grande que le flux de rétrolavage sera grand, c'est-à-dire que la résistance membranaire sera faible. Pratiquement, si la membrane utilisée a une faible résistance membranaire, la filtration d'urine en présence de cristaux permettra d'obtenir des dépôts très réversibles hydrauliquement. En revanche, si la résistance membranaire est élevée la filtration d'urine fraîche est préconisée car elle permettra de limiter la résistance globale additionnelle en fin de filtration.

**Tableau 4-21 : Propriétés de réversibilité des dépôts lors de la filtration de différents types d'urine sur membrane PAN 40 kDa.**

<b>PAN 40 kDa</b>	$R_m$ ( $m^{-1}$ )	$R_{g \text{ fin de}}$ filtration ( $m^{-1}$ )	$R_{cbw}$ (0,3 bar) ( $m^{-1}$ )	% réversibilité	$R_{cbw}$ (1bar) ( $m^{-1}$ )	% réversibilité
Urine fraîche	$7,33 \cdot 10^{11}$	$1,52 \cdot 10^{13}$	$3,22 \cdot 10^{12}$	79	$1,75 \cdot 10^{12}$	88
Avant crista	$1,79 \cdot 10^{12}$	$1,66 \cdot 10^{13}$	$2,82 \cdot 10^{12}$	83	$1,80 \cdot 10^{12}$	89
Après crista	$9,92 \cdot 10^{11}$	$1,89 \cdot 10^{13}$	$7,92 \cdot 10^{11}$	96	$4,39 \cdot 10^{11}$	98
<b>PES 0,01 <math>\mu m</math></b>						
Urine fraîche	$4,38 \cdot 10^{12}$	$9,44 \cdot 10^{12}$	$1,50 \cdot 10^{12}$	84	$1,4 \cdot 10^{12}$	85
Avant crista	$3,39 \cdot 10^{12}$	$1,56 \cdot 10^{13}$	$1,53 \cdot 10^{12}$	90	$7,31 \cdot 10^{11}$	95
Après crista	$4,49 \cdot 10^{12}$	$1,36 \cdot 10^{13}$	$9,45 \cdot 10^{11}$	93	$9,93 \cdot 10^{11}$	93

#### *4.8 Conclusion du chapitre*

L'objectif de ce chapitre a été d'étudier la potentialité de l'ultrafiltration de l'urine en vue de sa clarification et de sa désinfection. Nous avons étudié l'influence du matériau membranaire et de la taille des pores sur les performances de filtration ainsi que l'influence de différents prétraitements intervenants comme étape de la cristallisation.

En ce qui concerne les performances, nous nous sommes intéressés dans un premier temps au flux de perméat obtenu lors de la filtration d'urine hydrolysée avec différentes membranes. Pour les membranes testées (matériaux organiques), en filtration frontale et sans agitation, des flux de perméat de l'ordre de 3 à 5 L/m<sup>2</sup> sont obtenus sous une pression transmembranaire de 0,3 bar. La chute de flux a lieu dès les 2 à 4 premiers litres filtrés par mètre carré de membrane. Suite à ces observations, la nature des composés responsables de cette chute a été étudiée.

Il a été démontré que l'urine hydrolysée contient à la fois une importante concentration en matières organiques, des cristaux de struvite et d'hydroxyapatite ainsi que des microorganismes. Une analyse HPLC-SEC a permis de mettre en avant la présence de macromolécules organiques de masse moléculaire supérieure à 25 kDa et de plus petits composés de masses moléculaires inférieurs à 3 kDa. Ces derniers représentent la majorité de la matière organique. Pour les trois membranes testées (en PES, en PAN et en PVDF), la rétention quasi-totale des molécules organiques de masse moléculaire supérieure à 25 kDa a été démontrée. Des molécules organiques de très faible masse moléculaire, jusqu'à 200 Da, peuvent également être retenues par la membrane en PAN ayant un seuil de coupure de 40 kDa. La rétention organique ne représente cependant qu'une faible part de la matière organique totale présente dans l'urine, moins de 5 %. Des travaux supplémentaires se sont attachés à déterminer les mécanismes conduisant à la rétention de ces composés.

Nous avons ainsi démontré que lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée, un gâteau se forme à la surface des membranes entraînant une résistance additionnelle globale très importante qui finit par régir le flux de filtration et ce quelle que soit la membrane utilisée. Un fractionnement par centrifugation et par ultrafiltration, réalisées avec des membranes en PAN, a permis de démontrer que les éléments particuliers (cristaux de struvite et d'hydroxyapatite, microorganismes) participent à l'augmentation de la résistance additionnelle globale à hauteur de 46 % contre 54 % pour la matière organique soluble. Il a également été mis en avant que la rétention des plus petites molécules organiques est probablement le résultat de phénomènes de polarisation de concentration et de formation de gels à la surface des différentes membranes testées.

Les propriétés du dépôt peuvent cependant être influencées par la nature de la membrane. En effet, la membrane en PVDF présente un coefficient  $\alpha.C$  inférieur aux membranes en PES et en PAN. De plus, des phénomènes d'adsorption plus importants ont été mis en avant lors du contact entre l'urine et une membrane en PVDF, conduisant à une diminution de la réversibilité du colmatage par rapport aux autres membranes. En revanche, concernant les membranes en PES et en PAN, les résistances d'adsorption représentent une proportion

négligeable de la résistance de colmatage. Pour ces deux membranes, la résistance de colmatage est constituée pour une grande part d'une résistance de dépôt facilement réversible hydrauliquement.

Le premier prétraitement qui apparaît naturellement dès que l'urine est stockée est une hydrolyse de l'urée. Afin d'étudier l'influence de l'hydrolyse de l'urée sur les performances de filtration, des urines fraîchement excrétées ont également été filtrées avec des membranes en PES et en PAN. Ces filtrations ont permis de démontrer que les principales différences observées entre la filtration d'urine fraîche et d'urine hydrolysée sont liées à la présence de cristaux formés spontanément dans l'urine hydrolysée. Ces cristaux vont entraîner une légère augmentation de la résistance de colmatage mais peuvent également faciliter la réversibilité

L'influence de la concentration en cristaux a par la suite été étudiée en provoquant une cristallisation par apport de magnésium dans l'urine hydrolysée. L'augmentation de la concentration en cristaux augmente légèrement la résistance de colmatage mais peut considérablement augmenter sa réversibilité hydraulique si le flux de rétrolavage est suffisamment important.

En se basant sur ces résultats, quelques recommandations peuvent être faites :

Le matériau membranaire peut avoir une influence sur les performances de filtration lors de la filtration d'urine. Des membranes en PVDF semblent peu adaptées pour cette application en raison d'importants phénomènes d'adsorption. Étant donné la bonne réversibilité hydraulique des dépôts, la résistance membranaire est également un paramètre important. De faibles résistances membranaires permettront d'augmenter les performances de filtration.

En ce qui concerne les prétraitements de l'urine, ceux-ci peuvent avoir des influences intéressantes sur les performances de filtration notamment en raison d'interactions possibles entre les cristaux et la structure du dépôt. Des études plus poussées sont à mener dans ce sens.

Enfin, des filtrations sur de plus longues périodes devront également être menées afin d'étudier les mécanismes de colmatage et les performances de filtration à long terme lors d'opérations en continues.



## 5 Filière complète de traitement et valorisation de l'urine.

L'objectif de cette partie est de proposer différentes filières de traitement et de valorisation de l'urine. En s'appuyant sur les résultats précédents, la façon la plus optimale de coupler la cristallisation de struvite et l'ultrafiltration dans une filière complète sera discutée. Suite à cela, une étude économique sera réalisée afin d'évaluer leur rentabilité.

### 5.1 Discussion de différentes filières possibles.

Les résultats expérimentaux et de la littérature montrent tout d'abord que la cristallisation ne peut être réalisée qu'à partir d'urine hydrolysée. Suite à cela, une étape de séparation liquide/solide doit être mise en place afin de récupérer la struvite ainsi formée. Enfin, il a été démontré que l'étape de désinfection par ultrafiltration doit être placée avant la cristallisation pour éviter la contamination des cristaux (cf partie 0). Elle peut cependant être placée en amont (1) ou en aval (2) de l'étape d'hydrolyse créant deux filières possibles (Figure 5-1).

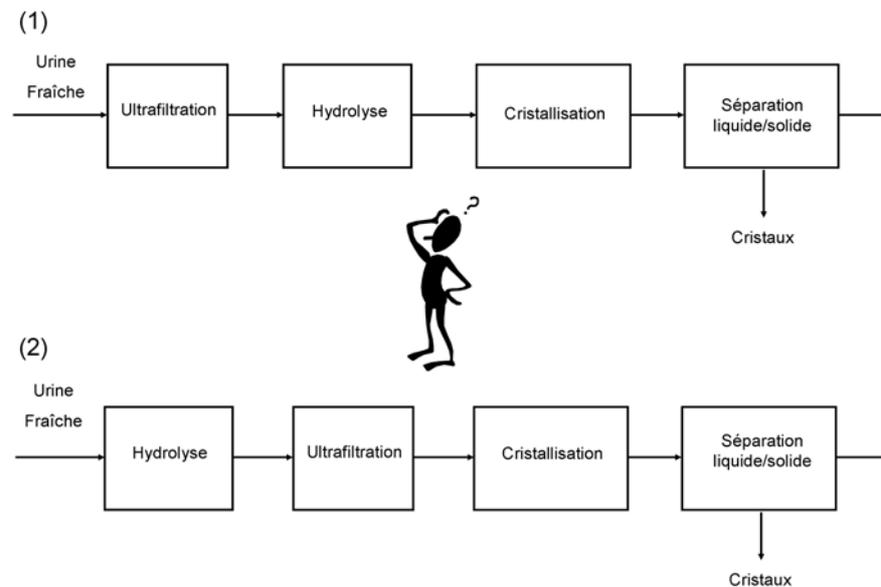
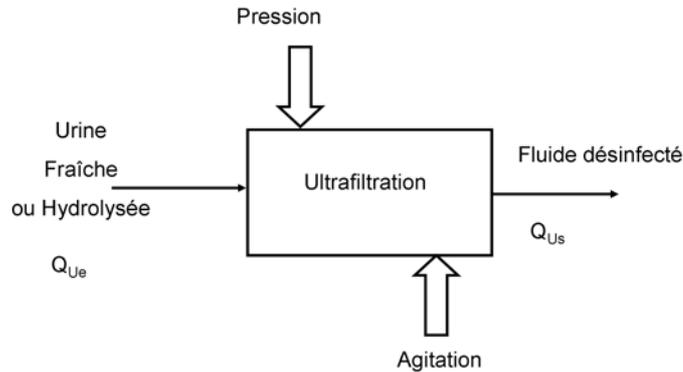


Figure 5-1 : Deux filières possibles de traitement et valorisation de l'urine.

Afin de sélectionner la meilleure filière, les conditions de mises en œuvre des différentes étapes doivent être étudiées.

## 5.1.1 Résumé des conditions de mise en œuvre de chaque étape

### 5.1.1.1 Ultrafiltration



**Figure 5-2 : Schématisation de l'étape d'ultrafiltration.**

Le passage de l'urine à travers la membrane d'ultrafiltration nécessite la mise en œuvre d'une pression transmembranaire. La solution la plus économique pour apporter cette pression est d'utiliser la pression statique gravitaire, l'efficacité de cette solution en ultrafiltration a été démontrée lors d'une manipulation avec une membrane PAN, les résultats sont développés en annexe (cf annexe 2). Un stockage de l'urine en amont de la filtration avec une hauteur de colonne d'eau de quelques dizaines de centimètres, voire quelques mètres, permettrait ainsi de créer cette pression transmembranaire.

De plus, les résultats précédents démontrent que lors de filtrations à pression constante (0,3 bar), le flux de filtration diminue considérablement en raison de différents phénomènes de colmatage, d'adsorption et de polarisation de concentration. Lors de la filtration d'urine, des molécules organiques de grandes tailles se déposent sur la membrane. Les petites molécules entraînent quant à elles des phénomènes de polarisation de concentration et de formation de gels à la surface des membranes. Ces phénomènes diminuent considérablement les performances de filtration.

Les principales différences observées lors de la filtration d'urine fraîche et hydrolysée sont liées à la présence de cristaux formés spontanément lors du stockage. Ils peuvent avoir une légère influence sur les performances de filtration mais peuvent également améliorer la réversibilité du colmatage en modifiant la structure des dépôts. L'ultrafiltration peut donc être utilisée pour la filtration d'urine fraîche ou d'urine hydrolysée.

Enfin, l'hydrodynamique semble également avoir une influence importante sur les performances de filtration. Une agitation à la surface des membranes permettrait probablement de réduire la chute de flux (Figure 5-2).

Eléments de dimensionnement :

En filtration gravitaire, une pression constante pourra être appliquée à condition que le niveau de liquide reste constant dans le réservoir d'alimentation.

Cependant, il a été démontré qu'à pression constante, le flux de filtration décroît fortement durant la filtration. Très rapidement, à partir de 12 L/m<sup>2</sup> d'urine filtrée, le flux est contrôlé par la résistance de colmatage qui est supérieure à la résistance membranaire pour les trois membranes testées. Les performances de filtration sont donc très peu dépendantes de la résistance membranaire et donc de la perméabilité initiale de la membrane.

Le dimensionnement de cette étape ne peut être réalisé qu'à partir d'un flux constant. Ainsi, en se basant sur les résultats d'ultrafiltration en gravitaire (annexe 1), un flux minimal de 2 L/(h.m<sup>2</sup>) peut être fixé arbitrairement. En dessous de ce flux, une étape de rétrolavage devra être réalisée. Le débit journalier moyen étant de 1,5 L/personne/jour, la surface de filtration par personne devra donc être au minimum de 0,03 m<sup>2</sup>. Une vanne en sortie de l'étape d'ultrafiltration pourra être utilisée afin de réguler le flux de sortie et ainsi travailler à flux constant si besoin est.

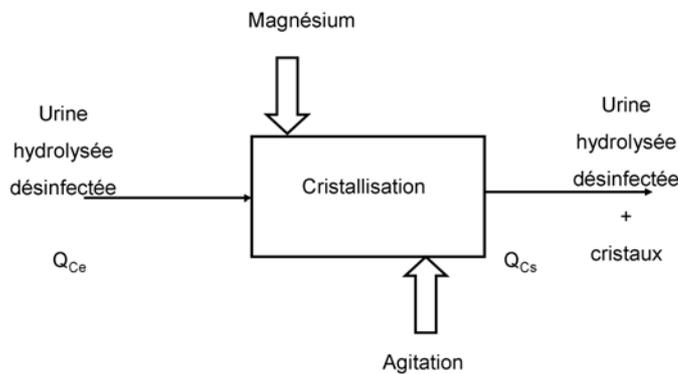
En se basant sur les résultats présentés dans l'annexe 1, une hauteur manométrique de 60 cm (soit une pression de 0,06 bar) pourra être utilisée.

En ce qui concerne la fréquence de rétrolavage, la manipulation en gravitaire sans agitation à la surface de la membrane a mis en avant que le flux de filtration devient inférieur à 2 L/(h.m<sup>2</sup>) après filtration de 30 L/m<sup>2</sup>. A partir de ce volume, une séquence de rétrolavage devra donc être mise en œuvre. En considérant une surface de filtration de 0,03 m<sup>2</sup> par personne, un cycle de rétrolavage devra être réalisé après avoir filtré 0,9 litre, soit environ deux cycles de rétrolavage par jour. Afin de diminuer la fréquence des cycles de rétrolavage, deux solutions sont envisageables. Tout d'abord, la surface de filtration peut être augmentée. Ainsi, en prenant une surface de filtration de 0,05 m<sup>2</sup> par personne les cycles de rétrolavage sont diminués à un cycle par jour. Cette fréquence reste cependant élevée. Un autre moyen est de réduire la chute de flux, en modifiant l'hydrodynamique à la surface de la membrane. Une agitation peut donc être mise en place à la surface des membranes.

Enfin, concernant la pression de rétrolavage, des expériences de rétrolavage en gravitaire n'ont pour l'heure pas été réalisées. Les essais à 0,3 bar ont cependant montré qu'une pression de rétrolavage identique à la pression de travail permet d'éliminer une grande partie du colmatage. De plus, la nature du dépôt constitué d'un gel de matières organiques et de cristaux laisse penser que celui-ci est d'autant plus facilement éliminable qu'il a été formé à une faible pression transmembranaire, ceci reste cependant à démontrer.

### 5.1.1.2 Cristallisation

La cristallisation est réalisée suite à l'ajout de magnésium dans l'urine hydrolysée. Une agitation est également nécessaire afin de limiter les effets de ségrégation et ainsi contrôler la taille finale des cristaux (Figure 5-3). Cette étape peut être réalisée en mode continu ou discontinu. En mode discontinu, l'urine hydrolysée et désinfectée peut être stockée puis un apport en magnésium peut être réalisé avec une agitation pendant le temps de réaction. En mode continu, le débit d'urine à traiter ainsi que l'apport en magnésium doivent être continus et constants. De même, l'agitation doit être permanente. Enfin, le temps de séjour du fluide à traiter dans le réacteur de cristallisation doit être suffisamment important pour permettre une réaction complète.



**Figure 5-3 : Schéma de l'étape de cristallisation.**

Éléments de dimensionnement :

Un temps de réaction d'environ 30 s a été déterminée dès l'ajout de magnésium dans l'urine hydrolysée avec un ratio Mg : P aux alentours de 1 :1. La concentration en phosphate est quant à elle en moyenne aux alentours de 1,5 g  $\text{PO}_4^{3-}$ /personne/jour. En considérant qu'environ 20 % du phosphore précipite spontanément lors de l'hydrolyse, la concentration à précipiter dans l'urine hydrolysée est d'environ 1,2 g  $\text{PO}_4^{3-}$ /personne/jour.

Dans le cas d'une cristallisation en continu, le temps de séjour minimum dans le réacteur peut être déterminé en utilisant le modèle précédemment développé. A partir de ce temps de séjour ainsi déterminé et en se basant sur un débit de 1,5 L/personne/jour, le volume du cristalliseur pourra être calculé.

Concernant l'agitation, les manipulations précédentes ont été réalisées avec une puissance d'agitation allant de 0,05 à 1 watt par kilogramme de solution (cf partie 3.4). Des études hydrodynamiques supplémentaires devront être réalisées afin de déterminer la puissance minimale d'agitation à apporter à la solution. En revanche, ces valeurs peuvent être utilisées pour un premier dimensionnement.

### 5.1.1.3 Séparation liquide/solide

Durant les différentes manipulations, les cristaux ont été récupérés par filtration sur des filtres en fibre de verre avec un seuil de coupure de  $0,45 \mu\text{m}$ . D'importants problèmes de colmatage de ces filtres ont cependant été observés.

Une technique plus simple et plus économique est une séparation par décantation. Celle-ci nécessite donc un réacteur de décantation avec une surface suffisamment importante pour permettre une bonne sédimentation des cristaux et donc une récupération optimale de la struvite (Figure 5-4).

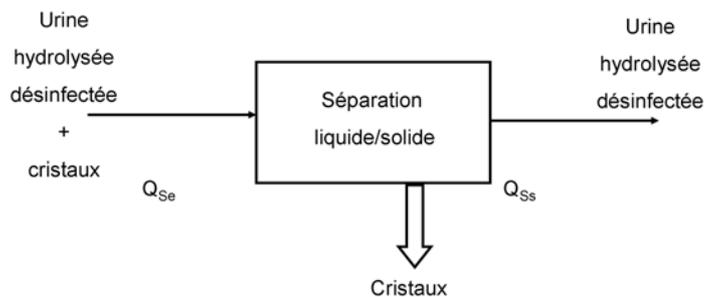


Figure 5-4 : Schéma de l'étape de séparation liquide/solide.

Eléments de dimensionnement :

Le décanteur peut être dimensionné grâce aux outils développés dans la partie précédente. Plusieurs cas de figures sont cependant à considérer. Tout d'abord, une réaction en batch ou en continu ne conduit pas à la même taille de cristaux ce qui risque d'influer sur la surface de décantation. De plus, la présence ou non de cristaux formés spontanément lors de l'hydrolyse a également une influence sur la distribution de taille finale. Ainsi, la place de l'ultrafiltration avant ou après l'étape d'hydrolyse influera sur la taille finale des cristaux. Si elle est placée avant l'hydrolyse, la cristallisation sera réalisée en présence de cristaux formés spontanément. Sinon, si elle est en aval de l'hydrolyse (avant la cristallisation) alors elle sera réalisée sans cristaux. Les paramètres cinétiques de cristallisation déterminés précédemment vont permettre de dimensionner un décanteur dans chacun de ces cas.

Pour cela, une distribution de taille volumique des cristaux ( $\Psi_V$ ) est tout d'abord calculée grâce au modèle développé et aux données cinétiques recueillies. Suite à cela, un diamètre minimal ( $L_{0,99}$ ) tel que 99 % des cristaux aient une taille supérieure à ce diamètre est déterminé. Cette taille doit être vérifiée l'Eq. 5-1.

$$\frac{\int_0^{L_{0,99}} \psi_v(L).dL}{\int_0^{\infty} \psi_v(L).dL} = 0,01 \quad \text{Eq. 5-1}$$

Enfin, la vitesse de sédimentation ( $v_d$ ) d'une particule ayant ce diamètre minimal ( $L_{0,99}$ ) est calculée grâce à la loi générale de Stokes (Eq. 5-2).

$$v_d = \frac{L_{0,99}^2 \cdot g \cdot (\rho_c - \rho_f)}{18 \cdot \mu} \quad \text{Eq. 5-2}$$

$g$  est l'accélération due à la pesanteur ( $9,81 \text{ m/s}^2$ ),  $\rho_c$  et  $\rho_f$  sont respectivement les masses volumiques des cristaux ( $1711 \text{ kg/m}^3$ ) et du fluide ( $1000 \text{ kg/m}^3$ ) et  $\mu$  représente la viscosité dynamique du fluide (Pa.s).

