

Centre Eau-Terre Environnement (ETE)

## **RÉCUPÉRATION DE L'AZOTE À PARTIR DES DÉCHETS AGRO- INDUSTRIELS PAR LA MÉTHODE DE STRIPAGE**

Par  
Mohammed Amine Oudad

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de  
Maître ès sciences (M. Sc.) de l'eau

### **Jury d'évaluation**

Président du jury et Examineur interne	Prof. Patrick Drogui, INRS ETE
Examineur externe	Dr. Hassine Bouafif, CTRI
Examineur externe	Dr. Fatma Gassara, Biopterre
Directeurs de recherche	Prof. Satinder Kaur Brar, INRS ETE Dr. Kamal El Haji, ISHEDD
Codirecteur de recherche	Dr. Antonio Avalos Ramirez, CNETE
Codirecteur de recherche	Prof. Jean-François Blais, INRS ETE

## REMERCIEMENTS

Je souhaiterais tout d'abord exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de recherche Pr Satinder Kaur Brar, pour la rigueur qu'elle m'a inculquée, pour son soutien tout au long de ma formation, qui me sera d'une utilité infinie durant toute ma formation d'étudiant et en dehors dans le monde professionnel.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements et ma profonde gratitude à mon codirecteur Pr Jean-François Blais de m'avoir encadré tout au long de ma formation à l'INRS, ainsi qu'au Docteur Antonio Avalos Ramirez, chercheur au Centre National en Électrochimie et Environnement (CNETE), pour m'avoir encadré durant toute la période de ma maîtrise à l'INRS et pour ses explications, ses conseils et son aide.

Je remercie mon institut d'attache ISHÉDD pour la qualité de sa formation et leurs aide et soutien tout au long de ma première année de maîtrise.

Ma profonde reconnaissance à Mme Mona Chaali, doctorante à l'INRS, ainsi à Dr Kumar Pratik et toute l'équipe du laboratoire. Je leur remercie vivement pour le temps qu'ils m'ont accordé, pour les précieux conseils et pour leurs suivis de mon travail.

Pour terminer, je remercie infiniment ma famille pour son soutien aussi bien moral que financier et pour son sacrifice.



## RÉSUMÉ

Les déchets agro-industriels, tels que les lixiviats de compost, sont riches en azote et leur rejet dans l'environnement peut potentiellement avoir des effets néfastes. Cette étude s'est concentrée sur le développement d'un procédé de récupération de l'azote présent dans un lixiviat de compost par utilisation du principe de stripping de l'ammoniac.

Plusieurs expériences ont été menées pour identifier les conditions optimales de température, de débit d'air et de pH permettant une récupération efficace de l'azote dans le lixiviat. Les essais ont été réalisés avec des volumes de 500 mL de lixiviat ayant une concentration initiale de  $\text{NH}_4^+$  de 600 mg/L. Une efficacité de stripping d'environ 94% a été observée lors de l'utilisation d'un débit d'air de 30 volumes d'air par volume de réacteur par minute (VVM), une température de 40°C et un pH ajusté à 12 par addition de NaOH. L'ammoniac volatilisé a ensuite été récupéré par barbotage dans une solution d'acide sulfurique (2%, v/v) pour former du sulfate d'ammonium. Une quantité de 214 mg  $\text{NH}_4^+$  a été recueillie dans 150 mL de solution d'acide sulfurique (2% v/v), ce qui donne une récupération totale de 71% de la quantité initiale d'ion ammonium. Après un séchage à 60°C, 1,5 g de sulfate d'ammonium a été obtenu à partir du lixiviat utilisé dans l'étude.

Les résultats ont également montré qu'il n'y a pas de différence significative (p-valeur = 0,38) du rendement d'extraction de l'ammonium entre l'utilisation du KOH et du NaOH afin d'augmenter le pH du lixiviat. L'effet du pH est toutefois très important dans le processus d'extraction.

En ce qui concerne l'effet de la température, il y a une différence importante des résultats obtenus avec une température de 24°C et de 40°C (entre 60 et 45% de différence), ce qui montre que le stripping à haute température demande moins de temps que sur une température ambiante.

Cette approche de valorisation des déchets agro-industriels est utile puisqu'elle permet de réduire les teneurs en azote dans ces déchets tout en produisant un engrais azoté utilisable pour la fertilisation des terres agricoles.

Mots-clés : Décaptage, Absorption, Lixiviat de compost, Biovalorisation de déchets, Production de fertilisant.

## ABSTRACT

Agro-industrial waste, such as compost leachate, are rich in nitrogen and the release of this to the environment can potentially lead to detrimental effects. This study focused on the development of a stripping process for recovering nitrogen from compost leachate. Several experiments were carried out to identify the optimum conditions of temperature, airflow rate and pH that provides effective recovery of nitrogen from the leachate.

A stripping efficiency of about 94% was observed upon on the use of an air flowrate of 2 VVM and a 71% recovery in sulfuric acid, to produce ammonium sulfate, was obtained. The experiment was performed using a leachate volume of 500 mL, with an  $\text{NH}_4^+$  concentration of 600 mg/L, and during the absorption, we were able to recover 214 mg / 150 mL of sulfuric acid solution (2% v/v), which makes a total recovery of 71% of initial ammonium concentration. After drying, 1.5 g of ammonium sulphate was obtained from the leachate used in the study.

According to the results obtained, there is no significant difference with KOH and NaOH (p-value = 0.38), this may be due to a low temperature used during the optimal experiment.

The effect of pH remains very important in the extraction process, comparing the results, a pH of 9, its removal efficiency of ammonium ions remains constant at a rate of 54% for KOH and 76% for NaOH after 12 hours of experiments. However, by keeping the temperature and flow rate the same (24 ° C / 45 VVM) and increasing the pH to 12, the efficiency of the experiment remains below 25% in 12 hours but allowing the experiment to last 24 hours. the removal rate is up to 80% for KOH and NaOH as base. Therefore, it should be noted with a pH of 9 the depletion of  $\text{OH}^-$  ions occurs more quickly with a pH greater than 12. NaOH as a base remains more efficient during pickling than KOH according to the study.

Regarding the temperature effect, there is a big difference between the results obtained with a temperature of 24 ° C and 40 ° C (between 60 and 45% difference).

This bio-recovery of agro-industrial waste is of immense use because not only can the rate of waste be reduced, it can be reused as a fertilizer product, which will contribute to a good yield of agricultural land.

Keywords : Stripping, Absorption, Compost leachate, Waste biovalorization, Fertilizer production.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>REMERCIEMENTS</b> .....	<b>III</b>
<b>RÉSUMÉ</b> .....	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>VII</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b> .....	<b>IX</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b> .....	<b>XI</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b> .....	<b>XIII</b>
<b>LISTE DES ÉQUATIONS</b> .....	<b>XV</b>
<b>LISTE DES ABRÉVIATIONS</b> .....	<b>XVII</b>
<b>1 INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>2 BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>3</b>
2.1 AZOTE.....	3
2.2 SOURCES POTENTIELLES DE REJET DE L'AZOTE DANS L'ENVIRONNEMENT .....	9
2.2.1 <i>Fumier de vache</i> .....	9
2.2.2 <i>Lixiviat de compost</i> .....	10
2.3 EXIGENCES ET NORMES DE REJETS RÉGLEMENTAIRES .....	14
2.4 MÉTHODES DE TRAITEMENT .....	15
2.4.1 <i>Biologiques</i> .....	17
2.4.2 <i>Étang</i> .....	17
2.4.3 <i>Physiques</i> .....	18
2.4.4 <i>Réacteur biologique de nitrification et de dénitrification</i> .....	19
2.5 STRIPPING À L'AIR.....	20
2.5.1 <i>Application du stripping dans le traitement des eaux usées industrielles</i> .....	22
2.5.2 <i>Conditions du processus de stripping</i> .....	23
2.6 ENGRAIS .....	24
2.6.1 <i>Engrais organiques</i> .....	24
2.6.2 <i>Engrais minéraux</i> .....	25
<b>3 ARTICLE</b> .....	<b>29</b>
3.1 ABSTRACT .....	30
3.2 INTRODUCTION.....	31
3.3 MATERIALS AND METHODS.....	34
3.3.1 <i>Chemicals and Reagents</i> .....	34
3.3.2 <i>Sampling of compost leachate</i> .....	34

3.3.3	<i>Analytic methods</i> .....	35
3.3.4	<i>Optimisation using statistical methods</i> .....	35
3.3.5	<i>Ammonia stripping conditions</i> .....	35
3.3.6	<i>Absorption of ammonium ion in sulphate solution (0.2 M sulphuric acid)</i> .....	36
3.3.7	<i>Sulfate determination in the jelly obtained (potential ammonium sulfate fertilizer)</i> .....	37
3.4	RESULTS AND DISCUSSION .....	38
3.4.1	<i>Stripping of ammonium ions from leachate at various physical conditions</i> .....	38
3.4.2	<i>Effect of temperature</i> .....	38
3.4.3	<i>pH and flow rate</i> .....	39
3.4.4	<i>Effect of base (NaOH and KOH)</i> .....	41
3.4.5	<i>Absorption of ammonium ion in sulphate solution (0.2 M sulphuric acid)</i> .....	41
3.4.6	<i>Nitrogen recovery by stripping</i> .....	43
3.4.7	<i>Use of ammonium sulfate on agricultural land</i> .....	45
3.5	CONCLUSION .....	46
	APPENDIX A.....	47
<b>4</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE ARTICLE</b> .....	<b>51</b>
<b>5</b>	<b>DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION</b> .....	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>55</b>

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 2.1	SCHÉMA DÉMONTRANT LES DIFFÉRENTES FORMES D'AZOTE ET RÉACTIONS DÉPENDAMMENT DE LEURS ÉTATS D'OXYDATION DU CYCLE DE L'AZOTE (TIRÉE DE JERMAKKA ET AL., 2015) .....	4
FIGURE 2.2	CYCLE DE L'AZOTE DANS L'ÉCOSYSTÈME (FACULTÉ DES SCIENCES MAROC, 2017).....	6
FIGURE 2.3	SEUIL DE CONCENTRATION DE L'AMMONIAC DE LÉTALITÉ AIGUË EN RELATION AVEC LE PH (GOUVERNEMENT DU CANADA, 2015).....	7
FIGURE 2.4	RELATION ENTRE $\text{NH}_4^+$ ET $\text{NH}_3$ PAR RAPPORT AU PH.....	8
FIGURE 2.5	SCHÉMA REPRÉSENTANT LES ÉTAPES DE STRIPPING.....	21
FIGURE 2.6	PROCESSUS SIMPLIFIÉ DU STRIPPING.....	22
FIGURE 3.3.1:	AMMONIUM CONCENTRATION PROFILE USING KOH BASE ON COMPOST LEACHATE .....	39
FIGURE 3.3.2:	AMMONIUM CONCENTRATION PROFILING USING NaOH BASE ON COMPOST LEACHATE .....	40

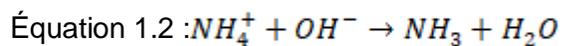
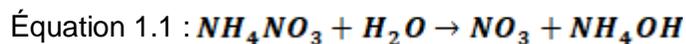


## LISTE DES TABLEAUX

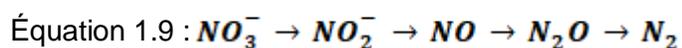
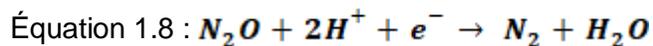
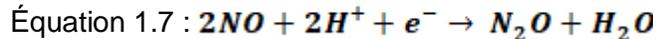
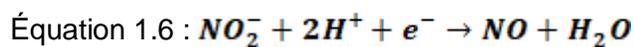
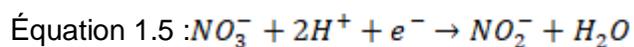
TABLEAU 2.1	RECOMMANDATIONS SUR LES NORMES À RESPECTER SUR LES CONCENTRATIONS DE L'AZOTE AMMONIACAL POUR LA PROTECTION DES RESSOURCES EN EAU (VIE AQUATIQUE) EN (MG/L N-NH <sub>3</sub> ) (ADAPTÉ DE RCQE-CCME, 2010).....	6
TABLEAU 2.2	CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET MICROBIOLOGIQUES DU FUMIER DE BOVIN (ADAPTÉ DE ASAE, 2002).....	10
TABLEAU 2.3	CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS TYPES DE LIXIVIATS.....	13
TABLEAU 2.4:	AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES MÉTHODES D'EXTRACTION D'AZOTE.....	16
TABLEAU 2.5	AVANTAGES DES MACRONUTRIMENTS POUR LES PLANTES .....	24
TABLE 3.1:	PARAMETERS OF COMPOST LEACHATE .....	34



## LISTE DES ÉQUATIONS



Équation 1.4 :  $\mathbf{[NH_3] = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + 10^{(9,57 - pH)}}$





## LISTE DES ABRÉVIATIONS

<b>CF:</b>	Coliformes fécaux
<b>CH<sub>4</sub>:</b>	Méthane
<b>CL:</b>	Lixiviat de compostage
<b>CNETE:</b>	Centre National en Électrochimie et en Technologie Environnementales inc.
<b>CO:</b>	Monoxyde de carbone
<b>CT:</b>	Coliformes totaux
<b>CTRI:</b>	Centre technologique des résidus industriels - Cégep AT
<b>DBO:</b>	Demande biochimique en oxygène
<b>DCO:</b>	Demande chimique en oxygène
<b>FW:</b>	Lixiviat issu du compostage de résidus alimentaires ou aux eaux de procédés alimentaires
<b>GES:</b>	Gaz à effet de serre
<b>GWM:</b>	Lixiviat issu du compostage de résidus verts
<b>ISHÉDD:</b>	Institut supérieur des hautes études en développement durable
<b>K<sub>2</sub>O:</b>	Oxyde de potassium
<b>MBBR:</b>	Réacteur à biofilm à lit mobile
<b>MDDELCC:</b>	Ministère du Développement Durable de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques
<b>MDDEP:</b>	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs
<b>MES:</b>	Matière en suspension
<b>MSW:</b>	Lixiviat issu de l'enfouissement combiné au compostage de matières résiduelles domestiques
<b>N<sub>2</sub>O:</b>	Protoxyde d'azote
<b>NH<sub>3</sub>:</b>	Ammoniac

<b>NH<sub>4</sub>:</b>	Ammonium
<b>NO:</b>	Oxyde d'azote
<b>NO<sub>2</sub>:</b>	Nitrite
<b>NO<sub>3</sub>:</b>	Nitrate
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:</b>	Pentoxyde de phosphore
<b>pH:</b>	potentiel hydrogène
<b>pKa:</b>	Constante de dissociation
<b>ppm:</b>	Partie par million
<b>Q air:</b>	Débit d'air
<b>RBC:</b>	Biodisque ou disque biologique rotatif
<b>SF:</b>	Streptocoques fécaux
<b>ST:</b>	Solides totaux
<b>TKN:</b>	Azote total Kjeldahl
<b>VAF:</b>	Valeur aigüe finale
<b>VVM :</b>	Volume de réacteur par minute

# 1 INTRODUCTION

---

L'évolution de l'industrie a énormément contribué à la croissance économique mondiale, mais elle a généré aussi plusieurs déchets. La gestion des déchets est ainsi devenue l'un des enjeux majeurs pour les agriculteurs et l'agro-industrie. En effet, à elle seule, la province de Québec produit annuellement 1,3 Mt de déchets verts et agro-industriels, dont seulement 155 Kt sont recyclés ou valorisés (Recyc Québec, 2013).

