

Appendice 1 – Informazioni di base **Recupero dell'ammoniaca**

Introduzione:

Le nostre acque reflue sono diventate una fonte di nutrienti ed energia ai fini della chiusura del ciclo per un'economia circolare. Tra tutti i nutrienti presenti nelle acque reflue, l'azoto svolge un ruolo vitale nella crescita delle piante. (FAO, 2019) L'azoto (N_2) contiene il 78% di tutti i gas presenti nell'atmosfera e può essere fissato artificialmente dal processo Haber-Bosch in forma di azoto reattivo da utilizzare come fertilizzante (Figura 1). (Maurer et al., 2003). Il 2% dell'energia consumata in tutto il mondo viene utilizzata unicamente per produrre fertilizzanti con il processo Haber-Bosch.

Dopo il consumo, quantità significative di azoto finiscono nelle nostre acque reflue. È importante rimuoverlo dalle nostre acque reflue, altrimenti un eccesso di azoto finisce nelle nostre acque superficiali e sotterranee. Questo può causare effetti sull'ambiente, come l'eutrofizzazione.

Per diminuire il suo effetto ambientale, l'azoto viene rimosso tramite nitrificazione-denitrificazione o Anammox negli impianti di trattamento delle acque reflue (WWTP). (Maurer et al., 2003; Sengupta et al., 2015) Questi suddetti processi di rimozione dell'azoto hanno un elevato consumo di energia e contribuiscono alle emissioni di N_2O nell'atmosfera.

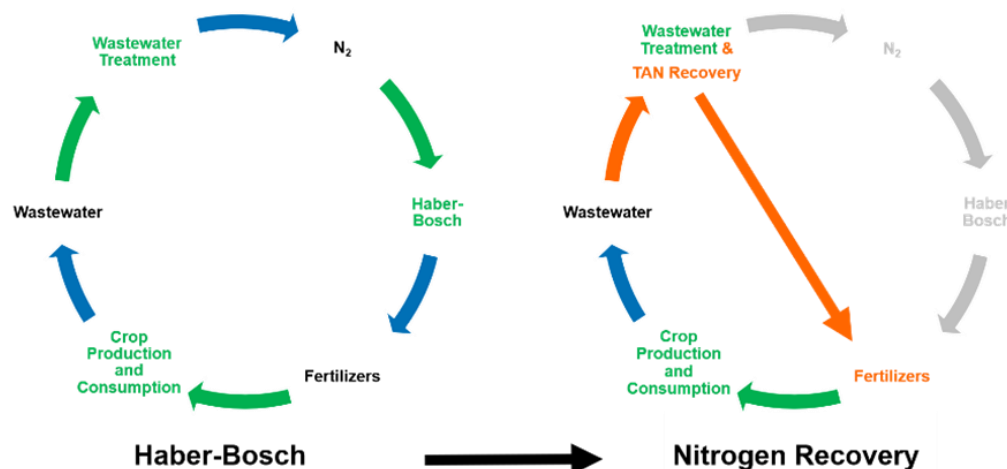


Figura 1. Ridurre il Ciclo dell'azoto usando un ES

Al fine di ottimizzare il processo di rimozione dell'azoto, in modo che meno energia venga consumata e meno N_2O venga emessa, noi di Wetsus studiamo un sistema elettrochimico (*Electrochemical System*, o ES) per la rimozione. Questa potrebbe essere un'opzione per concentrare l'azoto in soluzione (ammonio/ ammoniaca), consentendo un'estrazione e un recupero efficienti (Figura 2). (Kuntke et al., 2018; Rodrigues et al., 2020)

Nell'ES, le membrane scambiatrici di cationi (CEM) e le membrane scambiatrici di anioni (AEM) sono impilate. Queste membrane, come dicono i nomi, lasciano passare solo certi

Appendice 1 – Informazioni di base **Recupero dell'ammoniaca**

ioni attraverso la membrana. In questo modo, gli ioni specifici possono essere rimossi elettrochimicamente da una soluzione e concentrati nell'altra.

Come funziona

In questo toolkit viene spiegato il sistema nella Figura 2.