Les différentes configurations retenues ainsi que les paramètres opératoires et les mécanismes de cristallisation correspondant sont résumés dans le Tableau 5-1.

**Tableau 5-1 : Paramètres opératoires de différentes cristallisation et vitesses de décantation correspondantes.**

	Configuration	k	n	$A_1$	[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] (mg P/L)	Mg : P	Vitesse d'agitation (tr/min)	Temps de séjour (s)	$L_{0,99}$ ( $\mu\text{m}$ )	$v_d$ (m/s)
Batch	Sans cristaux	1,8	2	$0,72 \times 10^9$	483	1,1 : 1	150	-	22,5	$2,0 \times 10^{-4}$
	Avec cristaux	1,8	2	$5,7 \times 10^9$	432	1,1 : 1	150	-	14	$7,6 \times 10^{-5}$
Continu	Sans cristaux	1,8	2	$5,7 \times 10^9$	519	1,1 : 1	200	210	17,4	$1,2 \times 10^{-4}$
	Avec cristaux	1,5	1,8	$5,7 \times 10^9$	519	1,1 : 1	200	210	7,6	$2,2 \times 10^{-5}$

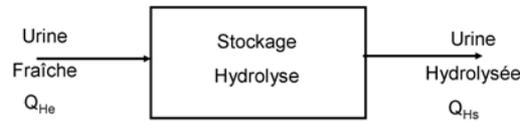
Les vitesses de sédimentation ainsi déterminées seront utilisées pour définir la surface de décantation ( $S_d$ ) à partir d'un débit d'alimentation ( $Q_{se}$ ) (Eq. 5-3). Le décanteur ainsi dimensionné permettra de récupérer 99 % du volume total des cristaux par décantation. En réacteur batch, le temps de décantation sera calculé à partir de la hauteur du réacteur.

$$S_d = \frac{Q_{se}}{v_d} \quad \text{Eq. 5-3}$$

#### 5.1.1.4 Hydrolyse de l'urée

L'hydrolyse de l'urée n'a pas été étudiée spécifiquement lors de ces travaux. Une étude bibliographique et quelques expériences ont cependant permis de mettre en avant qu'elle ne requiert pas de traitement spécifique. Un simple stockage à température ambiante (aux alentours de  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) est suffisant pour hydrolyser l'urée contenue dans l'urine. De plus, la cinétique d'hydrolyse peut être relativement grande dès lors qu'une population de microorganismes s'est développée dans le réacteur de stockage. Enfin, un mélange entre

l'urine fraîche et l'urine hydrolysée augmente également la cinétique. L'hydrolyse de l'urée requiert donc uniquement un ouvrage de stockage avec un temps de séjour suffisamment important pour hydrolyser tout ou une partie de l'urée (Figure 5-5).



**Figure 5-5 : Schématisation de l'étape d'hydrolyse.**

Éléments de Dimensionnement :

En se basant sur les résultats de Liu et al. (2008a) un temps de stockage de 4 jours de l'urine peut être utilisé pour s'assurer de l'hydrolyse d'une partie de l'urée et permettre une cristallisation.

En considérant un débit de 1,5 L/jour/hab, la taille du réacteur devra donc être de 6 litres par personne. Cette étape d'hydrolyse pourrait probablement être optimisée en réalisant une étude spécifique.

### 5.1.2 Proposition de filières

Les étapes d'ultrafiltration, de cristallisation et de séparation liquide-solide peuvent être dimensionnées grâce aux résultats et aux outils développés dans cette étude. Un couplage optimal de ces trois étapes peut donc être proposé. En revanche, en ce qui concerne l'étape d'hydrolyse, trop peu de données sont disponibles pour pouvoir proposer une incorporation optimale de cette dernière dans une filière de traitement. Par exemple, un temps de séjour de 4 jours entraîne un volume de réacteur considérable par rapport à celui nécessaire pour la cristallisation et la séparation par décantation. De plus, l'influence d'une étape d'ultrafiltration, retenant tous les microorganismes présents dans l'urine, doit être étudiée avant de discuter de son placement dans une filière complète. Aussi, la suite de la discussion va porter sur une filière de traitement et valorisation d'urine à partir d'urine hydrolysée. Seul le scénario (2) de la **Figure 5-1** va donc être pris en compte, l'ultrafiltration sera donc placée en aval de l'étape d'hydrolyse et son perméat alimentera l'étape de cristallisation.

### 5.1.3 Dimensionnement de filières

Les différentes filières vont être dimensionnées en prenant en compte deux échelles distinctes, à l'échelle d'un individu et à l'échelle d'une communauté de 100 personnes. La

filière étudiée permet un traitement décentralisé de l'urine et se limite donc à une communauté de 100 personnes.

### **5.1.3.1 Dimensionnement de l'ultrafiltration**

Pour les deux modes de cristallisation continu et discontinu le dimensionnement de l'étape d'ultrafiltration sera le même. Une surface de filtration de 0,05 m<sup>2</sup> par personne avec une hauteur de fluide d'au moins 60 cm seront utilisés. Les fréquences des cycles de rétrolavage sont détaillées dans la partie 5.1.1.1.

### **5.1.3.2 Cristallisation en mode discontinu**

Dans le cas d'une cristallisation en batch, le scénario retenu est le suivant. Le réacteur de cristallisation va servir à traiter tout le fluide en une seule fois, soit un volume de fluide à traiter de 1,5 L multiplié par le nombre de personnes considérées. Il va donc fonctionner en discontinu avec différentes séquences. Dans un premier temps, le réacteur est rempli grâce au perméat de l'ultrafiltration puis un ajout de magnésium est réalisé afin de favoriser la cristallisation. Enfin, une étape de séparation liquide solide sera mise en œuvre.

Pour limiter le nombre d'ouvrages, la séparation liquide/solide pourra être réalisée dans le même réacteur en stoppant l'agitation et en évacuant le surnageant après un temps de décantation calculé.

Le volume du cristalliseur sera donc de 1,5 L par personne avec une agitation qui pourra être manuelle durant le temps de cristallisation, c'est-à-dire moins d'une minute.

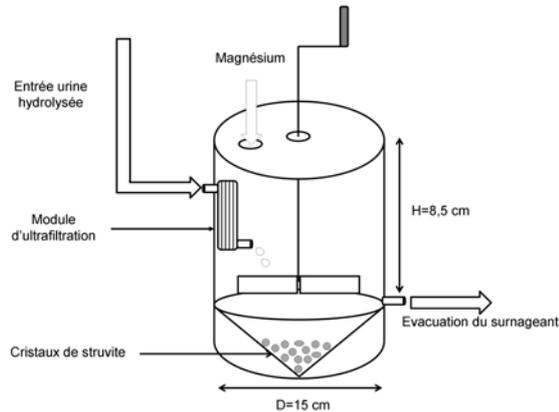
Le diamètre du cristalliseur a été fixé arbitrairement, sa surface et sa hauteur ont quant à elles été calculées en considérant un réacteur cylindrique. La vitesse de décantation correspond à la vitesse calculée précédemment dans le cas d'une cristallisation batch en l'absence de cristaux (Tableau 5-1). Le temps de décantation se déduit donc facilement à partir de la hauteur du cristalliseur (Tableau 5-2).

La quantité de magnésium à apporter est calculée en prenant une concentration moyenne de phosphate à cristalliser de 1,2 g/personne/jour et un ratio Mg:P de 1,1 :1, soit une quantité de magnésium à apporter de 330 mg par personne et par jour.

**Tableau 5-2 : Dimensionnement d'une filière de traitement et valorisation de l'urine avec une cristallisation en mode batch.**

Nombre d'utilisateurs	1	100
<b>Cristalliseur / Décanteur</b>		
Volume (m <sup>3</sup> )	0,0015	0,15
Diamètre (cm)	15	60
Surface cristalliseur (m <sup>2</sup> )	0,02	0,28
Hauteur cristalliseur (cm)	8,5	53,1
$v_d$ (m/s)	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Temps de décantation (s)	424	2653
Magnésium (g)	0,33	33
<b>Ultrafiltration</b>		
Surface de filtration (m <sup>2</sup> )	0,06	6
Hauteur manométrique minimale (cm)	60	60

Une illustration du type de procédé pouvant être mis au point est donné sur la Figure 5-6. Pour une seule personne, les dimensions sont de l'ordre de grandeur d'une bouteille d'eau de 1,5 L. En revanche, des lors que le nombre d'utilisateurs augmente, le volume du réacteur risque de devenir imposant. Pour 100 personnes il faudra utiliser un réacteur de 150 litres avec des risques de ségrégation entraînant un mauvais contrôle de la taille des cristaux. De plus, à partir de 100 personnes, le temps de décantation devient non négligeable (environ 45 minutes, Tableau 5-2) en raison de la taille importante du réacteur. Pour limiter ces problèmes, une cristallisation en continue est intéressante.



**Figure 5-6 : Proposition d'une filière de traitement et valorisation de l'urine pour une personne avec une cristallisation en mode batch.**

### 5.1.3.3 Cristallisation en mode continu

Comme précédemment, le réacteur de cristallisation continu va être alimenté par le perméat de l'ultrafiltration. En revanche, le débit d'alimentation d'un procédé continu doit être constant, le flux de perméat de l'ultrafiltration devra donc être contrôlé par une vanne entre l'étape d'ultrafiltration et le réacteur de cristallisation. La séparation liquide/solide sera également réalisée en continu suite à la cristallisation dans un réacteur de décantation.

Le volume du cristalliseur va être dimensionné en considérant un temps de séjour de 210 s. Ce temps de séjour est largement supérieur au temps de réaction mis en avant et permet donc de s'assurer d'une cristallisation totale en sortie du réacteur. De plus, il est égal à celui utilisé lors de différentes manipulations de cristallisation en RCPA et permettra donc de réutiliser directement les résultats précédents.

Comme précédemment, les réacteurs sont considérés comme cylindriques. Pour le cristalliseur, un temps de séjour et un débit d'alimentation permettent de calculer un volume. Ensuite, une hauteur est calculée en fixant arbitrairement un diamètre. Concernant le décanteur, la vitesse de sédimentation calculée précédemment dans le cas d'une cristallisation en l'absence de cristaux formés spontanément (Tableau 5-1) et le débit d'alimentation permettent d'évaluer une surface minimale de décantation. Les données de dimensionnement sont résumées dans le Tableau 5-3.

**Tableau 5-3 : Dimensionnement d'une filière de traitement et valorisation de l'urine avec une cristallisation en continu.**

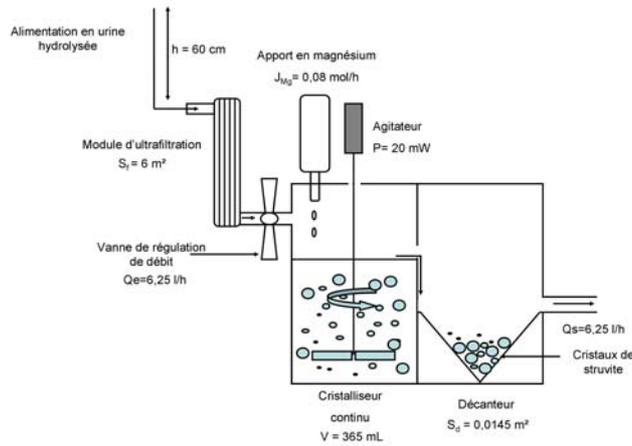
Nombre d'utilisateur	1	100
Débit (L/j)	1,5	150
<b>Cristalliseur</b>		
Temps de séjour (s)	210	210
Volume du cristalliseur (mL)	3,65	365
Diamètre (cm)	1,2	5
Surface (m <sup>2</sup> )	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$
Hauteur (cm)	3,2	18,6
<b>Décanteur</b>		
$v_d$ (m/s)	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Surface de décantation (m <sup>2</sup> )	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$1,45 \cdot 10^{-2}$
Diamètre (cm)	1,4	13,6
<b>Ultrafiltration</b>		
Surface de filtration (m <sup>2</sup> )	0,06	6
Hauteur manométrique minimale (cm)	60	60

Pour un seul utilisateur, le volume du cristalliseur et la surface de décantation sont très faibles ce qui permet d'envisager l'utilisation d'un mélangeur statique couplé à un petit décanteur pour la séparation liquide/solide.

La cristallisation en continu est d'autant plus intéressante si le procédé s'applique à une communauté de personnes. Pour 100 personnes, le volume du cristalliseur et la surface du décanteur reste très raisonnable contrairement à une cristallisation batch.

Comme précédemment, un schéma du procédé pouvant être mis au point est donné sur la Figure 5-7.

Ce mode de fonctionnement permet donc de traiter de grands volumes en continu, avec un minimum d'encombrement et de maintenance. Elle nécessite en contrepartie un apport électrique afin de réaliser une agitation continue. La cristallisation en batch nécessite quand à elle un opérateur pour réaliser les différentes séquences de cristallisation et décantation. De plus pour ce mode de fonctionnement le nombre d'utilisateurs risque d'être limité en raison des volumes importants à manipuler.

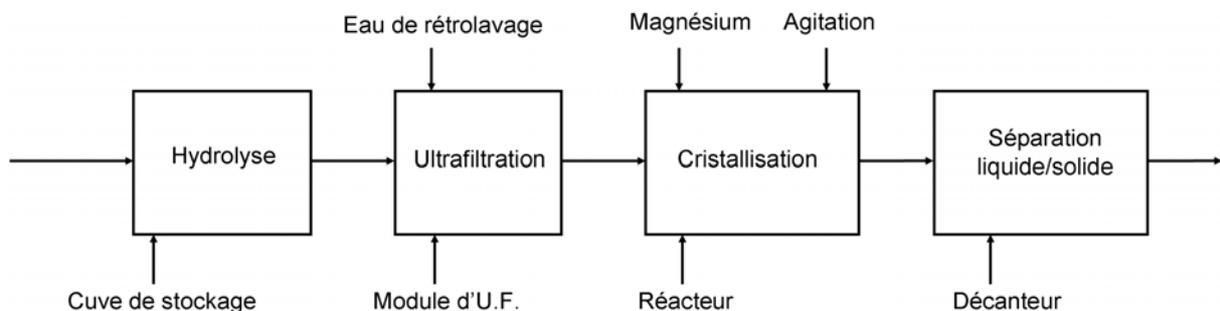


**Figure 5-7 : Proposition d'une filière de traitement et valorisation de l'urine pour une communauté de 100 personnes avec une cristallisation en mode continu.**

Les deux procédés proposés précédemment démontrent la faisabilité technologique d'un couplage entre une filtration membranaire et une cristallisation pour le traitement et la valorisation de l'urine. Une étude économique a par la suite été nécessaire afin d'évaluer la viabilité économique de ces procédés.

## 5.2 Etude économique

L'évaluation du coût d'un procédé peut être divisée en deux catégories, les coûts d'équipements (coûts de fabrication des différents réacteurs) et les coûts de fonctionnement (coûts de matières premières et énergétiques). La Figure 5-8 résume ainsi les dispositifs et consommables utilisés associés à chaque étape de traitement afin de réaliser un bilan économique de la filière globale.



**Figure 5-8 : Schéma d'un procédé complet de traitement et valorisation de l'urine.**

Les coûts de fabrication et de fonctionnement de l'étape d'ultrafiltration sont identiques pour les deux filières proposées précédemment. En revanche, les coûts de l'étape de cristallisation et de séparation liquide/solide vont dépendre du mode de cristallisation (continu ou batch). Les coûts de chaque étape du procédé vont être détaillés dans la suite.

## 5.2.1 Etude de coûts

### *5.2.1.1 Coûts de l'Ultrafiltration*

L'ultrafiltration étant réalisée en mode gravitaire, le principal coût est celui des membranes. Il est assez difficile de déterminer les prix car ils dépendent du fabricant et des volumes de production. En moyenne, le prix des membranes d'ultrafiltration peut cependant être estimé aux alentours de 50 euros par mètre carré, soit un investissement de 2,5 euros par personne.

Un autre coût est celui de l'eau utilisée lors du rétrolavage de la membrane. Le coût de l'eau dépend du pays, par exemple en France le prix de revient du mètre cube d'eau est estimé aux alentours de 3 euros. Lors des manipulations précédentes, 5 mL ont été utilisés pour le rétrolavage après avoir filtré environ 30 mL d'urine. En gardant ce ratio, une séquence de rétrolavage nécessitera 250 mL d'eau par usager soit un prix de revient de 0,00075 euros par rétrolavage et par personne. En comptant un rétrolavage par jour, le coût du rétrolavage peut donc être estimé à 27 centimes d'euros par personne et par an.

### *5.2.1.2 Coûts de la cristallisation/ Séparation liquide solide*

Le coût de fabrication des réacteurs va dépendre du type de cristallisation. En cristallisation continue, le volume mis en jeu (environ 4 mL/personne pour le cristalliseur) est suffisamment faibles pour que les coûts de fabrication du décanteur et du cristalliseur soient négligeables à l'échelle individuelle. De même dans le cas d'une cristallisation batch pour une seule personne (environ 1,5 L par personne). En revanche, si le nombre d'utilisateurs augmente, le nombre d'installations augmente et le coût total risque de ne plus être négligeable. Ce dernier va cependant dépendre d'une multitude de facteurs tels que le mode de fabrication, artisanale ou industrielle, les matériaux employés etc. Il est donc difficile de chiffrer le coût de fabrication du réacteur de cristallisation et de décantation.

La cristallisation nécessite également un système d'agitation qui peut être manuel dans le cas de la cristallisation en batch mais qui sera nécessairement électrique dans le cas d'une cristallisation continu. Les coûts de tels systèmes d'agitation sont une nouvelle fois difficilement évaluables. Ainsi, dans un premier temps, les coûts de fabrication des différents réacteurs et des systèmes d'agitation ne seront pas pris en compte. La suite de l'étude démontrera que ces coûts sont probablement négligeables devant les autres coûts du procédé.

En ce qui concerne les coûts de fonctionnement, la quantité de magnésium à apporter dans les deux modes de cristallisation est identique. Le coût du magnésium va cependant dépendre de la forme sous laquelle il va être apportée (chlorure de magnésium, oxyde de magnésium...) mais aussi de la région d'exploitation du procédé. Par exemple, dans des zones côtières, l'eau de mer représente une source importante de magnésium à raison de 1,5 g/L. Une autre source de magnésium très économique sont les saumures des usines de sels, les bitterns, qui contiennent une concentration en magnésium aux alentours de 32 g/L

(Lee et al. (2003) ). Le magnésium est également couramment utilisé en agriculture sous forme de sulfate de magnésium ( $MgSO_4$ ), son prix à la tonne peut être estimé aux alentours de 400 euros. Ainsi, en utilisant cette source de magnésium, en considérant une quantité de phosphate de 1,2 g par personne et par jour et un ratio Mg :P de 1,1 :1, le coût du magnésium peut être estimé aux alentours de 0,24 centimes d'euros par personne et par an.

La cristallisation nécessite également la présence d'une agitation. Dans le cas d'une cristallisation batch celle-ci peut être réalisée durant la réaction, c'est-à-dire pendant moins d'une minute.

En revanche, dans le cas d'une cristallisation continue elle requiert une agitation électrique continue. La puissance d'agitation minimale apportée lors des précédentes manipulations était de 0,05 W par kilogramme de solution. Le volume du réacteur de cristallisation continu étant de 3,65 mL par personne, la puissance d'agitation devra être de 0,2 mW par personne. En considérant un moteur d'agitation avec un rendement de 50 %, la puissance électrique consommée sera donc de 0,4 mW par personne, soit dans le cas d'un fonctionnement continu une énergie de 9,6 Wh. En France, le prix du kilowattheure est de 0,12 euros, ainsi le coût électrique d'une journée de cristallisation sera de 0,1 centime d'euros par personne, soit un coût annuel de 36,5 centimes d'euros par personne. La consommation électrique étant faible des sources d'énergies alternatives telles que l'énergie solaire peuvent également être envisagées.

## 5.2.2 Etude de gains

De tels procédés de traitement et valorisation de l'urine permettent de récupérer environ 1,2 g phosphate/personne/jour en considérant que les cristaux formés spontanément lors de l'hydrolyse ne sont pas valorisables car potentiellement contaminés par des microorganismes pathogènes (l'étape de désinfection étant placée en aval du stockage et de l'hydrolyse de l'urée). En revanche, l'urine en sortie du procédé est saine d'un point de vue microbiologique et contient une importante concentration en azote et potassium également valorisables. Une évaluation de la valeur commerciale de la struvite et de l'urine après cristallisation peut être réalisée en s'appuyant sur le prix de différents engrais commerciaux.

Les engrais peuvent être classés en quatre catégories, avec les engrais azotés tels que l'urée, les engrais phosphatés comme par exemple le triple phosphate (TSP), les engrais potassiques tels que le chlorure de potassium et enfin les engrais mélangeant différents nutriments tels que le diammonium phosphate (DAP). Les prix à la tonne de quelques uns de ces engrais sont résumés dans le Tableau 5-4. Leur composition (N-P-K) correspond à leur teneur massique en azote,  $P_2O_5$  et en  $K_2O$ . Ainsi, un simple calcul permet de déterminer le prix à la tonne de chacun des constituants dans chaque engrais connaissant le prix à la tonne de l'engrais et le pourcentage massique du constituant considéré. Un exemple de calcul du prix du  $P_2O_5$  est donné dans l'Eq. 5-4.

$$\text{prix } P_2O_5 = \frac{\text{prix de l'engrais}}{\% P_2O_5} \quad \text{Eq. 5-4}$$

On note que les prix à la tonne de l'azote et du phosphore sont plus élevés dans les engrais mélangeant ces deux composés que dans les engrais azotés et phosphatés seul (Tableau 5-4).