De plus, les déchets agro-industriels contribuent au réchauffement climatique causé par l'émission de gaz à effet de serre (GES), principalement par la production de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et d'oxyde nitreux ou protoxyde d'azote ( $\text{N}_2\text{O}$ ) (Rosace et al., 2020).

Les lixiviats de compost constituent l'une des sources importantes d'azote. Le rejet d'azote dans l'environnement est devenu l'une des sources de contamination des eaux. Au cours de la dernière décennie, des efforts considérables ont été faits pour réduire la quantité d'azote dans l'environnement. Ce nutriment essentiel peut être présent sous plusieurs formes telles que l'ammoniaque ( $\text{NH}_3$ ), l'ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), le nitrite ( $\text{NO}_2^-$ ) ou le nitrate ( $\text{NO}_3^-$ ). L'ion ammonium est la forme d'azote la plus abondante dans l'environnement (Ouyang et al, 2018). Cet ion est plus facile à assimiler par les plantes que le nitrate (Ouyang et al, 2018).

Le rejet de l'ion ammonium dans le milieu naturel peut provoquer une eutrophisation des cours d'eau (Sandars et al., 2003). Afin d'éviter les impacts de l'azote sur l'environnement, la production de sous-produits de valeur comme l'acétate d'ammonium pour l'exploitation agricole en tant qu'engrais peut être l'une des solutions pour améliorer la gestion des déchets dans les zones à surplus structurel d'azote. Pour ce faire, il est nécessaire de développer des méthodes de valorisation des déchets agro-industriels (ex. fumier de vache et lixiviat de compost), qui contiennent une teneur élevée d'azote ( $\geq 2\ 000$  mg/kg ou mg/L) (Sandars et al., 2003). Plusieurs types de traitement peuvent être utilisés pour la production de sous-produits de valeur. L'élimination de l'ammonium peut être réalisée à l'aide de traitements chimiques, physiques ou biologiques. Les traitements biologiques sont connus pour être efficaces et économiques, mais ils doivent être contrôlés. En effet, pour les effluents dont la température, le pH et la qualité de l'eau variaient significativement (Jermakka et al., 2015). Les traitements chimiques peuvent être effectués sur une courte période et ils sont moins sensibles aux variations de pH et de température (Chlot et al., 2011).

Le stripping à l'air est l'une des méthodes les plus utilisées dans l'industrie agroalimentaire. Cette méthode est basée sur le fait que l'équilibre  $\text{NH}_3/\text{NH}_4$  dépend du pH (pKa est de 9,3) (Deng, 2014). Lorsque le pH est supérieur à 10,5 et que des paramètres tels que la température et le débit d'air sont optimaux, l'efficacité peut atteindre plus de 95% (Jermakka et al., 2015). Le  $\text{NH}_3$  est ensuite séparé par évaporation et libéré dans l'air ou collecté dans une solution acide pour réutilisation. Les coûts associés à ce type de traitement sont très élevés en raison de la nécessité d'ajouter des réactifs (sels) pour augmenter le pH, fournir un débit d'air élevé et maintenir une température élevée (Alitalo et al., 2012). Le processus de stripping de l'ammoniac peut être réalisé en quatre étapes (Limoli et al., 2016) : (1) conversion des ions ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) en gaz ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), (2) diffusion de  $\text{NH}_3$  à l'interface air-eau, (3) rejet de  $\text{NH}_3$  dans l'air à l'interface et (4) diffusion de  $\text{NH}_3$  de l'interface air-eau dans l'air au-dessus (transfert de masse côté air).

L'objectif de cette étude est d'optimiser la récupération de l'ammonium par stripping à partir de lixiviat de compost, ceci afin de produire un sous-produit fertilisant qui peut être utilisé dans le contexte agricole. L'effet de la température, du pH et du débit d'air sur l'efficacité de stripping de l'azote ammoniacal a été étudié de manière systématique dans ce projet de recherche.

## 2 BIBLIOGRAPHIE

---

La partie de revue de littérature comprend plusieurs parties. La première partie discute de la caractérisation des déchets agro-alimentaires, dont les lixiviats et les digestats qui génèrent de grandes concentrations en azote (jusqu'à 2 000 mg/kg ou mg/L). La section suivante traite de l'azote ammoniacal et de ses effets sur l'environnement. Par la suite, les différentes techniques utilisées pour l'enlèvement de l'azote ammoniacal sont abordées. La technique de stripping à l'air fait elle-même l'objet d'une section spécifique. La dernière section porte sur les différents engrais organiques et minéraux.

### 2.1 Azote

L'azote comme tout autre élément, peut se retrouver dans l'environnement sous différentes formes (gazeuses, organiques et inorganiques). L'azote peut se transformer d'une forme à une autre par les microorganismes selon des processus complexes et servir comme sources de nutrition ou d'énergie (Chlot, 2013). La Figure 2.1 montre un modèle sur cycle de l'azote dans la nature selon son état d'oxydation. L'azote présente sous sept états de valence, de -3 à +5 peut être réduit ou oxydé par plusieurs organismes, mais aussi par des phénomènes naturels (Jermakka et al., 2015). Les fameuses réactions de l'azote sont la nitrification, dénitrification et l'ammonification (Jermakka et al., 2015). Ainsi, comme une source de croissance pour la flore aquatique, un apport élevé en azote par les activités anthropiques peut causer un déséquilibre dans l'activité biologique des plans d'eau en favorisant l'eutrophisation et l'acidification (Chlot, 2013).

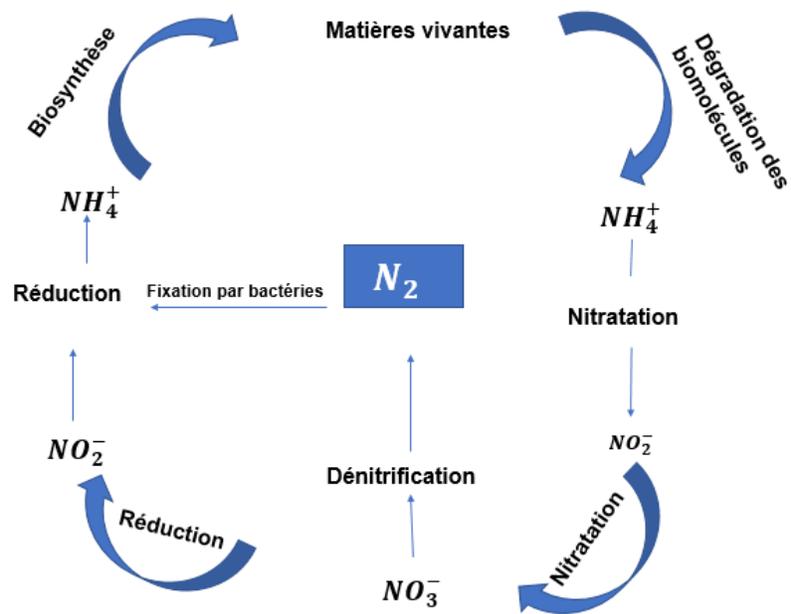
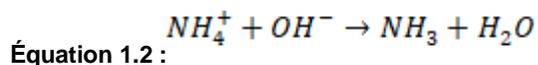
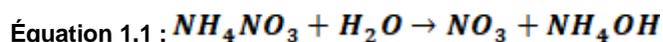


Figure 2.1 Schéma démontrant les différentes formes d'azote et réactions dépendamment de leurs états d'oxydation du cycle de l'azote (tirée de Jermakka et al., 2015)

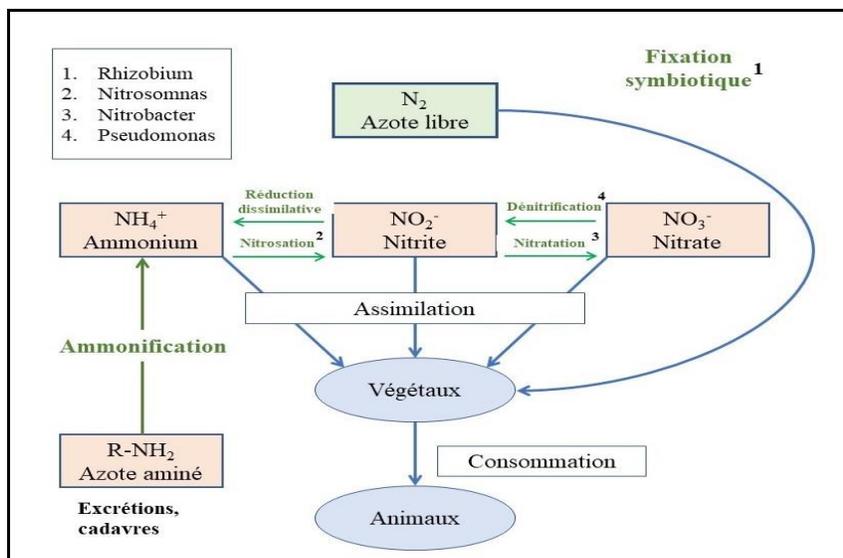
On trouve le N-NH<sub>3</sub> naturellement dans les eaux, mais les rejets de l'industrie agro-alimentaire augmentent sa concentration d'une manière considérable. On peut le trouver sous deux formes, la forme ionique (ammonium ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) et la forme gazeuse (ammoniac ou NH<sub>3</sub>) (Purwono et al., 2017). Le total de ces deux phases est généralement exprimé en N-NH<sub>3</sub>. Puisqu'il est très soluble dans l'eau, il est facilement transporté dans les eaux naturelles et dans les eaux de procédé (Jermakka et al., 2015). L'utilisation des lisiers et fumiers, contenant en général de 45 à 70% de nitrate d'ammonium, est l'une des sources industrielles qui contamine le plus (Équiterre, 2009). Au contact de l'eau, le nitrate d'ammonium se décompose en ammonium et en nitrates (Équations 2.1 et 2.2) (Bailey et al., 2013).



La forme NH<sub>3</sub> gaz est plus toxique que la forme ionisée NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. En effet, les molécules de gaz peuvent traverser d'une manière non complexe les membranes biologiques (RCQE-CCME, 2010). L'équilibre entre les deux phases dépend du pH, de la température et de la force ionique (Jermakka et al., 2015). Les concentrations toxiques dépendent donc énormément des paramètres cités, plus particulièrement le pH. Plusieurs études ont permis de mettre en place une méthodologie de travail qui suggère les concentrations optimales en N-NH<sub>3</sub> avant la contamination de l'eau par les produits toxiques. Le Tableau 2.3 illustre les concentrations recommandées pour la protection de l'écosystème et de l'équilibre des ressources aquatiques entre la partie ionique et gazeuse selon la variation du pH et notamment de la température. Le pH et la température de l'eau sont réglés en général entre 6 et 9 puis entre 4 et 25°C, respectivement, en fonction du lieu et de la saison (RCQE-CCME, 2010).

**Tableau 2.1** Recommandations sur les normes à respecter sur les concentrations de l'azote ammoniacal pour la protection des ressources en eau (vie aquatique) en (mg/L N-NH<sub>3</sub>) (adapté de RCQE-CCME, 2010)

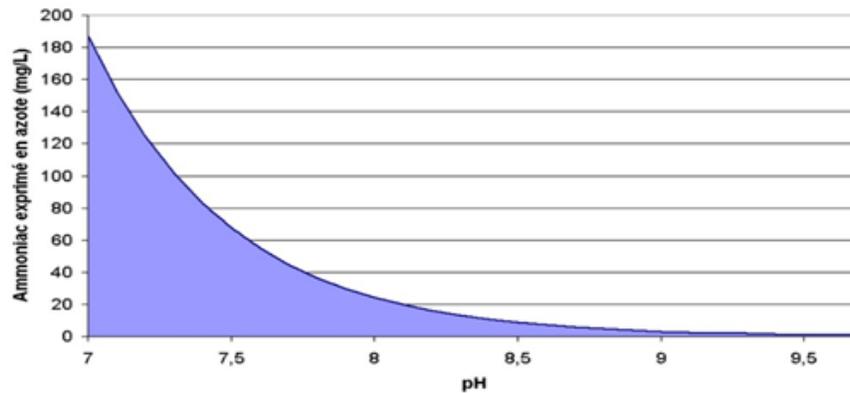
Température (°C)	pH							
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	10,0
0	281	88,5	28,1	8,90	2,83	0,911	0,304	0,051
5	186	58,7	18,6	5,89	1,87	0,610	0,209	0,041
10	124	39,4	12,5	3,96	1,26	0,417	0,147	0,035
15	84,8	26,8	8,49	2,70	0,869	0,291	0,108	0,032
20	58,4	18,5	5,86	1,87	0,607	0,208	0,081	0,029
25	40,7	12,9	4,10	1,31	0,430	0,152	0,064	0,027
30	28,8	9,12	2,91	0,933	0,311	0,114	0,052	0,026



**Figure 2.2** Cycle de l'azote dans l'écosystème (Faculté des Sciences Maroc, 2017)

Le secteur agro-alimentaire rejette plusieurs déchets, tels que des composés azotés qui peuvent entraîner une pollution dans les eaux de surface et souterraine. La Figure 2.2 illustre les différents parcours des formes d'azote dans l'environnement (aquatique et terrestre) à travers le cycle de l'azote.