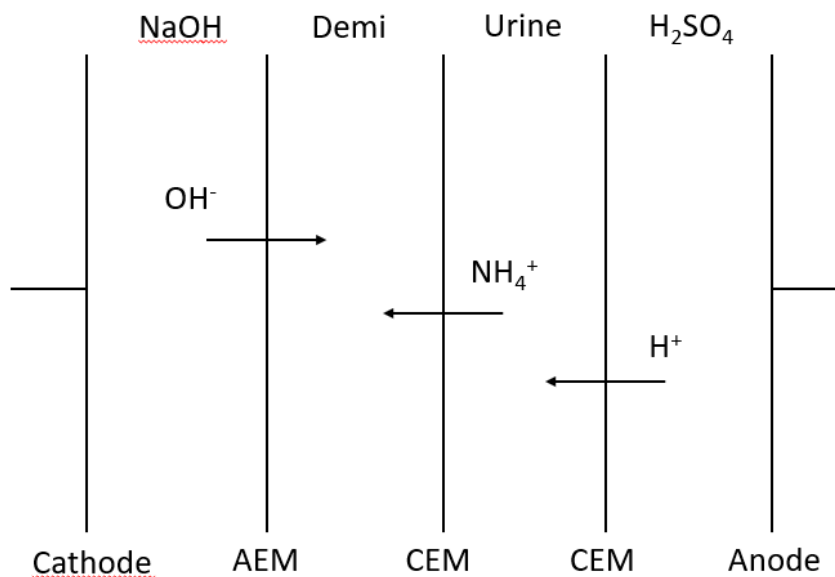


Figura 2. Visuale schematica del meccanismo dell' ES

L'alimentazione di corrente spinge l'ammonio e altri ioni positivi (H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) attraverso una membrana di scambio cationico verso il catodo (Figura 2). L'ammonio si concentra nel flusso di acqua demineralizzata, insieme all' OH^- . Il pH aumenta e quindi l'ammonio viene convertito in ammoniaca NH_3 .

In un ES, tutte le reazioni sono esclusivamente elettrochimiche, il che significa un funzionamento facile del sistema. Inoltre, gli ES possono supportare una maggiore densità di corrente rispetto ai sistemi bio-elettrochimici e lavorare con flussi a un pH estremo. Per il recupero dell'ammoniaca possono essere utilizzati anche compartimenti (anodo, alimentazione, concentrato e catodo). Presso anodo e catodo si verifica una scissione dell'acqua formando rispettivamente protoni e idrossido. Gli elettroni si muovono dall'anodo attraverso un circuito esterno verso il catodo, dove avviene la riduzione dell'acqua. La reazione di riduzione produce ioni idrossido e idrogeno. Poiché l'alimentazione è acidificata dai protoni formati presso l'anodo, l'ossidato NH_4^+ si muove attraverso il CEM fino al concentrato. L'ammonio e altri cationi in soluzione sono quindi separati da specie indesiderate in soluzione come anioni (Cl^-) o microinquinanti. Se è

Appendice 1 – Informazioni di base **Recupero dell'ammoniaca**

necessario un fertilizzante di ammonio puro, il flusso di catolita può essere fornito a una membrana permeabile a gas (TMCS, unità di stripping), dove l'ammoniaca può essere recuperata. Questo è possibile dal momento che l'ammoniaca è una specie anfoterica, a differenza di sodio o potassio. Può essere trovato in soluzione come gas solubile (NH_3) o protonato (NH_4^+), a seconda del pH. (Kuntke et al., 2017; Rodríguez Arredondo et al., 2017)

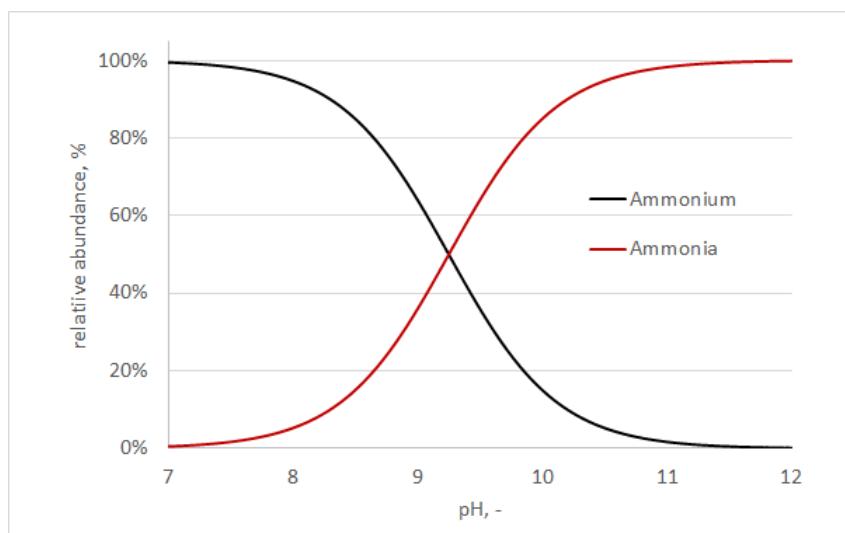


Figura 3. Abbondanza relativa di NH_3 e NH_4^+ in soluzione

Obiettivi

L'obiettivo principale del progetto proposto è quello di recuperare/concentrare l'azoto in soluzione elettrochimicamente da diverse acque reflue.

