

De Stikstof Stripper

Onderzoek hoe je stikstof in ammonia kunt terugwinnen uit afvalwater door gebruik te maken van een elektro-chemische cel.



Samenvatting

Stikstofverbindingen komen veel voor in onze natuur en worden gebruikt in de landbouw als kunstmest en de industrie in verbrandingsmotoren. Maar door de grote menselijke uitstoot van stikstof wordt de natuurlijke stikstofkringloop verstoord, met ernstige gevolgen: kwetsbare ecosystemen raken verstoord en dieren en plantensoorten sterven uit.

Op dit moment wordt er veel gepraat over de stikstofproblematiek. In het nieuws, in de krant, in de politiek... Stikstof is een bron van discussie. Wetsus doet onderzoek naar het terugwinnen van stikstof, zodat de uitstoot ervan omlaag gaat. Een van de technieken die hiervoor gebruikt wordt is een Elektrochemisch Systeem (ES). Een ES zorgt er bijvoorbeeld voor dat de stikstofverbinding ammoniak uit oplossingen als afvalwater direct kan worden hergebruikt zonder eerst in de natuur terecht te komen.

Deze toolkit is geschikt om te gebruiken voor een profielwerkstuk of een lesmodule in de klas. In de toolkit vind je uitleg en materiaal om zelf mee te experimenteren. Hiermee kun je zelf stikstof terugwinnen uit verschillende soorten afvalwater en het ammoniakgehalte van je oplossingen te meten.

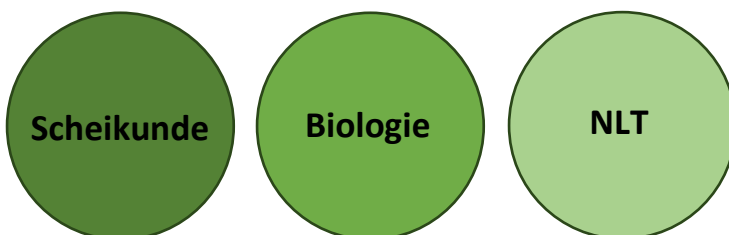
De experimenten zijn in de volgende modules verdeeld:

Module 1: Het bouwen van de cel

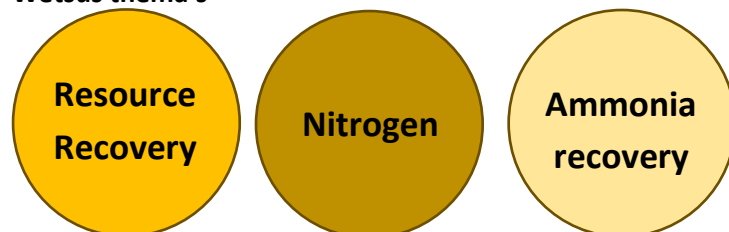
Module 2: Vloeistoffen klaarmaken

Module 3: Ammoniak concentratie bepalen

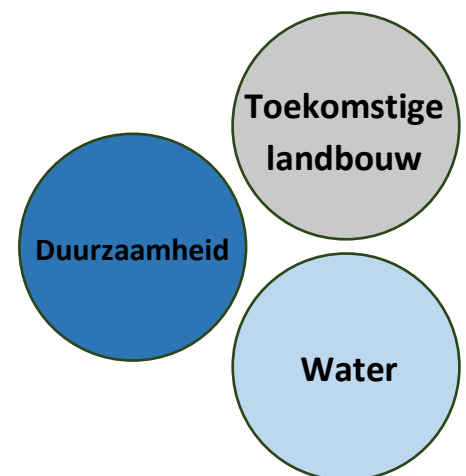
Geschikte vakken



Wetsus thema's



Interesse gebieden



Tijdspad

Voor een succesvol onderzoek heb je genoeg tijd nodig. Hieronder vind je een voorbeeld van een planning om je onderzoek binnen 7 weken af te kunnen ronden. Deze planning is slechts een leidraad.

Week	1	2	3	4	5	6	7
Verslag	Introductie en informatie	Materiaal & methode	Resultaten				Discussie & conclusie
	Hypothese	Experimenteel ontwerp					
Experiment	Cell opbouwen en testen	Afvalwater verzamelen	Vloeistoffen klaarmaken	Concentraties bepalen	Ammoniak terugwinning	Concentraties bepalen	

Inhoud

Samenvatting.....	2
Tijdspad	3
Wat zit er in de toolkit?.....	5
Onderdelen Elektrochemische cel	6
Achtergrondinformatie	8
Stikstof	8
Onderzoek bij Wetsus.....	9
De werking van het Elektrochemisch Systeem (ES)	10
Een onderzoek opzetten, hoe doe je dat?	12
Experimenteel ontwerp	13
Resultaat analyse	14
De toolkit gebruiken.....	15
Module 1: Het bouwen van de cel	15
Module 2: Vloeistoffen klaarmaken	21
Module 3: Ammoniak concentratie bepalen	22
Bronnen	25

Wat zit er in de toolkit?



Inhoud Toolkit Ammoniak herwinning

- Startplaat
- Eindplaat
- Waterbakje met:
 - Membranen (2x CEM, 1x AEM)
 - Spacers (2x ruit, 2x vierkant)
 - Pakkingen (2x ruit, 2x vierkant)
- Steunbalkje 2x
- Batterij
- Pomp
- Bakje met:
 - Elektroden 2x
 - Teflon tape
 - Spuitje
- Slangen
 - Rood 2x
 - Blauw 2x
 - Geel 2x
 - Groen 2x
 - Ongekleurd 3x
- Zakje met:
 - Plastic staafje 4x
 - Moeren en bouten 8x
 - Slangaansluiting 8x
 - Koppeling 2x
 - Elektriciteitsdraad 2x

Wat heb je nog meer nodig?

- 3x glazen fles 1L - voor de vloeistoffen
- tang - voor het vastzetten van de aansluitingen
- (schilders)tape - voor het labelen van de flessen en vastmaken van de slangen
- Titratieopstelling (buret, houder, erlenmeyers)
- pH meter of pH strips
- stoffen voor het samenstellen van de oplossingen:
 - Zwavelzuur - H_2SO_4
 - Natriumhydroxide - NaOH
 - Demiwater
 - Kaliumchloride - KCl
 - Natriumchloride - NaCl
 - Kaliumsulfaat - K_2SO_4
 - Ammoniumcarbonaat - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Onderdelen Elektrochemische cel