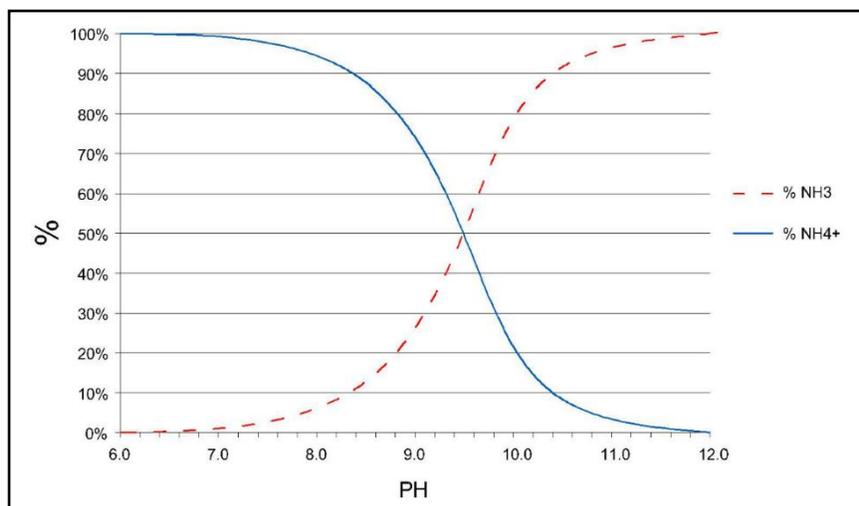
De point de vue environnemental, l'augmentation accrue de phosphore et d'azote dans les écosystèmes aquatiques contribue à la propagation du processus d'eutrophisation (Arai et Sparks, 2001).



**Figure 2.3** Seuil de concentration de l'ammoniac de létalité aiguë en relation avec le pH (Gouvernement du Canada, 2015)

La Figure 2.3 illustre la concentration d'ammoniac dans l'effluent pouvant s'avérer de létalité aiguë en fonction du pH. Les valeurs se trouvant sous la courbe ne contiennent pas une concentration d'ammoniac qui s'avère de létalité aiguë (Gouvernement du Canada, 2015).

L'équilibre d'une forme pas rapport à une autre dépend fortement de la concentration totale de l'azote ammoniacal se trouvant dans l'eau, ainsi que du pH et de la température. Une augmentation de la température et du pH cause une augmentation systématique de la fraction d'azote non ionisé  $\text{NH}_3$  qui est la plus toxique. La Figure 2.4 représente les proportions des deux formes d'azote en fonction du pH. Les eaux usées riches en azote ammoniacal inhibent la nitrification naturelle, provoquent une hypoxie de l'eau, entraînent une intoxication de la faune et de la flore et causent de grands dommages aux milieux aquatiques et aux sols.



**Figure 2.4** Relation entre  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NH}_3$  par rapport au pH

L'ammoniac peut diffuser à travers les membranes épithéliales des organismes aquatiques beaucoup plus facilement que l'ion d'ammonium. L'excès d'ammoniac inhibe le transfert de l'oxygène dans le système respiratoire des poissons. Les espèces halieutiques souffrantes des empoisonnements causés par l'ammoniac peuvent devenir plus faibles et voudront se déplacer à la surface de l'eau dans le but de s'oxygéner. Dans les milieux marins, la concentration d'ammoniac est inférieure à 1 mg/L selon Udeh (2004).

La détermination de la concentration d'azote ammoniacal non ionisé est très intéressante, puisque l'azote reste une des plus grandes causes des problèmes de toxicité de la vie au milieu marin. La toxicité de l'azote sur ce milieu se présente sous deux formes (toxicité aiguë et chronique). Les concentrations en azote ammoniacal au-delà des normes peuvent causer une diminution de la capacité de diffusion de l'oxygène du système respiratoire des poissons. Au-dessus de valeurs seuils aiguës, des troubles neurologiques et un épaissement de la membrane des branchies peuvent être remarqués (Environnement Canada, 2003).

L'une des problématiques de l'azote ammoniacal est sa transformation dans la nature en nitrite et en nitrate sous l'effet de processus oxydatifs. Ceci contribue et cause l'eutrophisation des cours d'eau. Celle-ci est devenue une problématique environnementale mondiale durant les dernières années. Un des agents principaux causant l'eutrophisation est l'excès d'azote en présence de phosphore qui peut causer une suralimentation de la croissance des espèces halieutiques (Bergeron et al., 2002). La croissance abondante des organismes, à leur tour, peut

obstruer les prises d'eau, consommer l'oxygène dissous et, par conséquent, affecter la vie aquatique.

## **2.2 Sources potentielles de rejet de l'azote dans l'environnement**

### **2.2.1 Fumier de vache**

L'industrie des bovins représente une source potentielle de biomasse résiduelle. La production bovine au Canada se fait dans presque toutes les provinces et se répartit en deux types : 1) des fermes d'élevage de bovins laitiers, 2) des fermes d'élevage de bovins de boucherie y compris l'exploitation de parcs d'engraissement (Statistique Canada, 2013). Selon Statistique Canada (2012), au 1<sup>er</sup> janvier 2012, le nombre de bovins canadiens était d'un peu plus de 12,5 millions de bêtes sur 95 105 fermes de bovins et veaux. Les producteurs de bovins de boucherie représentaient environ 85% du nombre total de fermes d'élevage de bovins au Canada. Pour les entreprises laitières et bouchères, une bonne gestion des fumiers a été démontrée très avantageuse à long terme sur les plans économiques, agronomiques et environnementaux (Hessle et al., 2017). Sur le plan économique, la gestion ou le gain est d'exploiter le fumier, en le transformant en engrais minéraux, qui apportent aux sols plusieurs nutriments. Du point de vue agronomique, la bonne gestion des fumiers enrichit les sols de matières organiques qui augmentent à son tour le taux d'absorption des minéraux et leur disponibilité pour les besoins des plantes. En plus, cette matière organique produit des acides qui libèrent le phosphore fixé sur les particules de sol et augmente sa biodisponibilité. D'un point de vue environnemental, une bonne gestion des fumiers permet de protéger la qualité des sols de la ferme, de l'air ambiant et des eaux souterraines. En revanche, des éléments inorganiques (métaux) et organiques sont relargués dans le sol et dans l'eau (Jolliet et Hauschild, 2005). Les principaux métaux contenus dans les fumiers de bovin de boucherie selon l'ASAE (2002) sont présentés au Tableau 2.1; l'azote, le phosphore et plusieurs métaux lourds sont les contaminants inorganiques les plus présents dans les fumiers qui peuvent créer une perturbation de la qualité des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Certaines formes d'azote sont toxiques pour les organismes aquatiques et peuvent créer des dommages sur la biodiversité aquatique. C'est notamment le cas de l'azote ammoniacal ( $\text{NH}_3$  et/ou  $\text{NH}_4$  selon le pH) qui est un des grands responsables de la diminution des individus de 17 des 45 espèces de grenouilles, de crapauds et de salamandres du Canada, lorsqu'il atteint une concentration dans les eaux de ruissellement agricole qui dépasse les seuils de toxicité chronique et aiguë pour les amphibiens (Rouse et al., 1999). En Colombie-Britannique, 5% des

terres agricoles sont inondables, et on prévoyait que 69% des terres de cette région produiraient des des eaux de ruissellement ou des eaux d'infiltration contenant plus de 14 mg/L d'azote. Une fois introduits dans les eaux souterraines, les contaminants peuvent ensuite s'infiltrer dans les puits d'approvisionnement des exploitations agricoles, les puits des résidences environnantes, les puits municipaux et les cours d'eau.

**Tableau 2.2** Caractéristiques chimiques et microbiologiques du fumier de bovin (Adapté de ASAE, 2002)

Éléments	Unités	Moyenne
pH		7
ST	%	14,7
K <sub>2</sub> O	g/kg b.s.	24,71
NH <sub>4</sub>	g/kg b.s.	10,1
N total	g/kg b.s.	40,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g/kg b.s.	10,8
Bore (B)	mg/kg b.s.	104
Calcium (Ca)	g/kg b.s.	16,5
Cuivre (Cu)	mg/kg b.s.	36,5
Fer (Fe)	g/kg b.s.	0,92
Magnésium (Mg)	g/kg b.s.	5,76
Manganèse (Mn)	mg/kg b.s.	141
Zinc (Zn)	mg/kg b.s.	129
Coliformes totaux (CT)	UFC/100 mL	6,3 x 10 <sup>7</sup>
Coliformes fécaux (CF)	UFC/100 mL	2,7 x 10 <sup>7</sup>
Streptocoques fécaux (SF)	UFC/100 mL	3,1 x 10 <sup>7</sup>

### 2.2.2 Lixiviat de compost

Le compostage apparaît comme une façon efficace afin d'éviter l'enfouissement de la matière organique. Le compostage est la dégradation biologique de la matière organique par des microorganismes sous des conditions aérobies pour en produire un matériau relativement stable qui ressemble à de l'humus (Martin, 2015). La législation québécoise définit le compostage comme suit (Guide des matières résiduelles fertilisantes, 2012) : « *Procédé dirigé de bio-oxydation d'un substrat organique hétérogène solide incluant une phase thermophile* ». Le compostage est une technique efficace et rentable pour produire un fertilisant riche en matière organique tout en réduisant le volume des déchets produits et les polluants potentiels (Peigné et Girardin, 2004). Certains producteurs agricoles effectuent le compostage, à la ferme, et utilisent le compost pour fertiliser leurs cultures. Les types de compostage réalisés sur la

ferme sont variables. Les matières compostées le plus régulièrement sont les lisiers, les fumiers et les résidus agro-alimentaires végétaux (Peigné et Girardin, 2004).

Une fois les résidus agro-industriels végétaux récupérés, ils sont introduits dans le procédé de compostage. En revanche, ces résidus agro-alimentaires végétaux contiennent une grande quantité d'eau et donnent à la matrice de compostage une structure moins solide (Edelmann et Engeli, 1993). Par conséquent, le taux d'humidité augmente à l'intérieur de la matrice de compostage, ce qui ralentit la dégradation de la matière organique. L'ajout de matières carbonées structurantes est souvent recommandé ce qui permet de diminuer le taux d'humidité dans la matrice de compostage. Ces matières additionnées ou absorbantes doivent être produites *in situ*, ou encore, elles doivent être acquises d'un producteur externe. Cependant, la production ou l'acquisition de ces matières carbonées structurantes dans le but d'uniquement de les composter n'est pas souhaitable dans un contexte de pratiques agricoles durables (Peigné et Girardin, 2004).

D'après la définition du MDDEP, le terme « *lixiviat* » est associé souvent à un lixiviat de lieu d'enfouissement : « *Le lixiviat est le produit de l'infiltration des précipitations et de l'écoulement des eaux de la nappe phréatique dans les matières résiduelles du lieu d'élimination* » (MDDEP, 2005). Il peut toutefois être utilisé pour désigner la fraction liquide s'écoulant des tas de compost ou d'autres effluents issus de procédés de traitement de matière solide.

### **2.2.2.1 Caractérisation**

Pour bien comprendre les différentes caractéristiques des lixiviats, il faut s'intéresser à ce qui entre dans la composition du compost. La documentation présente plusieurs types de compostage de diverses natures qui sont principalement des fruits et légumes. Parmi les principaux types de compostage rapportés sont définis par la suite : 1) les matières résiduelles domestiques (Ces matières incluent notamment les matières résiduelles organiques et inorganiques qui incluent principalement les résidus de jardinage domestique, gazon et autres résidus organiques non comestibles), et 2) Les résidus alimentaires incluent également tous les produits comestibles non végétaux. Quand les eaux de ruissellement rentrent en contact avec la matrice de compostage, elles contiennent aussi la portion des précipitations percolant à travers la matrice solide. Ces eaux peuvent être associées à chacun des types de compostage et considéré comme des lixiviats de compostage. Ce phénomène va donc générer des grandes quantités d'eau (Peigné et Girardin, 2004).

Selon Brink (1993), une quantité entre 13 L et 36 L de lixiviat de compostage (CL) sera produite à partir d'un volume  $0,8 \text{ m}^3$  de compost de résidus alimentaires (FW) mélangés avec une quantité égale de terreau. Le lixiviat de compostage est extrêmement pollué en matière organique et en nutriments, excédant de plusieurs fois les concentrations obtenues dans les eaux usées domestiques (Brink, 1993). En raison de cette forte concentration en matière organique, les lixiviats de compostage ont une bonne biodégradabilité (Lafrance et al., 1996). On peut utiliser le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  pour mesurer la biodégradabilité de la matière organique (Vega-Gálvez et al., 2010). Lorsqu'issus de nouveaux sites d'enfouissement, les lixiviats dérivés des matières résiduelles domestiques semblent avoir une meilleure biodégradabilité que les lixiviats issus des résidus verts avec des ratios  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  variant de 0,56 à 0,6 (Borzacconi et al., 1999). Pour les lixiviats relativement jeunes, ce ratio se situe entre 0,31 et 0,46 (Lafrance et al., 1996). Les concentrations en phosphore restent très faibles dans le lixiviat puisqu'il est retenu par les solides (Brink, 1993). Le Tableau 2.2 présente les caractéristiques de différents types de lixiviats.