**Tableau 5-4 : Prix de quelques engrais commerciaux. (\*source www.indexmundi.com)**

Nom commercial	Formule chimique	Composition (N-P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -K <sub>2</sub> O)	Prix en avril 2012 (euros/tonne)	Prix P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (euros/tonne)	Prix N (euros/tonne)	Prix K <sub>2</sub> O (euros/tonne)	Prix Mg (euros/tonne)
TSP	Ca(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	0-45-0	335,26*	745	-	-	-
Urée	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	46-0-0	374,87*	-	815	-	-
Chlorure de potassium	KCl	0-0-60	356,16*	-	-	594	-
DAP	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	18-46-0	393,67*	856	1860	-	-
Sulfate de magnésium	MgSO <sub>4</sub>	0-0-0 20% Mg	400	-	-	-	2000

La struvite contient 5,7 % d'azote, 38,7 % de phosphate et 9,8 % de magnésium le reste étant constitué par l'eau. Ainsi, en utilisant la nomenclature des engrais, la struvite peut s'écrire sous la forme 6-26-0 avec 10 % de magnésium. En considérant le prix à la tonne du phosphore et de l'azote dans des engrais mélangés on obtient un prix à la tonne de 334 euros. Ce prix ne prend cependant pas en compte la valeur du magnésium présent dans la struvite, or le magnésium est également un oligo-élément essentiel à la croissance des plantes. Le sulfate de magnésium est ainsi utilisé en agriculture. En considérant que le prix à la tonne du magnésium utilisé en agriculture est identique à celui utilisé pour la cristallisation soit aux alentours de 400 euros la tonne de sulfate de magnésium, le prix de la struvite passe à 534 euros la tonne (Eq. 5-5).

$$\text{prix struvite} = \frac{6}{100} \cdot \text{prix N dans le DAP} + \frac{26}{100} \cdot \text{prix P}_2\text{O}_5 \text{ dans le DAP} + \frac{10}{100} \cdot \text{prix Mg dans le MgSO}_4 \quad \text{Eq. 5-5}$$

De même, l'urine après cristallisation contient en moyenne 10 grammes d'azote par litre auxquels sont retranchés 3 % qui précipitent lors de la cristallisation de struvite soit 9,7 g/L. Elle contient également 2 grammes de potassium par litre. En prenant une masse volumique de l'urine de 1000 kg/m<sup>3</sup>, sa composition peut donc s'écrire sous la forme 0,97-0-0,25. Ainsi, en considérant le prix de l'azote dans l'urée et le prix du potassium dans le chlorure de potassium, une valeur de 9,4 euros par mètre cube peut être donnée à l'urine. Cette valeur est proche des 7 euros par m<sup>3</sup> évalués par Meinzinger et al. (2009).

$$\text{prix urine} = \frac{0,97}{100} \cdot \text{prix N dans l'urée} + \frac{0,25}{100} \cdot \text{prix K dans le KCl} \quad \text{Eq. 5-6}$$

L'urine est également composée à 95 % d'eau, la réutilisation de 1m<sup>3</sup> permet donc de profiter de 950 L d'eau pour l'irrigation, ce qui augmente sensiblement sa valeur commerciale.

Notons également que la valeur à la tonne du phosphore et de l'azote augmente lorsque ces deux nutriments sont combinés dans un engrais solide tel que le DAP. Avec un mètre cube d'urine il est donc possible de produire environ 3,8 kg de struvite représentant 2 euros. Or,

la valeur seule du phosphore et de l'azote nécessaire à la précipitation ne revient respectivement qu'à 0,83 et 0,18 centimes d'euros pour un mètre cube d'urine. La cristallisation permet donc de doubler la valeur de ces deux nutriments. Sans cristallisation la valeur totale d'un mètre cube d'urine est donc de 10,4 euros (9,4+0,83+0,18) contre 11,4 avec une cristallisation de struvite (9,4+2). En revanche, la cristallisation de struvite entraîne des consommations énergétiques et de matières premières modifiant la valeur finale des produits et qui doivent donc être prises en compte dans un bilan économique.

### 5.2.3 Bilan économique

Un bilan économique de trois procédés de traitement et valorisation de l'urine a été réalisé. Tout d'abord, une filière comprenant une étape d'ultrafiltration couplée à une cristallisation en continu a été considérée (Figure 5-7), puis une filière similaire avec une étape de cristallisation en batch (Figure 5-6) et enfin une simple filière comprenant uniquement une étape de désinfection par ultrafiltration a été prise en compte. Il a été démontré précédemment (cf partie 5.2.2) que le prix d'un mètre cube d'urine contenant des cristaux de struvite est égal à 11,4 euros par mètre cube. Une fois les cristaux retirés la valeur de l'urine devient égale à 9,4 euros par mètre cube. Sans cristallisation la valeur de l'urine contenant du phosphore, de l'azote et du potassium est de 10,4 euros par mètre cube.

Pour chaque filière, les bénéfices liés à la cristallisation de struvite seule (notés gain struvite) sont tout d'abord calculés. Ensuite, la valorisation de l'azote et du potassium restant dans l'urine après cristallisation (notée gain urine\*) et valorisable par réutilisation directe de celle-ci ont été également été considérés. Enfin, pour la troisième filière, la valorisation directe de l'azote, du potassium et du phosphore présent dans l'urine par une simple réutilisation après désinfection ont été évalués (notée gain urine). Les bénéfices totaux ont également été évalués afin de comparer les différents procédés entre eux (Tableau 5-5).

Tout d'abord, on remarque que pour les trois procédés des bénéfices peuvent être dégagés du traitement et de la valorisation de l'urine à condition de valoriser l'intégralité des nutriments présents dans l'urine. En effet, en considérant une durée de vie de un an, le prix des membranes entraîne un coût considérable qui n'est pas compensé par la valorisation seule de la struvite.

La cristallisation de struvite nécessite également un apport en magnésium et une consommation électrique pour la cristallisation en continu. Ces coûts de fonctionnement entraînent des bénéfices inférieurs lors de l'utilisation d'un procédé avec une cristallisation continue comparés à ceux obtenus avec une filière contenant une cristallisation en batch. En revanche, les coûts de fabrication des réacteurs de cristallisation et décantation n'ont pas été estimés, or les réacteurs nécessaires à la cristallisation discontinu ont une taille bien plus importante que ceux nécessaires à la cristallisation en continu et donc un coût d'investissement différent. De plus, en raison d'un faible temps de réaction la cristallisation ne nécessite pas d'agitation électrique, en revanche elle nécessite l'intervention d'au moins une personne pour agiter manuellement et réaliser la cristallisation et la séparation liquide solide suivant différentes séquences. La cristallisation en continu représente donc une économie de temps pour l'utilisateur par rapport à la cristallisation discontinu qui demande de la manutention. Cette économie de temps est difficilement comparable aux coûts engendrés par la mise en place d'une agitation électrique en mode continu.

De plus, la consommation électrique d'un procédé continu peut être diminuée en optimisant la puissance d'agitation à apporter à la solution. Une étude hydrodynamique est pour cela nécessaire.

Les gains ont été calculés en considérant que les nutriments peuvent être valorisés directement en sortie du procédé sans traitement ou transport supplémentaire. En revanche, si un transport est à prévoir, des coûts importants devront être considérés. Avec un prix de transport de 16,44 euros par tonne pour 100 kilomètres (Gacogne (2003) ) et une valeur à la tonne de l'urine de 10,4 euros son transport et sa réutilisation ne deviennent plus du tout viables économiquement. Une simple désinfection de l'urine puis un transport vers un lieu d'épandage n'est donc pas une solution envisageable. Une concentration des nutriments valorisables est donc nécessaire pour réduire ces coûts de transports. Par exemple, avec une valeur de 534 euros/tonne le transport et la valorisation de la struvite restent rentables. D'autres étapes telles qu'une adsorption de l'azote sur zéolithes sont donc nécessaires pour rendre ce type de procédés rentable.

Enfin, le principal coût des procédés présentés dans cette étude est lié au coût des membranes d'ultrafiltration. Ce coût peut être diminué en étudiant la faisabilité d'une agitation à la surface des membranes, limitant les phénomènes de polarisation de concentration, diminuant ainsi la surface de filtration nécessaire et la fréquence des cycles de rétrolavage. De plus, il a été considéré que les membranes avaient une durée de vie d'un an. Une étude doit être réalisée pour étudier leur comportement à long terme et tenter d'augmenter au maximum cette durée de vie. En revanche, même si les coûts liés à l'ultrafiltration parviennent à être diminués, la seule valorisation du phosphore par une cristallisation de struvite risque de ne jamais être rentable. Ces coûts doivent être diminués et la valorisation de l'azote doit en même temps être augmentée.

**Tableau 5-5 : Bilan économique de différents procédés de traitement et valorisation de l'urine.\*  
Urine sans cristaux de struvite et sans phosphore.**

Type de procédé	U.F. + Cristallisation continue	U.F. + Cristallisation discontinue	U.F.
Q (m <sup>3</sup> /an/personne)	0,55	0,55	0,55
Struvite (kg/an/personne)	1,7	1,7	0
Ratio Mg:P	1,1:1	1,1:1	-
Magnesium (kg MgSO <sub>4</sub> /an/personne)	0,83	0,83	0
<b>Coûts fabrications</b>			
Membranes (euros/an/personne)	2,5	2,5	2,5
<b>Coûts fonctionnements</b>			
Rétrolavage (euros/an/personne)	0,27	0,27	0,27
Magnésium (euros/an/personne)	0,33	0,33	0
Electricité (euros/an/personne)	0,37	0	0
Total fonctionnement (euros/an/personne)	0,97	0,60	0,27
Total coûts	3,47	3,10	2,8
<b>Gains</b>			
Gain urine (euros/an/personne)	5,15*	5,15*	5,7
Gain Struvite (euros/an/personne)	0,91	0,91	0
Total gains (euros/an/personne)	6,06	6,06	5,7
<b>Bénéfices (Gains-Coûts)</b>			
Struvite seule (euros/an/personne)	-2,56	-2,19	0
Urine (euros/an/personne)	1,68	2,05	2,9
Bénéfices totaux (euros/an/personne)	2,59	2,96	2,9

#### 5.2.4 Conclusion

L'étude économique a été réalisée en réalisant un chiffrage grossier des coûts de fonctionnement et d'équipement. De plus, certains coûts d'équipement des réacteurs de cristallisation et de décantation n'ont pas été pris en compte. Des coûts de personnels pour la maintenance de telles filières auraient également pu être envisagés.

En revanche, cette première approche économique permet d'apporter des pistes de réflexion sur la rentabilité éventuelle de procédés de traitements et valorisation de l'urine.

Finalement, dans le cas de la valorisation et du traitement d'urines humaines deux cas de figures peuvent être envisagés. Tout d'abord, si des parcelles agricoles sont disponibles à proximité des lieux d'exploitation un procédé couplant une désinfection à une cristallisation peut être économiquement rentable à condition que l'urine après cristallisation soit valorisée. De plus, la cristallisation peut permettre d'augmenter sensiblement la valorisation économique de l'urine à condition de diminuer le coût du magnésium et les coûts d'agitation. La cristallisation de struvite permet également d'augmenter la biodisponibilité du phosphore en l'incorporant au sein d'un engrais faiblement soluble et à action lente (cf

chapitre 1). En revanche, si un transport est nécessaire jusqu'à une parcelle agricole, une étape supplémentaire de récupération et de concentration de l'azote est nécessaire afin de rendre le procédé économiquement rentable.

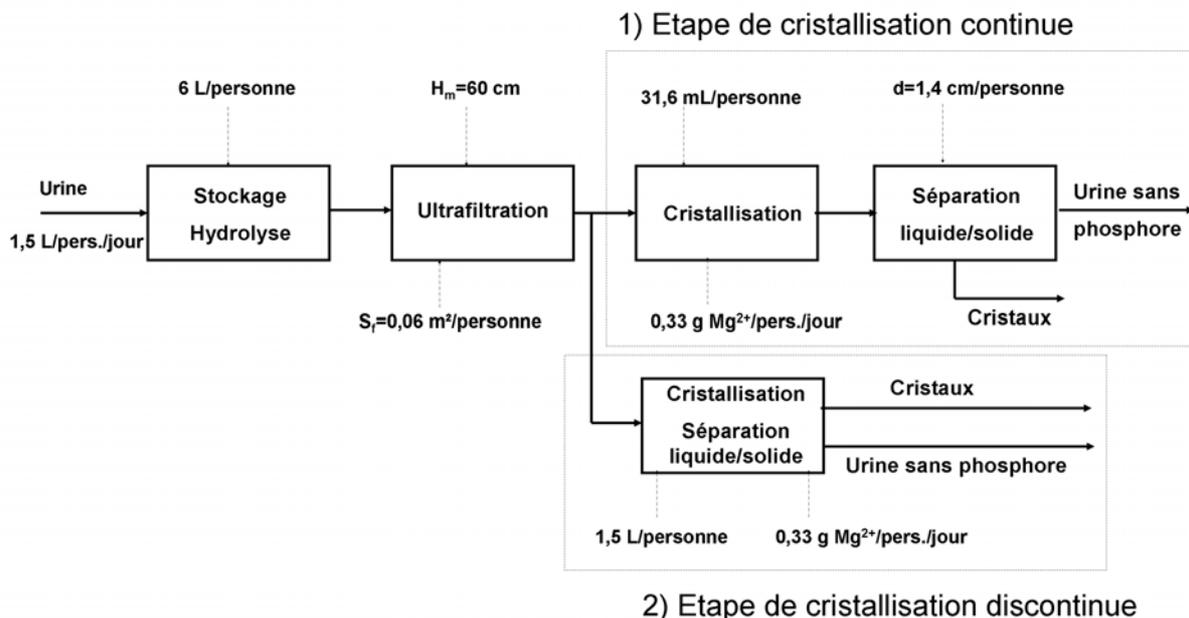
Le même type d'étude économique pourrait être réalisé en considérant le traitement et la valorisation d'urines animales dans des exploitations agricoles. Les débits à traiter vont être considérablement augmentés. Les coûts d'équipements ne seront donc probablement pas négligeables. En revanche les quantités d'éléments valorisables seront également plus importantes rendant cette approche potentiellement intéressante.

## Conclusion générale

Le développement de systèmes d'assainissement décentralisés et séparatifs peut permettre une amélioration des conditions sanitaires dans les zones les plus pauvres du monde et en même temps favoriser l'accès à des sources renouvelables de nutriments essentiels pour l'agriculture. Dans ce contexte, ces travaux se sont intéressés au traitement spécifique et décentralisé des urines humaines et animales.

Ces travaux ont permis de développer des connaissances scientifiques sur des procédés intégrés dans une filière complète de traitement et de valorisation de l'urine couplant une cristallisation à une séparation membranaire et une première réflexion sur la conception de la filière. Notre attention s'est portée principalement sur deux procédés choisis pour leur capacité à répondre à des enjeux majeurs : la cristallisation, qui vise à récupérer le phosphore et une partie de l'azote contenue dans l'urine et l'ultrafiltration, pour clarifier et désinfecter l'urine et ainsi, proposer un procédé sûr d'un point de vue sanitaire pour son usage à des fins agricoles.

La Fig. 1 présente les deux filières retenues. Elles comprennent une étape de stockage et d'hydrolyse suivies d'une ultrafiltration puis d'une cristallisation. Les différences se font au niveau des étapes de cristallisation qui peuvent être opérées en mode continu ou discontinu. Ces deux filières ont été dimensionnées grâce aux résultats développés dans cette étude.



**Fig. 1 : Filières de traitement et valorisation de l'urine retenues.  $V$  est le volume du réacteur,  $H_m$  est la hauteur manométrique minimale pour une filtration en gravitaire,  $S_f$  est la surface membranaire,  $d$  est le diamètre du décanteur cylindro-coniques.**

Afin de déterminer la place et la mise en œuvre de l'ultrafiltration dans une filière complète, la potentialité de l'ultrafiltration de l'urine en vue de sa clarification/désinfection a été étudiée avec trois membranes organiques de nature différente (PES, PAN et PVDF). L'ensemble des filtrations a été réalisé en mode frontal à faible PTM (0,3 bar) et sans

agitation à la surface des membranes. Ces conditions expérimentales ont été choisies pour deux raisons. Premièrement, elles permettent de se placer dans les conditions les plus défavorables afin d'étudier l'ensemble des phénomènes pouvant conduire à une diminution des performances de filtration. Deuxièmement, le procédé imaginé dès le départ vise une consommation énergétique la plus faible possible et un système simple avec peu de maintenance, pour une application aux zones isolées ou aux pays en voie de développement.

Dans ces conditions, l'ultrafiltration d'urine stockée entraîne une importante chute de flux, mais des flux relativement stables sont obtenus. Après filtration de 20 L/m<sup>2</sup> la perméabilité est proche de 8 L/(h.m<sup>2</sup>.bar), quelle que soit la membrane utilisée, ce qui correspond à une perte de perméabilité initiale allant de 80 à 95 %. A ce volume filtré, la résistance additionnelle globale est en moyenne de 10<sup>10</sup> m<sup>-1</sup> ce qui est largement supérieur à la résistance initiale des membranes d'ultrafiltration testées (entre 0,8 et 5x10<sup>9</sup> m<sup>-1</sup>). Durant la filtration d'urine hydrolysée, le flux de filtration est donc, comme bien souvent dans les procédés d'ultrafiltration, rapidement contrôlé par cette résistance additionnelle.

Suite à ces observations, nos travaux se sont attachés à répondre à plusieurs questions :

Quels composés sont retenus et interviennent dans la formation d'une résistance globale additionnelle ?

Il a été démontré que lors de la filtration d'urine hydrolysée, un gâteau se forme à la surface des membranes, à cause de la rétention de particules (cristaux de struvite et d'hydroxyapatite) et de la présence de matières organiques solubles. Un fractionnement par centrifugation et par ultrafiltration de l'urine a permis de démontrer que les éléments particulaires et colloïdaux contribuent à hauteur de 46 % à la résistance globale contre 54% pour la fraction soluble. La rétention des composés organiques ne représente pourtant qu'une faible part de la matière organique totale présente dans l'urine, moins de 5%.

Des analyses HPLC-SEC ont démontré la rétention quasi-totale des molécules organiques de masse moléculaire supérieure à 25 kDa. Des molécules de masse moléculaire inférieure à 200 Da peuvent également être retenues par des membranes en PAN avec un seuil de coupure de 40 kDa. La filtration d'un fluide fractionné en conditions agitées a permis de montrer que la rétention des plus petites molécules est probablement le résultat de phénomènes de polarisation de concentration et de formation de gel à la surface des membranes, amplifiés en présence des particules et des colloïdes.

Quelle membrane retenir ?

Les propriétés des dépôts peuvent être influencées par le matériau membranaire. Par rapport aux deux autres membranes, la membrane en PVDF, plus hydrophobe présente une plus forte résistance liée à l'adsorption pour les composés présents dans l'urine, ce qui se traduit par une plus faible réversibilité hydraulique du colmatage. Ces premiers résultats permettent d'éliminer les membranes en PVDF pour ce type d'application.

Pour les membranes en PES et en PAN, la résistance de colmatage est constituée pour une grande part d'une résistance de dépôt facilement réversible hydrauliquement. La réversibilité hydraulique est plus importante avec la membrane en PAN en raison peut-être

d'une résistance membranaire beaucoup plus faible qui augmente les flux de rétrolavage. Ce type de membrane semble donc intéressant pour cette application.

Influence des prétraitements : place dans une filière ?

La filtration doit être placée en amont de la cristallisation afin de permettre une valorisation des cristaux de struvite sure d'un point de vue sanitaire. La comparaison des performances lors de la filtration d'urines fraîchement excrétées et stockées a démontré l'importance de la présence de cristaux formés spontanément lors du stockage et de l'hydrolyse de l'urée. La présence de cristaux va entraîner une légère augmentation de la résistance de colmatage mais peut également entraîner une augmentation de la réversibilité. Ces observations ont été confirmées et complétées lors de la filtration d'urine hydrolysée après cristallisation provoquée par l'ajout de magnésium. En présence de cristaux, la réversibilité est d'autant plus grande que le flux de rétrolavage est grand. Les conditions d'un bon rétrolavage resteront à optimiser en relation avec les conditions de filtration.

On peut donc supposer que, avec une bonne gestion de cycles de filtration/rétrolavages, la productivité sera augmentée lors de la filtration d'urine stockée contenant des cristaux formés spontanément. Des filtrations à long terme, en continu sont à mener pour confirmer cette hypothèse.

Quelles conditions opératoires ?

L'ultrafiltration d'urine stockée, réalisée grâce à la pression gravitaire avec une membrane en PAN (40 kDa) a démontré la faisabilité de cette technique. Une hauteur manométrique de 60 cm suffit à permettre la filtration. Dans ces conditions, après filtration de 30 L/m<sup>2</sup> sans apport d'énergie, le flux de perméat est proche de 2 L/(h.m<sup>2</sup>). Un système simple gravitaire est donc envisageable pour traiter de petits débits et répondre aux besoins d'un domicile ou d'un petit collectif.

Concernant l'étape de cristallisation, il a tout d'abord été démontré que la précipitation de struvite en réacteur fermé par ajout de magnésium avec un ratio Mg :P égal à 1,3 :1 conduit à la récupération de la quasi-totalité du phosphore sous forme solide avec un temps de réaction de l'ordre de 20 s. Les cristaux ainsi formés sont de forme allongée avec une taille moyenne qui varie en fonction des conditions opératoires. Or, la taille finale des cristaux est un paramètre qu'il est important de déterminer et de contrôler puisqu'elle va être déterminante dans le dimensionnement de l'étape de séparation solide/liquide.