Procedura di laboratorio:

Vedi Scheda dello studente Modulo 1 per le istruzioni su come costruire la cella elettrochimica e preparare soluzioni

Vedi Scheda dello studente Modulo 2 per le istruzioni su come svolgere l'esperimento e analizzare i risultati tramite titolazione.

Calcoli

- Il *Load Ratio* (L_N), o rapporto di carico, è il rapporto tra la densità di corrente applicata e il carico di azoto. Il rapporto di carico determina in larga parte le prestazioni del sistema ES (rimozione e consumo di energia). (Rodríguez Arredondo et al., 2017) Un rapporto di carico di uno significa che la quantità di corrente applicata al sistema è uguale alla carica totale fornita come TAN. Quando $L_N < 1$ è presente più TAN degli elettroni forniti alla cella, viceversa quando $L_N > 1$ il sistema viene alimentato con un eccesso di corrente. Il rapporto di carico può essere determinato utilizzando la seguente formula:

Appendice 1 – Informazioni di base **Recupero dell'ammoniaca**

$$L_N = \frac{j \times A_m}{C_{TAN,influent} \times Q_{influent} \times F}$$

Dove j è la densità di corrente ($A \cdot m^{-2}$), $C_{influent}$ è la concentrazione dell'azoto ($mol \cdot L^{-1}$) nell'affluente, V è il volume (L), F è la costante di Faraday ($C \cdot mol^{-1}$) e A_m è la superficie di CEM (m^2).

- b. Gli studenti possono poi calcolare il tempo dell'operazione. Cosa succede con tempo (t_0 , t_1 e t_2 – osservate se il sistema opera a velocità diverse e perché)

Sicurezza:

1. Regole generali di sicurezza in un laboratorio
2. Guanti per l'acqua reflua e l'acido
3. Operare modifiche al sistema solo quando la corrente è staccata

Misure:

1. pH di tutte le soluzioni
2. NH_3 in soluzione per titolazione (indicare la relazione tra ammoniaca e ammonio per determinare l'azoto totale in soluzione)
3. Voltaggio e corrente della cella
4. Volumi di tutte le soluzioni a t_0 e a t_f (idealmente costanti)

Domande:

1. Quali sono le conseguenze dello scarico di acque reflue ad alto contenuto di azoto nell'ambiente?
2. Quanto azoto (NH_4^+ e NH_3) è stato rimosso dalla soluzione (g)? Usa i risultati dal metodo di titolazione combinati con la Tabella nelle Informazioni supplementari.
3. Quanta energia è stata consumata per recuperare quell'azoto (KWh/g_N)? Usa l'equazione sottostante.

$$Energy\ consumption = \frac{E_{cell} I_{cell} t}{(C_{inf} - C_{eff})V}$$

Dove E_{cell} è il voltaggio della cella (V), I_{cell} è la corrente applicata (A), t è il numero di ore dell'esperimento (h), C_{inf} è la concentrazione affluente di ammonio ($g_N \cdot L^{-1}$), Q_{inf} è la portata affluente ($L \cdot d^{-1}$), C_{eff} è la concentrazione di ammonio effluente ($g_N \cdot L^{-1}$) e Q_{eff} è la portata effluente ($L \cdot d^{-1}$).

4. Fornisci 3 benefici del recuperare i nutrienti dalle acque reflue anziché applicarli direttamente nel suolo come fertilizzante

Appendice 1 – Informazioni di base **Recupero dell'ammoniaca**

- Concludi parlando dell'uso di acque reflue con diversa salinità e/o concentrazione di ammonio. Discuti l'effetto dell'operare a corrente minore o maggiore.