1x
Startplaat

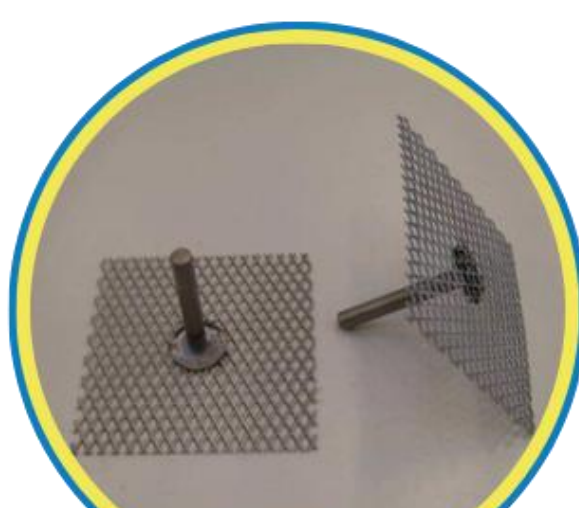


1x
Eindplaat



2x CEM
Cation Exchange
Membrane

1x AEM
Anion Exchange
Membrane



2x
Elektrode



2x
Spacers

2x
Siliconen pakkingen



2x
Pakkingen

2x
Spacers
start/eindplaat



8x
Slangaansluiting



8x
Schroef

4x
Plastic staafje

8x
Bout



2x
Koppeling

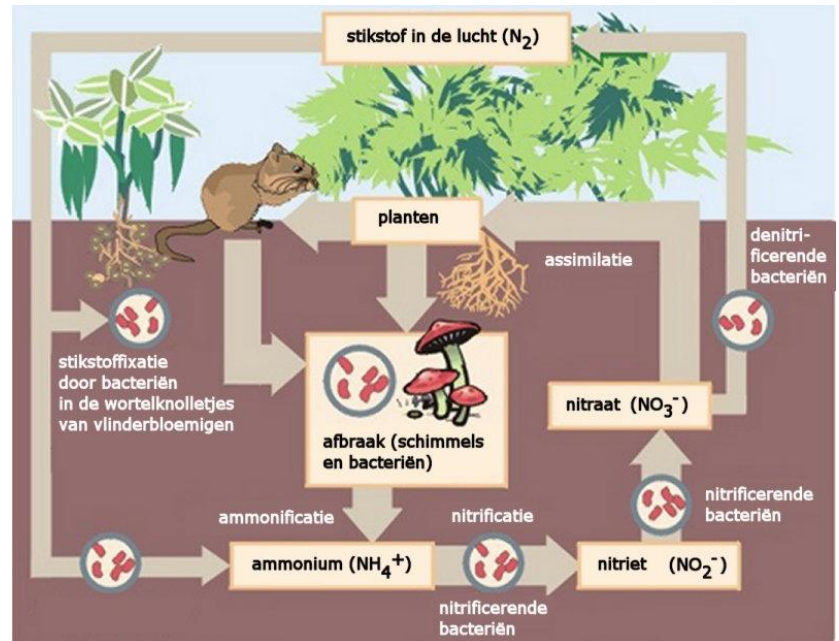
Achtergrondinformatie

Zonder er bij na te denken spoel je elke dag je poep en plas de wc door. Urine en ontlasting bevatten nog veel waardevolle componenten. Deze componenten -voornamelijk stikstof en fosfaat - worden nu gefilterd en vernietigd bij de rioolwaterzuivering. Dit is zonde, en geen duurzaam systeem. Met deze toolkit ga je onderzoeken of je deze afvalstromen ook kunt hergebruiken zodat er een directe kringloop ontstaat. Kun je stikstof in de vorm van ammoniak terugwinnen?

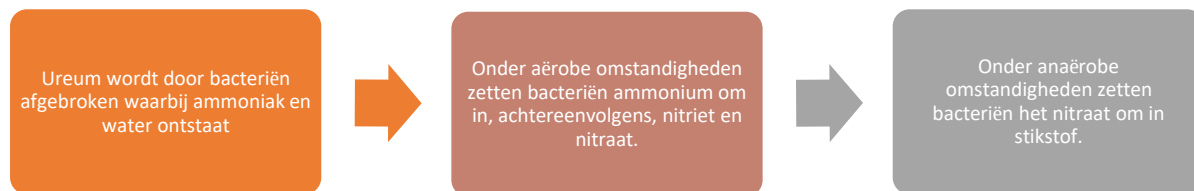
Stikstof

Stikstof is een veelvoorkomend element op aarde. Lucht bestaat voor ongeveer 80% uit stikstof. Stikstof is een onmisbaar element bij de vorming van eiwitten. Mensen en dieren scheiden stikstof uit via urine in de vorm van ureum. In de natuur wordt stikstof van de ene in de andere vorm omgezet om opnieuw beschikbaar te zijn voor organismen. Dit noemen we de natuurlijke stikstofkringloop (afbeelding 1).

Stikstof in de vorm van ureum in menselijke urine komt in Nederland in de rioolwaterzuivering terecht. In het afvalwaterzuiveringsproces wordt ureum in een aantal stappen omgezet in stikstof (afbeelding 2). De gevormde stikstof kan zonder problemen geloosd worden in het milieu waar het weer deel uitmaakt van de natuurlijke stikstofcyclus.



Afbeelding 1: natuurlijke stikstof kringloop.



Afbeelding 2. Het stikstofproces in rioolwaterzuivering.

Door natuurlijke processen en menselijke activiteiten worden stikstofverbindingen gevormd zoals stikstofoxiden (NO_x) en ammoniak (NH_3). In lage hoeveelheden zijn deze stoffen niet schadelijk en kan de natuur het evenwicht bewaren tussen atmosferische stikstof en deze stikstofverbindingen, maar door de overmatige productie van stikstofverbindingen door de mens raakt de natuur overbelast. Door het overmatige aanwezigheid van stikstof worden zeldzame planten verdrongen, en groeien sloten en rivieren zo dicht dat er te weinig zonlicht de dieper groeiende planten bereikt. Dit teveel aan

voedingsstoffen wordt ook wel eutrofiëring genoemd. In grote hoeveelheden is stikstof daarom schadelijk voor de natuur. De grootste stikstof uitstoters zijn de landbouwsector met veehouderijen en gebruik van kunstmest (ammoniak) en de industrie (stikstofoxide). Zie afbeelding 3. Het stikstofprobleem is momenteel een belangrijk politiek onderwerp.

Stikstofprobleem



Afbeelding 3: het stikstofprobleem.

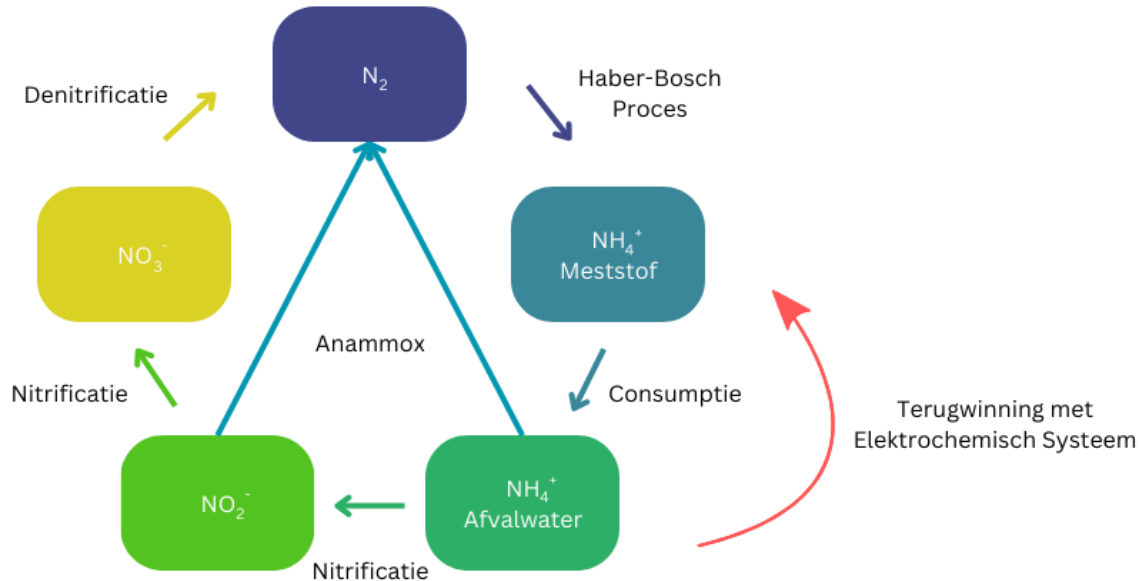
In menselijk afvalwater, zoals bijvoorbeeld rioolwater of water gebruikt in de akkerbouw, zitten ook van deze stikstofverbindingen. In een rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI) worden deze verbindingen weer omgezet in atmosferisch stikstof (N_2) zodat de schadelijke verbindingen niet in het grond- en oppervlaktewater terechtkomen. Hiervoor wordt doorgaans gebruikgemaakt van bacteriën die via nitrificatie en denitrificatie stikstofverbindingen zoals NH_4 omzetten in N_2 -gas. Dit lijkt heel erg op het proces dat in de natuur plaatsvindt. Een andere manier om ditzelfde resultaat te krijgen is het gebruiken van speciale Anammox bacteriën die in één keer NH_4 en NO_2^- omzetten in N_2 . Dit proces is sneller dan het natuurlijke proces.

Wanneer er stikstofverbindingen nodig zijn om bijvoorbeeld kunstmest te maken, kan N_2 uit de lucht omgezet worden in de juiste reactieve verbinding via het Haber-Bosch proces. Bij het Haber-Bosch proces zijn hoge temperaturen en hoge druk nodig om waterstof (H_2) met ammoniak (NH_3) te laten reageren. Zowel het zuiveren van water als het terug omzetten van N_2 in reactieve verbindingen kost heel veel energie. Het Haber-Bosch proces gebruikt op dit moment zelfs 2% van de geproduceerde energie wereldwijd.