Ainsi, dans l'objectif de disposer d'un outil de prédiction de la taille finale des cristaux en fonction des conditions opératoires, une technique a été mise au point. Elle consiste à coupler le suivi in-situ de la turbidité de la suspension en réacteur fermé et la résolution du bilan de population. Il a ainsi été montré que les paramètres cinétiques de croissance des cristaux sont peu sensibles aux conditions opératoires. Par contre, le paramètre cinétique de nucléation est fortement influencé par les conditions d'agitation, le mode d'apport en réactif et la présence initiale de cristaux et de matières organiques dans la solution. Les paramètres cinétiques ainsi déterminés ont été utilisés pour dimensionner la filière n°2 dans laquelle l'étape de cristallisation est menée sur un mode discontinu.

Les paramètres cinétiques obtenus en batch ont ensuite été confrontés à des cas de cristallisation en réacteur continu (RCPA). Ils peuvent être directement appliqués à la cristallisation en RCPA de fluides réels exempt de cristaux à condition d'avoir été déterminés en batch en présence de cristaux initiaux d'une taille suffisamment importante (35  $\mu\text{m}$ ). Sinon, un ajustement du paramètre de nucléation est nécessaire. L'étude en RCPA a également démontré la faible influence du temps de séjour sur la taille finale des cristaux. Suite à une augmentation du temps de séjour de 102 à 228 secondes aucune variation significative de la taille moyenne en volume des cristaux n'a été observée. En revanche, le passage du batch au RCPA permet une augmentation de 30 % de la taille moyenne des cristaux obtenus à partir de fluides réels en l'absence de cristaux initiaux. Les résultats ainsi obtenus ont été utilisés pour dimensionner la filière de cristallisation n°1 (procédé continu).

Par la suite, une étude économique de ces deux filières a été réalisée. Elle révèle que différentes filières de traitement et valorisation entraînent des coûts de fabrication et d'exploitation qui ne peuvent pas être compensés par la seule récupération de la struvite. L'intégralité des nutriments présents dans l'urine doit être valorisée soit par une réutilisation de l'urine après cristallisation, si une parcelle agricole est à proximité, soit par la mise en place d'autres procédés de récupération et concentration de l'azote et du potassium si un transport sur de longues distances est prévu.

Grâce aux éléments scientifiques et techniques qu'ils ont apportés, ces travaux permettent de proposer un premier dimensionnement de filières de traitement et de valorisation de l'urine. Il s'agit bien évidemment d'une approche préliminaire qui ouvre la voie à de nombreuses perspectives intéressantes. On peut lister, de manière non exhaustive, plusieurs pistes qui restent encore à explorer :

Tout d'abord l'étape d'hydrolyse doit être étudiée spécifiquement afin de proposer des améliorations visant à réduire le plus possible le temps de stockage, en vue de l'application dans des zones où le prix du foncier est limitant. Il faudra alors étudier de possibles interactions avec l'ultrafiltration si celle-ci est placée en amont.

Concernant l'étape de cristallisation, certains processus élémentaires sont encore mal compris. L'impact de la matière organique sur la nucléation ou la croissance cristalline devrait être étudié plus spécifiquement.

De même des études complémentaires des phénomènes de nucléation secondaire, de ségrégation ou de mélange devront être réalisées dans le but d'optimiser la puissance d'agitation à fournir.

Au final une modélisation plus poussée des différents processus élémentaires pourra alors être réalisée. Le modèle pourra notamment être complété par la prise en compte d'une population initiale de cristaux afin d'être étendu aux réacteursensemencés ou même continus.

En ce qui concerne la filtration il est indispensable d'effectuer une étude systématique sur l'influence des conditions de filtration (PTM, mode de fonctionnement frontal ou circulation) et de réversibilité du colmatage (type de lavage et ses conditions), lors d'un fonctionnement

cyclique, pour déterminer des conditions opératoires permettant une stabilisation du flux net produit. Ces travaux devraient permettre également de mieux distinguer la contribution relative de la polarisation de concentration et de la formation d'un dépôt de particules (toutes deux réversibles) dans le contrôle du flux.

Des prétraitements avant ultrafiltration peuvent être envisagés. Les interactions entre particules/colloïdes, cristaux de struvite et protéines au voisinage de la membrane et les conditions de prévention d'une éventuelle gélification ou de la formation d'un biofilm restent à déterminer.

Des mesures de filtration sur de plus longues périodes doivent également être menées afin d'étudier les mécanismes de colmatage à long terme. Le vieillissement éventuel des membranes et son impact sur les performances de filtration doivent également être déterminés.

Par ailleurs des études plus poussées sont également à réaliser concernant les interactions entre les cristaux et la structure des dépôts.

Enfin, le choix d'une filière de traitement ne pourra être réalisé qu'en prenant en compte des facteurs socio-économiques supplémentaires, tels que la présence ou non de personnes qualifiées pour l'entretien et l'exploitation de tels systèmes. Des essais pilotes dans des conditions réelles d'utilisation devront donc être menés.



## Références bibliographiques

### A

Ali, M.I. and Schneider, P.A. (2008) An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. *Chemical Engineering Science* 63(13), 3514.

Annathur, G.V., Kawas, S., Das, T.K. and Ho, S.V. (2010) Ultrafiltration of a highly self-associating protein. *Journal of Membrane Science* 353(1-2), 41.

Arnal, J.M., Sancho, M., Verdù, G., Lora, J., Marin, J.F. and Chafer, J. (2004) Selection of the most suitable ultrafiltration membrane for water disinfection in developing countries. *Desalination* 168(0), 265.

Asakura, H., Selengut, J.D., Orme-Johnson, W.H. and Dretler, S.P. (1998) The effect of calprotectin on the nucleation and growth of struvite crystals as assayed by light microscopy in real-time. *The Journal of Urology* 159(4), 1384.

### B

Banquemondiale <http://donnees.banquemondiale.org/>.

Battistoni, P., De Angelis, A., Prisciandaro, M., Boccadoro, R. and Bolzonella, D. (2002) P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling. *Water Research* 36(8), 1927.

Bhuiyan, M.I.H., Mavinic, D.S. and Beckie, R.D. (2008) Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor. *Journal of Crystal Growth* 310(6), 1187.

Bouropoulos, N.C. and Koutsoukos, P.G. (2000) Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth* 213(3-4), 381.

Brandeis, R. (1914) *L'urine, normale et pathologique: technique des analyses, clinique des résultats*, Paris, Steinheil.

### C

Cabassud, C., Anselme, C., Bersillon, J.L. and Aptel, P. (1991) Ultrafiltration as a nonpolluting alternative to traditional clarification in water treatment. *Filtration & Separation* 28(3), 194.

Cordell, D., Drangert, J.-O. and White, S. (2009) The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* 19(2), 292.

## **D**

Decrey, L., Udert, K.M., Tilley, E., Pecson, B.M. and Kohn, T. (2011) Fate of the pathogen indicators phage  $\Phi$ X174 and *Ascaris suum* eggs during the production of struvite fertilizer from source-separated urine. *Water Research* 45(16), 4960.

Denko, C.W. and Gabriel, P. (1981) Age and sex related levels of albumin, ceruloplasmin,  $\alpha$  1-antitrypsin,  $\alpha$  1-acid glycoprotein, and transferrin. *Annals of Clinical and Laboratory Science* 11(1), 63-68.

Dodd, M.C., Zuleeg, S., Von Gunten, U. and Pronk, W. (2008) Ozonation of Source-Separated Urine for Resource Recovery and Waste Minimization: Process Modeling, Reaction Chemistry, and Operational Considerations. *Environmental Science & Technology* 42(24), 9329-9337.

## **E**

Ek, M., Bergstrom, R., Bjurhem, J.E., Bjorlenius, B. and Hellstrom, D. (2006) Concentration of nutrients from urine and reject water from anaerobically digested sludge. *Water Science And Technology* 54(11-12), 437-444.

El Diwani, G., El Rafie, S., El Ibiari, N.N. and El-Aila, H.I. (2007) Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination* 214(1-3), 200.

Escher, B.I., Pronk, W., Suter, M.J.F. and Maurer, M. (2006) Monitoring the removal efficiency of pharmaceuticals and hormones in different treatment processes of source-separated urine with bioassays. *Environmental Science & Technology* 40(16), 5095-5101.

Etter, B., Tilley, E., Khadka, R. and Udert, K.M. (2011) Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *Water Research* In Press, Accepted Manuscript.

## **F**

FAO <http://faostat.fao.org/site/609/default.aspx#ancor>.

Friedler, E., Brown, D.M. and Butler, D. (1996) A study of WC derived sewer solids. *Water Science And Technology* 33(9), 17-24.

## **G**

Gacogne, V. (2003) Impact des coûts de transport sur les systèmes logistiques par une modélisation en dynamique des systèmes., Ecole Nationale des Ponts et Chaussées (ENPC), Paris.

Ganrot, Z., Dave, G. and Nilsson, E. (2007) Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. *Bioresource Technology* 98(16), 3112.

Gethke, K., Herbst, H., Montag, D., Bruszies, D. and Pinnekamp, J. (2006) Phosphorous recovery from human urine. *Water Practice & Technology* 1(4).

Gilbert, N. (2009) The disappearing nutrient. *Nature* 46, 716.

Guilbaud, J., Massé, A., Andrés, Y., Combe, F. and Jaouen, P. (2012) Influence of operating conditions on direct nanofiltration of greywaters: Application to laundry water recycling aboard ships. *Resources, Conservation and Recycling* 62(0), 64.

Guzha, E., Nhapi, I. and Rockstrom, J. (2005) An assessment of the effect of human faeces and urine on maize production and water productivity. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 30(11-16), 840.

## **H**

Hellström, D., Johansson, E. and Grennberg, K. (1999) Storage of human urine: acidification as a method to inhibit decomposition of urea. *Ecological Engineering* 12(3-4), 253.

Hermia, J. (1982) Constant pressure blocking filtration laws-application to power-law non-Newtonian fluids. *Journal of Membrane Science* 103, 181-191.

Herri, J.M., Gruy, F., Pic, J.S., Cournil, M., Cingotti, B. and Siquin, A. (1999) Interest of in situ turbidimetry for the characterization of methane hydrate crystallization: Application to the study of kinetic inhibitors. *Chemical Engineering Science* 54(12), 1849.

Höglund, C. (2001) Evaluation of microbial health risks associated with the reuse of source-separated human urine. Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm.

Höglund, C., Ashbolt, N., Stenström, T.A. and Svensson, L. (2002) Viral persistence in source-separated human urine. *Advances in Environmental Research* 6(3), 265.

Höglund, C., Stenström, T.A., Jönsson, H. and Sundin, A. (1998) Evaluation of faecal contamination and microbial die-off in urine separating sewage systems. *Water Science And Technology* 38(6), 17.

Huang, K.-C., Sukegawa, K. and Orii, T. (1985) Glycosaminoglycan excretion in random samples of urine. *Clinica Chimica Acta* 151(2), 141.

## **I**

Ikematsu, M., Kaneda, K., Iseki, M. and Yasuda, M. (2007) Electrochemical treatment of human urine for its storage and reuse as flush water. *Science of The Total Environment* 382(1), 159.

## **J**

Jönsson, H., Stintzing, A.R. and Vinneras, B. (2004) Guidelines on the Use of Urine and Faeces in Crop Production. Series, E.P. (ed).

Jönsson, H. and Vinneras, B. (2003) Adapting the nutrient content of urine and faeces in different countries using FAO and Swedish data, pp. 623-626.

## **K**

K'Oreje, K.O., Demeestere, K., De Wispelaere, P., Vergeynst, L., Dewulf, J. and Van Langenhove, H. (2012) From multi-residue screening to target analysis of pharmaceuticals in water: Development of a new approach based on magnetic sector mass spectrometry and application in the Nairobi River basin, Kenya. *Science of The Total Environment* 437(0), 153.

Kitamura, T., Zerwekh, J.E. and Pak, C.Y.C. (1982) Partial Biochemical And Physicochemical Characterization Of Organic Macromolecules In Urine From Patients With Renal Stones And Control Subjects. *Kidney International* 21(2), 379-386.

Kobbero, C., Keiding, K., Larsen, K.L. and Halkjaer Nielsen, P. (2008) Quenching effects in the application of multi-channel fluorescence in activated sludge suspended solids. *Water Research* 42(10-11), 2449.

Kofina, A.N. and Koutsoukos, P.G. (2005) Spontaneous precipitation of struvite from synthetic wastewater solutions. *Crystal Growth & Design* 5(2), 489-496.

## **L**

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B. and Parsons, S.A. (2007a) Agglomeration of struvite crystals. *Water Research* 41(2), 419.

Le Corre, K.S., Valsami-Jones, E., Hobbs, P., Jefferson, B. and Parsons, S.A. (2007b) Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research* 41(11), 2449.

Lee, S.I., Weon, S.Y., Lee, C.W. and Koopman, B. (2003) Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere* 51(4), 265.

Lehmann, J. (1999) Ce que peut révéler une analyse des urines.

Li, F., Wichmann, K. and Otterpohl, R. (2009) Review of the technological approaches for grey water treatment and reuses. *Science of The Total Environment* 407(11), 3439.

Lind, B.-B., Ban, Z. and Bydén, S. (2000) Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology* 73(2), 169.

Lind, B.-B., Ban, Z. and Bydén, S. (2001) Volume reduction and concentration of nutrients in human urine. *Ecological Engineering* 16(4), 561.

Liu, Y., Rahman, M.M., Kwag, J.H., Kim, J.H. and Ra, C. (2012) Eco-friendly Production of Maize Using Struvite Recovered from Swine Wastewater as a Sustainable Fertilizer Source. *Asian-Australasian Journal Of Animal Sciences* 24(12), 1699-1705.

Liu, Z., Zhao, Q., Wang, K., Lee, D., Qiu, W. and Wang, J. (2008a) Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorous as MAP from stale human urine. *Journal of Environmental Sciences* 20(8), 1018.

Liu, Z.G., Zhao, Q.L., Wang, K., Qiu, W., Li, W. and Wang, J.F. (2008b) Comparison between complete and partial recovery of N and P from stale human urine with MAP crystallization. *Journal Of Environmental Engineering And Science* 7(3), 223-228.

Lu, C.F. and Spielman, L.A. (1985) Kinetics of floc breakage and aggregation in agitated liquid suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 103(1), 95.

## **M**

Madaeni, S.S., Fane, A.G. and Grohmann, G.S. (1995) Virus removal from water and wastewater using membranes. *Journal of Membrane Science* 102(0), 65.

Maurer, M., Pronk, W. and Larsen, T.A. (2006) Treatment processes for source-separated urine. *Water Research* 40(17), 3151.

Maurer, M., Schwegler, P. and Larsen, T.A. (2003) Nutrients in urine: energetic aspects of removal and recovery. *Water Science And Technology* 48(1), 37.

Meinzinger, F., Oldenburg, M. and Otterpohl, R. (2009) No waste, but a resource: Alternative approaches to urban sanitation in Ethiopia. *Desalination* 248(1-3), 322.

Mersmann A., (1994) *Crystallization Technology Handbook*, Ed. Marcel Dekker, New York.

Mihelcic, J.R., Fry, L.M. and Shaw, R. (2011) Global potential of phosphorus recovery from human urine and feces. *Chemosphere* 84(6), 832.

Mobley, H.L.T. and Hausinger, R.P. (1989) Microbial Ureases - Significance, Regulation, And Molecular Characterization. *Microbiological Reviews* 53(1), 85-108.

Nelson, N.O., Mikkelsen, R.L. and Hesterberg, D.L. (2003) Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology* 89(3), 229.

## **N**

Nghiem, L.D., Oschmann, N. and Schäfer, A.I. (2006) Fouling in greywater recycling by direct ultrafiltration. *Desalination* 187(1-3), 283.

Niwagaba, C., Nalubega, M., Vinneras, B., Sundberg, C. and Jönsson, H. (2009) Bench-scale composting of source-separated human faeces for sanitation. *Waste Management* 29(2), 585.

## **O**

Otterpohl, R., Braun, U. and Oldenburg, M. (2003) Innovative technologies for decentralised water-, wastewater and biowaste management in urban and peri-urban areas. *Water Science And Technology* 48(11-12), 23-32.

## **P**

Peglow, M., Kumar, J., Warnecke, G., Heinrich, S. and Mörl, L. (2006) A new technique to determine rate constants for growth and agglomeration with size- and time-dependent nuclei formation. *Chemical Engineering Science* 61(1), 282.

Peng, S.J. and Williams, R.A. (1994) Direct Measurement of Floc Breakage in Flowing Suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* 166(2), 321.

Perinchery, S.M., Kuzhiumparambil, U., Vemulpad, S. and Goldys, E.M. (2010) The influence of indoxyl sulfate and ammonium on the autofluorescence of human urine. *Talanta* 80(3), 1269.

Peter-Varbanets, M., Hammes, F., Vital, M. and Pronk, W. (2010) Stabilization of flux during dead-end ultra-low pressure ultrafiltration. *Water Research* 44(12), 3607.

Pronk, W., Biebow, M. and Boller, M. (2006a) Electrodialysis for recovering salts from a urine solution containing micropollutants. *Environmental Science & Technology* 40(7), 2414-2420.

Pronk, W. and Koné, D. (2009) Options for urine treatment in developing countries. *Desalination* 248(1-3), 360.

Pronk, W., Palmquist, H., Biebow, M. and Boller, M. (2006b) Nanofiltration for the separation of pharmaceuticals from nutrients in source-separated urine. *Water Research* 40(7), 1405.

Pronk, W., Zuleeg, S., Lienert, J., Escher, B., Koller, M., Berner, A., Koch, G. and Boller, M. (2007) Pilot experiments with electrodialysis and ozonation for the production of a fertiliser from urine. *Water Science And Technology* 56(5), 219-227.

## **R**

Ronchése (1915) *Guide pratique pour l'analyse des urines*, Paris, Baillière.

Ronteltap, M., Maurer, M. and Gujer, W. (2007a) The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Research* 41(9), 1859.

Ronteltap, M., Maurer, M. and Gujer, W. (2007b) Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Research* 41(5), 977.

Ronteltap, M., Maurer, M., Hausherr, R. and Gujer, W. (2010) Struvite precipitation from urine - Influencing factors on particle size. *Water Research* 44(6), 2038.

Rossi, L., Lienert, J. and Larsen, T.A. (2009) Real-life efficiency of urine source separation. *Journal of Environmental Management* 90(5), 1909.

## **S**

Sakthivel, S.R., Tilley, E. and Udert, K.M. (2012) Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine. *Science of The Total Environment* 419(0), 68.

Schönning, C. (2001) Urine diversion– hygienic risks and microbial guidelines for reuse. Department of Parasitology, M.a.E.M. and (SMI), S.I.f.I.D.C. (eds).

Schurmann, B., Everding, W., Montag, D. and Pinnekamp, J. (2012) Fate of pharmaceuticals and bacteria in stored urine during precipitation and drying of struvite. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research* 65(10), 1774-1780.

She, Q., Tang, C.Y., Wang, Y.-N. and Zhang, Z. (2009) The role of hydrodynamic conditions and solution chemistry on protein fouling during ultrafiltration. *Desalination* 249(3), 1079.

Shihabi, Z.K., Hinsdale, M.E. and Bleyer, A.J. (2004) Analysis of Tamm Horsfall protein by high-performance liquid chromatography with native fluorescence. *Journal of Chromatography A* 1027(1-2), 161.

Spierto, F.W., Hannon, W.H., Gunter, E.W. and Smith, S.J. (1997) Stability of urine creatinine. *Clinica Chimica Acta* 264(2), 227.

Steen, I. (1998) Phosphorous availability in the 21 st Century: management of a non-renewable resource. *Phosphorus and Potassium* (217), 25-31.

Stratful, I., Scrimshaw, M.D. and Lester, J.N. (2001) Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research* 35(17), 4191.

Swensen, B. and Bakken, L.R. (1998) Nitrification potential and urease activity in a mineral subsoil. *Soil Biology and Biochemistry* 30(10-11), 1333.

## **T**

Teychene, B. (2008) Rôle des nanoparticules organiques dans le colmatage membranaire. Application au traitement d'eaux usées urbaines par bioréacteur à membranes.

Teychene, B., Guigui, C. and Cabassud, C. (2011) Engineering of an MBR supernatant fouling layer by fine particles addition: A possible way to control cake compressibility. *Water Research* 45(5), 2060.

Tilley, E., Atwater, J. and Mavinic, D. (2008a) Effects of storage on phosphorus recovery from urine. *Environmental Technology* 29(7), 807.

Tilley, E., Atwater, J. and Mavinic, D. (2008b) Recovery of struvite from stored human urine. *Environmental Technology* 29(7), 797.

Triger, A., Pic, J.S. and Cabassud, C. (2012) Determination of struvite crystallization mechanisms in urine using turbidity measurement. *Water Research* 46(18), 6084-6094.

## U

Udert, K.M., Fux, C., Munster, M., Larsen, T.A., Siegrist, H. and Gujer, W. (2003a) Nitrification and autotrophic denitrification of source-separated urine. *Water Science And Technology* 48(1), 119-130.

Udert, K.M., Larsen, T.A., Biebow, M. and Gujer, W. (2003b) Urea hydrolysis and precipitation dynamics in a urine-collecting system. *Water Research* 37(11), 2571.

Udert, K.M., Larsen, T.A. and Gujer, W. (2003c) Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems. *Water Research* 37(11), 2667.

Udert, K.M., Larsen, T.A. and Gujer, W. (2006) Fate of major compounds in source-separated urine. *Water Science And Technology* 54(11-12), 413.

Udert, K.M. and Wächter, M. (2012) Complete nutrient recovery from source-separated urine by nitrification and distillation. *Water Research* 46(2), 453.

Uludag-Demirer, S., Demirer, G.N. and Chen, S. (2005) Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry* 40(12), 3667.

## V

Vilker, V.L., Colton, C.K., Smith, K.A. and Green, D.L. (1984) The osmotic pressure of concentrated protein and lipoprotein solutions and its significance to ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* 20(1), 63.