Informazioni supplementari

Table 1 Percentage Un-ionized Ammonia in Aqueous Solution by pH Value and Temperature
Calculated from data in Emerson, et. al*

pH	Temperature (°C)														
	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30	32
7.0	0.11	0.13	0.16	0.18	0.22	0.25	0.29	0.34	0.39	0.46	0.52	0.60	0.69	0.80	0.91
7.2	0.18	0.21	0.25	0.29	0.34	0.40	0.46	0.54	0.62	0.82	0.83	0.96	1.10	1.26	1.44
7.4	0.29	0.34	0.40	0.46	0.54	0.63	0.73	0.85	0.98	1.14	1.31	1.50	1.73	1.98	2.26
7.6	0.45	0.53	0.63	0.73	0.86	1.00	1.16	1.34	1.55	1.79	2.06	2.36	2.71	3.10	3.53
7.8	0.72	0.84	0.99	1.16	1.35	1.57	1.82	2.11	2.44	2.81	3.22	3.70	4.23	4.82	5.48
8.0	1.13	1.33	1.56	1.82	2.12	2.47	2.86	3.30	3.81	4.38	5.02	5.74	6.54	7.43	8.42
8.2	1.79	2.10	2.45	2.86	3.32	3.85	4.45	5.14	5.90	6.76	7.72	8.80	9.98	11.29	12.72
8.4	2.80	3.28	3.83	4.45	5.17	5.97	6.88	7.90	9.04	10.31	11.71	13.26	14.95	16.78	18.77
8.6	4.37	5.10	5.93	6.88	7.95	9.14	10.48	11.97	13.61	15.41	17.37	19.50	21.78	24.22	26.80
8.8	6.75	7.85	9.09	10.48	12.04	13.76	15.66	17.73	19.98	22.41	25.00	27.74	30.62	33.62	36.72
9.0	10.30	11.90	13.68	15.65	17.82	20.18	22.73	25.46	28.36	31.40	34.56	37.83	41.16	44.53	47.91
9.2	15.39	17.63	20.08	22.73	25.58	28.61	31.80	35.12	38.55	42.04	45.57	49.09	52.58	55.99	59.31
9.4	22.38	25.33	28.47	31.80	35.26	38.84	42.49	46.18	49.85	53.48	57.02	60.45	63.73	66.85	69.79
9.6	31.36	34.96	38.38	42.49	46.33	50.16	53.94	57.62	61.17	64.56	67.77	70.78	73.58	76.17	78.55
9.8	42.00	46.00	50.00	53.94	57.78	61.47	64.99	68.31	71.40	74.28	76.92	79.33	81.53	83.51	85.30
10.0	53.44	57.45	61.31	64.98	68.44	71.66	74.63	77.35	79.83	82.07	84.08	85.88	87.49	88.92	90.19
10.2	64.53	68.15	71.52	74.63	77.46	80.03	82.34	84.41	86.25	87.88	89.33	90.60	91.73	92.71	93.58

* Emerson, K., R. C. Russo, R.E. Lund, and R.V. Thurston. 1975. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.*, 32:2379-2383.

Tabella 1. Percentuale di ammoniaca non ionizzata in soluzione acquosa per valore di pH e temperatura calcolata da dati in Emerson, et al.

Riferimenti

FAO, 2019. World fertilizer trends and outlook to 2022, Society.

Kuntke, P., Rodríguez Arredondo, M., Widyakristi, L., ter Heijne, A., Sleutels, T.H.J.A., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2017. Hydrogen Gas Recycling for Energy Efficient Ammonia Recovery in Electrochemical Systems. *Environ. Sci. Technol.* 51, 3110–3116
<https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06097>

Kuntke, P., Sleutels, T.H.J.A., Rodríguez Arredondo, M., Georg, S., Barbosa, S.G., ter Heijne, A., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2018. (Bio)electrochemical ammonia recovery: progress and perspectives. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 102, 3865–3878.
<https://doi.org/10.1007/s00253-018-8888-6>

Maurer, M., Schwegler, P., Larsen, T.A., 2003. Nutrients in urine: Energetic aspects of removal and recovery. *Water Sci. Technol.* 48, 37–46.
<https://doi.org/10.1017/S000748530002229X>

Appendice 1 – Informazioni di base **Recupero dell'ammoniaca**

Rodrigues, M., De Mattos, T.T., Sleutels, T., Ter Heijne, A., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., Kuntke, P., 2020. Minimal Bipolar Membrane Cell Configuration for Scaling up Ammonium Recovery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8, 17359–17367.

<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05043>

Rodríguez Arredondo, M., Kuntke, P., ter Heijne, A., Hamelers, H.V.M., Buisman, C.J.N., 2017. Load ratio determines the ammonia recovery and energy input of an electrochemical system. *Water Res.* 111, 330–337.

<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.12.051>

Sengupta, S., Nawaz, T., Beaudry, J., 2015. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Wastewater. *Curr. Pollut. Reports* 1, 155–166.

<https://doi.org/10.1007/s40726-015-0013-1>