**Tableau 2.3**      **Caractéristiques des différents types de lixiviats**

Type	DCO (mg/L)	MES ou ST (mg/L)	TKN (mg/L)	P <sub>tot</sub> (mg/L)	Alcalinité (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	Références
MSW	18 550	ST : 21 700	1 640	17	9 280	(Borzacconi et al., 1999)
MSW	65 000 ± 5 000	MES : 15 960-33 680	1 420-2 970	104-288	N/D	(Liu et al., 2010)
GWM	850-10 000	MES : 80-600	40-150	28-35	N/D	(Lafrance et al., 1996)
FW	5 700-17 600	N/D	740-880	0.035-0.041	N/D	(Brink, 1993)
FW	20 300 ± 5 000	ST : 17 000 ± 4 000	221 ± 51	200 ± 100	N/D	(Parawira et al., 2006)

**MSW :**      *Lixiviat issu de l'enfouissement combiné au compostage de matières résiduelles domestiques.*

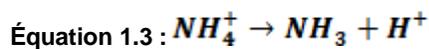
**GWM :**      *Lixiviat issu du compostage de résidus verts.*

**FW :**      *Lixiviat issu du compostage de résidus alimentaires ou eaux de procédés alimentaires.*

**N/D :**      *Non-disponible.*

### 2.3 Exigences et normes de rejets réglementaires

Au Canada, Environnement Canada a fixé une norme maximale à ne pas dépasser concernant la concentration de l'azote ammoniacal qui est de 0,016 mg N-NH<sub>3</sub>/L dans un rayon de 100 m autour du point d'entrée de l'effluent (Gazette du Canada, 2010). La réaction ci-dessous définit l'équilibre entre les formes d'azote à l'état liquide et gazeux, et la seconde équation ci-dessous permet de déterminer la fraction d'azote ammoniacal non ionisé en fonction du pH à une température de 15 ± 1°C.



$$[NH_3] = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + 10^{(9,57 - pH)}}$$

Équation 1.4 :

Au Québec, il n'y a aucune loi de rejet concernant l'azote ammoniacal dans les stations d'épuration. Pour déterminer le potentiel toxique sur un milieu, le MDDELCC (2015) utilise la mesure de la valeur aigüe finale (VAF) à l'effluent de la station avant dilution. La concentration d'azote ammoniacal peut causer une mortalité au-delà de 50% sur des organismes sensibles selon la variation du pH et de la température de l'eau. De plus, au Québec, les exigences de rejets aux stations ne prennent pas en considération l'interférence entre la présence de l'azote ammoniacal dans les eaux avec des paramètres conventionnels d'évaluation des effluents tels que la DBO<sub>5</sub>, les MES, le phosphore, les coliformes fécaux, etc. La politique actuelle sur les rejets municipaux ne permettra pas de faciliter l'ajustement des exigences ou de suivi en fonction des nouvelles connaissances sur l'impact de l'azote ammoniacal sur la santé humaine et les écosystèmes aquatiques. Plusieurs tentatives semblent être en cours pour identifier une solution.

## 2.4 Méthodes de traitement

Il existe plusieurs méthodes de traitement pour l'azote ammoniacal; chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients. Les rejets de fumier et les lixiviats sont générés en grands volumes avec des charges en composés organiques élevées et des concentrations en azote ammoniacal. Le traitement idéal pour des tels rejets est associé à des coûts importants pour exploiter de bonnes technologies nécessitant peu d'entretien et qui ne sont pas affectées par les variations de pH et de température (Jermakka et al., 2015). Plusieurs méthodes physico-chimiques et biologiques ont été utilisées pour l'élimination de l'azote ammoniacal des eaux usées. Selon l'Ordre des Chimistes du Québec (2012), le choix d'une bonne technique est lié à plusieurs facteurs :

- La composition chimique de l'effluent ;
- La concentration du  $\text{NH}_4$  ;
- La concentration d'autres contaminants (organiques et inorganiques) ;
- Le volume d'effluent à traiter ;
- Le milieu récepteur.

Les méthodes de traitement peuvent être regroupées en trois grandes catégories : les traitements physiques, biologiques et chimiques (Jermakka et al., 2015).

Tableau 2.4: avantages et inconvénients des méthodes d'extraction d'azote

Types de traitement	Avantages	Inconvénients
<b>Stripping</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Faible cout d'investissement</li> <li>• Flexibilité de combiner avec d'autres technologies</li> <li>• Technique simple</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Demande un pH assez élevé</li> </ul>
<b>Anammox</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ne nécessite pas une source de carbone</li> <li>• Les bactéries Anammox ont une grande affinité pour le NH<sub>4</sub></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• -Les bactéries Anammox ont une faible activité métabolique et de faibles taux de croissance.</li> <li>• Les métaux/sels dans l'eau usée sont potentiellement toxique</li> </ul>
<b>Réacteur biologique de nitrification et dénitrification</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le soufre est soluble dans l'eau et abondant</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Demande un contrôle de la température et du pH</li> </ul>
<b>Membrane</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Donne une eau de très bonne qualité</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Demande une maintenance de membrane</li> <li>• Couts d'énergies élevées</li> </ul>

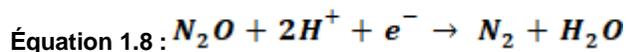
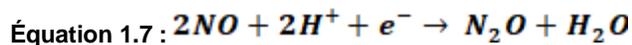
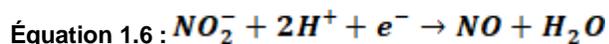
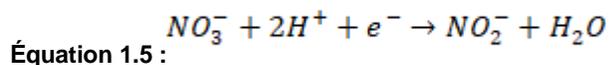
### 2.4.1 Biologiques

Les traitements biologiques sont réputés pour être économiques et efficaces à la fois. Ils doivent toutefois être surveillés de près afin de maintenir un contrôle adéquat. En effet, pour les effluents de l'industrie agricole, dont la température, le débit, le pH et la qualité de l'eau peuvent varier, il peut être ardu d'opérer ce type de procédé. Les procédés biologiques demandent habituellement un apport de carbone organique comme source d'énergie et sont très sensibles aux variations de paramètres, ainsi qu'à la présence de substances inhibitrices toxiques. De plus, ils sont affectés fortement par les conditions de température (Jermakka et al., 2015).

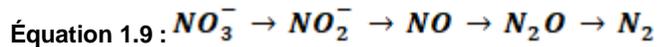
Ceci reste une bonne méthode, mais selon le tableau 2.4, cette méthode demande un contrôle continu de la température et du pH c'est pour cela que j'ai choisi le stripping comme première option.

### 2.4.2 Étang

Les étangs sont capables de traiter de faibles concentrations d'azote ammoniacal par nitrification-dénitrification. En effet, à l'aide de bactéries telles que les *Nitrosomas* et *Nitrobacter*, ainsi avec la présence de l'oxygène, les réactions de nitratation, suivies de nitratation se font directement dans l'étang. À l'aide d'une source de carbone organique comme donneur d'électron, habituellement provenant de biomasse ou de méthanol, ainsi dans un milieu anaérobie, la dénitrification peut avoir lieu. Les bactéries hétérotrophes anaérobies (ex. *Achromobacter*, *Aerobacter*, *Alcaligenes*) réduisent les  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{N}_2$  selon les réactions, respectivement (Jermakka et al., 2015).



La réaction de dénitrification, selon toutes les étapes de réduction, peut être représentée par l'équation suivante (Zaitsev et al., 2008).



La dénitrification se fait dans un milieu sans oxygène et avec une température minimale de 5°C (Demin et al., 2002). Malgré l'efficacité de cette technique, elle reste très longue à appliquer.

### 2.4.3 Physiques

Les traitements physiques sont considérés comme étant très efficaces et faciles à opérer, mais devant des volumes très élevés contenant une faible concentration en N-NH<sub>3</sub>, restent inefficaces et très coûteux (Jermakka et al., 2015).

#### 2.4.3.1 Séparation membranaire

La séparation membranaire comporte deux types de processus. Pour l'extraction de l'azote ammoniacal, elle peut se faire par osmose inverse ou nanofiltration (0,1 à 10 nm). La nanofiltration permet de retirer une proportion de NH<sub>4</sub> de 27 à 56% et 25% seulement en NO<sub>3</sub>. Dans la même catégorie, l'osmose inverse permet d'éliminer une plus grande proportion qui peut aller à 92 % pour le NH<sub>4</sub> et 96 % pour le NO<sub>3</sub> (Gouvernement du Canada, 2021). Cette technologie nécessite un prétraitement (ex. microfiltration ou ultrafiltration) afin d'éliminer certaines particules insolubles et colloïdales dans le liquide. De plus, l'osmose inverse reste une technologie très coûteuse en énergie de pompage due à la perte de charge induite par les membranes et les coûts du décolmatage (Paugam et al., 2001).

La seconde technologie que l'on peut utiliser est l'utilisation des membranes hydrophobes qui ne font passer que les gaz. Cette méthode reste relativement nouvelle et permet de transférer le NH<sub>3</sub> dans une matrice liquide basique vers une solution acide. La membrane est alimentée d'un côté par une solution alcaline à pH 10-11 afin d'obtenir la forme gazeuse NH<sub>3</sub> (le processus est favorisé par la différence de pression partielle du NH<sub>3</sub> entre l'alimentation et la solution absorbante). Cette technologie n'est toujours pas applicable à grande échelle, mais son taux d'enlèvement peut atteindre 90%. Par contre, le NH<sub>3</sub> est seulement transféré dans une

matrice à une autre ce qui permettra de diminuer le volume liquide à traiter lors d'une étape subséquente (Kartohardjono et al., 2012).

#### **2.4.4 Réacteur biologique de nitrification et de dénitrification**

La technique de nitrification et de dénitrification dans des réacteurs biologiques est fréquemment utilisée dans le domaine de traitement des eaux et est considérée comme l'une des meilleures technologies présentement disponible dans le domaine (Wolkersdorfer et al., 2015). Les performances de ces systèmes sont cependant affectées par les températures froides (Jermakka et al., 2015). Il existe différentes configurations de ces systèmes, telles que les réacteurs à cellules libres (ex. boues activées et réacteurs biologiques séquentiels (RBS)) et les réacteurs à cellules immobilisées (ex. biodisques (RBC), biofiltres, réacteurs biofilm à lit fluidisé (MBBR)) (Dale et al., 2015).

## 2.5 Stripping à l'air

Le stripping à l'air est le transfert de composés volatils dans un liquide vers un état de gaz, il s'agit d'une technique utilisée dans le domaine de l'ingénierie environnementale dans le but de purifier des eaux usées ou de réutiliser certains composés. Il s'agit d'un processus de séparation physique dans lequel un ou plusieurs composés sont retirés par un courant de vapeur en contrôlant des paramètres tels que la température, le taux d'aération et le pH du milieu.

Le processus de stripping (pour l'ammonium) est basé sur le transfert de masse. Il s'agit d'un processus par lequel les eaux usées sont mis en contact avec l'air pour éliminer l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) (Kinidi et al, 2018).

Le captage est fait principalement à l'échelle industrielle par des colonnes à plaques, ou par des colonnes garnies et des contacteurs centrifuges (Seader et Henley, 2006).

Le niveau de récupération est souvent déterminé par des réglementations environnementales. Le principe de fonctionnement réside dans le fait que l'équilibre  $\text{NH}_3\text{-NH}_4$  varie grandement selon le pH dont le pKa est de 9,3 (Deng, 2014).

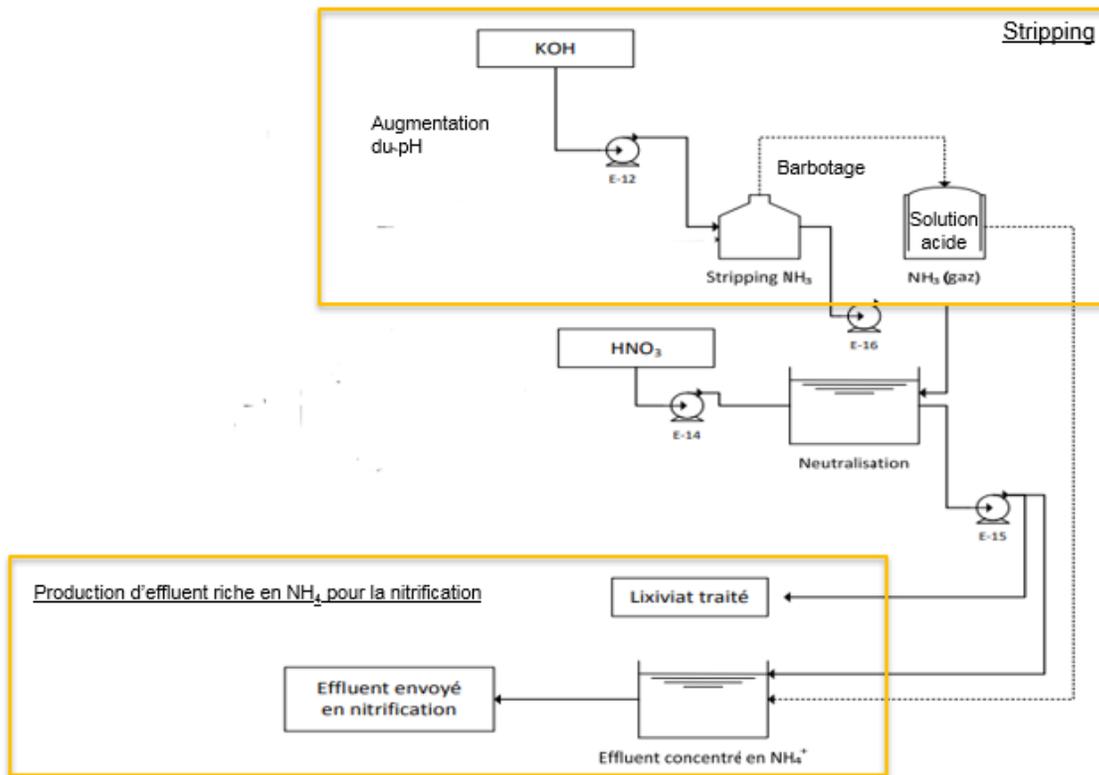
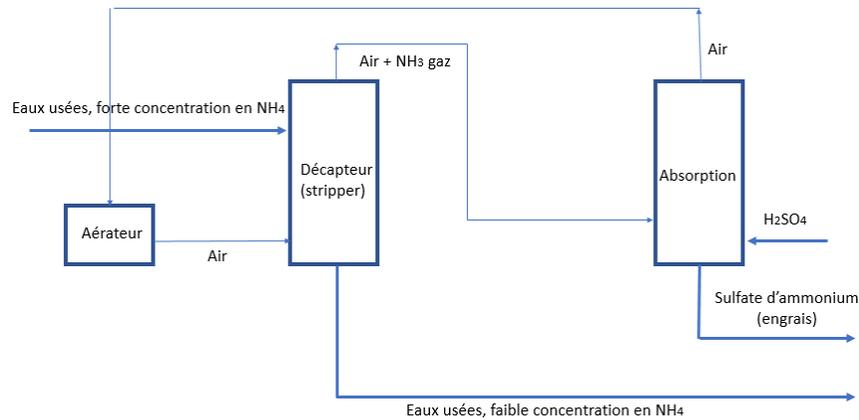


Figure 2.5 Schéma représentant les étapes de stripping

Selon la Figure 2.5, la première étape consiste à ajouter une solution basique dans le liquide contenant une concentration d'azote élevée, avec barbotage pour la récupération du NH<sub>3</sub> gaz, ensuite la prochaine étape est la récupération de l'azote dans une solution acide afin de produire un effluent riche en NH<sub>4</sub> pour la nitrification.