Vinneras, B., Holmqvist, A., Bagge, E., Albihn, A. and Jonsson, H. (2003) The potential for disinfection of separated faecal matter by urea and by peracetic acid for hygienic nutrient recycling. *Bioresource Technology* 89(2), 155-161.

Vinneras, B. and Jonsson, H. (2002) The performance and potential of faecal separation and urine diversion to recycle plant nutrients in household wastewater. *Bioresource Technology* 84(3), 275.

Volmer M., Weber A., (1926) Kembildung in übersättigten Lösungen, Z. Phys. Chem., vol 119, pp277-301.

Vrouwenvelder, J.S. (2009) Biofouling of spiral wound membrane systems, Delft University of Technology, Delft.

## W

Wang, J., Song, Y., Yuan, P., Peng, J. and Fan, M. (2006) Modeling the crystallization of magnesium ammonium phosphate for phosphorus recovery. Chemosphere 65(7), 1182.

WHO/Unicef (2006) Meeting the MDG Drinking Water and Sanitation Target: The Urban and Rural Challenge of the Decade, Switzerland.

WHO/Unicef (2010) Progress on sanitation and drinking-water 2010 update.

Wilsenach, J.A., Schuurbijs, C.A.H. and van Loosdrecht, M.C.M. (2007) Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. Water Research 41(2), 458.

Winker, M., Vinneras, B., Muskolus, A., Arnold, U. and Clemens, J. (2009) Fertiliser products from new sanitation systems: Their potential values and risks. Bioresource Technology 100(18), 4090-4096.

Wolf, A.V. and Pillay, V.K.G. (1969) Renal concentration tests: Osmotic pressure, specific gravity, refraction and electrical conductivity compared. The American Journal of Medicine 46(6), 837.

## X

Xu, K., Wang, C., Liu, H. and Qian, Y. (2011) Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. Chemosphere 84(2), 207-212.

## Z

Zauner, R. and Jones, A.G. (2002) On the influence of mixing on crystal precipitation processes--application of the segregated feed model. Chemical Engineering Science 57(5), 821.

Zhao, S., Wang, J., Ye, F. and Liu, Y.-M. (2008) Determination of uric acid in human urine and serum by capillary electrophoresis with chemiluminescence detection. Analytical Biochemistry 378(2), 127.



## Annexe 1 : Essais préliminaires de cristallisation

Afin de se familiariser avec la manipulation de l'urine, de mettre aux point différents protocoles opératoires et de confirmer les résultats de la littérature, une première série de manipulations a été menée. Cette première série a été réalisée sur fluide synthétique (manipulation A1-1) et sur urine réelle (manipulation A1-2) dans le but d'évaluer les rendements de récupération, la pureté, la forme et la taille des cristaux obtenus avec ces deux types de fluides. Enfin, un suivi de cinétique de cristallisation a été réalisé à partir d'un fluide synthétique (manipulation A1-3) afin d'évaluer la vitesse de réaction.

### A1.1 Résultats préliminaires obtenus avec le fluide synthétique

L'urine synthétique utilisée est celle présentée dans la partie 2. Afin de déterminer la proportion de phosphore récupérable par cristallisation, du magnésium, sous forme de chlorure de magnésium, avec un ratio molaire Mg : P aux alentours de 1,5 :1, a été apporté à cette solution. Dès l'introduction du magnésium on observe que la solution se trouble. La turbidité de la solution évolue rapidement puis semble se stabiliser. L'arrêt de l'agitation à la fin de la réaction entraîne une décantation des cristaux. Ces derniers se déposent au fond du réacteur tandis que la phase liquide redevient limpide.

40 minutes après l'ajout du magnésium, la concentration résiduelle en phosphate dans la phase liquide est très faible (Tableau A1-1). Les concentrations en phosphate et en magnésium ont toutes deux diminué de 0,013 mol/L. Ils semblent donc avoir réagi ensemble dans des proportions équimolaires. On note cependant une variation plus importante de la concentration en ion ammonium probablement en raison d'une perte par évaporation d'ammoniac. La masse de cristaux récupérée et pesée en fin de réaction est de 3,21 g/L ce qui correspondrait à une concentration de 0,013 mol de struvite par litre. Dans l'hypothèse d'une formation de cristaux de struvite le bilan massique serait donc parfaitement respecté. L'ajout de magnésium a donc permis de récupérer la quasi totalité du phosphore présent en solution, la formation de cristaux de struvite étant très probable.

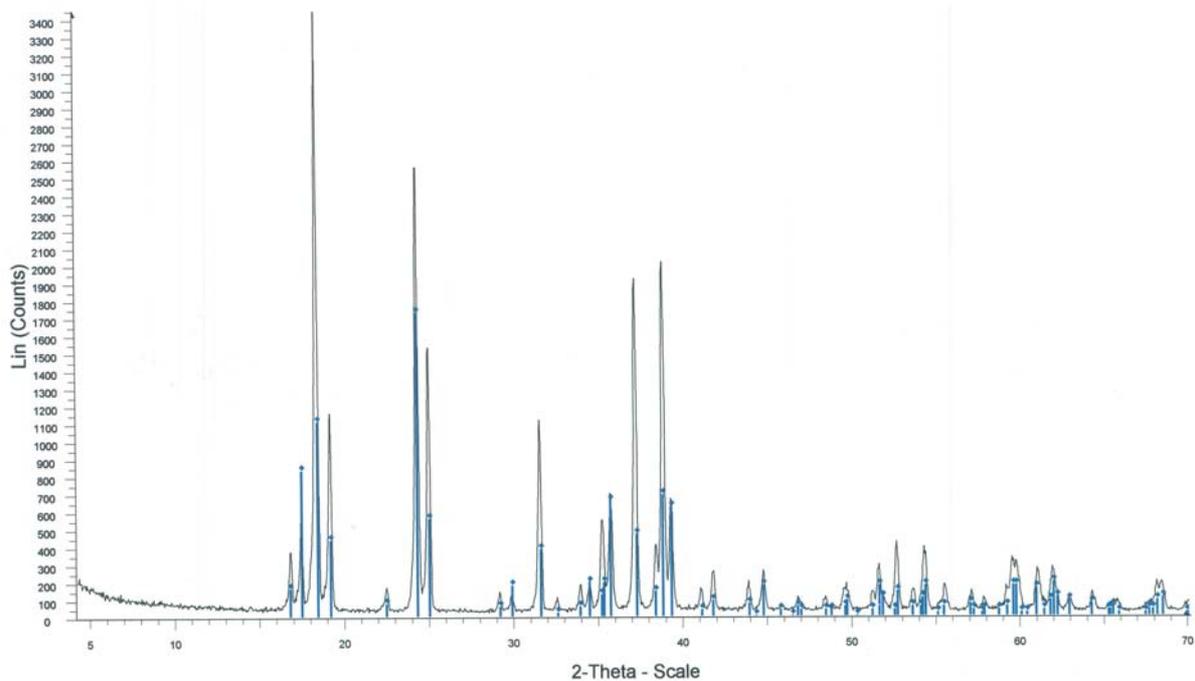
**Tableau A1-1 : Composition du fluide synthétique avant et après cristallisation**

	Unité	Initial (t=0 min)	fin de réaction (t=40 min)	$\Delta$ (mol/L)
[Mg <sup>2+</sup> ]	mg /L	430 $\pm$ 43	116 $\pm$ 12	0,013
[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	mg P/L	420 $\pm$ 40	< L.D.	0,013
[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	mg N/L	6350 $\pm$ 63	5980 $\pm$ 60	0,03
pH	-	9,4	9,4	-

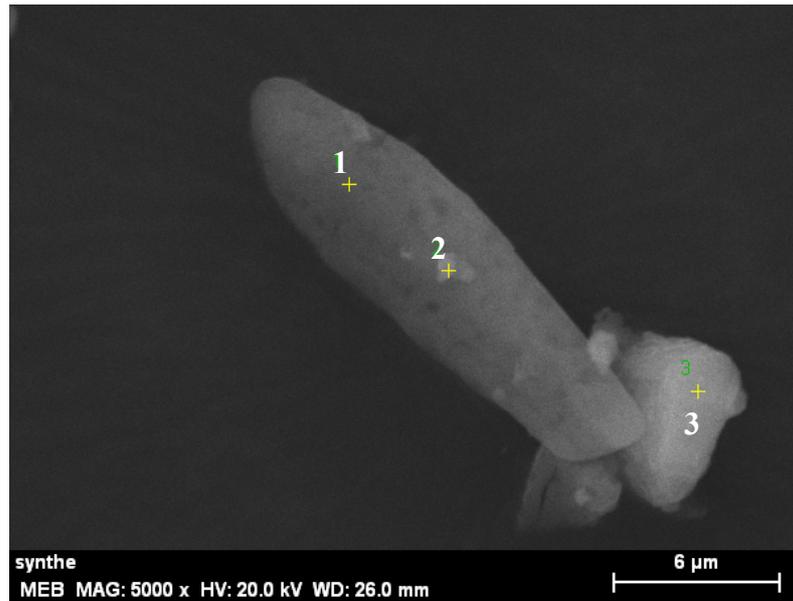
Pour confirmer l'hypothèse d'une formation de cristaux de struvite, une analyse de la phase solide récupérée a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Le diffractogramme obtenu (Figure A1-1) confirme que le solide récupéré lors des manipulations de cristallisation

sur fluide synthétique correspond bien à de la struvite. De plus, une analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB), couplée à une sonde EDX, a permis d'observer la forme allongée des cristaux (Figure A1-2) et de confirmer leur composition. Le Tableau A1-2 démontre que les ratios N :P et Mg :P sont proches de 1 :1. On en déduit que le ratio N :Mg :P est voisin de 1 :1 :1, caractéristique de la struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

On remarque également que le ratio O : P est aux alentours de 6-7 :1, les cristaux semblent donc légèrement moins hydratés que prévu ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ceci peut être expliqué par une déshydratation des cristaux suite à leur stockage prolongé dans une enceinte sous vide avant analyse EDX.



**Figure A1-1 : Diffractogramme d'un échantillon de solide formé après cristallisation dans un fluide synthétique. Les pics surmontés d'un losange représentent les pics caractéristiques de la struvite, la courbe représente le diffractogramme de notre solide.**

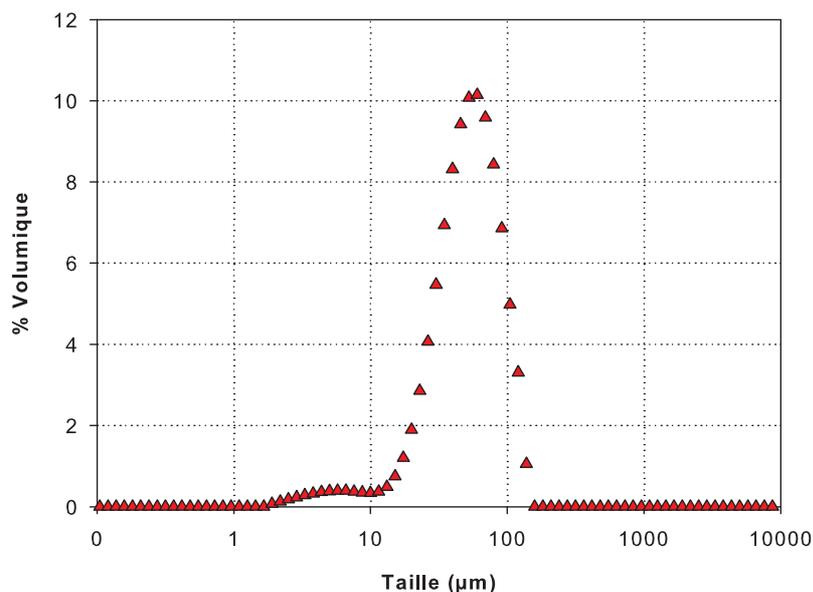


**Figure A1-2 : Observation MEB des cristaux formés lors de la cristallisation dans une urine synthétique.**

**Tableau A1-2: Analyse EDX des cristaux observés au MEB. Les points correspondent aux numéros représentés sur la Figure A1-2.**

Point n°	1	2	3
Elément	Ratio élément : P		
Oxygène	5,4	5,7	6,7
Magnésium	1,1	1,2	1,1
Phosphore	1,0	1,0	1,0
Azote	1,1	1,3	1,1

Afin de déterminer la taille des cristaux ainsi formés, une analyse granulométrique a été réalisée sur un échantillon de suspension prélevé en fin de réaction (Figure A1-3). La cristallisation conduit à une distribution volumique de taille légèrement bimodale avec une première population de cristaux de taille comprise entre 2 et 20  $\mu\text{m}$  et une seconde population de taille comprise entre 20 et 200  $\mu\text{m}$ . La taille moyenne en volume des cristaux obtenus est voisine de 60  $\mu\text{m}$ .



**Figure A1-3 : Distribution de taille volumique des cristaux de struvite obtenus en fin de réaction (après 40 minutes).  $L(0,5)=56 \mu\text{m}$ ,  $L[4,3]=60 \mu\text{m}$ .**

En conclusion, cette première manipulation sur fluide synthétique montre que l'ajout de magnésium sous forme de chlorure de magnésium induit une précipitation du phosphore sous forme de struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). La cristallisation permet de récupérer la quasi-totalité du phosphore en solution avec une taille moyenne en volume des cristaux aux alentours de  $60 \mu\text{m}$ . Ces résultats sont donc tout à fait en accord avec les données présentes dans la littérature (cf Partie 3.1). La suite de l'étude va permettre de confirmer ces résultats sur fluide réel.

## A1.2 Résultats préliminaires obtenus sur fluide réel

Les caractéristiques du fluide réel utilisé lors de ces manipulations sont résumées dans le Tableau 2-3 de la partie 2. L'évolution de sa composition au cours des différentes expériences est résumée dans le Tableau A1-3.

### A1.2.1 Hydrolyse de l'urée

La cristallisation de struvite à partir d'urine réelle n'est possible que suite à une hydrolyse de l'urée qu'elle contient (cf Partie 3.1). Les mesures au cours du temps du pH et de la concentration en ions ammonium ont été utilisées afin de suivre l'évolution de l'hydrolyse. La stabilisation du pH à une valeur proche de 9 démontre une hydrolyse d'une partie de l'urée. La mesure de concentration en ammonium permet de déterminer si l'hydrolyse est totale ou non.

8 jours après sa collecte, le pH de l'urine utilisée pour la manipulation A1.1 s'est stabilisé autour de 9, démontrant l'hydrolyse d'une partie de l'urée. L'hydrolyse a entraîné une augmentation du pH de 6,47 à 9,04 ainsi qu'une augmentation de la concentration en ions ammonium de 420 à 2020 mg N/L (Tableau A1-3). On remarque cependant que la concentration en ions ammonium est relativement faible (2,02 g<sub>N</sub>/L) comparée à la concentration moyenne dans l'urine hydrolysée (7 g<sub>N</sub>/L, Tableau 2-3, Matériels et Méthodes général). Le temps de stockage étant relativement faible, ceci est probablement dû à une hydrolyse de l'urée non totale.

**Tableau A1-3: Composition de l'urine réelle fraîchement excrétée, après hydrolyse de l'urée et après cristallisation provoquée par ajout de magnésium.**

	Unité	Urine "Fraîche" <b>A</b>	Urine hydrolysée Avant cristallisation <b>B</b>	Urine hydrolysée après cristallisation (t=40 min) <b>C</b>
[CA1 <sup>+</sup> ]	mg /L	130	57	1
[Mg <sup>2+</sup> ]	mg /L	60	3	170
[P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]	mg P/L	650	540	13
[N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	mg N/L	420	2020	1650
pH	-	6,47	9,04	8,7
σ	mS/cm	16,7	26,4	27,7
NPOC	mg C/L	6430	4840	5020

### A1.2.2 Précipitation spontanée de solides lors de l'hydrolyse de l'urine

Le Tableau A1-3 met en évidence une concentration en ions phosphate, magnésium et calcium plus faible dans l'urine hydrolysée que dans l'urine fraîche. Ceci est dû à une précipitation spontanée du phosphore sous forme de struvite et d'hydroxyapatite. Cette précipitation spontanée est due d'une part à la formation d'ions ammonium durant l'hydrolyse et à l'augmentation de pH au cours de l'hydrolyse de l'urée.

Si l'on considère d'une part que la réaction entre les ions phosphate et les ions magnésium provoque la précipitation de struvite avec un coefficient stœchiométrique de 1 pour le magnésium, le phosphore et l'azote (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) et d'autre part que la réaction entre les ions calcium et les ions phosphate entraîne la cristallisation d'hydroxyapatite avec un ratio Ca :P = 5 : 3 (Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH), les bilans molaires sur le phosphore, le magnésium et le calcium s'écrivent suivant l'Eq. A1-1.

$$\Delta_{\text{PO}_4^{3-}(\text{A-B})\text{tot}} = \Delta_{\text{PO}_4^{3-}(\text{A-B})\text{struv.}} + \Delta_{\text{PO}_4^{3-}(\text{A-B})\text{hydrox.}} = \Delta_{\text{Mg}^{2+}(\text{A-B})} + \frac{3}{5} \cdot \Delta_{\text{Ca}^{2+}(\text{A-B})} \quad \text{Eq. A1-1}$$

Or,

$$\Delta_{\text{PO}_4^{3-}(\text{A-B})_{\text{tot}}} = 0,0035 \text{ mol/L}$$

$$\Delta_{\text{Mg}^{2+}(\text{A-B})} = 0,0024 \text{ mol/L soit } 0,59 \text{ g struvite/L}$$

$$\Delta_{\text{Ca}^{2+}(\text{A-B})} = 0,0018 \text{ mol/L soit } 0,18 \text{ g hydroxyapatite/L}$$

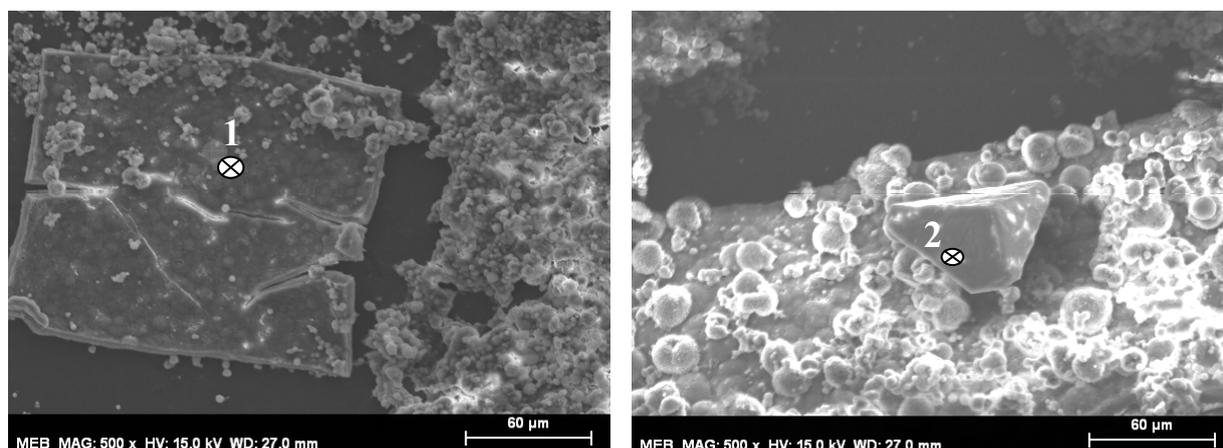
**Eq. A1-2**

d'où

$$\Delta_{\text{PO}_4^{3-}(\text{A-B})_{\text{struv.}}} + \Delta_{\text{PO}_4^{3-}(\text{A-B})_{\text{hydrox.}}} = 0,0035 \text{ mol/L} = \Delta_{\text{PO}_4^{3-}(\text{A-B})_{\text{tot}}}$$

Le bilan est donc parfaitement respecté, ce qui laisse supposer que suite à l'hydrolyse de l'urée 17 % du phosphore est précipité spontanément dont 31 % se retrouve sous forme d'hydroxyapatite et 69 % sous forme de struvite. Ces résultats sont en accord avec les études de Udert et al. (2003c) et Tilley et al. (2008b) .

L'analyse MEB d'une membrane utilisée pour la filtration d'urine hydrolysée (voir chapitre 4) a permis de mettre en avant la présence de ces cristaux d'hydroxyapatite et de struvite formés spontanément lors de l'hydrolyse de l'urée.



**Figure A1-4: Analyse MEB d'une membrane d'ultrafiltration après filtration d'urine hydrolysée**

**Tableau A1-4: Analyse EDX des cristaux observés au MEB à la surface d'une membrane d'ultrafiltration. Les numéros correspondent aux points notés sur la Figure A1-4**

Point n°	1	2
Element	Ratio Elément : P	
Oxygène	4,8	9,6
Magnésium	0,02	1,3
Phosphore	1,0	1
Azote	0,2	1,3
Potassium	0,13	0,02
Calcium	1,9	0,05

Les ratios Ca : O : P = 1,9 : 4,8 : 1 déterminés suite à l'analyse du cristal de forme carrée (noté 1 sur la Figure A1-4) correspondent bien à ceux d'un cristal d'hydroxyapatite de formule  $(\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH})$ . Au niveau du point n°2, on retrouve un ratio Mg : P : N : O = 1,3 : 1 : 1,3 : 9,6 qui démontre la présence d'un cristal de struvite  $(\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . Ceci confirme donc la

formation spontanée de cristaux d'hydroxyapatite et de struvite lors de l'hydrolyse de l'urée contenue dans l'urine.

### A1.2.3 Précipitation provoquée par ajout de magnésium

Une fois l'urée hydrolysée, l'ajout de magnésium avec un ratio Mg : P à hauteur de 1,3 :1 (soit 543 mg  $Mg^{2+}$  /L) entraîne une diminution de la concentration en phosphate dissous de plus de 97 % (Tableau A1-3). La masse de solide récupérée et séchée dans un dessiccateur après cristallisation est de 5,1 g/L. Le solide ainsi récupéré contient à la fois les cristaux formés suite à la cristallisation provoquée par ajout de magnésium mais aussi les cristaux formés spontanément lors du stockage de l'urine.

