

Scheda dell'insegnante



Recupero di ammoniaca dalle acque reflue

Indice

Introduzione generale	2
Informazioni di base estese	3
Obiettivi di apprendimento	5
Quadro europeo delle competenze chiave	6
Obiettivi di sviluppo sostenibile delle Nazioni Unite	7
Contenuto – Principi teorici	8
Procedura di laboratorio/Attività	8
Percorso di apprendimento	9
Valutazione	9
Descrizione delle Schede dello studente	10
Fonti	10

Scheda dell'insegnante

Introduzione generale

- Attività di laboratorio rivolta a studenti delle scuole superiori (14-19 anni) che hanno bisogno di fare un progetto di scienza.
- Il toolkit è costituito da 2 moduli, che in totale impiegano circa 2 giorni (l'esperimento viene fatto procedere durante la notte).
- Materiale necessario per il recupero dell'ammoniaca:
 - Attraverso la nostra urina molta ammoniaca finisce nelle nostre acque reflue. È importante rimuoverla dalle acque reflue, altrimenti un eccesso di azoto finirà nelle nostre acque superficiali e sotterranee. Questo può causare effetti ambientali, come l'eutrofizzazione.
 - In questo momento l'ammoniaca viene rimossa negli impianti di trattamento delle acque reflue attraverso un processo chiamato nitrificazione-denitrificazione o Anammox. Questi processi di rimozione dell'azoto hanno un elevato consumo di energia e contribuiscono alle emissioni di N_2O nell'atmosfera.
 - Al fine di ottimizzare il processo di rimozione dell'azoto, e quindi consumare meno energia ed emettere meno N_2O , noi di Wetsus studiamo un sistema elettrochimico (ES) per la rimozione. Questa potrebbe essere un'opzione per concentrare l'azoto in soluzione (ammonio/ammoniaca), consentendo un'estrazione e un recupero efficiente (Figura 2). (Kuntke et al., 2018; Rodrigues et al., 2020)
 - In questo toolkit ci concentriamo sulla concentrazione di azoto in soluzione. La parte di recupero normalmente è fatta in un altro passaggio, che non è adatto per questo toolkit. Gli studenti analizzano le differenze di concentrazione nell'ammoniaca attraverso la titolazione.

Parole chiave: *Recupero dell'ammoniaca, Sistema Elettrochimico, Membrane, Economia circolare, Eutrofizzazione, Titolazione*

Scheda dell'insegnante

Informazioni di base estese

Introduzione:

Le nostre acque reflue sono diventate una fonte di nutrienti ed energia per la 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 forme 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 finirà nelle nostre acque superficiali e sotterranee. Questo può causare effetti ambientali, 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 processi di rimozione dell'azoto hanno un elevato consumo di energia e contribuiscono alle emissioni di N_2O nell'atmosfera.