**Figure 2.6**      **Processus simplifié du stripping**

Le stripping est appliqué aux liquides contenant de fortes concentrations en ammoniac. La Figure 2.6 illustre un processus simplifié d'extraction de l'ammoniac. Une température et un pH élevés augmentent l'efficacité de l'extraction. D'autres paramètres peuvent influencer l'efficacité du procédé, tels que le rapport liquide/air et la configuration du réacteur (contre-courant ou co-courant (Lorick et al, 2020)). Le gaz retiré est récupéré dans un bain acide, généralement de l'acide sulfurique.

Le produit résultant est un sulfate d'ammonium à un pH très bas (acide), utilisé comme engrais pour une utilisation sur des sols à réaction alcaline ou neutre (Lorick et al., 2020).

### **2.5.1 Application du stripping dans le traitement des eaux usées industrielles**

À ce jour, plusieurs usines pilote de stripping ont utilisé cette méthode pour traiter divers types d'eaux usées contenant de fortes concentrations d'ammoniac et de composés toxiques, telles que celles provenant d'effluents secondaires d'une usine de traitement des eaux usées municipales (Kinidi et al., 2018).

Récemment, le stripping a été appliqué aux effluents digérés anaérobies, car cette méthode offre à la fois des avantages économiques et environnementaux (Kinidi et al., 2018).

Le biogaz produit lors de la digestion anaérobie a été utilisé pour l'élimination de l'ammoniac afin d'éviter l'inhibition de la méthanogenèse dans le réacteur anaérobie (Kinidi et al., 2018).

## **2.5.2 Conditions du processus de stripping**

De nombreuses études ont mis en évidence différents paramètres contribuant à la performance du stripping (température, pH, débit d'air).

### **2.5.2.1 Température**

La température a un impact très significatif sur l'accélération et l'efficacité du processus de stripping. En effet, selon la loi de Henry, la constante du gaz (ammoniac) dépend du soluté, du solvant et de la température (Kinidi et al., 2018).

Campos et al. (2013) ont découvert que l'élimination de l'ammoniac des lixiviats issus de sites d'enfouissement à 60°C sur une période de 7 heures est nettement supérieure à ce qui est mesuré à une température de 25°C.

### **2.5.2.2 pH**

Un pH élevé favorise la formation de gaz d'ammoniac, tandis qu'un pH bas favorise la formation d'ions d'ammonium. Par conséquent, augmenter le pH des eaux usées est important pour favoriser la formation du gaz ammoniac pour le stripping.

Selon Hidalgo et al. (2015), une augmentation excessive entraîne un surcoût de la chaux qui n'est pas faisable économiquement. Un pH optimal est nécessaire pour avoir une bonne efficacité sans augmenter les coûts d'opération.

Un pH qui dépasse 10,5 n'affecte plus l'équilibre d'ionisation entre le  $\text{NH}_3$  et  $\text{NH}_4$  mais augmente les coûts de base pour hausser le pH et d'acide pour la neutralisation (Hidalgo et al., 2015).

### **2.5.2.3 Débit d'air**

Lei et al. (2007) ont ainsi démontré que l'efficacité du stripping était influencée par le rapport air/eau. L'étude a révélé qu'un taux d'élimination d'ammoniac plus élevé peut être obtenu après 12 h avec un débit d'air de 10 L/min, par rapport à un débit d'air de 5 et 3 L/min (moins de 5 VVM).

## 2.6 Engrais

Les engrais sont des substances organiques ou minérales destinées à l'agriculture pour des fins d'amélioration de la croissance des plantes tout en apportant des compléments d'éléments nutritifs. Ils contiennent souvent des macronutriments, tels que l'azote (N), le potassium (K) ou encore le phosphore (P), ainsi que des éléments secondaires tels que le calcium (Ca), le soufre (S) et le magnésium (Mg) (Jagner et Graneli, 1976).

Le trio « NPK » constitue aujourd'hui la base de la plupart des engrais. L'azote est l'élément le plus important et l'élément le plus controversé, en raison du phénomène de lixiviation, qui est lié à la forte solubilité du nitrate dans l'eau (Schrock, 2006).

On parle souvent des :

**Engrais ternaires** de type NPK si les trois sont associés ;

Engrais binaires NP, NK ou PK ;

**Engrais simples** s'ils sont constitués d'un seul de ces éléments N ou P ou K.

Tableau 2.5 Avantages des macronutriments pour les plantes

Éléments	Avantages
Azote (N)	Contribue à fabriquer en quantité et en vitesse les acides nucléiques, aminés ainsi que la synthèse de la chlorophylle et des protéines pour permettre une croissance plus rapide pour les plantes.
Phosphore (P)	Renforce la résistance des plantes et améliore le développement des racines.
Potassium (K)	Favorise la floraison et le développement des fruits.

### 2.6.1 Engrais organiques

Les engrais organiques sont généralement dérivés de plantes et d'animaux. Ils peuvent également être synthétisés, comme l'urée. Les premiers sont généralement des déchets industriels, tels que les déchets d'abattoirs : sang séché, cornes grillées, fumier de poisson, boues d'épuration. Leur apport en azote en décomposition est relativement lent et a pour effet de favoriser la reproduction rapide des microorganismes du sol.

La deuxième possibilité concerne les déchets végétaux : résidus verts non compostés ou non compostés, ils peuvent également être constitués de plantes spécialement cultivées sous forme d'engrais vert ou préparées à cet effet, comme les orties ou les algues. Ce sont également des

sous-produits de l'élevage, tels que les engrais, principalement composés de litière végétale et de fumier. Ce ne sont pas des animaux, mais des plantes plus ou moins digérées : boue, excréments, etc.

## **2.6.2 Engrais minéraux**

Les engrais minéraux sont conçus pour compenser le manque d'éléments dans le sol de nutriments inorganiques, en particulier l'azote, le phosphore et le potassium (Testud, 2005).

Les engrais minéraux, en particulier les apports azotés (N), ont largement contribué aux impressionnantes augmentations de rendement des cultures réalisées depuis les années 1950 (Robertson et Vitousek, 2009).

L'azote est également le nutriment essentiel pour la production d'un fertilisant avec un apport accru en azote qui conduit souvent à une production nette plus élevée (LeBauer et Treseder, 2008).

Les avantages des engrais minéraux sont les suivants :

- Fournis aux plantes les éléments nutritifs qui peuvent être absorbés immédiatement, ce qui est particulièrement intéressant dans certaines conditions (comme un sol frais au printemps) ;
- N'apportent aucune matière organique au sol pouvant modifier l'équilibre naturel des micro-organismes du sol ;
- En corrigeant certaines propriétés physiques et chimiques du sol (par exemple : chaux agricole), les plantes peuvent mieux absorber les nutriments (Agriculture, pêche et alimentation Québec).



## Informations sur l'article

En cours de publication à : **World journal of microbiology and biotechnology**

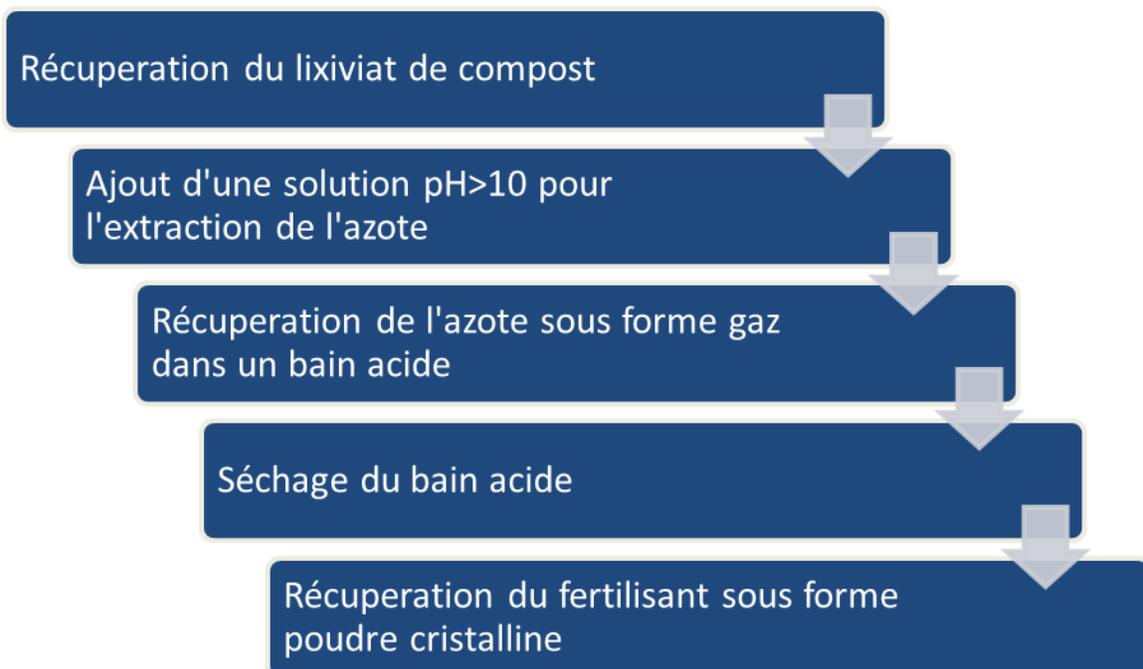
### Objectif général :

- Production d'un potentiel fertilisant issu des eaux usées de l'industrie agroalimentaire.

### Objectifs spécifiques :

- Extraire l'azote ammoniacal en état gazeux dans le lixiviat de compost;
- Produire un potentiel fertilisant sulfate d'ammonium à partir de l'azote et d'une solution alcaline.

### Méthodologie :





### 3 ARTICLE

---

**Optimized ammonium sulphate recovery by stripping-scrubbing sequence system from compost leachate at low temperature ranges (24 °C – 40 °C)**

**Récupération du sulfate d'ammonium à partir de la méthode de stripage (stripping) dans le lixiviat de compost à basse température (24 °C – 40 °C)**

Mohammed Amine Oudad<sup>1#</sup>, Pratik Kumar<sup>1#</sup>, Mona Chaali<sup>1</sup>, Satinder Kaur Brar<sup>1, 2\*</sup>, Antonio Avalos Ramirez<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institut National de la Recherche Scientifique (INRS), centre Eau Terre Environnement (ETE), Université du Québec, 490 Rue de la Couronne, Québec (QC), Canada G1K 9A9

<sup>2</sup>York university, 4700 Keele St, Toronto, ON M3J 1P3

<sup>3</sup>Centre National en Électrochimie et en Technologie Environnementales Inc, 2263 Avenue du Collège porte 7, Shawinigan, QC G9N 6V8

# Authors contributed equally

\*Corresponding author: [satinder.brar@ete.inrs.ca](mailto:satinder.brar@ete.inrs.ca); [Satinder.brar@lassonde.yorku.ca](mailto:Satinder.brar@lassonde.yorku.ca)

**World journal of microbiology and biotechnology**

### **3.1 Abstract**

Agro-industrial waste, such as compost leachate, are rich in nitrogen and hence their release to the environment can potentially lead to detrimental effects. This study focused on the development of a stripping process for recovering nitrogen from compost leachate. Several experiments were carried out to identify the optimum conditions of temperature, airflow rate and pH that provides effective recovery of nitrogen from the leachate. The most energy and chemical saving experimental condition was found out to be at temperature of 40 °C, an airflow rate of 2 VVM and a pH of 10.5. A stripping efficiency of about 94 % was observed upon on the use of an air flowrate of 2 VVM and a 71 % recovery in sulfuric acid to finally obtain ammonium sulfate. The experiment was performed using a leachate volume of 500 mL, with an  $\text{NH}_4^+$  concentration of 600 mg/L, and during the absorption, the total ammonium was recovered as 214 mg/150 mL of sulfuric acid solution (2 % v/v), which makes a total recovery of 71 % of initial ammonium concentration. After drying and through subsequent gravimetric analysis by Barium chloride method, 1.5 g of ammonium sulphate was reported from the use and processing (stripping and absorption) of 1 litre of raw leachate. This chemical recovery of raw leachate waste is of immense use because not only the ammonium concentration in it be reduced but it can be resourced out to obtain a fertilizer product in form of ammonium sulphate which will contribute to a good yield of agricultural land.

**Keywords:** Stripping, Compost leachate, Ammonium sulfate, Fertilizer production.

### 3.2 Introduction

While industry evolution has contributed to world economic growth, it also created multiple sources of waste. The management of the agro-industrial wastes has become one of the major issues and challenge for the farmers and agro-industry professionals. Infact, the province of Quebec produced 1.3 million tonnes of green and agro-industrial wastes annually of which only 155,000 tonnes are recycled or valorized (Recyc-Québec, 2013). In addition, agro-industrial wastes could significantly increase the global warming caused by the emission of greenhouse gases (GHG) mainly  $CH_4$  and  $N_2O$ . The presence of ammoniacal nitrogen ( $NH_4$ ) in waters can lead to the production of nitrites and nitrates through biological oxidation. This process is called nitrification and results in the consumption of oxygen in the water course.

Compost leachate is an important source of nitrogen. The released of nitrogen into the environment has become one of the contamination sources for the ecosystem. In the last decade, considerable efforts have been made to reduce the amount of nitrogen in the environment. This essential nutrient can be present in several forms such as ammonia, ammonium, nitrite or nitrate. The ammonium is the most abundant forms of nitrogen in the environment because ammonium ( $NH_4^+$ ) is easier to assimilate by the plants than nitrate ( $NO_3^-$ ) and the former is already a reduced form of nitrogen (N) and therefore allows for energy saving dynamics during nitrogen metabolism in the plant.