On remarque une légère variation de pH entre le début et la fin de la cristallisation (Tableau A1-3). Le pouvoir tampon de notre fluide semble trop faible pour neutraliser les ions  $H_3O^+$  libérés durant la cristallisation (eq 3-3). Ceci est expliqué par des concentrations en ions carbonate et ammonium trop faibles, en raison d'une hydrolyse non totale de l'urée.

Les bilans molaires entre l'urine hydrolysée avant et après cristallisation démontrent que la consommation d'ions ammonium est supérieure à celle en ions phosphate probablement en raison d'une perte par évaporation d'ammoniac (Eq. A1-3).

$$\begin{aligned} \Delta_{PO_4^{3-}(B-C)} &= 0,017 \text{ mol/L} \\ \Delta_{NH_4^+(B-C)} &= 0,026 \text{ mol/L} \end{aligned} \quad \text{Eq. A1-3}$$

Les bilans molaires entre l'urine hydrolysée avant et après cristallisation peuvent être établis comme précédemment (Eq. A1-4).

$$\Delta_{PO_4^{3-}(B-C)_{tot}} = \Delta_{PO_4^{3-}(B-C)_{struv.}} + \Delta_{PO_4^{3-}(B-C)_{hydrox.}} = \Delta_{Mg^{2+}(B-C)} + \frac{3}{5} \cdot \Delta_{Ca^{2+}(B-C)} \quad \text{Eq. A1-4}$$

$$\begin{aligned} \Delta_{PO_4^{3-}(B-C)_{tot}} &= 0,017 \text{ mol/L} \\ \Delta_{Mg^{2+}(B-C)} &= [Mg^{2+}]_{apportée(B-C)} + \Delta_{Mg^{2+}(B-C)} = 0,016 \text{ mol/L soit } 3,93 \text{ g struvite/L} \\ \Delta_{Ca^{2+}(B-C)} &= 0,0014 \text{ mol/L soit } 0,14 \text{ g hydroxyapatite/L} \end{aligned} \quad \text{Eq. A1-5}$$

d'où

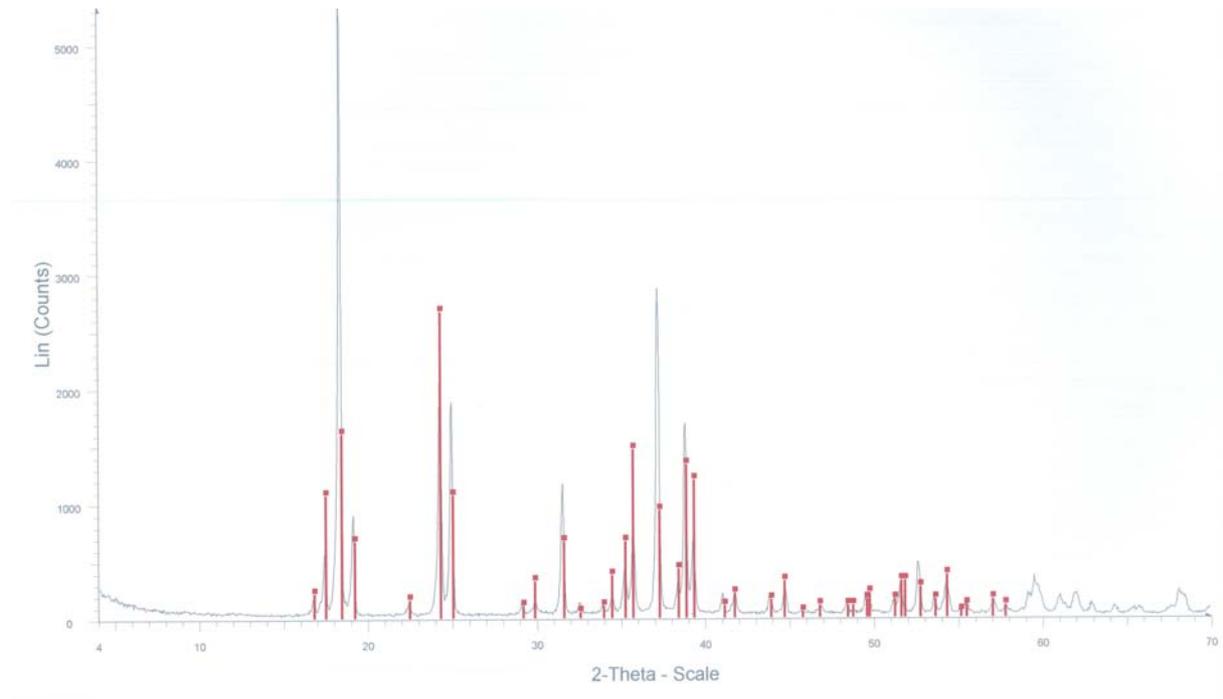
$$\Delta_{PO_4^{3-}(B-C)_{struv.}} + \Delta_{PO_4^{3-}(B-C)_{hydrox.}} = 0,01684 \text{ mol/L} \approx \Delta_{PO_4^{3-}(B-C)_{tot}}$$

Le bilan molaire entre le magnésium, le calcium et le phosphate est donc une nouvelle fois respecté. De plus, la concentration de solide récupérée est de 5,1 g/L, et la concentration théorique de solide formé suite à l'ajout de magnésium est de 4,07 g/L. Ainsi en prenant en compte les cristaux formés spontanément (0,77 g/L, Eq. A1-2), on note un écart de seulement 6 % entre les valeurs théoriques et expérimentales.

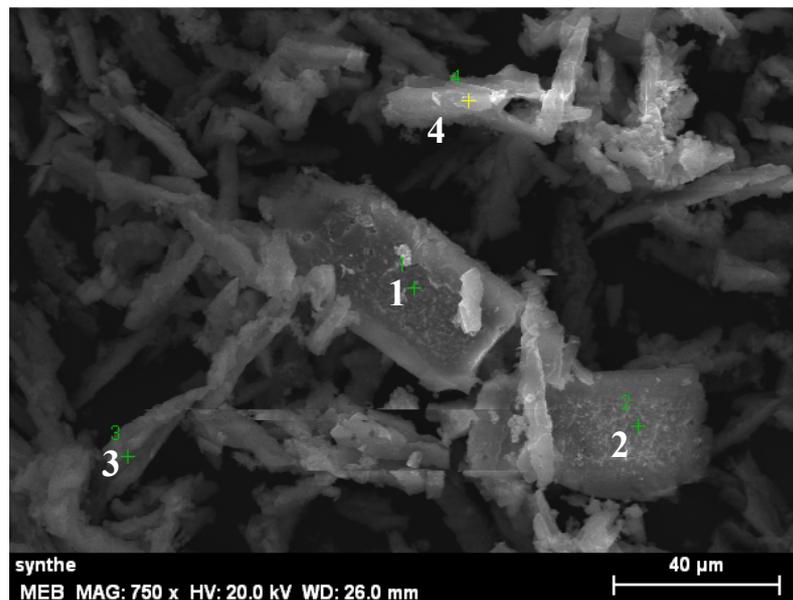
Ainsi, lors de l'ajout de magnésium après hydrolyse de l'urée, même partielle, plus de 97 % du phosphore est récupéré sous forme solide qui est composé d'environ 93 % de struvite et 7 % d'hydroxyapatite.

Une analyse DRX du solide récupéré a permis de comparer le spectre de ce dernier au spectre standard de la struvite (Figure A1-5). Le diffractogramme du solide récupéré est identique à celui de la struvite. Ceci confirme donc que le solide est majoritairement composé de struvite. La faible proportion d'hydroxyapatite n'est pas détectée par cette méthode.

L'analyse MEB couplé à la sonde EDX a également été réalisée afin d'observer la forme et la composition des cristaux formés. Un grossissement plus faible que pour l'analyse de struvite formée à partir d'urine synthétique a été utilisé afin d'avoir une vue d'ensemble des cristaux. On remarque une nouvelle fois la forme allongée des cristaux formés.



**Figure A1-5: Diffractogramme d'un échantillon de solide formé après cristallisation dans un fluide réel. Les pics surmontés d'un losange représentent les pics caractéristiques de la struvite, la courbe représente le diffractogramme de notre solide.**



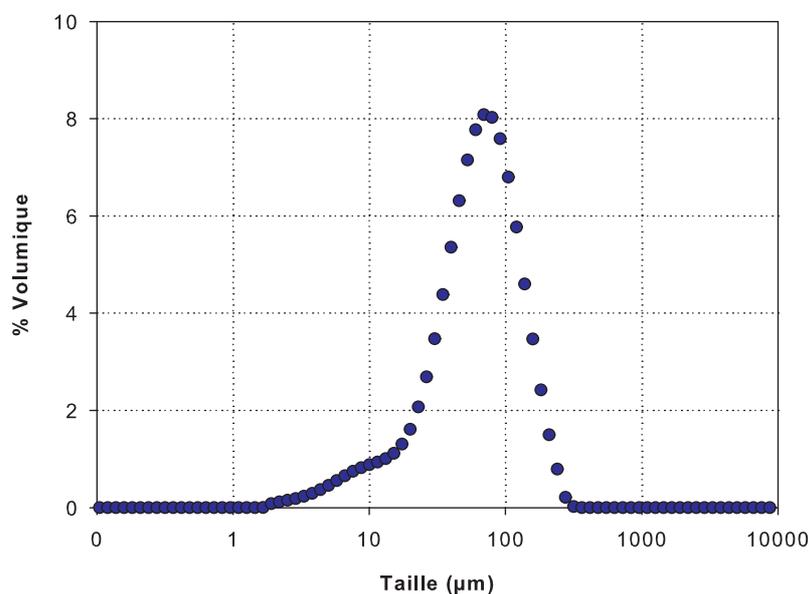
**Figure A1- 6 : Observation MEB des cristaux formés lors de la cristallisation dans une urine réelle.**

**Tableau A1-5 : Les numéros correspondent aux points numérotés sur la Figure A1- 6**

Point n°	1	2	3	4
Element	Ratio :P			
Oxygène	4,2	5,0	3,2	5,7
Magnésium	1,0	1,2	1,2	1,2
Phosphore	1,0	1,0	1,0	1,0
Azote	0,2	0,1	0,0	0,0
Potassium	0,05	0,05	0,0	0,0
Calcium	0,03	0,03	0,0	0,0

Pour les quatre points analysés, les ratio Mg :O :P sont aux alentours de 1 :3-6 : 1 ce qui démontre encore une fois la présence de struvite. En revanche, les quantités d'azote analysées sont très faibles, ceci est dû au fait que les molécules d'oxygène et d'azote ont des masses moléculaires très proches (16 et 14 Da). Les pics caractéristiques, résultant de l'analyse EDX, de ces deux éléments sont donc très proches. Or, la quantité d'oxygène est en moyenne cinq fois supérieure à celle de l'azote, son pic caractéristique masque donc celui de l'azote et empêche la quantification de ce dernier.

L'analyse réalisée au niveau des points 1 et 2 démontre une faible présence de calcium et de potassium. Le potassium pouvant être incorporé dans les cristaux de struvite à la place des ions ammonium ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ), mais dans une plus faible proportion. Les traces de calcium peuvent quant à elles être dues aux quelques cristaux d'hydroxyapatite présents.



**Figure A1-7 : Distribution volumique de taille des cristaux de struvite obtenus en fin de réaction dans l'urine réelle (après 40 minutes).  $L(0,5)=61 \mu\text{m}$ ,  $L[4,3]=69 \mu\text{m}$**

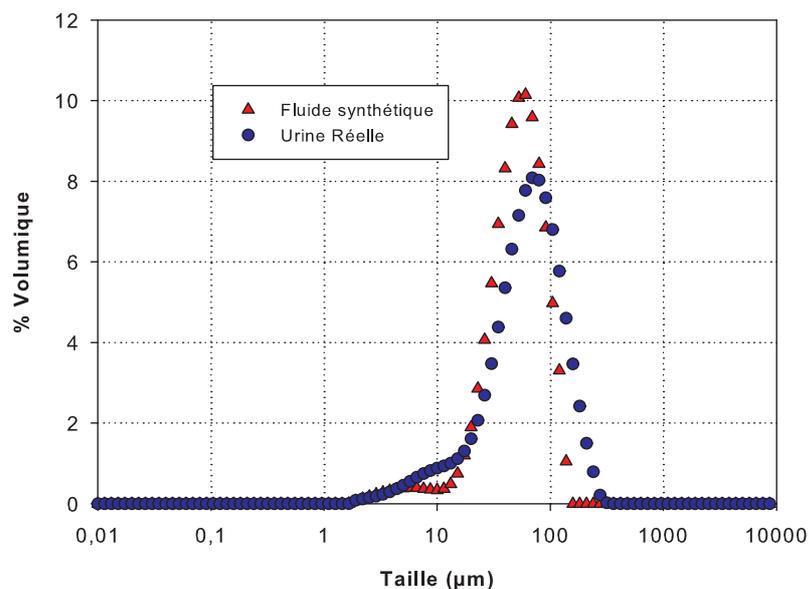
Enfin, une analyse granulométrique de la distribution de taille finale des cristaux a été réalisée après cristallisation (Figure A1-7). La distribution de taille obtenue est légèrement bimodale avec une première population de cristaux de taille comprise entre 20 et 300  $\mu\text{m}$  et une seconde population de petits cristaux de taille comprise entre 2 et 15  $\mu\text{m}$ . La présence de ces petits cristaux peut en partie être expliquée par les cristaux formés spontanément

lors du stockage de l'urine. Certains de ces cristaux vont grossir lors de la cristallisation après ajout de magnésium mais d'autres, tels que les cristaux d'hydroxyapatite risquent de garder leur taille initiale et engendrer des décalages dans la distribution de taille finale. Des effets de mélange, de ségrégation et d'attrition peuvent également expliquer cette bimodalité et seront discutés dans le chapitre 3.

### A1.3 Comparaison fluide synthétique/réel

Suite à l'ajout de magnésium dans les fluides synthétique et réels, plus de 92 % du phosphore soluble est précipité sous forme solide. De plus, les différentes analyses ont démontré la formation de cristaux de struvite majoritairement dans les deux fluides, bien que, du fait de la présence initiale d'ions calcium dans le fluide réel, la présence de quelques cristaux d'hydroxyapatite a été mise en avant. La masse des cristaux d'hydroxyapatite représente cependant moins de 5 % de la masse totale de cristaux.

Enfin, malgré des distributions finales légèrement différentes dans les deux fluides (Figure A1-8), en raison notamment de la présence de cristaux formés spontanément, la cristallisation conduit à des tailles de cristaux similaires pour le fluide synthétique et l'urine réelle, avec une taille moyenne en volume de 60 et 69  $\mu\text{m}$  respectivement.



**Figure A1-8 : Comparaison des distributions de tailles des cristaux obtenus dans le fluide synthétique et dans l'urine réelle**

En conclusion, l'importante concentration en matières organiques dans l'urine réelle semble avoir un effet limité sur les rendements de récupération du phosphore, sur le type de solide et sur la taille des cristaux obtenus. Ces observations sont en accord avec l'étude de Tilley et al. (2008b).

## A1.4 Estimation de la cinétique de précipitation dans le fluide synthétique

Comme il a été vu dans l'analyse bibliographique, la précipitation de struvite comprend des mécanismes de nucléation, de croissance, d'agglomération, de brisure et d'attrition. A ce jour, peu de données sont disponibles dans la littérature concernant la cinétique et donc les différents mécanismes entrant en jeu lors de la cristallisation de struvite dans l'urine.

Une première manipulation, utilisant une solution synthétique a donc été réalisée afin de mesurer la cinétique de cristallisation et ainsi de déterminer les différents mécanismes de cristallisation impliqués.

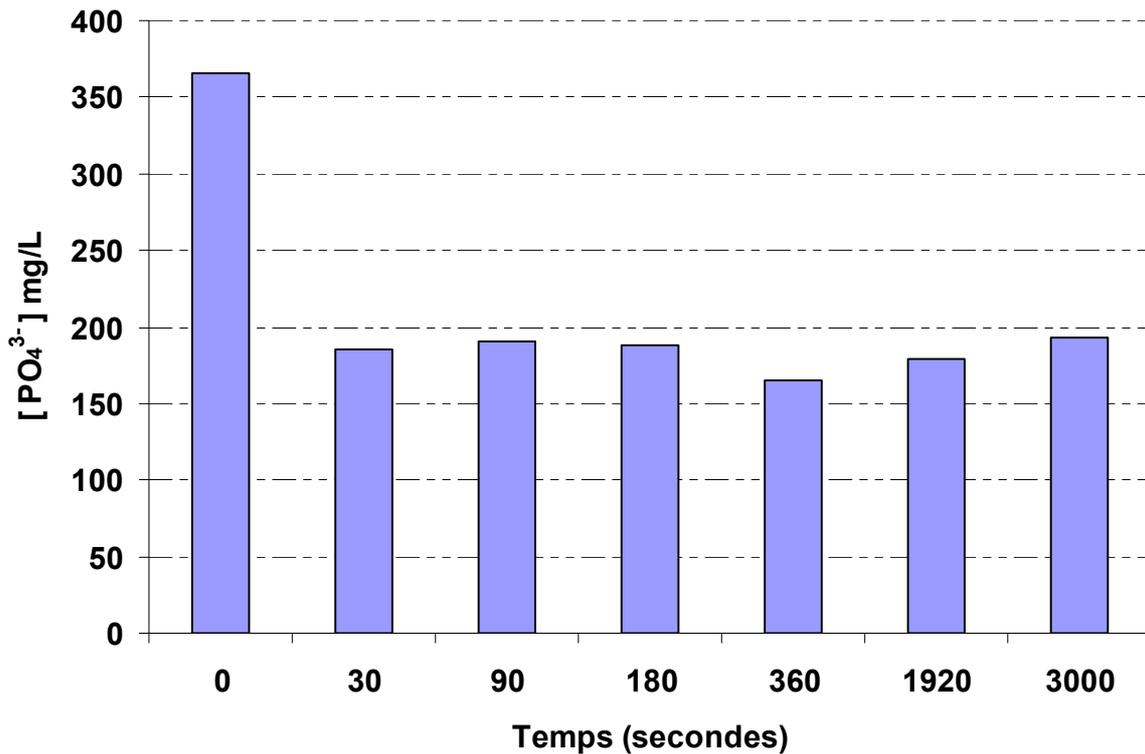
Afin d'évaluer la cinétique de cristallisation, la concentration en phosphate au cours du temps a été suivie après ajout du magnésium avec un ratio molaire Mg :P égal à 0,5 :1 (manipulation A1.3). Le ratio Mg :P est inférieur à 1 :1 afin d'avoir une concentration résiduelle en phosphore mesurable après cristallisation.

La masse de solide récupérée sur filtre Whatman en fin de réaction (après 3000 s) est de 1,355 g/L. A partir de l'analyse ionique, on constate que la concentration résiduelle en phosphate en solution est en moyenne de 180 mg/L. Ainsi, environ 185 mg/L de phosphate ont été précipités ce qui équivaudrait à 1,42 g/L de struvite. Le bilan massique est une nouvelle fois respecté à 5% près, ce qui confirme que le précipité est essentiellement constitué de struvite.

**Tableau A1- 6 : Evolution de la concentration ionique dans le fluide synthétique au cours de la précipitation.**

Ions	Temps (s)	0	30	90	180	360	1920	3000
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	[mg/L]	1282,2	1070,3	1227,5	1232,2	1092,1	1188,0	1237,8
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	[mg P /L]	365,9	185,8	190,7	187,7	165,1	179,1	192,9
Na <sup>+</sup>	[mg/L]	1196,7	985,1	1118,8	1121,7	1008,3	1090,0	1129,7
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[mg N /L]	6262,5	5230,3	5951,5	5965,4	5357,4	5818,9	5964,2
K <sup>+</sup>	[mg/L]	1715,5	1412,4	1611,3	1614,9	1442,2	1569,3	1626,5
Mg <sup>2+</sup>	[mg/L]	144,0	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.

L.D. : Limite de détection



**Figure A1-9 : Evolution de la concentration en phosphate au cours du temps**

La Figure A1-9 représente l'évolution de la concentration en phosphate dans la phase liquide lors de la cristallisation. On remarque qu'elle n'évolue plus après le premier prélèvement à  $t=30$  s (Tableau A1- 6 ; Figure A1-9). Il semblerait donc que la précipitation totale de la struvite ait lieu dans les 30 premières secondes, témoignant d'une cinétique de précipitation très rapide.

Cette cinétique importante peut être expliquée par le calcul de l'indice de sursaturation (SI) en début et en fin de réaction, réalisé grâce au logiciel de calcul des équilibres physico-chimiques PHREEQC.

A partir de la composition initiale de notre fluide le logiciel permet de déterminer l'indice de sursaturation (SI) de la struvite. Suite à l'ajout de magnésium l'indice de sursaturation de la solution est voisin de 3,2. Cet important indice de sursaturation va déclencher la cristallisation jusqu'à ce que tout le magnésium soit consommé et qu'il redevienne nul.

#### Conclusion :

L'ajout de magnésium dans l'urine hydrolysée, avec un ratio Mg :P légèrement supérieur à 1 :1, permet de récupérer plus de 92 % du phosphore sous forme de cristaux de struvite dans des solutions synthétiques et réelles. Dans l'urine réelle, la présence initiale de calcium entraîne la formation de quelques cristaux d'hydroxyapatite qui représentent finalement moins de 7% de la masse totale des cristaux formés suite à la précipitation provoquée par ajout de magnésium. Les cristaux obtenus dans les fluides réels et synthétiques ont une forme allongée et une taille moyenne en volume de 60 et 69  $\mu\text{m}$  respectivement. Dans les conditions de l'étude, la matière organique semble ne pas avoir d'influence sur la

crystallisation. Enfin, un temps de réaction de moins de 30 secondes a été mesuré dans un fluide synthétique.