Onderzoek bij Wetsus

Bij Wetsus worden manieren onderzocht om waterzuivering duurzamer te maken en het stikstofprobleem op te lossen. Daarom onderzoeken we manieren waarop stikstofverbindingen uit bijvoorbeeld afvalwater duurzaam terug te winnen en her te gebruiken zijn. Binnen Wetsus wordt urine van de heren-urinoirs apart ingezameld via vacuüm-toiletten om zo geconcentreerde urine voor onderzoek beschikbaar te hebben!

Het terugwinnen van stikstof kan bijvoorbeeld door ammoniak (NH_3) uit afvalwater te halen met behulp van een Elektrochemisch Systeem (ES), zie afbeelding 4. Deze bestaat uit diverse compartimenten, waarin verschillende chemische reacties plaatsvinden waardoor ammoniak gescheiden wordt van de andere stoffen. Dit is een efficiënt proces, dat heel weinig elektriciteit en geen chemicaliën gebruikt. Door groene energie te gebruiken wordt het proces extra duurzaam.



Afbeelding 4: stikstofzuivering. De stikstofkringloop wordt verkort door het gebruik van Anammox bacteriën en een elektrochemisch systeem.

De werking van het Elektrochemisch Systeem (ES)

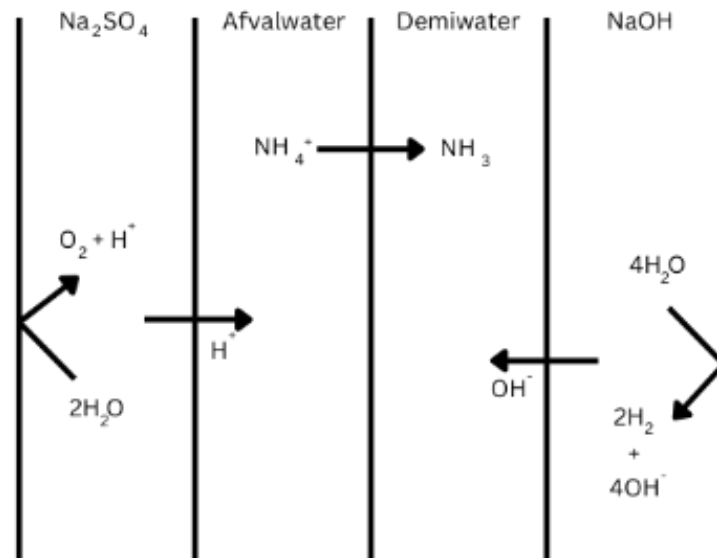
Een Elektrochemisch Systeem is hetzelfde als een Elektrochemische Cel. Beide werken op basis van redoxreacties die plaatsvinden bij een anode en een kathode, waarbij ionen zich verplaatsen via een zoutbrug of een membraan. Een bekend voorbeeld van een Elektrochemische Cel is een batterij.

In het ES voor de winning van ammoniak zijn membranen gestapeld; Cation Exchange Membranes (CEM) en Anion Exchange Membranes (AEM). Deze membranen laten alleen specifieke ionen door. Door stroom door de cel te laten lopen, kunnen deze geladen deeltjes van de ene oplossing naar de andere geconcentreerd worden. Een CEM laat alleen kationen door, dat zijn positief geladen deeltjes en een AEM laat alleen anionen door, negatief geladen deeltjes.

Bij de anode in het systeem vindt de elektrolyse van water plaats, waardoor hier positief geladen protonen (H^+) ontstaan. Bij de kathode vindt waterreductie plaats waarbij negatief geladen hydroxide (OH^-) ontstaat. Door met een pomp stroming te creëren worden positieve ionen zoals ammonium (NH_4^+) en H^+ door de CEM richting de kathode gedreven (Afbeelding 5). Negatieve deeltjes, zoals OH^- gaan door de AEM richting de anode. Dit zorgt ervoor dat onder andere ammonium (NH_4^+) en OH^- samenkomen in de demiwaterstroom, waar ammoniak (NH_3) gevormd wordt ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$). Omdat NH_3 een ongeladen deeltje is, blijft het in de demiwaterstroom. Om de ammoniak als meststof te gebruiken moet het weer omgezet worden in de reactieve NH_4^+ . Dat kan door een gasdoorlatend membraan te gebruiken (LLMC) (Niet inbegrepen).

In dit ES zijn dus geen bacteriën nodig om stikstof verbindingen om te zetten zoals dat bij een biologisch systeem gebeurt. Hierdoor is ammoniak terugwinning via een ES makkelijk uit te voeren. Bovendien werkt een ES ook met hogere stroomdichtheden en met extreme pH waarden.

Elektrochemische systemen worden nu nog niet op grote schaal gebruikt. Dit komt doordat deze systemen snel verstopt raken door een ophoping van anorganische stoffen (inorganic scaling). Bij Wetsus wordt er op dit moment naar een oplossing voor dat probleem gezocht.



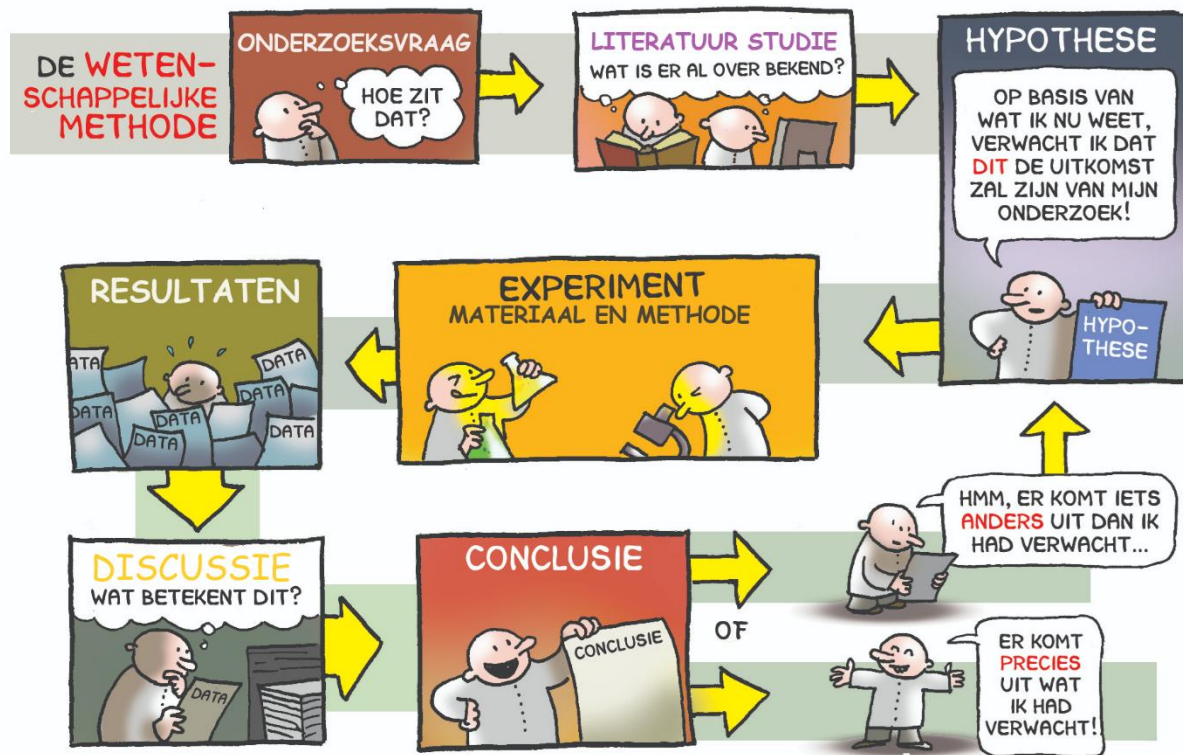
Afbeelding 5: Schematische weergave van het Elektrochemisch Systeem

Een onderzoek opzetten, hoe doe je dat?