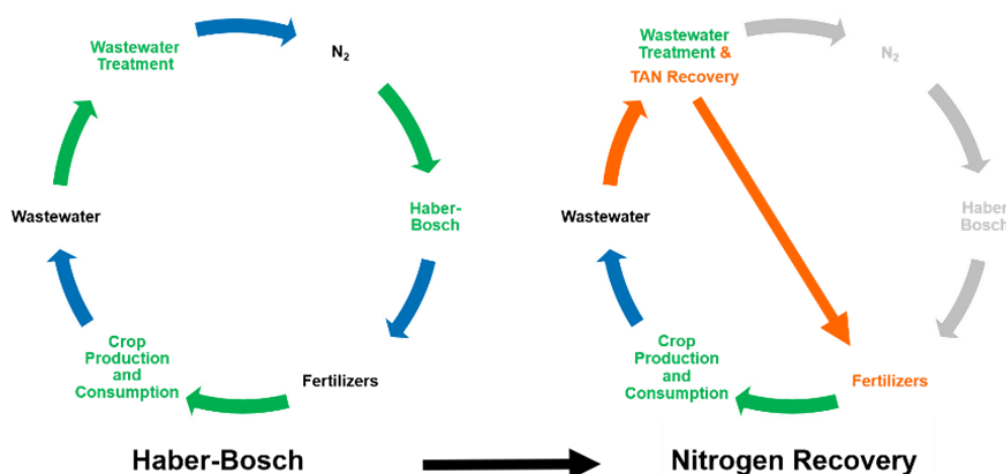


Figura 1. Accorciare il ciclo dell'azoto usando un ES

Al fine di ottimizzare il processo di rimozione dell'azoto, e quindi consumare meno energia ed emettere meno N_2O , qui a Wetsus studiamo un sistema elettrochimico (ES) per la rimozione. Questa potrebbe essere un'opzione per concentrare l'azoto in soluzione (ammonio/ammoniaca), consentendo un'estrazione e un recupero efficiente (Figura 2). (Kuntke et al., 2018; Rodrigues et al., 2020)

Scheda dell'insegnante

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 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 adoperato il sistema nella Figura 2.

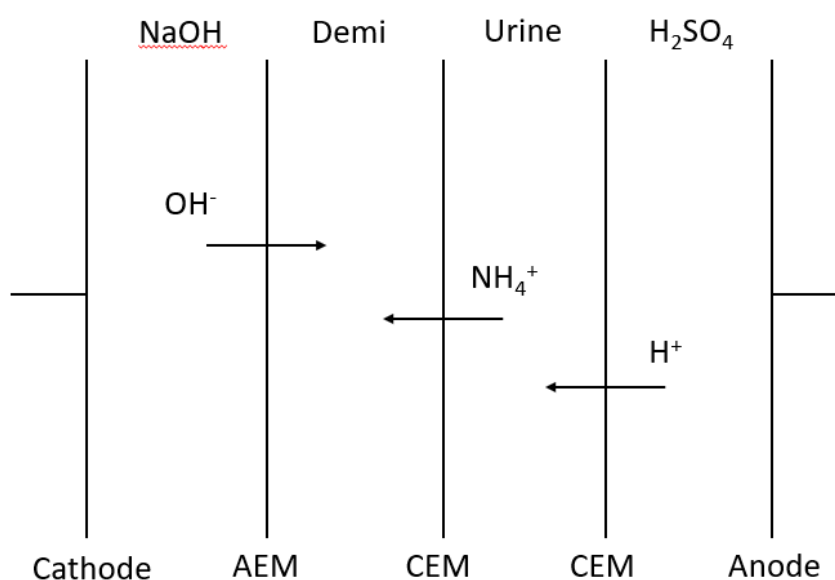


Figura 2. Rappresentazione schematica del meccanismo dell' ES

L'alimentazione di corrente spinge l'ammonio e altri ioni positivi (H⁺, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺) attraverso una membrana di scambio cationico verso il catodo (Figura 2). L'ammonio si concentra nel flusso di acqua demineralizzata, insieme a OH⁻. Il pH aumenta e quindi l'ammonio viene convertito in ammoniaca NH₃.

In un ES, tutte le reazioni sono esclusivamente elettrochimiche, il che comporta 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 protoni e idrossido, rispettivamente. 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 all'anodo, l'ossidato NH₄⁺ si muove attraverso il CEM fino al concentrato. L'ammonio e altri cationi in soluzione sono quindi separati

Scheda dell'insegnante

da specie indesiderate in soluzione come anioni (Cl^-) o microinquinanti. Se è necessario un fertilizzante di ammonio puro, il flusso di catolita può essere fornito a una membrana permeabile al 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 trovata in soluzione come gas solubile (NH_3) o protonata (NH_4^+), a seconda del pH. (Kuntke et al., 2017; Rodríguez Arredondo et al., 2017)