Ces premiers résultats mettent donc en avant l'intérêt d'une technique de récupération le phosphore présent dans l'urine. Néanmoins, la compréhension et l'évaluation des mécanismes de cristallisation impliqués est nécessaire pour le dimensionnement d'un procédé. Etant donnée la cinétique rapide de précipitation, le prélèvement d'échantillons pour une analyse de composition n'est pas envisageable. Aussi, une méthode spécifique a été développée. Sa description et son utilisation pour la détermination de grandeurs cinétiques font l'objet du chapitre 3.

## Annexe 2 : Ultrafiltration en gravitaire.

Une manipulation a été réalisée afin de démontrer la faisabilité d'une ultrafiltration en mode gravitaire. Le mode gravitaire consiste à favoriser le passage du fluide à travers la membrane sous l'effet de la gravité, sans utilisation de pompe pour mettre ce dernier sous pression. Il s'agit donc du mode de fonctionnement le plus économique pour conduire une filtration.

### A2-1 : Matériel et méthodes

Le dispositif expérimental utilisé pour cette manipulation est schématisé sur la Figure A2-1. Le fluide est mis sous pression grâce à une hauteur manométrique de 60 cm entre la surface libre du réacteur de stockage et la surface de la membrane. Cette hauteur manométrique permet d'obtenir une pression transmembranaire d'environ 0,06 bar. La cellule de filtration et le dispositif de suivi en ligne du flux sont identiques à ceux utilisés lors des précédentes manipulations.

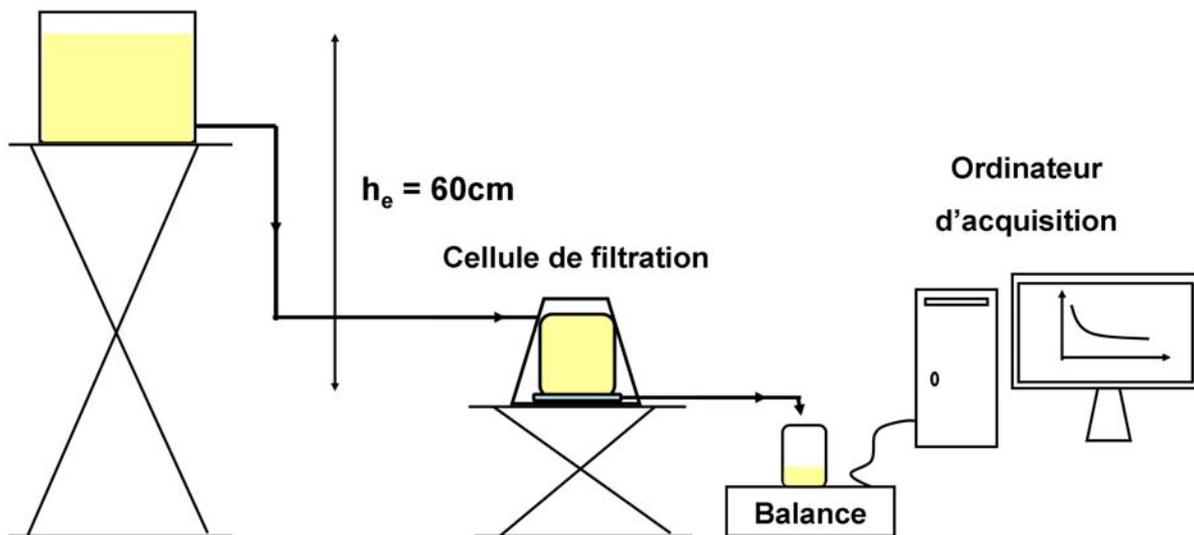


Figure A2-1: Schéma de principe de l'ultrafiltration en mode gravitaire

Le fluide utilisé pour cette manipulation est une urine hydrolysée similaire aux autres urines hydrolysées utilisées lors des manipulations d'ultrafiltration à 0,3 bar. Ces caractéristiques principales sont résumées dans le Tableau A2-1.

Tableau A2-1: Caractéristiques du fluide de travail utilisé pour la filtration en mode gravitaire

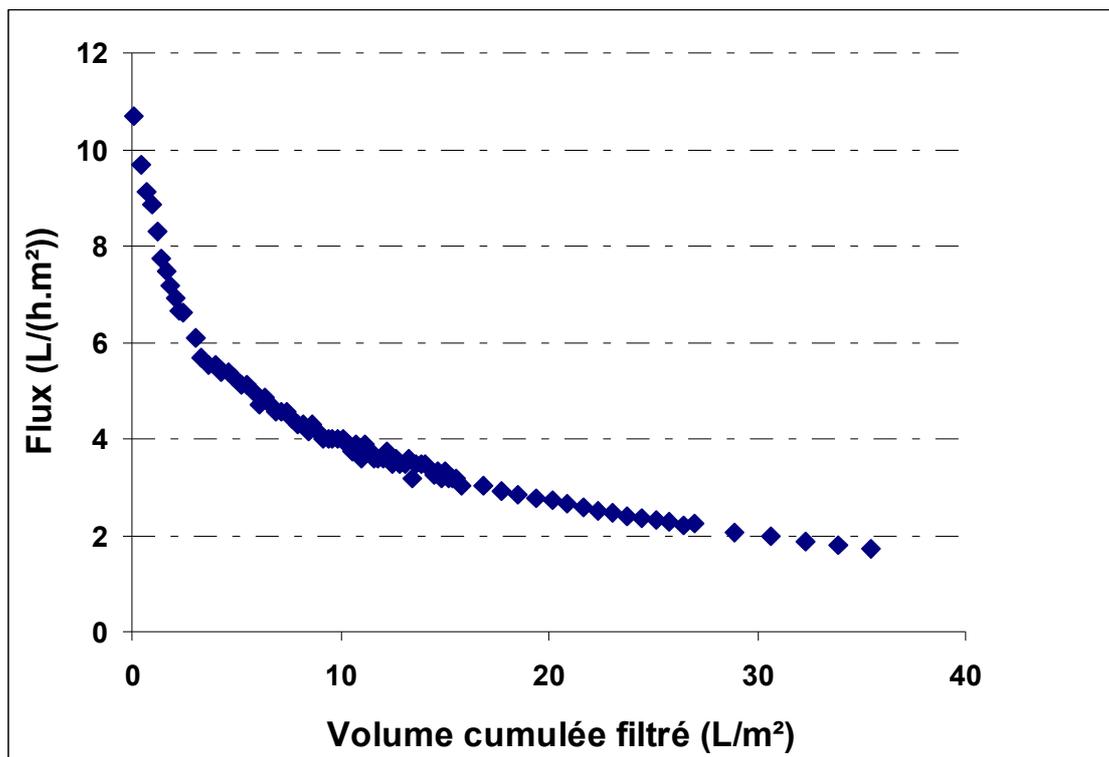
	Unité	
pH	-	9,00
$\sigma$	mS/cm	45,7
NPOC	mg C/L	2283,5

La membrane utilisée est une membrane PAN avec un seuil de coupure de 40 kDa. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau A2-2.

**Tableau A2-2 : Conditions opératoires de l'ultrafiltration en mode gravitaire**

Fluide de travail	Filtration n°	Membrane	Perméabilité à l'eau à 20°C (L/(h.m <sup>2</sup> .bar))	Agitation à la surface de la membrane	Pression (bar)
Urine hydrolysée	Annexe	PAN 40 KDa	260	Non	0,06

## A2-2 : Résultats et discussion



**Figure A2-2 : Evolution du flux lors de l'ultrafiltration en mode gravitaire**

La Figure A2-2 représente l'évolution du flux lors de la filtration en mode gravitaire. Le flux initial est de 10,7 L/(h.m<sup>2</sup>) qui correspond à 65 % du flux à l'eau ultra-pure. Le flux décroît par la suite rapidement avec le volume filtré. A partir de 30 L/m<sup>2</sup> celui-ci devient inférieur à 2L/(h.m<sup>2</sup>) soit environ 10 % du flux initial à l'eau ultra-pure.

Cette manipulation démontre tout d'abord la faisabilité d'une ultrafiltration en mode gravitaire. Une hauteur manométrique de 60 cm est suffisante pour permettre l'écoulement à travers la membrane. De plus, on note que comme lors d'une filtration avec une pression de 0,3 bar, une chute de flux importante apparait. Comme précédemment, elle est probablement due à des phénomènes de colmatage couplés à des phénomènes de polarisation de concentration et d'adsorption. Le flux de filtration initiale étant beaucoup

moins important, la chute de flux initiale est elle-même moins importante. Dans les premiers instants de filtration la membrane ne perd que 35 % de sa perméabilité initiale contre plus de 65 % dans le cas d'une filtration à 0,3 bar. Le fluide utilisé lors de la filtration en gravitaire n'étant pas exactement le même que celui utilisé dans les autres manipulations de filtration à 0,3 bar une comparaison plus poussée des résultats n'est pas possible. En revanche, ces résultats vont servir de base pour le dimensionnement d'une filière de traitement et valorisation de l'urine avec une ultrafiltration fonctionnant en mode gravitaire.

On peut ainsi noter qu'une hauteur manométrique de 60 cm est suffisante pour permettre la filtration et qu'avec une membrane PAN, le flux de filtration devient inférieure à 2 L/(h.m<sup>2</sup>) après filtration de 30 L/m<sup>2</sup>.



## Liste des figures

### Chapitre 1

Figure 1-1 : Courbe indicative du pic de phosphore. Source (Cordell et al. (2009) ).	1-2
Figure 1-2 : Boucle entre les nutriments retirés à la terre et ceux apportés via les excréments.	1-3
Figure 1-3 : Carte représentant l'accès aux systèmes d'assainissement dans le monde. Les zones les plus foncées représentent les zones avec un taux d'accès supérieur à 91 %, les zones pâles représentent les zones avec un taux d'accès inférieur à 20 %. Source WHO/Unicef (2010) .	1-4
Figure 1-4 : Schéma d'une station d'épuration (STEP) classique.	1-5
Figure 1-5 : Composition des eaux usées domestiques. D.C.O : Demande Chimique en Oxygène (mg O <sub>2</sub> /L). (Sources Otterpohl et al. 2003, Vinneras and Jonsson 2002)	1-6
Figure 1-6 : Concentration en phosphore et azote dans l'urine par continent. (Données FAO, 2007).	1-11
Figure 1-7 : Concentration en phosphore et azote dans l'urine au sein du continent Africain. (Données FAO, 2007) R.D.C : République Démocratique du Congo. (Données FAO, 2007).	1-11
Figure 1-8 : Comparaison des effluents sortant de toilettes classiques et séparatrices (Unités : * litres par utilisation, ** g de matières sèches par utilisation) (Source : <sup>a</sup> Friedler et al. 1996, <sup>b</sup> Rossi et al. 2009).	1-18
Figure 1-9 : Exemple de toilettes permettant une séparation liquide/solide. Photographie d'un urinoir Urinus (Berger Biotechnik GmbH) (photographie de droite) et d'une toilette séparatrice Dubletten (www.dubletten.nu).	1-18
Figure 1-10 : Représentation des différents procédés de traitement et valorisation de l'urine étudiées dans la littérature.	1-19
Figure 1-11 : Propriétés de séparation de différentes membranes, tiré de Vrouwenvelder (2009) .	1-22

### Chapitre 2

Figure 2-1 : Principe de fonctionnement d'une colonne de chromatographie d'exclusion stérique	2-29
Figure 2-2 : Chromatogrammes d'une protéine de BSA obtenus avec le détecteur UV à 280 nm et l'analyseur de fluorescence en mode protéines (Excitation 280 nm/ Emission 350 nm)	2-31
Figure 2-3 : Courbe d'étalonnage de la colonne KW 802.5 obtenue avec un mélange PEG/PEO et pour un débit d'éluant de 1 mL/min avec le détecteur UV à 210 nm.	2-32
Figure 2-4 : Sonde de turbidité Inpro 8200 (Mettler Toledo)	2-33
Figure 2-5 : Schéma de principe de calibration de la sonde de turbidité	2-34
Figure 2-6 : Schéma de principe du fonctionnement d'un microscope électronique à balayage	2-35
Figure 2-7 : Dispositif utilisé pour la mesure de l'angle de contact et représentation de l'angle de contact entre une goutte d'eau et la membrane	2-36
Figure 2-8 : Dispositif de collecte d'urine.	2-38

### Chapitre 3

Figure 3-1 : Diagramme de prédominance des espèces	3-43
Figure 3-2 : Principe du bilan de population	3-51
Figure 3-3 : Schéma du réacteur de cristallisation utilisé pour les manipulations batch.	3-54
Figure 3-4 : Dispositif expérimental pour les manipulations en continu.	3-56
Figure 3-5: Schematic representation of the methodology. $k$ , $n$ , $A_1$ are the kinetics parameter of crystallization. $\tau_{\lambda}^{\% \text{exp}}$ and $\tau_{\lambda}^{\% \text{theo}}$ are the experimental and theoretical turbidity (%) respectively. $\Psi_{V \text{exp}}$ and $\Psi_{V \text{theo}}$ are experimental and theoretical volumetric size distribution. $\psi_{N \text{theo}}$ is the theoretical size distribution function in number	3-63
Figure 3-6: Comparison between experimental and theoretical results for synthetic urine (Exp 3.4.1 and Mod 3.4.1 in Table 3-2) : a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.	3-64
Figure 3-7: Comparison between experimental and theoretical results for real urine 2 (Exp 3.4.5 and Mod 3.4.5 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.	3-65
Figure 3-8: Effect of the mixing device on crystallization from synthetic urine (Exp 3.4.1 and Exp 3.4.2 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.	3-67
Figure 3-9: Effect of feed plume on crystallization from synthetic urine (Exp 3.4.1 and Exp 3.4.3 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.	3-68
Figure 3-10: Effect of urine storage on crystallization from real urine (Exp 3.4.4 and Exp 3.4. 5 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.	3-69

Figure 3-11: Long-term evolution during crystallization from synthetic urine (Exp 3.4.3 in Table 3-2): a) Turbidity; b) Final crystal size distribution.	3-70
Figure 3-12 : Evolution de la turbidité lors de la cristallisation un fluide synthétique, une urine réelle et un surnageant d'urine réelle après centrifugation à 4000 g.	3-73
Figure 3-13 : Notations utilisées pour la modélisation du cristalliseur	3-76
Figure 3-14 : Comparaison des distributions de taille volumiques expérimentale (manipulation 3.6.1) et théorique avant ajustement des paramètres (courbe de gauche) et après ajustement des paramètres (courbe de droite)	3-81
Figure 3-15 : Comparaison entre la distribution de taille volumique mesurée durant la manipulation 3.6.5 et les distributions théoriques calculées à partir des paramètres cinétiques des manipulations 3.4.4 et 3.4.5	3-82
Figure 3-16 : Distributions de tailles volumiques théoriques et expérimentales obtenues avec différents temps de séjour lors des manipulations 3.6.1, 3.6.3 et 3.6.4.	3-83
Figure 3-17 : Distributions de taille volumiques obtenues lors des manipulations 3.6.1 et 3.6.2 avec deux vitesses d'agitations différentes, $N=200$ et $600 \text{ tr.min}^{-1}$ respectivement	3-85
Figure 3-18 : Distributions de taille volumiques obtenues lors des manipulations 3.6.5 (sans cristaux) et 3.6.6 (avec cristaux) : effet de la présence initiale de cristaux dans l'alimentation du réacteur	3-86
Figure 3-19 : Distribution de taille volumique lors de manipulations réalisées en continu et en réacteur fermé	3-87

## Chapitre 4

Figure 4-1 : Distribution en taille de trois composés organiques dans l'urine de 10 sujets sains. Source : Kitamura et al. (1982)	4-95
Figure 4-2: Schéma de principe des manipulations d'ultrafiltration	4-98
Figure 4-3 : Représentation schématisée des différentes résistances composant la résistance globale additionnelle ( $R_g$ ).	4-102
Figure 4-4 : Représentation schématisée des différentes résistances composant la résistance globale additionnelle ( $R_g$ ) en négligeant la résistance liée au blocage des pores.	4-103
Figure 4-5 : Chromatogrammes de l'urine hydrolysée utilisée lors des manipulations 4.1, 4.2, 4.3. obtenus avec les détecteurs UV.	4-105
Figure 4-6: Chromatogrammes de l'urine hydrolysée utilisée lors des manipulations 4.1, 4.2, 4.3 obtenus avec les détecteurs UV et fluorescence utilisés en mode protéine (Ex : 280nm ; Em : 350 nm) et acides humiques (Ex : 350 nm, Em : 445 nm).	4-106
Figure 4-7 : Chromatogrammes de l'urine hydrolysée filtrée lors des manipulations 4.1, 4.2, 4.3 obtenus avec les détecteurs UV et fluorescence. Zoom entre les volumes d'éluion théoriques maximales et minimales de la colonne.	4-107
Figure 4-8 : Evolution du flux de perméat lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée sur différentes membranes. $PTM=0,3 \text{ bar}$ .	4-109
Figure 4-9 : Evolution relative du flux lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée sur différentes membranes. $PTM=0,3 \text{ bar}$	4-109
Figure 4-10 : Chromatogramme des différents échantillons avant filtration et des perméats cumulés après filtration (manipulations 4.1, 4.2 et 4.3) avec les détecteurs UV et Fluorescence. Les figures a, b et c représentent les chromatogrammes obtenus respectivement aux longueurs d'ondes 280, 254 et 210 nm. Les figures d et e représentent les chromatogrammes obtenus avec les détecteurs de fluorescence en mode protéines (Ex : 280nm ; Em : 350 nm) et acides humiques (Ex : 350 nm, Em : 445 nm).	4-113
Figure 4-11 : Chromatogramme des différents échantillons avant filtration et des perméats cumulés après filtration (manipulations 4.1, 4.2 et 4.3) avec les détecteurs UV. Un zoom sur les premiers pics a été réalisé.	4-114
Figure 4-12 : Chromatogramme des eaux de rétrolavage à 0,3 et 1 bar. Les figures a, b et c représentent les chromatogrammes obtenus respectivement aux longueurs d'onde 280, 254 et 210 nm. La figure d représente les chromatogrammes obtenus avec les détecteurs de fluorescence en mode protéines (Ex : 280nm ; Em : 350 nm).	4-115
Figure 4-13 : Analyse MEB des dépôts à la surface de la membrane en PAN.	4-117
Figure 4-14 : Utilisation de la relation $t/V=f(V)$ lors de la filtration d'une urine hydrolysée sur différentes membranes en PES, PAN et PVDF.	4-119
Figure 4-15 : Représentation des différentes résistances hydrauliques obtenues après filtration de $13,5 \text{ L/m}^2$ d'urine hydrolysée avec des membranes en PES, en PAN et en PVDF.	4-121
Figure 4-16 : Principe de fractionnement de la matière organique par centrifugation.	4-123
Figure 4-17 Evolution du flux lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g sur membrane PAN 40 kDa. $PTM=0,3 \text{ bar}$ .	4-125

Figure 4-18 : Evolution relative du flux lors de l'ultrafiltration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g sur membrane PAN 40 kDa. PTM=0,3 bar.	4-125
Figure 4-19 : Description des manipulations de filtrations successives.	4-127
Figure 4-20 : Evolution du flux lors de deux ultrafiltration successives (4-7 ; 4-8) d'urine hydrolysée sur membrane PAN 40 kDa. $Lp_0=450 \text{ L/(h.m}^2\text{.bar)}$ PTM= 0,3 bar.	4-128
Figure 4-21 : $t/V = f(V)$ lors de la première ultrafiltration (manipulation 4.7).	4-129
Figure 4-22 : $t/V = f(V)$ lors de la seconde ultrafiltration (manipulation 4.8).	4-129
Figure 4-23 : Evolution du flux lors d'une troisième ultrafiltration successive (manipulation 4.9) d'une urine hydrolysée sur membrane PAN 40 kDa. PTM= 0,3 bar.	4-130
Figure 4-24 : Evolution relative du flux lors d'une troisième ultrafiltration successive (manipulation 4.9) d'une urine hydrolysée sur membrane PAN 40 kDa. PTM= 0,3 bar.	4-130
Figure 4-25 : Evolution du flux lors de l'ultrafiltration de différents types d'urines sur membrane PAN et PES. PTM=0,3 bar.	4-132
Figure 4-26 : Evolution relative du flux lors de l'ultrafiltration de différents types d'urines sur membrane PAN et PES. PTM=0,3 bar.	4-132

## **Chapitre 5**

Figure 5-1 : Deux filières possibles de traitement et valorisation de l'urine.	5-137
Figure 5-2 : Schématisation de l'étape d'ultrafiltration.	5-138
Figure 5-3 : Schéma de l'étape de cristallisation.	5-140
Figure 5-4 : Schéma de l'étape de séparation liquide/solide.	5-141
Figure 5-5 : Schématisation de l'étape d'hydrolyse.	5-143
Figure 5-6 : Proposition d'une filière de traitement et valorisation de l'urine pour une personne avec une cristallisation en mode batch.	5-145
Figure 5-7 : Proposition d'une filière de traitement et valorisation de l'urine pour une communauté de 100 personnes avec une cristallisation en mode continu.	5-147
Figure 5-8 : Schéma d'un procédé complet de traitement et valorisation de l'urine.	5-147