In addition, the release of the ammonium into the natural environment caused aquatic eutrophication and soil acidification due to the production of ammonia ( $NH_3$ ) gas (Sandars, Audsley et al. 2003). In order to avoid the impacts of nitrogen on the environment, the valorization and the production of value by-product such as ammonium sulphate for agriculture exploitation as fertilizer could be one of the solutions for improving waste management in areas with a structural nitrogen surplus. There is a need to develop treatments and valorization

methods for agro-industrial (such as leachate) wastes, which contain high amount of nitrogen up to 2000 ppm. However, in the current project moderate ammonium concentration raw leachate (600 mg/L) has been utilized for obtaining the ammonium sulphate. Ammonium removal can be achieved using chemical, physical or biological treatments. Biological treatments are known to be effective and economical, but they need to be controlled. especially, for the effluents where the temperature, pH and water quality varies significantly (Jermakka, Wendling et al. 2015). Moreover, biological process fails to effectively process ammonium if present at a concentration higher than 100 ppm. On the other hand, the chemical treatments can be performed in a short period, and they are less sensitive to pH and temperature variations (Chlot, Widerlund and al. 2011, Chlot 2013). There are several types of chemical processes, including electrochemical, geochemical and other treatments as well as oxidation processes.

Air stripping is one of the widely used methods in the industry. This method is based on the fact that the  $NH_3 - NH_4$  equilibrium depending on the pH (pKa 9.3) (Deng 2014). When the pH is higher than 10.5 and parameters such as temperature and air flow are optimal, the efficiency can achieve more than 95% (Jermakka, Wendling and al. 2015). The  $NH_3$  is then separated by evaporation and released into the air or collected in an acid solution for reuse. The costs associated with this type of treatment are very high due to the need to add reagents (salts for example) to raise the pH, provide a high air flow rate and maintain a high temperature (Alitalo, Kyrö and al. 2012). As reported by (Limoli, Langone and al. 2016), the ammonia stripping process can be done in four steps: (1) conversion of ammonium ions ( $NH_4$ ) to ammonia gas ( $NH_3$ ), (2) diffusion of  $NH_3$  to the air-water interface, (3) release of  $NH_3$  to the air at the interface and (4) diffusion of  $NH_3$  from the air-water interface into the air above (air-side mass transfer).

The aim of this paper is to further optimize the stripping experimental conditions in terms of temperature, air flowrate and pH of the ammonium source solution (here compost leachate waste). Also, the ammonium treatment is staged to obtain a suitable by-product (fertilizer: Ammonium Sulphate) which can be applied in the agricultural context.

### 3.3 Materials and methods

#### 3.3.1 Chemicals and Reagents

All the chemicals used (KOH, NaOH, BaCl<sub>2</sub>, HCl) were of high purity and they were purchased from Fisher Scientific (Ottawa, Ontario, Canada).

#### 3.3.2 Sampling of compost leachate

Compost leachate used in this study was obtained from a farm near to Québec city (Canada), and was stored at 4°C. The NH<sub>4</sub><sup>+</sup> concentration was 410 ppm, and 7.9 for pH. Table 3.3.1 details the other characterization details of the raw compost leachate.

Table 3.1: Parameters of compost leachate

<i>Parameters</i>	<i>Value</i>
pH	7.9
NH <sub>4</sub>	410 mg/L
COD	5356 mg/L
BOD <sub>5</sub>	1200 mg/L
TS	5.695 mg/L
TSS	0.93 mg/L
Conductivity	7.87 Ms/cm
Turbidity	>1000 NTU
VS	850 mg/L
Total organic carbon (TOC)	890 ppm
Al	0.819 mg/L
Ca	152 mg/L
Cr	0.012 mg/L
Cu	0.024 mg/L
Fe	12.9 mg/L
K	435 mg/L
Mg	49.4 mg/L
Mn	2.14 mg/L
Na	135 mg/L
Zn	0.078 mg/L

### **3.3.3 Analytic methods**

Total suspended solids (TSS), volatile suspended solids (VSS) were measured following procedures in the standard method (APHA 1998). The pH values of the samples were determined using ecomet pH meter p25.

Aeration was determined by ActiveAqua AAPA15L air pump. The temperature has been regulated by the Heidolph (HB) digital water bath. The chemical oxygen demand (COD), suspended solids (SS) conductivity was determined using the protocol of the Centre d'expertise d'analyse environnementale du Québec (CEAEQ) And APHA 1998.

### **3.3.4 Optimisation using statistical methods**

The air-stripping conditions were optimised by Design Expert software (Version 7.0). The Box-Behnken experimental design was used to study the efficiency of stripping process using different conditions. The statistical analysis was performed using 3 factors (temperature, pH and airflow rate) and one response (efficiency of stripping).

The optimal condition for effective ammonium stripping was identified by statistical analysis. All the experiments were carried out in duplicates and the average and standard deviation (only for triplicates) were calculated.

### **3.3.5 Ammonia stripping conditions**

Ammonia stripping of the compost leachate was performed in a 1L Erlenmeyer flask (ID 130 mm x H 245mm), the working volume was 0.5 L. The air flow rate was controlled at two levels: 2 VVM and 4 VVM using air bubbles, the pH was studied at three levels viz. to 9.0, 10.5, 12.0 using 2% each of (w/w) sodium hydroxide and potassium hydroxide as the base variables (to increase pH). The ammonia stripping reactor was kept at 24 °C, 32 °C and 40 °C. Table 2 presents the experimental trials or combination (9 of them) for each NaOH and KOH base

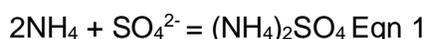
variable, conducted to study the response for the best stripping efficiency of ammonia gas from the raw compost leachate solution.

**Table 3.2: Stripping test optimization by Box-Behnken method (for both NaOH and KOH)**

<i>Tests</i>	<i>Temperature (°C)</i>	<i>pH</i>	<i>Air flow (L/min)</i>
1	32	12	1
2	24	12	2
3	32	10.5	2
4	24	9	2
5	40	9	2
6	32	9	1
7	40	10.5	1
8	40	12	2
9	24	10.5	1

### **3.3.6 Absorption of ammonium ion in sulphate solution (0.2 M sulphuric acid)**

The absorption phase experiment was conducted in series with the stripping module and was performed only for test no 7 (most economical experimental condition). The optimized result conditions is discussed more in detail in section 3. The chemical reaction between the ammonia gas (stripped) and the sulphate ions present in the absorbing solution is represented by the equation below:



The absorption solution (0.2 M sulphuric acid; 150 ml) containing stripped/dissolved ammonia gas named as mixture A was dried at 60 °C overnight and a concentrated solution (containing ammonium sulphate) was obtained (10 ml).

### **3.3.7 Sulfate determination in the jelly obtained (potential ammonium sulfate fertilizer)**

The sulfate content of potential ammonia fertiliser was determined gravimetrically. Barium chloride, 5% w/w, was added to the ammonium sulfate solution obtained to form barium sulfate precipitate, which was quantified gravimetrically. This precipitation was done to determine the weight of sulfate contained in the potential fertilizer. The barium sulfate precipitate was filtered from the solution and dried at 60°C and the dry weight was obtained. This dry weight of barium sulfate obtained was then used to determine the sulfate present in the ammonium sulphate solution obtained after absorption step via stoichiometric calculations.

### **3.4 Results and discussion**

#### **3.4.1 Stripping of ammonium ions from leachate at various physical conditions**

Figure 3.1 and Figure 3.2 represents the ammonium concentration profile in the flask containing compost leachate (initial concentration: 410 mg/L) when KOH and NaOH were used as the base, respectively. The maximum ammonium removal efficiency was found to be 93.7% and 95.4% for KOH and NaOH, respectively (test 7 for both) where experimental condition was 40 °C, pH 10.5 and a flow rate of 2 VVM. It is to be noted that test 8 experimental conditions showed a slightly better removal efficiency of ammonium ions for both KOH (94.1%) and NaOH (97.1%), however, the excess use of base (pH 12 over pH 10.5) and a higher air flow (4 VVM over 2 VVM) makes the removal process comparatively less economical.

#### **3.4.2 Effect of temperature**

As compared to test 7 (best experimental condition based on ammonium removal value), test 9 showed 69.8% and 64.7% less ammonium ion removal for NaOH and KOH, respectively, where the latter exhibited similar pH and air flowrate but a lower temperature condition (24 °C as compared to 40 °C). In addition, test 9 was performed for 28 hours as compared to test 7 which ran for 12 h. Similarly, comparing the result of test 2 (24 h) with test 8 (8 h; 16 h less than test 2) where pH and air flow was same (pH 12 and flow rate 2 4 VVM), the ammonium ion removal efficiency at 24 °C dropped by 60.4 % and 42.9 % as compared to 40 °C for KOH and NaOH, respectively.

Also, it can be inferred from the above observation (at fixed temperature: 24 °C) that a rise in pH from 10.5 to 12 (test 2 and test 9 comparison<sup>1</sup>) as well as air flow rate (from 2 VVM to 4 VVM), the removal efficiency increased by 9.9 % and 23.4 % for KOH and NaOH, respectively. So, it can be inferred that NaOH as a base is performing better in stripping of ammonium ion as

---

<sup>1</sup> Time duration for experiment is almost same (24 hr for test 2 and 28 hr test 9)

compared to KOH. Similarly, comparing test 3 and test 6 at a fixed temperature of 32 °C, increase in pH (9 to 10.5) and flow rate, the ammonium removal efficiency enhanced by 45.2% and 47.5% for KOH and NaOH, respectively. These two comparisons discussed above suggested that a rise in temperature from 24°C to 32°C and at a lower pH range (9-10.5) resulted in a better ammonium ion stripping ( $45.2\% - 9.9\% = 35.3\%$ ) as compared to higher pH range of 10.5-12 ( $45.2\% - 23.4\% = 21.8\%$ ).

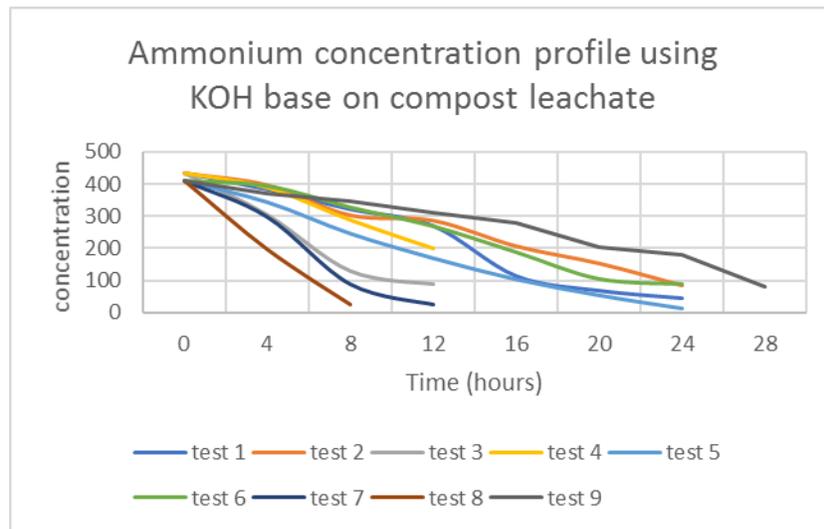
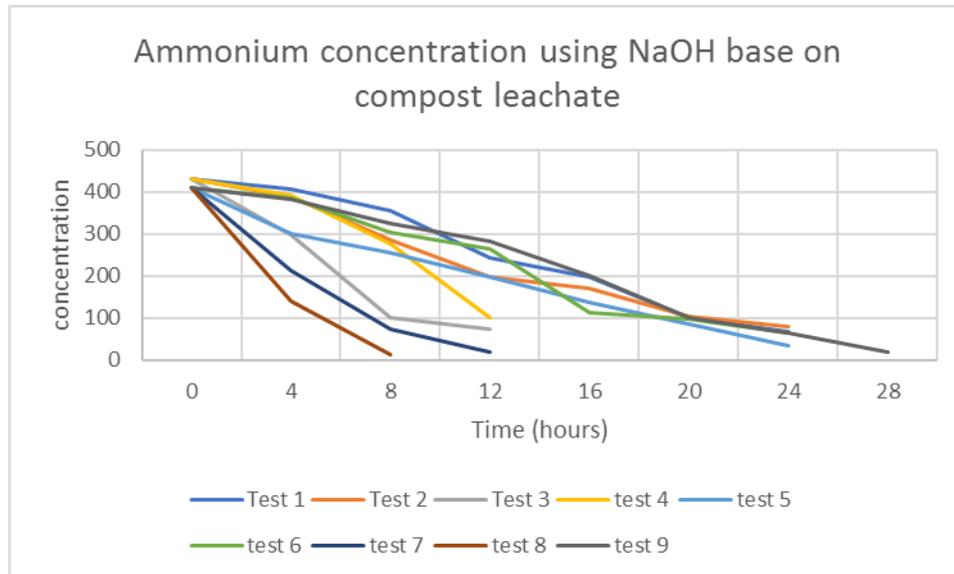


Figure 3.3.1: Ammonium concentration profile using KOH base on compost leachate

### 3.4.3 pH and flow rate

The effect of pH is found to be important in the stripping process, especially when using KOH as the base. Comparing test 2 and test 4, it can be observed that the final ammonium ion removal efficiency in the latter remained constant at 54.1% for KOH and 76.3% for NaOH after 12h of experiment. However, keeping the temperature and flow rate same (24°C and 4 VVM) and elevating the pH from 9 to 12 (test 2), at 12h level, the ammonium ion removal efficiency was found to be 20.3% and 22.2% lower than the former (pH 9). But, observing the ammonium ion removal at an extended time period (24h), it was observed that the removal efficiency further elevated up to 80% for both KOH and NaOH. Hence, it is to be noted that during test 4 (pH 9), the exhaustion of  $\text{OH}^-$  ions occurred more quickly than test 2 conditions (pH 12).



**Figure 3.3.2: Ammonium concentration profiling using NaOH base on compost leachate**

To understand the significance of ammonium ion removal at an increased temperature (from 24°C to 32°C) and decrease in flow rate (4 VVM to 1 VVM), a comparison between test 1 & test 6 with test 2 & test 4 is drawn. It can be observed that only at higher pH (pH 12), the ammonium removal efficiency has showed an increase in trend as compared to lower pH (pH 9), where the latter has shown constant efficiency after 12h. Thus, the process can be further economized if the temperature is raised (by just 8 °C) and flow rate is decreased by half (from 4 VVM to 2 VVM), assuming the cost incurs for rise in temperature (by 8 °C) is less than the rise in flow rate parameter.