Tijdens het opzetten van je onderzoek, bedenk je zo precies mogelijk hoe je elke stap gaat aanpakken.

Een natuurwetenschappelijk onderzoek bestaat uit verschillende onderdelen:

- Literatuurstudie: Inleidende informatie over het onderwerp.
- Onderzoeksvraag en hypothese: Een probleembeschrijving met een vraagstelling en een verwacht antwoord.
- Materiaal en methode: Een precieze omschrijving van alle materialen en gebruikte onderzoeksmethode.
- Resultaten: Alle resultaten verwerkt in grafieken/tabellen/afbeeldingen.
- Conclusie/discussie: een uitleg van wat de resultaten betekenen en een (kritisch) antwoord op je onderzoeksvragen. Er volgt een discussie over je conclusies, hoe representatief je experiment is voor de "echte wereld" en over mogelijke vervolgonderzoeken.



Bij het uitvoeren van wetenschappelijk onderzoek begin je vaak met een herhaling van een onderzoek dat al eens uitgevoerd is, een controle experiment. Door experimenten te herhalen waarvan de resultaten al bekend zijn kan je testen of je opstelling werkt zoals je bedacht had. Het is een handige stap om je opstelling, werkplaats en standaardprocedures te leren kennen. In deze toolkit zou je de verschillende experimenten eens met synthetische urine kunnen uitvoeren. Op deze manier leer je hoe de toolkit werkt, en maak je minder snel fouten bij je echte experiment. Ook helpt het je een experimenteel ontwerp te maken.

Experimenteel ontwerp

Tijdens deze stap ontwerp je jouw eigen experiment. Wat wil je te weten komen? Wat is er allemaal mogelijk (met tijd, geld en benodigdheden)? En op welke manier ga je dit onderzoeken?

Met een experiment meet je de oorzaak-gevolg relatie tussen een variabele (verschillende soorten oppervlaktewater/afvalwater) en een effect (hoeveelheid teruggewonnen ammonia). Je ontwerpt de testopstellingen waarmee je je hypothese (wat denk je dat er gaat gebeuren?) kunt onderzoeken en het effect kunt meten van de verschillende variabelen die je hebt gekozen.

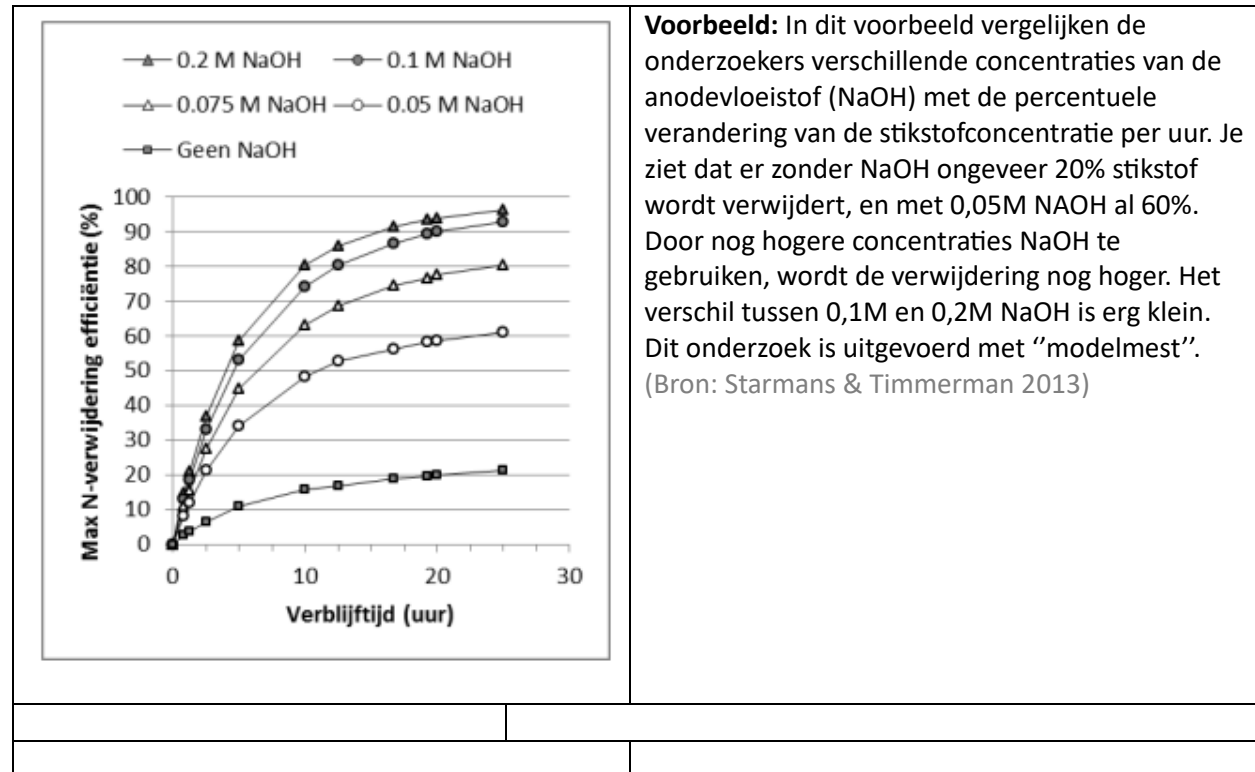
Er zijn een aantal belangrijke stappen die je moet doorlopen om een goed experiment te kunnen ontwerpen:

1. Welke variabelen zijn er en waar hebben ze effect op?
 - Verschillende bronnen/samenstellingen/verduunningen van oppervlaktewater
 - Verschillende stroomsnelheden
2. Maak een hypothese. Deze moet specifiek en testbaar zijn. Bijvoorbeeld:
 - Uit slootwater kan minder ammoniak gefilterd worden dan uit pure urine.
 - De elektrochemische cel werkt het meest efficiënt bij deze stroomsterkte/bij deze concentratie elektrolyt/bij deze temperatuur.
 - Een hogere/lagere pH van het afvalwater zorgt voor een hogere/lagere concentratie ammoniak in het water.
3. Plan de stappen van je experiment. Beschrijft hoeveelheden, duur, materialen, etc. Zorg ervoor dat je stappen duidelijk zijn. Denk bijvoorbeeld na over:
 - Ga je je water ook eerst verdunnen of filteren? Waarom wel/niet? Hoeveel?
 - Hoe lang laat je je oplossing door de cel lopen?
4. Zorg ervoor dat de variabelen die je wilt testen de enige variabelen zijn in de opstelling (het enige wat je steeds verandert). Bijvoorbeeld:
 - Alle experimenten vinden plaats bij dezelfde temperatuur en bij dezelfde pH als je bijvoorbeeld het effect van de tijd wilt meten.
5. Ontwerp een opstelling. Hoeveel verschillende soorten water wil je testen? Hoe vaak wil je een experiment herhalen om een betrouwbaar resultaat te krijgen?
 - Tijdens je onderzoek is het nodig om controles uit te voeren zodat je je resultaten kunt interpreteren. Controles bestaan uit een positieve en een negatieve controle. Van je controles weet je van te voren welke uitkomst ze moeten geven. Een positieve controle geeft je zeker weten een positief resultaat – synthetische urine bijvoorbeeld. Een negatieve controle geeft zeker weten een negatief resultaat – demiwater bijvoorbeeld, daar zit geen stikstof in.
6. Bepaal hoe je je resultaten gaat analyseren. Wat vertelt een meetresultaat je over je onderzoeksvraag?

Resultaat analyse

Om je resultaten te analyseren ga je je uitkomsten met elkaar vergelijken. Dit kan ten opzichte van de controles zijn, maar ook ten opzichte van elkaar. Door bijvoorbeeld de concentratie gefilterde ammoniak te vergelijken met stroomsterkte, pompsnelheid, concentratie anode/kathode vloeistof en de tijd kan je iets zeggen over de efficiëntie van de opstelling.

Voor een overzichtelijk resultaat zet je je data in grafieken of tabellen. Hieronder vind je een aantal voorbeelden met een korte uitleg.