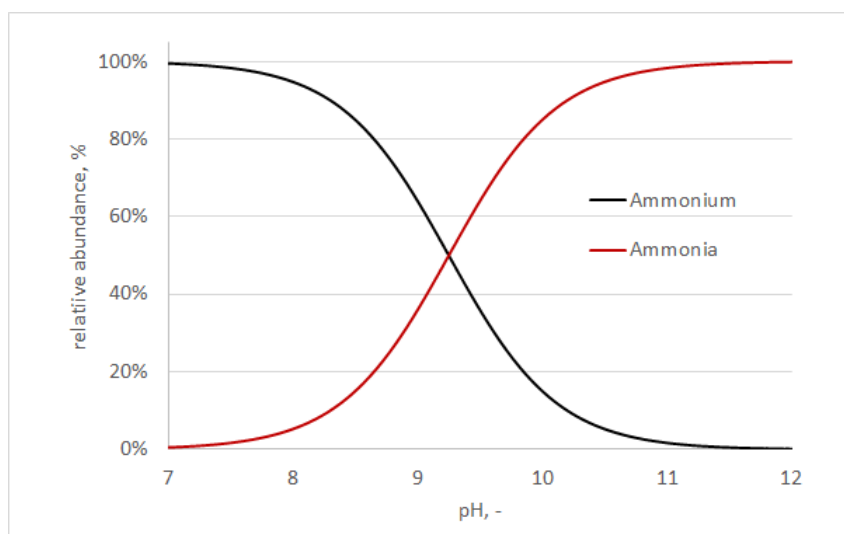


Figura 3. Abbondanza relativa di NH_3 e NH_4^+ in soluzione

Obiettivi di apprendimento

Al termine della lezione gli studenti saranno in grado di:

- Spiegare perché il recupero dell'ammoniaca è necessario;
- Costruire la propria cella elettrochimica ed eseguire il recupero dell'ammoniaca con esso;
- Analizzare i propri campioni mediante titolazione;
- Spiegare quali processi chimici avvengono durante l'esperimento e la titolazione.

Obiettivi

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

Scheda dell'insegnante

Quadro europeo delle competenze chiave





Competenze letterarie
S1. Capacità di comprendere e interpretare concetti, sentimenti, fatti o opinioni in forma orale e scritta.
S2. Capacità di esprimere concetti, sentimenti, fatti o opinioni in forma scritta e orale.
S3. Capacità di interpretare il mondo e relazionarsi con gli altri.
Competenze multilingua
S1. Capacità di comprendere e interpretare concetti, sentimenti, fatti o opinioni in forma orale e scritta.
S3. Capacità di interpretare il mondo e relazionarsi con gli altri.
S5. Conoscenza del vocabolario, della grammatica e della lingua.
S7. Capacità di utilizzare il linguaggio tecnico in base al campo di lavoro.
Competenze matematiche e di scienze, tecnologia e ingegneria
S1. Capacità di usare il pensiero costruttivo per risolvere un problema in ogni situazione.
S2. Comprensione del termine matematico e concetto e sapere come applicarlo.
S4. Disponibilità ad affrontare nuovi problemi da nuovi settori.
S5. Capacità di pensiero quantitativo.
S6. Capacità di estrarre informazioni qualitative da dati quantitative.
S7. Capacità di formulare problemi matematicamente e in forma simbolica in modo da facilitare la loro analisi e soluzione.
S8. Capacità di progettare studi sperimentali e osservazionali e di analizzare i dati che ne derivano.
S9. Capacità di formulare complessi problemi di ottimizzazione e di decisione e di interpretare le soluzioni nei contesti originali dei problemi.
Competenze personali, sociali e di apprendere ad apprendere
S1. Capacità di perseguire e persistere in diversi tipi di apprendimento.
S3. Capacità di acquisire processo e assimilare nuove conoscenze, abilità e qualifiche necessarie per gli obiettivi di carriera.
Competenze civiche
S3. Capacità di lavorare efficacemente e collaborare con altri membri del team.
Competenze di consapevolezza ed espressione culturali
S1. Capacità di trasformare l'idea in azione.

Scheda dell'insegnante

S2. Creatività/innovazione.
S3. Capacità di pianificare e gestire le attività.
S4. Indipendenza, motivazione e determinazione.

Obiettivi di sviluppo sostenibile delle Nazioni Unite

Gli Obiettivi di Sviluppo Sostenibile sono il modello per raggiungere un futuro migliore e più sostenibile per tutti. Affrontano le sfide globali che abbiamo di fronte, comprese quelle legate alla povertà, alla disuguaglianza, cambiamento climatico, degrado ambientale, pace e giustizia.