Further, it is interesting to compare test 1 which exhibited an economized treatment condition (as per the discussed above) and test 7 that has shown the best treatment conditions in terms of ammonium ion removal efficiency. It can be observed that increasing the temperature from 32°C to 40°C and decreasing the pH from 12 to 10.5 and keeping the flow rate same (1 VVM), test 7 seems to be a better choice. Thus, the cost of chemical (base) can be saved by increasing the temperature by only 8°C. Moreover, test 7 has shown around 10% better ammonia stripping as compared to test 1 (for NaOH base).

### 3.4.4 Effect of base (NaOH and KOH)

From Figure 1 (KOH) and Figure 2 (NaOH), it can be observed that there is no significant difference in various test results (p-value = 0.38), except test 9 where the use of KOH as a base has showed 80% ammonium removal efficiency as compared to 96% for NaOH case. It might be due to less temperature as well as less air flowrate conditions. This experimental condition might have restricted the volumetric mass transfer rate between the base and ammonium ions in the leachate. However, as discussed above, the best economized process remains test no. 7. In the next section, the discussion will be related to the production of ammonium sulphate generated as a reaction product of the stripped ammonia gas obtained from the raw leachate and the sulphate ion present in the sulphuric acid solution (known as absorption solution).

### 3.4.5 Absorption of ammonium ion in sulphate solution (0.2 M sulphuric acid)

From the concentrated solution of ammonium sulphate (10 ml as discussed in section 2), 1 ml was pipetted (step-by-step) into a mixing solution (200 rpm) of 85 ml of 5% (w/w) BaCl<sub>2</sub> solution (mixture B). The following reaction was expected in mixture B which is as shown below:



Due to the above reaction, mixture B produced white turbid solution (Barium Sulphate formation). Mixture B was dried in the oven at  $60 \pm 2$  °C to get the white precipitate of formed Barium Sulphate. The dried weight obtained was considered by taking the average of two trials. The mean value of the dried weight was taken as 0.4 gm.

It was assumed that the reaction mixture A contained enough sulphate ions to get combined with Barium ions from BaCl<sub>2</sub>. From Equation 1, 2 moles of ammonium ions are equivalent to 1 mole of sulphate utilized in the formation of ammonium sulphate (AS). From equation 2, 1 mole of AS forms 1 mole of Barium sulphate (BS). Hence, 0.4 gm of formed ppt of BS is given by 0.226 gm of AS (molar-weight calculation: eq.2). However, this AS is a result of ammonium ions

dissolved in mixture A. Hence, from equation 1, 16.8 mg of  $\text{NH}_4^+$  ions will require 45 mg of  $\text{SO}_4^{2-}$  ions (molar-weight calculation). However, this 226 mg of AS formed because of equation 2 is equivalent to 164 mg of total sulphate (molar-weight calculation: eq.1). Hence, sulphate that remained uncombine with ammonium ions and is present in mixture B is equal to 164 mg – 45 mg = 119 mg. In the subsequent discussion, focus is only on utilized sulphate (or that combined with ammonium ions) so as to not overestimate the AS formation. Thus, 45 mg of effective sulphate ions is equivalent to 62 mg of AS (molar-weight calculation from equation 1). This means, 16.8 mg of ammonium ions (dissolved stripped ammonia from raw compost leachate) is equal to 62 mg of AS formation. And since, 1L of raw leachate contains 600 mg of ammonium (effective stripped ammonium ion: 428 mg), it is concluded that 1 L of raw leachate will produce an effective of 1.54 gram of AS (for a fair calculation, refer appendix A).

### 3.4.6 Nitrogen recovery by stripping

Table 3.3: comparison to other results (stripping)

<i>Papers (ref)</i>	<i>Product utilized</i>	<i>Exp. Parameters</i>	<i>Efficiency of stripping N</i>
Sigurnjak, I., and al. (2019)	Pig manure	pH, air cleaning	80%
Pradhan, S. K., and al. (2017)	Human urine	pH, flow rate, T°C	85 – 99%
Laureni, M., and al. (2013)	Pig slurries	pH, flow rate, T°C	>80%
Ippersiel, D., and al. (2012)	Pig manure	pH, air recirculation, T°C	95%
Raquibul, A. and H. Md Delwar (2009)	Wastewater	pH, air flow	85 – 92%

The ammoniacal nitrogen extraction experiment in the study of (Pradhan, SK, and al. 2017), was performed from 700 mL of human urine with a pH above 12, the results demonstrate that between 85 and 99% of the nitrogen concentration is recovered in 28 hours at a temperature of 40 ° C, and in 32 hours at 30 ° C.

Regarding (Laureni, M and al. 2013), the stripping experiment was carried out on a glass column 100 cm high and 6 cm in diameter, the experiments were carried out over an interval of 3h 45min at constant flow temperatures (40 ° C / 20 L min<sup>-1</sup> and 50 ° C / 45 mL min<sup>-1</sup>) on a volume of 2 L and a pH ranging to 9.5 for a efficiency more than 80%.

According to the experience of (Ippersiel, D., and al. 2012), the experiment was made with a coupling between electrodialysis and stripping, for the purpose of producing nitrogen in order to use it as fertilizing potential.

Electrodialysis is used in this study to transform ammonia from manure in a dilute solution to a solution separated by an ion exchange membrane. The extraction made by the electrodetic analysis of the manure concentrate is done without modification of the pH which will then be found on an acid bath. The recovery efficiency has reached 95% extraction but requires a great use of energy and sophisticated technologies.

Comparing the results of the other studies in Table 3.3, the recovery rate on this current study was slightly over 94% during stripping, but the recovery did not reach more than 71%.

On this basis, this present study can be considered a success because according to the control parameters, the temperature did not exceed 30 ° C during the experiment which may make the experiment economically successful.

This potential ammonium sulphate can be used as a fertilizer for agricultural soils on alkaline or neutral grounds (the pH of ammonium sulphate is acidic).

### 3.4.7 Use of ammonium sulfate on agricultural land

In this study, 1 kg of ammonium sulfate produced by compost leachate with N = 600mg L<sup>-1</sup>, required 0.66m<sup>3</sup> of compost leachate.

With this volume of leachate, a production of 1Kg of ammonium sulfate can impact the yield of foods, such as wheat, rice, corn ...etc.

**Table 3.4: use of ammonium sulfate for vegetable production**

<i><b>Production</b></i>	<i><b>Yield Kg N ha<sup>-1</sup></b></i>	<i><b>Type of land</b></i>	<i><b>References</b></i>
<b>Wheat</b>	>300	pH 6.6	(Hafez EE and al. 2012)
<b>Rice</b>	68.45	Acidic (pH 5.2 -0.6 after adding ammonium sulfate)	(Fageria N, and al.2010)
<b>Corn</b>	The yield can increase to 11% with adding AS	pH 6 to 7.4	(Soltani N and al. 2011)

### **3.5 Conclusion**

At the end of this research work, we achieved our main objective of producing a potential fertilizer from the compost leachate. 1.5 g of ammonium sulfate was obtained from 1L of the leachate used in the current study. Ammonium sulfate, a white crystalline powder, is soluble in water and is widely used as a fertilizer. In this research ammonium sulfate was produced using compost leachate, which is considered environmentally hazardous liquid waste.

The effectiveness of the stripping and absorption of ammonium to ammonium sulfate was investigated at lab scale in the current study. The next step would be to produce this fertilizer on an industrial scale to recover nitrogen from compost leachate as well as other nitrogen rich agro-industrial residues. Among the recommendations that we can deduce at the end of this mastery research work is to be able to follow the stripping method used in this work, but on waste that has a high concentration of ammoniacal nitrogen, beyond 1000 ppm so that its production is economically feasible.

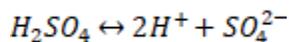
## Appendix A

Absorption part :

*1L of compost leachate (600 mg) → 428 mg  $NH_4^+(S)$  after absorption*

$$\frac{1000}{428} \rightarrow 1 \text{ mg } NH_4^+(S) \rightarrow 3,6 \text{ mg AS}$$

**Step 1 :** In the absorption part, we took 3 mL of sulfuric acid  $H_2SO_4$  and we add 150 mL of distilled water.



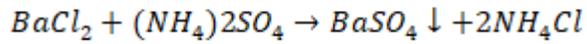
- Molar mass of  $(2H^+)$  = 2
- Molar mass of  $SO_4^{2-}$  = 96

**Step 2 :** we put 150 mL of  $H_2SO_4$  in the oven at 60°C overnight.

After drying we get 10 mL of our acid solution.

- $NH_4^+ \rightarrow 168 \text{ mg}$  ;
- $SO_4^{2-} \rightarrow 5400 \text{ mg}$ .

**Gravimetric method :** determination for the concentration of sulfate in the ammonium sulfate.



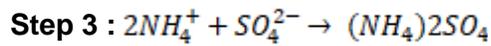
- In the  $\text{BaSO}_4$ : we have utilized sulfate + non utilized sulfate.

1.  $233 \text{ mg} \rightarrow 132 \text{ mg}$

2.  $\frac{132}{233} \text{ mg} \rightarrow 1 \text{ mg}$

3.  $\frac{132}{233} \times 400 \text{ mg} \rightarrow 400 \text{ mg}$

4.  $= 226 \text{ AS (utilized + non utilized sulfate)}$



$$36 \text{ mg} \rightarrow 132 \text{ mg AS}$$

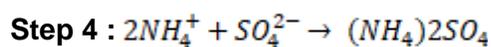
$$36 \text{ mg NH}_4^+ \equiv 96 \text{ mg SO}_4^{2-} \text{ (US)}$$

$$1 \text{ mg NH}_4^+ \equiv \frac{96}{36} \times 16.8 \text{ (US)}$$

$$16.8 \text{ mg NH}_4^+ \equiv \frac{96}{36} \times 16.8 \text{ (US)}$$

$$\equiv 44.8 \text{ mg (US)}$$

$$\cong 45 \text{ mg (US)}$$



$$96 \rightarrow 132\text{mg AS}$$

$$\frac{96}{132}\text{mg} \rightarrow 1\text{mg AS}$$

$$\frac{96}{132} \times 226\text{mg} \rightarrow 226\text{mg AS (utilized sulfate + non utilized sulfate)}$$

Total sulfate = 164mg : (utilized sulfate 45mg ; non utilized sulfate 119mg)

$$1\text{mg SO}_4^{2-} \rightarrow \frac{132}{96}\text{mg AS}$$

$$45\text{mg SO}_4^{2-} \rightarrow \frac{132}{96} \times 45\text{mg AS} \approx 62\text{mg AS}$$



#### 4 BIBLIOGRAPHIE ARTICLE

---

- Alitalo, A., Kyrö, A., & Aura, E. (2012). Ammonia stripping of biologically treated liquid manure. *Journal of Environmental Quality* 41(1), 273-280.
- Chlot, S. (2013). Nitrogen and phosphorus interactions and transformations in cold-climate mine water recipients. Dissertation, Luleå University of Technology, Division of Geosciences and Environmental Engineering, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering. Luleå 2013. Available: Sara\_Chlot\_Doc2013.pdf.
- Chlot, S., Widerlund, A., Siergieiev, D., Ecke, F., Husson, E., & Öhlander, B. (2011). Modelling nitrogen transformations in waters receiving mine effluents. *Science of the Total Environment* 409(21), 4585-4595.
- Deng, Q. (2014). Ammonia removal and recovery from wastewater using natural zeolite: an integrated system for regeneration by air stripping followed ion exchange. M.Sc. Thesis, Civil Eng., University of Waterloo, Ontario, Canada, 121 p.
- Fageria, N., Dos Santos, A., & Moraes, M. (2010). Influence of urea and ammonium sulfate on soil acidity indices in lowland rice production. *Communications in soil science and plant analysis*, 41(13), 1565-1575.
- Hafez, E. E. D. M. M., & Kobata, T. (2012). The effect of different nitrogen sources from urea and ammonium sulfate on the spikelet number in Egyptian spring wheat cultivars on well watered pot soils. *Plant Production Science*, 15(4), 332-338.
- Ippersiel, D., Mondor, M., Lamarche, F., Tremblay, F., Dubreuil, J., & Masse, L. (2012). Nitrogen potential recovery and concentration of ammonia from swine manure using electro dialysis coupled with air stripping. *Journal of Environmental Management*, 95, S165-S169.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., Merta, E., Laine-Ylijoki, J., Kaartinen, T.T., & Mroueh, U.M. (2015). Nitrogen compounds at mines and quarries: Sources, behaviour and removal from mine and quarry waters – Literature study. VTT Technical Research Centre of Finland, Finland.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., & Vikman, M. (2015). Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45(7), 703-748.

- Limoli, A., Langone, M., & Andreottola, G. (2016). Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process. *Journal of Environmental Management* 176, 1-10.
- Laureni, M., Palatsi, J., Llovera, M., & Bonmatí, A. (2013). Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(9), 1654-1662.
- Pradhan, S. K., Mikola, A., & Vahala, R. (2017). Nitrogen and phosphorus harvesting from human urine using a stripping, absorption, and precipitation process. *Environmental science & technology*, 51(9), 5165-5171.
- Raquibul, A., & Md Delwar, H. (2009). Effect of packing materials and other parameters on the air stripping process for the removal of ammonia from the wastewater of natural gas fertilizer factory. *Journal of Water Resource and Protection*, 2009.
- Recyc-Québec (2013) Website: <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/entreprises-organismes/matieres-organiques/guides-et-etudes/residus-organiques-entreprises>.
- Sandars, D., Audsley, E., Canete, C., Cumby, T., Scotford, I., & Williams, A. (2003). Environmental benefits of livestock manure management practices and technology by life cycle assessment. *Biosystems Engineering* 84(3), 267-281.
- Sigumjak, I., Brienza, C., Snauwaert, E., De Dobbelaere, A., De Mey, J., Vaneeckhaute, C., . . . Meers, E. (2019). Production and performance of bio-based mineral fertilizers from agricultural waste using ammonia (stripping-) scrubbing technology. *Waste Management*, 89, 265-274.
- Soltani, N., Nurse, R., Robinson, D., & Sikkema, P. (2011). Effect of ammonium sulfate and water hardness on glyphosate and glufosinate activity in corn. *Canadian Journal of Plant Science*, 91(6), 1053-1059.