## **Annexe 1**

Figure A1-1 : Diffractogramme d'un échantillon de solide formé après cristallisation dans un fluide synthétique. Les pics surmontés d'un losange représentent les pics caractéristiques de la struvite, la courbe représente le diffractogramme de notre solide.	168
Figure A1-2 : Observation MEB des cristaux formés lors de la cristallisation dans une urine synthétique.	169
Figure A1-3 : Distribution de taille volumique des cristaux de struvite obtenus en fin de réaction (après 40 minutes). $L(0,5)=56 \mu\text{m}$ , $L[4,3]=60 \mu\text{m}$ .	170
Figure A1-4 : Analyse MEB d'une membrane d'ultrafiltration après filtration d'urine hydrolysée	172
Figure A1-5 : Diffractogramme d'un échantillon de solide formé après cristallisation dans un fluide réel. Les pics surmontés d'un losange représentent les pics caractéristiques de la struvite, la courbe représente le diffractogramme de notre solide.	175
Figure A1-6 : Observation MEB des cristaux formés lors de la cristallisation dans une urine réelle.	175
Figure A1-7 : Distribution volumique de taille des cristaux de struvite obtenus en fin de réaction dans l'urine réelle (après 40 minutes). $L(0,5)=61 \mu\text{m}$ , $L[4,3]=69 \mu\text{m}$	176
Figure A1-8 : Comparaison des distributions de tailles des cristaux obtenus dans le fluide synthétique et dans l'urine réelle	177
Figure A1-9 : Evolution de la concentration en phosphate au cours du temps	179

## **Annexe 2**

Figure A2-1: Schéma de principe de l'ultrafiltration en mode gravitaire	181
Figure A2-2 : Evolution du flux lors de l'ultrafiltration en mode gravitaire	182



## Liste des Tableaux

### Chapitre 1

Tableau 1-1 : Quantité d'azote (N), de phosphore (P) et de potassium (K) retirée à la terre par différentes cultures (source Jönsson et al. (2004)).	1-1
Tableau 1-2 : Consommation d'engrais (azotés, à la potasse et phosphatés) de différents pays. (Source Banquemoniale)	1-2
Tableau 1-3 : Composition de l'urine référencée dans la littérature.	1-9
Tableau 1-4 : Principales caractéristiques de l'urine synthétique proposée par Ronteltap et al. (2007b)	1-10
Tableau 1-5 : Concentration en composés pharmaceutiques dans des urines humaines. (Source <sup>a</sup> Schurmann et al. 2012, <sup>b</sup> Ronteltap et al. 2007a)	1-13
Tableau 1-6 : Synthèse de différentes études traitant de procédés de traitement et valorisation de l'urine.	1-16

### Chapitre 2

Tableau 2-1 : Composition du fluide synthétique	2-37
Tableau 2-2 : Caractérisation d'urines réelles fraîchement excrétées.	2-38
Tableau 2-3: Caractérisation de fluides réels stockées et comparaison avec le fluide synthétique.	2-40

### Chapitre 3

Tableau 3-1 : Equilibres et constantes chimiques à 25 °C. $\{i\}$ représente l'activité de l'espèce $i$ .	3-46
Tableau 3-2 : Conditions opératoires des différentes manipulations réalisées en batch	3-55
Tableau 3-3 : Conditions opératoires des différentes manipulations menées en continu	3-57
Tableau 3-4 : Caractéristiques des fluides de travail utilisés, des distributions de tailles des cristaux et paramètres cinétiques de cristallisation obtenus dans les différents fluides.	3-74
Tableau 3-5 : Principales conditions opératoires et résultats obtenus lors des manipulations réalisées en RCPA et en réacteur fermé	3-80

### Chapitre 4

Tableau 4-1 : Différents modèles empiriques de filtration frontale.	4-93
Tableau 4-2 : Distribution de tailles des matières organique dans l'urine. source Kitamura et al. (1982)	4-95
Tableau 4-3 : Propriétés des membranes d'ultrafiltration utilisées.	4-99
Tableau 4-4 : Conditions opératoires des différentes manipulations d'ultrafiltration.	4-101
Tableau 4-5 : Volume d'élution et masses moléculaires correspondant aux différents pics obtenus lors de l'analyse par chromatographie de l'urine hydrolysée.	4-108
Tableau 4-6 : Perméabilité à l'eau ultra pure des différentes membranes	4-108
Tableau 4-7 : Résistance membranaire ( $R_m$ ) et de additionnelle globale ( $R_g$ ) lors de la filtration d'urine hydrolysée sur différentes membranes pour un volume filtré de 1 L/m <sup>2</sup> et de 12 L/m <sup>2</sup> .	4-109
Tableau 4-8 : Analyse ionique de l'urine avant filtration et des perméats cumulés après filtration sur membrane PAN 40 kDa, PVDF 0,01 $\mu$ m et PES 0,01 $\mu$ m.	4-110
Tableau 4-9 : Analyse de la concentration en carbone organique dissous (C.O.D) de l'urine avant filtration et des perméats cumulés après filtration sur membrane PAN 40 kDa, PVDF 0,01 $\mu$ m et PES 0,01 $\mu$ m.	4-111
Tableau 4-10 : Volume d'élution et masses moléculaires correspondant aux principaux pics obtenus lors de l'analyse des eaux de rétrolavage à 0,3 et 1 bar.	4-115
Tableau 4-11 : Résistances d'adsorption après un temps de contact de 24 heures de l'urine avec les différentes membranes.	4-118
Tableau 4-12 : Valeurs de $\alpha C$ pour une urine hydrolysée filtrée sur différentes membranes.	4-119
Tableau 4-13 : Réversibilité du colmatage après filtration de 13,5 L/m <sup>2</sup> d'urine hydrolysée sur différentes membranes.	4-120
Tableau 4-14 : Comparaison des différentes résistances à l'écoulement obtenues avec les membranes en PES et en PAN. Les résistances de colmatage ont été obtenues après filtration de 13,5 L/m <sup>2</sup> . Les résistance de	

*colmatage irréversible ont été obtenues après filtration de 13,5 L/m<sup>2</sup> et un rétrolavage hydraulique avec une pression transmembranaire de 1 bar.* \_\_\_\_\_ 4-122

*Tableau 4-15 : Perméabilité à l'eau ultra pure des différentes membranes neuves utilisées pour la filtration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g.* \_\_\_\_\_ 4-124

*Tableau 4-16 : Propriétés des différents fluides avant et après centrifugation à 4000 et 10000g* \_\_\_\_\_ 4-124

*Tableau 4-17 : Propriétés de réversibilité de la réversibilité lors de la filtration d'urine hydrolysée avant centrifugation et des surnageants après centrifugation à 4000 et 10000g sur membrane PAN 40 kDa.* \_\_\_\_\_ 4-126

*Tableau 4-18 : Perméabilité des membranes et conditions opératoires des filtrations successives.* \_\_\_\_\_ 4-127

*Tableau 4-19 : Caractéristiques de l'urine hydrolysée utilisée pour les filtrations successives.* \_\_\_\_\_ 4-128

*Tableau 4-20 : Perméabilité à l'eau ultra pure des différentes membranes* \_\_\_\_\_ 4-131

*Tableau 4-21 : Propriétés de réversibilité des dépôts lors de la filtration de différents types d'urine sur membrane PAN 40 kDa.* \_\_\_\_\_ 4-134

## **Chapitre 5**

*Tableau 5-1 : Paramètres opératoires de différentes cristallisation et vitesses de décantation correspondantes.* 5-142

*Tableau 5-2 : Dimensionnement d'une filière de traitement et valorisation de l'urine avec une cristallisation en mode batch.* \_\_\_\_\_ 5-144

*Tableau 5-3 : Dimensionnement d'une filière de traitement et valorisation de l'urine avec une cristallisation en continu.* \_\_\_\_\_ 5-146

*Tableau 5-4 : Prix de quelques engrais commerciaux. (\*source www.indexmundi.com)* \_\_\_\_\_ 5-150

*Tableau 5-5 : Bilan économique de différents procédés de traitement et valorisation de l'urine. \* Urine sans cristaux de struvite et sans phosphore.* \_\_\_\_\_ 5-153

## **Annexe 1**

*Tableau A1-1 : Composition du fluide synthétique avant et après cristallisation* \_\_\_\_\_ 170

*Tableau A1-2: Analyse EDX des cristaux observés au MEB. Les points correspondent aux numéros représentés sur la Figure A1-2.* \_\_\_\_\_ 169

*Tableau A1-3: Composition de l'urine réelle fraîchement excrétée, après hydrolyse de l'urée et après cristallisation provoquée par ajout de magnésium.* \_\_\_\_\_ 171

*Tableau A1-4: Analyse EDX des cristaux observés au MEB à la surface d'une membrane d'ultrafiltration. Les numéros correspondent aux points notés sur la Figure A1-4* \_\_\_\_\_ 172

*Tableau A1-5 : Les numéros correspondent aux points numérotés sur la Figure A1- 6* \_\_\_\_\_ 176

*Tableau A1- 6 : Evolution de la concentration ionique dans le fluide synthétique au cours de la précipitation.* 178

## **Annexe 2**

*Tableau A2-1: Caractéristiques du fluide de travail utilisé pour la filtration en mode gravitaire* \_\_\_\_\_ 181

*Tableau A2-2 : Conditions opératoires de l'ultrafiltration en mode gravitaire* \_\_\_\_\_ 182

## Nomenclature

### Chapitre 3

A	Constante de Debye-Hückel
$A_1$	Coefficient cinétique de nucléation ( $\text{nucleus.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
c	Concentration en réactif ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$C_{C_e}, C_{C_s}, C_{C_R}$	Concentration en cristaux dans le courant d'entrée (e) de sortie (s) et dans le réacteur (R) ( $\text{mol/L}$ )
$C_i$	Concentration de l'espèce i ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
$C_{R_e}, C_{R_s}, C_{R_R}$	Concentration en réactif dans le courant d'entrée (e) de sortie (s) et dans le réacteur (R) ( $\text{mol/L}$ )
CSD	Distribution de taille des cristaux
$C_{T,i}$	Concentration totale en élément i ( $\text{mol.m}^{-3}$ )
G	Vitesse de croissance ( $\text{m.s}^{-1}$ )
I	Force ionique ( $\text{mol.L}^{-1}$ )
IAP	Produit des activités ioniques
$J_{1,\text{hom}}$	Fréquence de nucléation en milieu homogène ( $[\text{nb}].\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )
k	Coefficient cinétique de croissance ( $\mu\text{m.s}^{-1}$ )
$k_b$	Constante de Boltzman ( $\text{J.K}^{-1}$ )
$K_s^0$	Produit de solubilité standard de la struvite à 25 °C.
L	Taille caractéristique ( $\mu\text{m}$ )
$L(0,5)$	Médiane de la distribution ( $\mu\text{m}$ )
$L^*$	Taille des nucleis ( $\mu\text{m}$ )
$L[4,3]$	Taille moyenne en volume ( $\mu\text{m}$ )
MES	Matières en suspension ( $\text{g/L}$ )
$M_s$	Masse molaire de la struvite ( $\text{g.mol}^{-1}$ )
$m_s$	Masse totale de cristaux ( $\text{g}$ )
$m_\lambda$	Rapport entre l'indice de réfraction de la struvite et l'eau
n	Coefficient cinétique de croissance
N	Nombre de cristaux par metre cube de solvant ( $\text{m}^{-3}$ )
N	Vitesse d'agitation ( $\text{tr/min}$ )
NPOC	Carbone organique totale non volatil ( $\text{mg C/L}$ )
$n_s$	Nombre total de moles de struvite
Q	Débit de liquide ( $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$ )
$Q_{\text{alim}}$	Débit d'alimentation en solution lors de la cristallisation en continu ( $\text{L/h}$ )
$Q_e, Q_s$	Débit d'entrée et de sortie du cristalliseur ( $\text{m}^3/\text{s}$ )
$Q_{\text{Mg}^{2+}}$	Débit d'alimentation en magnésium lors de la cristallisation en continu ( $\text{L/h}$ )
$Q_{\text{Sca}}$	Coefficient de diffusion de la struvite ( $\text{m}^{-3}$ )
r	Vitesse apparente de production de cristaux et de consommation des réactifs ( $\text{mol}/(\text{m}^3.\text{s})$ )
$r_{\text{AG}}$	Distribution de la vitesse d'agglomération ( $\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )
$r_{\text{BR}}$	Distribution de vitesse de brisure ( $\text{m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )

$r_c$	Vitesse apparente de production de cristaux ( $\text{mol}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})$ )
$r_{\text{crit}}$	Taille critique d'un germe (m)
$r_{\text{NT}}$	Distribution de vitesse de nucléation ( $\text{nuclei} \cdot \text{m}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$r_R$	Vitesse apparente de consommation de réactifs ( $\text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )
$S_c$	Surface d'un solide ( $\text{m}^2$ )
SI	Indice de sursaturation
$SI_p$	Indice de sursaturation définit par PHREEQC
$S_r$	Indice de sursaturation relative
T	Temperature (K)
t	Temps (s)
TOC / COT	Carbone organique total (mg C/L)
V	Volume ( $\text{m}^3$ )
$V_L$	Volume de solution ( $\text{m}^3$ )
$V_m$	Volume d'une molécule dans le germe ( $\text{m}^3$ )
$V_{\text{Mg}^{2+}}$	Volume de chlorure de magnésium introduit dans la solution lors de la cristallisation en RCPA fermé (mL)
$V_R$	Volume du réacteur de cristallisation utilisée en RCPA ( $\text{m}^3$ )
$V_s$	Volume total de cristaux ( $\text{m}^3$ )
$V_{\text{solution}}$	Volume de solution dans le réacteur de cristallisation continu ( $\text{m}^3$ )
$Z_i$	Valence de l'espèce ionique i
$\Delta g$	Variation d'enthalpie de formation ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta G$	Variation d'enthalpie libre ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta G_{\text{hom}}^{\text{crit}}$	Energie libre d'activation (J)
$\Delta G_s$	Enthalpie de formation d'un interface solide liquide ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta G_v$	Enthalpie de formation d'un solide ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
$\Delta_i$	Variation de la concentration en élément i ( $\text{mol}/\text{m}^3$ )
$\Delta L$	Pas d'espace ( $\mu\text{m}$ )
$\Delta n_s$	Nombre de moles de réactifs consommées entre le temps t et t+ $\Delta t$
$\Delta t$	Pas de temps (s)
$\Delta_{\text{PO}_4^{3-} \text{struv.}}$	Variation de la concentration en phosphate liée à la précipitation de struvite ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\Delta_{\text{PO}_4^{3-} \text{hydrox.}}$	Variation de la concentration en phosphate liée à la précipitation d'hydroxyapatite ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\Psi_{V \text{ exp}}$	Fonction de distribution expérimentale volumétrique
$\Psi_{V \text{ theo}}$	Fonction de distribution théorique volumétrique
$\alpha_i$	Fraction ionisé de l'espèce ionique i
b	Degrés de sursaturation
$\delta$	Fonction impulsion de Dirac
$\gamma_{g,l}$	Energie interfaciale ( $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ )
$\gamma_i$	Coefficient d'activité de l'espèce ionique i
$\lambda$	Longueur d'onde (m)
$\rho_s$	Masse volumique de la struvite ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )
$\sigma$	Conductivité ( $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ )
$\tau$	Temps de séjour dans le réacteur de cristallisation (s)
$\tau_{\lambda \text{ theo}}^{\%}$	Turbidité théorique évaluée en résolvant les équations de bilan de population (%)
$\tau_{\lambda}$	Turbidité d'une suspension de struvite à une longueur d'onde fixée

	( $\text{cm}^{-1}$ )
$\tau_{\lambda \text{ calc}}$	Turbidité calculée obtenue avec une distribution de taille expérimentale ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\tau_{\lambda \text{ calc max}}$	Turbidité absolue à la fin du processus de cristallisation calculée à partir d'une distribution de taille théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\tau_{\lambda \text{ max}}$	Turbidité de la suspension de struvite à la fin de la cristallisation ( $\text{cm}^{-1}$ ).
$\tau_{\lambda \text{ theo}}$	Turbidité théorique évaluée en résolvant les équations de bilan de population ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\tau_{\lambda \text{ theo max}}$	Turbidité absolue à la fin du processus de cristallisation évaluée en résolvant le bilan de population ( $\text{cm}^{-1}$ ).
$\tau_{\lambda \% \text{ exp}}$	Turbidité expérimentale (%)
$\Psi_N$	Fonction de distribution en nombre non normée
$\Psi_N \text{ exp}$	Fonction de distribution expérimentale en nombre non normée
$\Psi_N \text{ theo}$	Fonction de distribution théorique en nombre non normée
$\Psi_{Ne}, \Psi_{Ns}$	Fonction de distribution en nombre dans le courant d'entrée (e) de sortie (s)

#### **Chapitre 4**

$\mu$	Viscosité du solvant (Pa.s)
C	Concentration en élément colmatant à la surface de la membrane(g/L)
$J_{\text{ads}}$	Flux à 0,3 bar après immersion pendant 24 heures dans de l'urine ( $\text{L}/(\text{h}.\text{m}^2)$ )
$J_{\text{fin filtration}}$	Flux à 0,3 bar en fin de filtration ( $\text{L}/(\text{h}.\text{m}^2)$ )
$J_0$	Flux initial à 0,3 bar à l'eau ultra pure de la membrane neuve ( $\text{L}/(\text{h}.\text{m}^2)$ )
$J_{\text{bw}}$	Flux à 0,3 bar à l'eau ultra-pure après rétrolavage de la membrane à 1 bar ( $\text{L}/(\text{h}.\text{m}^2)$ )
L.D.	Limite de détection
$L_{p0}$	Perméabilité à l'eau ultra-pure ( $\text{L}/(\text{h}.\text{m}^2.\text{bar})$ )
PTM	Pression Transmembranaire (bar)
$P_x$	Pic numéro x
$R_{\text{ads}}$	Résistance liée à l'adsorption ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_c$	Résistance de colmatage ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_{\text{cbw}}$	Résistance colmatage après retrolavage ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_d$	Résistance due à un dépôt ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_g$	Résistance additionnelle globale ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_{g \text{ fin filtration}}$	Résistance additionnelle globale en fin de filtration ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_i$	Résistance due à un blocage interne des pores ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_m$	Résistance membranaire ( $\text{m}^{-1}$ )
$R_p$	Résistance due à la polarisation de concentration ( $\text{m}^{-1}$ )
t	Temps (s)
V	Volume filtré ( $\text{m}^3$ )
$\alpha$	Resistance spécifique du dépôt (m/kg)

**Chapitre 5**

$\mu$	Viscosité dynamique (Pa.s)
g	Accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ )
$L_{0,99}$	Diamètre tel que 99 % des cristaux aient une taille inférieur à ce diamètre ( $\mu m$ )
$Q_{Ce}$ , $Q_{Cs}$	Débit d'entrée et de sortie du cristalliseur ( $m^3/s$ )
$Q_{He}$ , $Q_{Hs}$	Débit d'entrée et de sortie de l'étape d'hydrolyse ( $m^3/s$ )
$Q_{Se}$ , $Q_{Ss}$	Débit d'entrée et de sortie du séparateur liquide/solide ( $m^3/s$ )
$Q_{Ue}$ , $Q_{Us}$	Débit d'entrée et de sortie de l'étape d'ultrafiltration ( $m^3/s$ )
$S_d$	Surface de décantation ( $m^2$ )
$v_d$	Vitesse de décantation (m/s)
$\rho_c$	Masse volumique des cristaux ( $kg/m^3$ )
$\rho_f$	Masse volumique du fluide ( $kg/m^3$ )



## **Procédé hybride cristallisation/séparation membranaire pour le traitement d'un fluide complexe (urine)**

Résumé :

Le développement de systèmes d'assainissement spécifiques et décentralisés peut apporter des réponses à une double problématique: l'amélioration des conditions sanitaires dans les zones les plus pauvres du monde et le développement de sources renouvelables de nutriments essentiels pour l'agriculture. L'objectif de cette thèse est de développer des connaissances scientifiques sur une filière de traitement et valorisation de l'urine couplant une cristallisation à une séparation membranaire. Il a été démontré que la précipitation de phosphore sous forme de struvite permet de récupérer la quasi-totalité du phosphore et une partie de l'azote en 20 secondes environ suite à l'ajout de magnésium avec un ratio Mg:P=1,3:1. L'influence des conditions d'agitation, de l'apport en magnésium, des conditions de stockage de l'urine et de la présence de matières organiques et de cristaux initiaux a été étudié en réacteur batch et continu.

L'ultrafiltration de différents types d'urine (fraichement excrétée, stockée, stockée puis cristallisée) a été réalisée avec des membranes en PES, PAN et PVDF. Les mécanismes responsables de cette chute de flux ainsi que l'influence spécifique des fractions particulières colloïdales et particulières ont été étudiés. En se basant sur ces résultats différents procédés ont été proposés et discutés.

Mots clés: assainissement décentralisé, urine, réutilisation, phosphore, cristallisation, membrane

## **Hybrid process crystallization/membrane separation for treatment and valorization of a complex fluid (urine)**

Abstract :

The development of decentralized and specific sanitation system is an issue that concerns both the improvement of sanitary conditions in the poorest area of the world and the development of renewable sources of nutrients for agriculture. This study aims to provide some elements about a treatment line including crystallization and membrane separation for the treatment and valorization of urine. Crystallization allows to recover phosphorus and part of nitrogen contained in urine. Membrane separation is used in order to remove bacteria and viruses from urine. To check the potentialities of these processes some tests were performed at lab scale with synthetic and real human urines.

It was shown that the struvite crystallization by magnesium addition with a ratio Mg:P=1,3:1 allows recovering most of the phosphorus from urine with a very rapid kinetics (about 20s). Influence of mixing conditions, urine storage, organic matter and initial crystals in urine was studied in batch and continuous reactor. Ultrafiltrations of different pretreated urines (no pretreatment, stored urine, stored and crystallized urine) were performed with PES, PAN and PVDF membranes. Mechanisms responsible for an important flux decline during urine filtration were studied. Specific influence of particular, colloidal and soluble fraction on the flux decline was also evidenced. On these basis different possible treatment lines of urines are proposed and discussed.

Keyword : decentralized sanitation, urine, reuse, phosphorus, crystallization, membrane