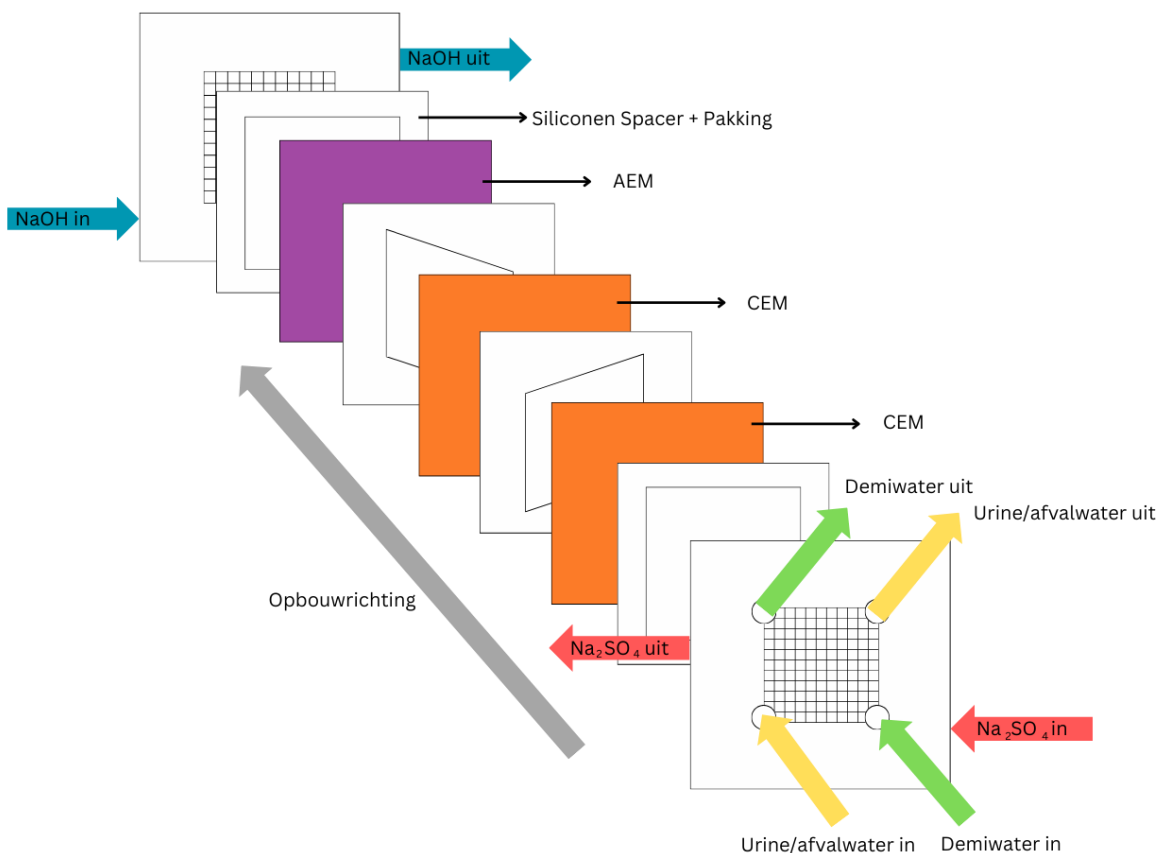


De toolkit gebruiken

In dit hoofdstuk wordt in elke module een experiment omschreven. Door modules 1 t/m 3 te volgen doorloop je het hele proces van het herwinnen van stikstof.

Module 1: Het bouwen van de cel

Door de stappen op de volgende pagina's te volgen ga je de elektrochemische cel opzetten zoals schematisch is voorgedaan hier onder in figuur 5.



Figuur 5. Schematische weergave van de opbouw van het Elektrochemisch Systeem

Veiligheid

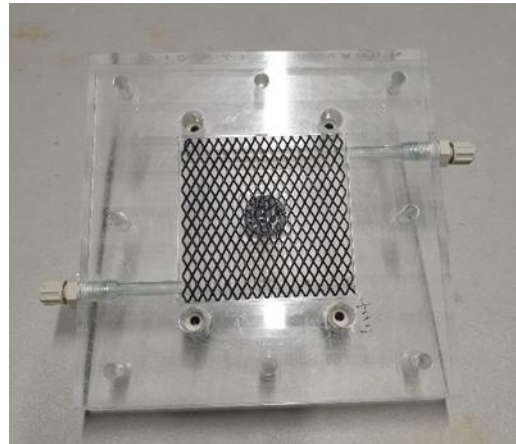
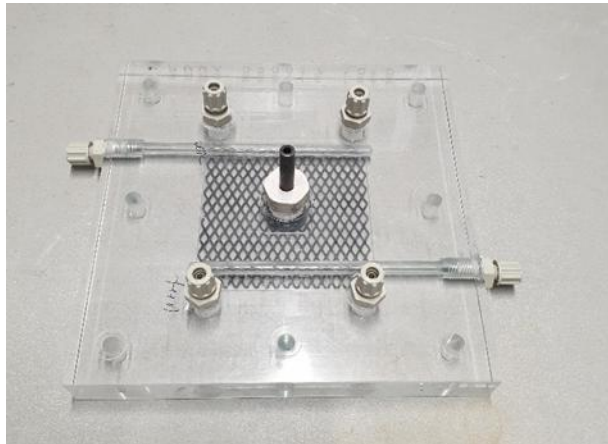
Het bouwen van de cel hoeft niet in de zuurkast. Draag wel een **labjas** en een **bril** terwijl je hiermee bezig bent. Wanneer je werkt met afvalwater en met zuren, werk je met **handschoenen** aan. Het samenstellen van het zuur en de base moet wel in de **zuurkast**.

Verander alleen dingen aan de cel als de stroom uitstaat.



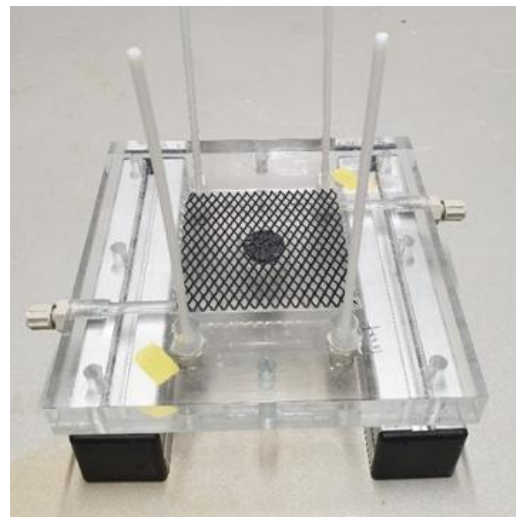
Stap 1:

Verbind de koppelingen aan het midden van de start en eindplaat, doe dit met de hand, tot je hem niet verder draaien kan. Steek dan de elektrode door de plaat en de koppeling en draai de koppeling dan helemaal strak met een tang. Sluit 6 slangaansluitingen aan op de startplaat en 2 op de eindplaat. Gebruik hier teflon tape op de schroef tegen het lekken, trek dit goed strak.