## 5 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

---

Le secteur agro-alimentaire génère des quantités très importantes de déchets chaque année. Les teneurs en azote restent très élevées dans certains de ces déchets dont les lixiviats de compost. Les traitements biologiques sont peu praticables car ils demandent un suivi qui doit être fait continuellement, c'est pour cela que la présente étude s'est portée sur le procédé de stripping. L'objectif de cette recherche est tout d'abord d'extraire de l'azote ammoniacal à partir des lixiviats de compost issus des déchets organiques, cet azote sera introduit dans un bain acide qui par la suite va se transformer sous forme de sulfate d'ammonium.

Des tests de stripping ont été réalisés à partir de lixiviats de compost contenant initialement entre 410 et 600 mg  $\text{NH}_4/\text{L}$ . Les résultats ont démontré que l'élimination de l'azote ammoniacal par cette méthode dépend fortement de la température, du pH et du débit d'air utilisés durant ce procédé. L'utilisation des conditions optimales a permis d'éliminer 94% de l'azote ammoniacal présent dans les lixiviats. L'ammoniac gazeux a été récupéré par barbotage dans une solution d'acide sulfurique. Cette étape a permis de récupérer 71% de l'azote ammoniacal sous forme de sulfate d'ammonium ayant une concentration de 0,21 g N/L. La solution de sulfate d'ammonium a ensuite été séchée à 60°C ce qui a donné une récupération de 1,5 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  produite par un litre de lixiviat traité.

L'efficacité de l'extraction et de l'absorption de l'ammonium sous forme de sulfate d'ammonium a été étudiée à l'échelle du laboratoire dans la présente étude. La prochaine étape devrait viser à étudier la production de cet engrais à l'échelle du pilote préindustriel pour récupérer l'azote du lixiviat de compost, ainsi que d'autres résidus agro-industriels riches en azote.

Il serait également intéressant de pouvoir évaluer la méthode de stripping utilisée dans ce travail, mais sur des déchets à plus forte concentration en azote ammoniacal, soit au-delà de 1 000 mg/L, ce qui favoriserait la rentabilité du procédé.

L'originalité de ce travail est d'avoir effectué plusieurs tests pour évaluer les paramètres ( $T^\circ\text{C}$ , pH, Q air) qui donneront ainsi un rendement meilleur avec moins de coûts énergétiques.

Selon les résultats de cette étude, il est préférable d'utiliser un lixiviat très concentré en N pour récupérer une concentration de fertilisant au-delà de 0,5 g N/L, ce qui facilitera et améliorera les rendements de récupération d'azote.

D'autre part, la méthodologie adoptée ne permettait pas de quantifier l'azote par rapport au rendement de plusieurs cultures.

Enfin, nous avons pu atteindre l'objectif de cette recherche qui est la récupération d'un potentiel fertilisant. Comme recommandations futures pour de meilleurs résultats, il est préférable que le lixiviat de compost ait une forte concentration en azote (plus de 1000 ppm). Pour une récupération plus importante de sulfate d'ammonium.

## 6 BIBLIOGRAPHIE

---

- Alitalo, A., Kyrö, A., & Aura, E. (2012). Ammonia stripping of biologically treated liquid manure. *Journal of Environmental Quality* 41(1), 273-280.
- Arai, Y., & Sparks, D.L. (2001). ATR–FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite–water interface. *Journal of Colloid and Interface Science* 241(2), 317-326.
- ASAE (2002). Standards engineering practices data. American Society for Agricultural Engineering, St-Joseph, Michigan, USA, 1041 pages.
- Bailey, B.L., Smith, L.J., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., Smith, L., & Segó, D.C. (2013). The Diavik waste rock project: Persistence of contaminants from blasting agents in waste rock effluent. *Applied Geochemistry* 36, 256-270.
- Bergeron, M., Corbeil, C., & Arsenault, S. (2002). Diagnose écologique du lac Saint-Augustin. Document préparé pour la municipalité de Saint-Augustin-de-Desmaures par EXXEP Environnement, Québec, QC, Canada.
- Borzacconi, L., Ottonello, G., Castelló, E., Pelaez, H., Gazzola, A., & Viñas, M. (1999). Denitrification in a carbon and nitrogen removal system for leachate treatment: performance of a upflow sludge blanket (USB) reactor. *Water Science and Technology* 40(8), 145-151.
- Brink, N. (1993). Composting of food waste and catching nitrogen. *Acta Agriculturae Scandinavica B-Plant Soil Sciences* 43(2), 114-120.
- Campos, J.C., Moura, A.P., Costa, L., Yokoyama, F.V., Arouja, D.F., & Cammarota, M.C. (2013). Evaluation of pH, alkalinity and temperature during air stripping process for ammonia removal from landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health* 48(9), 1105–1113.
- Chien, S.H., Gearhart, M.M., & Villagarcía, S. (2011). Comparison of ammonium sulfate with other nitrogen and sulfur fertilizers in increasing crop production and minimizing environmental impact: a review. *Soil Science* 176(7), 327-335.
- Chlot, S. (2013). Nitrogen and phosphorus interactions and transformations in cold-climate mine water recipients. Dissertation, Luleå University of Technology, Division of Geosciences and Environmental Engineering, Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering. Luleå 2013. Available: Sara\_Chlot\_Doc2013.pdf.

- Chlot, S., Widerlund, A., Siergieiev, D., Ecke, F., Husson, E., & Öhlander, B. (2011). Modelling nitrogen transformations in waters receiving mine effluents. *Science of the Total Environment* 409(21), 4585-4595.
- Dale, C., Laliberte, M., Oliphant, D., & Ekenberg, M. (2015). Wastewater treatment using MBBR in cold climates. *Proceedings of Mine Water Solutions in Extreme Environments*. ISBN: 978-0-9917905-7-9
- Demin, O.A., Dudeney, A., & Tarasova, I. (2002). Remediation of ammonia-rich minewater in constructed wetlands. *Environmental Technology* 23(5), 497-514.
- Deng, Q. (2014). Ammonia removal and recovery from wastewater using natural zeolite: an integrated system for regeneration by air stripping followed ion exchange. M.Sc. Thesis, Civil Eng., University of Waterloo, Ontario, Canada, 121 p.
- Edelmann, W., & Engeli, H. (1993). Combined digestion and composting of organic industrial and municipal wastes in Switzerland. *Water Science and Technology* 27(2), 169-182.
- Equiterre (2009). Les amendements organiques: Fumier et compost. Chapitre 12, Guide de la gestion globale de la ferme maraichère biologique et diversifiée.
- Gouvernement du Canada (2015) Ligne directrice sur le rejet de l'ammoniac dissous dans l'eau se trouvant dans les effluents d'eaux usées. Mai 2015. Site web: <https://www.ec.gc.ca/lcpe-cepa/default.asp?lang=Fr&n=B7CE1A5E&offset=1&toc=hide#figure1>.
- Gouvernement du Canada (2021) Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada : document technique – le nitrate et le nitrite (2021). Site web: <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/publications/vie-saine/recommandations-pour-qualite-eau-potable-canada-document-technique-nitrate-et-nitrite.html>.
- Hessle, A., Bertilsson, J., Stenberg, B., Kumm, K.I., & Sonesson, U. (2017). Combining environmentally and economically sustainable dairy and beef production in Sweden. *Agricultural Systems* 156, 105-114.
- Hidalgo, D., Corona, F., Martin-Marroquin, J.M., Alamo, J.D. & Alicia, A. (2015) Resource recovery from anaerobic digestate: struvite crystallisation versus ammonia stripping. *Desalination and Water Treatment* 57(6), 2626–2632.
- Jagner, D., & Graneli, A. (1976). Potentiometric stripping analysis. *Analytica Chimica Acta* 83, 19-26.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., Merta, E., Laine-Ylijoki, J., Kaartinen, T.T., & Mroueh, U.M. (2015). Nitrogen compounds at mines and

- quarries: Sources, behaviour and removal from mine and quarry waters – Literature study. VTT Technical Research Centre of Finland, Finland.
- Jermakka, J., Wendling, L., Sohlberg, E., Heinonen, H., & Vikman, M. (2015). Potential technologies for the removal and recovery of nitrogen compounds from mine and quarry waters in subarctic conditions. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 45(7), 703-748.
- Jolliet, O., & Hauschild, M. (2005). Modeling the influence of intermittent rain events on long-term fate and transport of organic air pollutants. *Environmental Science & Technology* 39(12), 4513-4522.
- Kartohardjono, S., Putri, M.H., Fahmiati, S., Fitriasari, E., Ajeng, C., & Bismo, S. (2012). Combination of ozonation process and absorption through membrane contactor using natural hot spring water as absorbent to remove ammonia from wastewater. *Journal of Environmental Science and Engineering. A*, 1(4A).
- Kinidi, L., Tan, I.A.W., Abdul Wahab, N.B., Tamrin, K.F.B., Hipolito, C.N., & Salleh, S.F. (2018). Recent development in ammonia stripping process for industrial wastewater treatment. *International Journal of Chemical Engineering*, Volume 2018, Article ID 3181087.
- Lafrance, C., Lessard, P., & Buelna, G. (1996). Evaluation de la filtration sur tourbe et compost pour le traitement de l'effluent d'une usine de compostage de résidus verts. *Canadian Journal of Civil Engineering* 23(5), 1041-1050.
- LeBauer, D.S., & Treseder, K.K. (2008). Nitrogen limitation of net primary productivity in terrestrial ecosystems is globally distributed. *Ecology* 89(2), 371-379.
- Lei, X.H., Sugiura, N., Feng, C.P. & Maekawa, T. (2007). Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. *Journal of Hazardous Materials* 145(3), 391–397.
- Limoli, A., Langone, M., & Andreottola, G. (2016). Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process. *Journal of Environmental Management* 176, 1-10.
- Liu, J., Zhong, J., Wang, Y., Liu, Q., Qian, G., Zhong, L., & Xu, Z. P. (2010). Effective bio-treatment of fresh leachate from pretreated municipal solid waste in an expanded granular sludge bed bioreactor. *Bioresource Technology* 101(5), 1447-1452.

- Lorick, D., Macura, B., Ahlström, M., Grimvall, A., & Harder, R. (2020). Effectiveness of struvite precipitation and ammonia stripping for recovery of phosphorus and nitrogen from anaerobic digestate: a systematic review. *Environmental Evidence*, 9(1), 1-20.
- Martin, C.C.S. (2015). Enhancing soil suppressiveness using compost and compost tea. Dans: *Organic Amendments and Soil Suppressiveness in Plant Disease Management*. Springer, pp. 25-49.
- Ouyang, Y., Evans, S.E., Friesen, M.L., & Tiemann, L.K. (2018). Effect of nitrogen fertilization on the abundance of nitrogen cycling genes in agricultural soils: a meta-analysis of field studies. *Soil Biology and Biochemistry*, 127, 71-78.
- Parawira, W., Murto, M., Zvauya, R., & Mattiasson, B. (2006). Comparative performance of a UASB reactor and an anaerobic packed-bed reactor when treating potato waste leachate. *Renewable Energy* 31(6), 893-903.
- Paugam, L., Taha, S., Cabon, J., Gondrexon, N., & Dorange, G. (2001). Nanofiltration de solutions de nitrate d'ammonium. Étude des paramètres influents. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 14(4), 511-523.
- Peigné, J., & Girardin, P. (2004). Environmental impacts of farm-scale composting practices. *Water, Air, and Soil Pollution* 153(1-4), 45-68.
- Purwono, A.R., Hibbaan, M., & Budihardjo, M.A. (2017). Ammonia-nitrogen (NH<sub>3</sub>-N) and ammonium-nitrogen (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N) equilibrium on the process of removing nitrogen by using tubular plastic media. *Journal of Materials and Environmental Science* 8, 4915-4922.
- Robertson, G.P., & Vitousek, P.M. (2009). Nitrogen in agriculture: balancing the cost of an essential resource. *Annual Review of Environment and Resources* 34, 97-125.
- Rosace, M.C., Veronesi, F., Briggs, S., Cardenas, L.M., & Jeffery, S. (2020). Legacy effects override soil properties for CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O but not CH<sub>4</sub> emissions following digestate application to soil. *GCB Bioenergy* 12(6), 445-457.
- Rouse, J.D., Bishop, C.A., & Struger, J. (1999). Nitrogen pollution: an assessment of its threat to amphibian survival. *Environmental Health Perspectives* 107(10), 799-803.
- Sandars, D., Audsley, E., Canete, C., Cumby, T., Scotford, I., & Williams, A. (2003). Environmental benefits of livestock manure management practices and technology by life cycle assessment. *Biosystems Engineering* 84(3), 267-281.
- Schrock, R. (2006). Nitrogen fix. Dans: *Mass Institute of Technology Review*, Cambridge.

- Seader, J., & Henley, E. (2006). *Separation Process Principles*. John Wiley & Sons Inc.
- Testud, F. (2005). Inorganic fertilizers. *EMC-Toxicol. Pathol* 1, 21-28.
- Udeh, P. (2004). *A Guide to Healthy Drinking Water*. iUniverse, Bloomington, IN, États-Unis.
- Vázquez, M., De la Varga, D., Plana, R., & Soto, M. (2013). Vertical flow constructed wetland treating high strength wastewater from swine slurry composting. *Ecological Engineering* 50, 37-43.
- Vega-Gálvez, A., Miranda, M., Díaz, L. P., Lopez, L., Rodriguez, K., & Di Scala, K. (2010). Effective moisture diffusivity determination and mathematical modelling of the drying curves of the olive-waste cake. *Bioresource Technology* 101(19), 7265-7270.
- Wolkersdorfer, C., Lopes, D.V., & Nariyan, E. (2015). Intelligent mine water treatment—recent international developments. *Sanierte Bergbaustandorte im Spannungsfeld zwischen Nachsorge und Nachnutzung—WISSYM*, pp. 63-68.
- Zaitsev, G., Mettänen, T., & Langwaldt, J. (2008). Removal of ammonium and nitrate from cold inorganic mine water by fixed-bed biofilm reactors. *Minerals Engineering* 21(1), 10-15.