		Enable access to basic services		Equal access to global expertise	
		Safe medical devices		Sustainable urbanization	
		Access to education		Responsible consumption and production	
		Less hardship, more opportunities		Strengthen resilience, reduce disaster impact	
		Safe and affordable water			Reduce marine pollution
		Energy – the golden thread			Sustainable use of terrestrial ecosystems
		Safety of workers and economic growth			Promote peaceful and inclusive societies
		Resilient infrastructure and sustainable industrialization			Better access to technology and innovation

Scheda dell'insegnante

Contenuto – Principi teorici

Calcoli

- a. Il rapporto di carico (L_N) è il rapporto tra la densità di corrente applicata e il carico di azoto. Il rapporto di carico determina in larga misura le prestazioni del sistema ES (rimozione e consumo di energia). (Rodríguez Arredondo et al., 2017) Un rapporto di carico pari a 1 significa che la quantità di corrente applicata al sistema è uguale alla carica totale fornita come TAN. Quando $L_N < 1$ più TAN è presente che gli elettroni forniti alla cella, al contrario quando $L_N > 1$ il sistema è fornito di un eccesso di corrente. Il rapporto di carico può essere determinato utilizzando la seguente formula:

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

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

- b. Gli studenti possono poi calcolare il tempo di funzionamento. Cosa succede con il passare del tempo (t_0 , t_1 e t_2 - osservare se il sistema funziona a tassi diversi e perché)?

Procedura di laboratorio/Attività

In questo toolkit gli studenti stanno lavorando su un metodo per rimuovere e recuperare l'ammoniaca dall'acqua (di scarto). L'ammoniaca finisce nelle nostre acque reflue attraverso le nostre urine. È importante rimuovere l'ammoniaca dalle acque reflue, altrimenti troppo azoto finirà nelle nostre acque di superficie che può causare l'eutrofizzazione.

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 t_f (idealmente costanti)

I metodi utilizzati oggi dagli impianti di trattamento delle acque reflue, come l'Anammox, costano molta energia. Noi di Wetsus studiamo il recupero dell'ammoniaca attraverso un sistema elettrochimico (ES). 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

Scheda dell'insegnante

dell'ammoniaca possono essere utilizzati anche compartimenti (anodo, immissione, concentrato e catodo).

In questo toolkit gli studenti costruiranno prima il sistema elettrochimico e prepareranno le soluzioni (Modulo 1). Successivamente eseguiranno l'esperimento in cui concentrano l'ammoniaca e analizzeranno l'aumento della concentrazione tramite titolazione (Modulo 2). Nella ricerca di Wetsus l'ammoniaca pura viene recuperata utilizzando una membrana permeabile al gas, tuttavia questo non è incluso nel toolkit.

Modulo 1 – Costruire la cella di recupero dell'ammoniaca

Modulo 2 – Recupero dell'ammoniaca e analisi

Percorso di apprendimento

Modulo 1: Mattina del giorno 1

Modulo 2: Giorno 1 e giorno 2



Valutazione

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.

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

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 ($\text{g}_\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$), Q_{inf} è la portata affluente ($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$), C_{eff} è la concentrazione di ammonio effluente ($\text{g}_\text{N} \cdot \text{L}^{-1}$) e Q_{eff} è la portata effluente ($\text{L} \cdot \text{d}^{-1}$).

4. Fornisci 3 benefici del recuperare i nutrienti dalle acque reflue anziché applicarli direttamente nel suolo come fertilizzante
5. 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.

Scheda dell'insegnante

Descrizione delle Schede dello studente

Scheda dello studente 1 – Costruire la cella di recupero dell'ammoniaca

Scheda dello studente 2 – Recupero dell'ammoniaca e analisi

Appendice 1 – Informazioni di base

Fonti

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>

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>

Rodrigues, M., Sleutels, T., Kuntke, P., Hoekstra, D., ter Heijne, A., Buisman, C.J.N., & Hamelers, H.V.M. (2020). Exploiting Donnan Dialysis to enhance ammonia recovery in an electrochemical system. *Chemical Engineering Journal*, 395, [125143]. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125143>

Rodrigues Arredondo, M., Kuntke, P., ter Heijne, A., & Buisman, C.J.N. (2019). The concept of load ratio applied to bioelectrochemical systems for ammonia recovery. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 94 [6], 2055-2061.