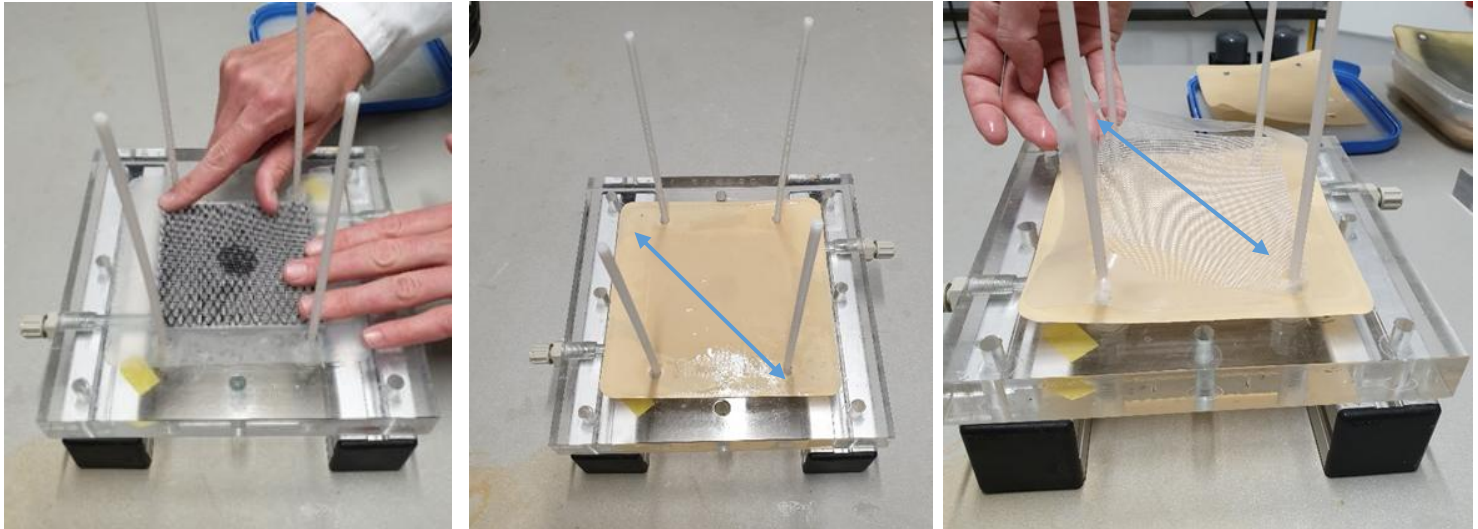
Stap 2:

Plaats de startplaat met de slangaansluitingen naar beneden op de steunblokken. Hiermee voorkom je dat de cel op de elektrode leunt. Plaats de vier plastic staafjes in de gaten rondom de elektrode. Duw de elektrode nog even goed aan.



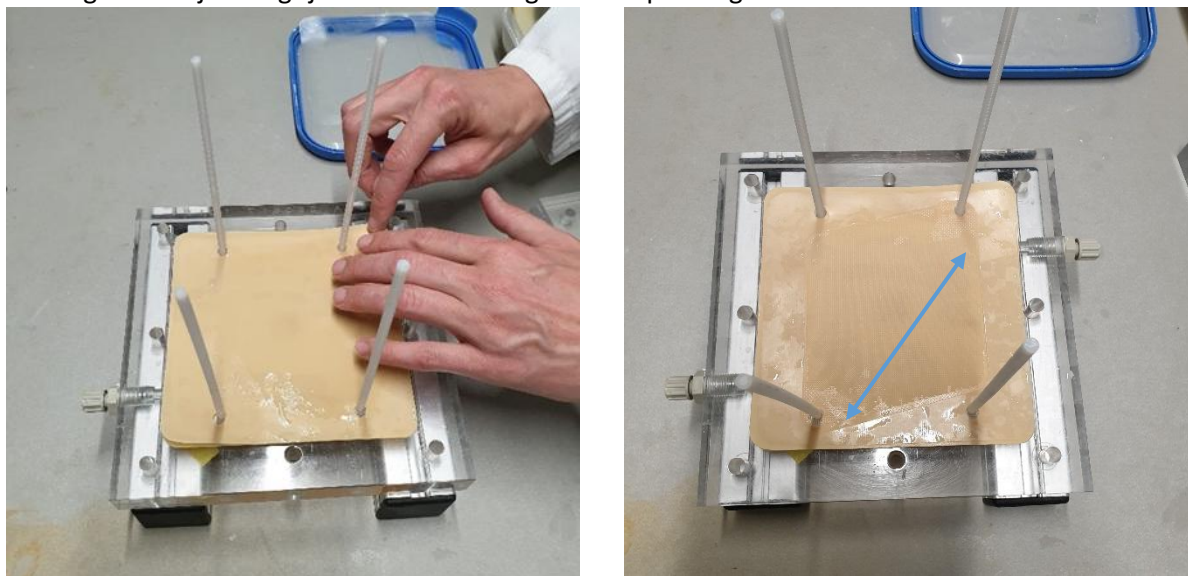
Stap 3:

Zorg ervoor dat alle membranen, spacers en pakkingen nat zijn. Plaats dan een vierkante pakking over de vier staafjes. Plaats de vierkante spacer precies in het midden, zonder met de pakking te overlappen.



Stap 4:

Plaats het eerste CEM over de vier staafjes. Leg daar overheen een ruitvormige pakking, met de lange diagonaal in het verlengde van het gaatje in de CEM. Plaats de bijbehorende spacer in het midden. De richting is hierbij belangrijk voor de stroming van de oplossingen.

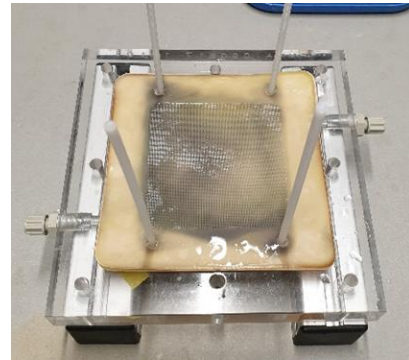


Stap 5:

Plaats het tweede CEM er bovenop. Daar bovenop weer een ruitvormige pakking met spacer, maar LET OP: plaats deze in een andere richting t.o.v. de vorige.

Stap 6:

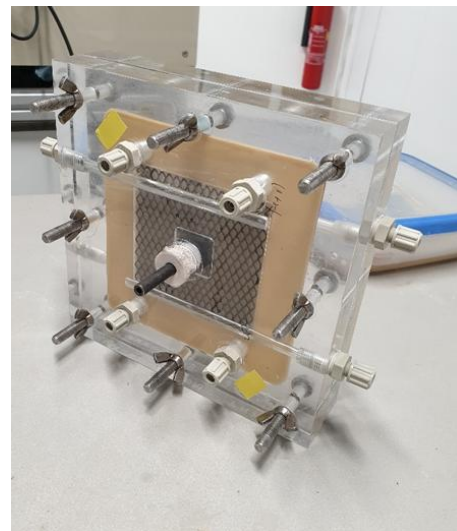
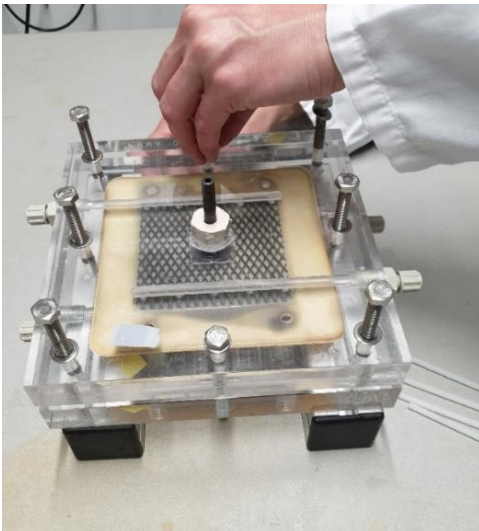
Plaats de AEM bovenop. Maak de cel af door de laatste vierkante pakking en spacer bovenop te plaatsen en de vier plastic staafjes voorzichtig uit de gaten te halen.



Stap 7:

Voor deze stap is het handig om met twee personen te werken.

Plaats voorzichtig de eindplaat bovenop de cel zoals in de afbeelding. Pas goed op dat je geen andere onderdelen verschuift. Als de eindplaat er bovenop ligt, haal dan de plastic staafjes uit je opstelling. Stop losjes de moeren in de gaatjes van de eindplaat zodat ze er door de gaatjes in de beginplaat weer uitkomen. Een persoon kan nu voorzichtig de cel optillen, terwijl hij/zij de cel goed dichthoudt. De ander kan dan met de boutjes de cel dichtschroeven. Doe dit als volgt: begin met één, voor de tweede kies de moer aan de andere kant van de cel, het verste van de eerste vandaan. Wissel zo steeds van kant, hierdoor blijft de inhoud van de cel zo recht mogelijk. Draai zo eerst alles losjes vast, en draai daarna in dezelfde volgorde alles strak aan.

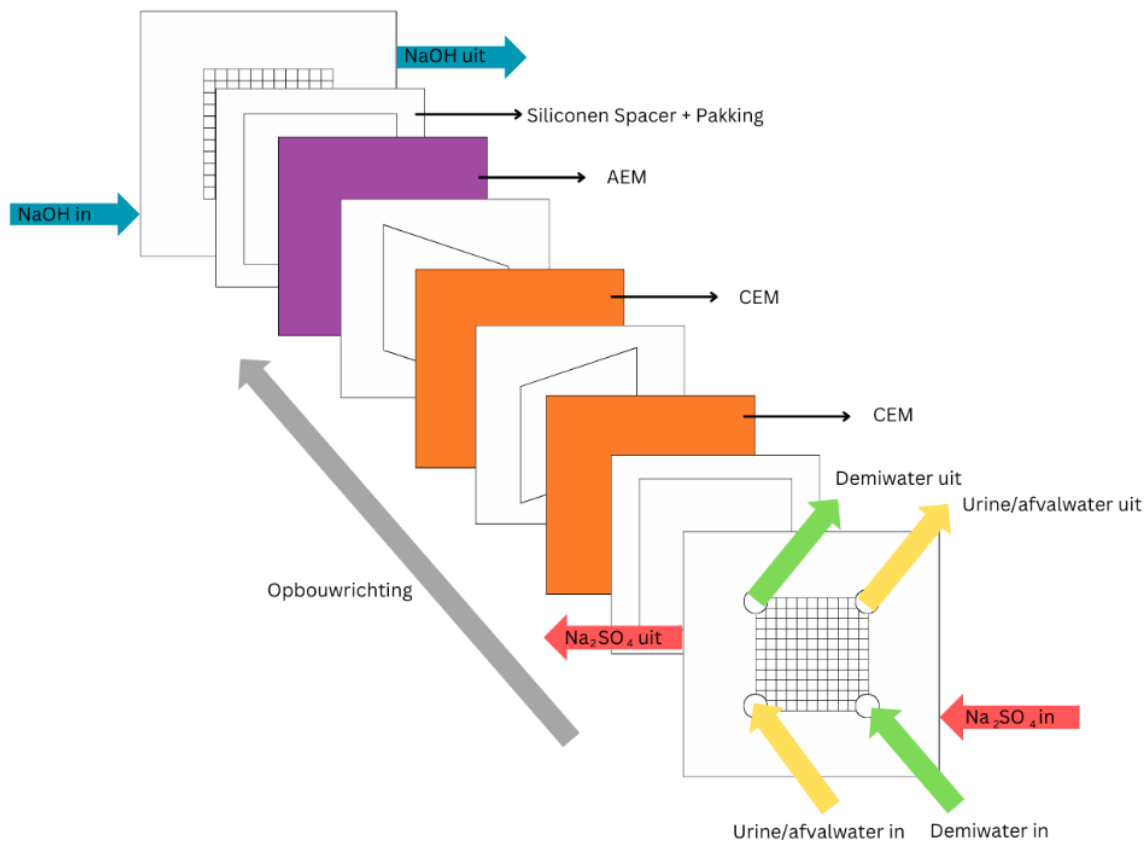


Stap 8:

Sluit de slangen aan op de cel volgens de schematische tekening hieronder. Hiervoor schroef je de slangaansluitingen eerst los, en bevestig je ze zoals in de afbeelding hiernaast. De "In" slangen zijn de lange slangen met zachter gedeelte.

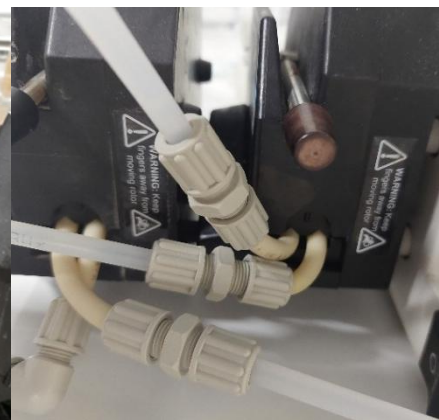
De slangen zijn gelabeld:
Geel – Urine/afvalwater
Groen – Demi water
Rood – Natriumsulfaat
Blauw – Natriumhydroxide





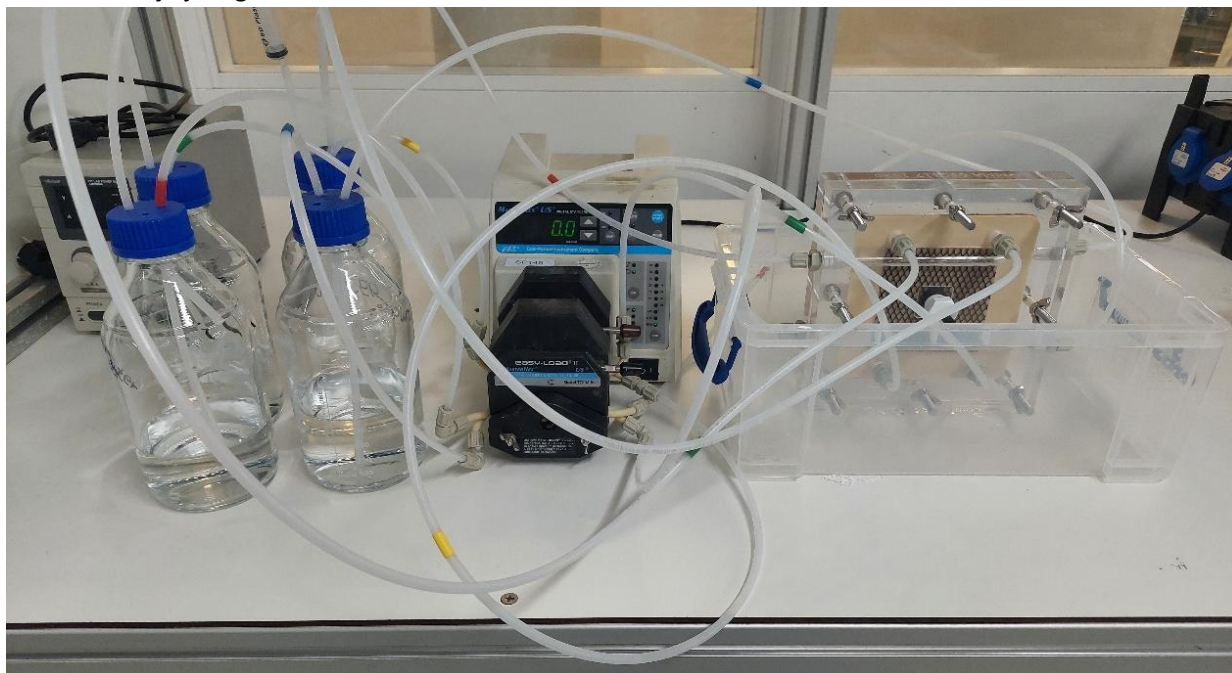
Stap 9:

Sluit de pomp aan om de stromingssnelheid te bepalen. Draai de hendel van de pomp naar links om de klemmen te openen. Plaats nu het zachte gedeelte van de "in" slangen in de pomp zoals op de afbeeldingen. Let goed op dat alle slangen dezelfde richting op gaan. Draai de hendel naar rechts om de slangen klem te zetten.



Stap 10:

Start de opstelling wanneer de pomp is aangesloten en laat de cel eerst vollopen met water. Zo kan je kijken of het ergens lekt. Zet hiervoor de cel in een bak of op een doek. Met de pomp kan je de richting en de snelheid van de stroom bepalen. Om de cel vol te laten lopen kan je een snelheid van 20 mL/min gebruiken. Na deze test verander je de pomprichting om de cel weer leeg te laten lopen. Daarna kan je je eigen vloeistoffen aansluiten.

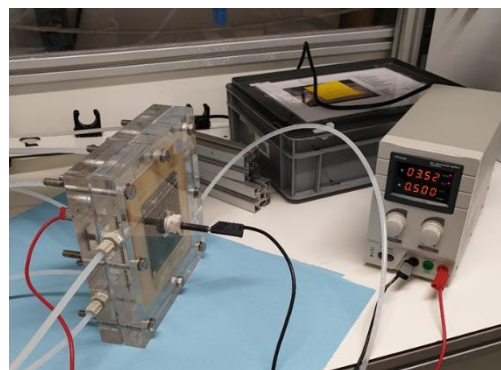


Stap 11:

Sluit de cel aan zoals te zien is in de afbeelding. Laat de stroom uit, tot je klaar bent om te beginnen.

Standaard instellingen voor je experiment:

- Zet je de batterij op 0,5 A
- Zet je de pomp op 2,8 mL/min
- Laat je het experiment ten minste 3 uren lopen.



Van vloeistof wisselen:

Draai de pomprichting om zodat alle vloeistof uit het systeem loopt. Zorg er eerst wel voor dat de “uit” slangen de vloeistoffen in de fles niet raken. Laat het systeem opnieuw draaien met demi-water als test-vloeistof zodat je oude afvalwater goed wegspoelt. Hierna kun je het systeem opnieuw legen en opnieuw beginnen met een ander afvalwater.

De opstelling opruimen:

Draai de pomprichting om zodat alle vloeistof uit het systeem loopt. Zorg er eerst wel voor dat de “uit” slangen de vloeistoffen in de fles niet raken. Verwijder alle slangen en spoel ze door met water door het spuitje te gebruiken. Schroef de cel open en maak alle materialen schoon met water. Stop de membranen, pakkingen en spacers terug in het afgesloten bakje met water en droog alle andere materialen goed af. Gebruik de lijst en de overzichtsfoto om alle onderdelen weer compleet in de kit te stoppen.

Module 2: Vloeistoffen klaarmaken

Om de elektrochemische cel te kunnen laten lopen heb je in totaal vier verschillende soorten vloeistoffen nodig: **Natriumsulfaat, natriumhydroxide, demiwater en afvalwater**. De juiste natriumsulfaat en natriumhydroxide oplossingen kan je zelf maken in de zuurkast. Gebruik demiwater voor het maken van de oplossingen.

- Natriumsulfaat (voor de anode): Maak een oplossing van 0.25 M Na_2SO_4
- Natriumhydroxide (voor de kathode): Maak een oplossing van 0.25 M NaOH



Hoeveel van alle oplossingen je nodig hebt hangt af van hoe lang je het experiment wilt laten lopen en op welke snelheid je de pomp instelt. Bij een pompsnelheid van 2,8mL/min, heb je $2,8 \times 60 = 168\text{mL}$ oplossing nodig per uur.

Synthetische urine als controle oplossing

Om er achter te komen of de opstelling werkt zoals het hoort kan je gebruik maken van een soort afvalwater waar je zeker van weet welke stoffen er in zitten. Voor deze proef kan je voor deze positieve controle bijvoorbeeld synthetische urine gebruiken.

Samenstelling synthetische urine:

- 12,8 mM Kaliumchloride - KCl
- 10,9 mM Natriumchloride - NaCl
- 0,26 mM Kaliumsulfaat - K_2SO_4
- 46,2 mM Ammoniumcarbonaat - $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$



Afvalwater verzamelen

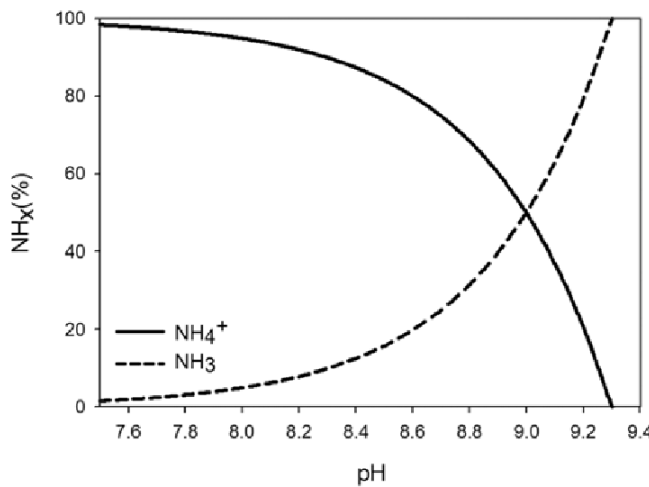
Met deze toolkit kun je je eigen gekozen afvalwater gaan onderzoeken. In wat voor afvalwater verwacht je stikstof wat je zou willen terugwinnen? Denk hierbij aan oppervlakte water zoals een meer, de zee, of een (boeren) sloot of het looswater van een rioolwaterzuivering of een fabriek. Je zou ook urine kunnen gebruiken, van mens of dier, of een oplossing kunnen maken van bijvoorbeeld (koeien, varkens, kippen) mest of een andere afvalstof. Het werken met geconcentreerde afvalstoffen kan gevaarlijk zijn omdat hier ook grote hoeveelheden bacteriën in kunnen zitten. Werk hygiënisch, zorg voor ventilatie, draag handschoenen en zorg dat je niet met je handschoenen aan je gezicht of bijvoorbeeld je telefoon zit.

Het is belangrijk dat het elektrochemisch systeem niet verstopt raakt door je gekozen afvalwater. Het verstopt raken van het systeem is momenteel de reden waarom het ES in de praktijk nog niet op grote schaal wordt toegepast. Daarom moet je je afvalwater eerst filtreren met een fijnmazige zeef, dan met een doek en daarna met (whattmann) filterpapier. Om sneller grote hoeveelheden te filtreren kun je een vacuümpomp gebruiken als je deze op school hebt.

Module 3: Ammoniak concentratie bepalen

De concentratie ammoniak wordt door onderzoekers meestal aangegeven met een TAN waarde. TAN staat voor "total ammonia nitrogen", de totale hoeveelheid stikstof in ammonia.

Dit is de som van de hoeveelheid NH_4^+ en NH_3 samen. In een oplossing zijn NH_3 en NH_4^+ met elkaar in evenwicht, afhankelijk van de pH en temperatuur van de oplossing. Zie afbeelding (bij 20 graden).



Hieronder kun je in de tabel de precieze verhouding NH_4^+ en NH_3 aflezen. In de tabel staat het percentage niet-geïoniseerde ammonia in de oplossing. Dit is dus de hoeveelheid NH_3 . De rest van de ammonia is wel geïoniseerd tot NH_4^+ . Bij een pH van 7,2 en een temperatuur van 26 graden is slechts 0,96% van alle ammonia niet geïoniseerd (NH_3) terwijl bij een pH van 10 en een temperatuur van 26 graden wel 85,88% van de ammonia in de vorm van NH_3 aanwezig is. Bij een lagere pH dan 7 is vrijwel alle ammonia geïoniseerd tot NH_4^+ . Daarom begint de tabel bij hogere pH waarden.

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

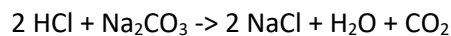
* Emerson, K., R. C. Russo, R.E. Lund, and R.V. Thurston. 1975. Aqueous ammonia equilibrium calculations: effect of pH and temperature. *J. Fish. Res. Board Can.*, 32:2379-2383.

Primaire standaard voorbereiden

Jouw afvalwatermonsters ga je straks titreren met een 0.1M HCl oplossing. Hiervoor is het handig om de precieze concentratie (méér dan 1 decimaal) HCl in de oplossing te weten. Deze ga je tot 4 decimalen bepalen met behulp van een primaire standaard, natriumcarbonaat (Na_2CO_3).

1. Weeg 175 mg Na_2CO_3 in een 250 mL erlenmeyer. Schrijf je precieze weging op, ook als die maar minder dan een mg verschilt.
2. Voeg 50mL gedestilleerd water (koolstofdioxide vrij, pas gekookt) toe en zorg ervoor dat alles goed opgelost is.
3. Voeg 10 druppels van de indicatorvloeistof methyloranje toe.
4. Titreer de HCl oplossing van 0.1M vanuit de buret totdat de kleur verandert van geel naar oranje.
5. Schrijf de hoeveelheid HCl op die je hebt toegevoegd totdat de kleur veranderde.

HCl en Na_2CO_3 reageren in een molratio van 2:1.



Nu kan je de exacte concentratie HCl uitrekenen (met vier decimalen). Om hier zeker van te zijn herhaal je deze titratie nog 2x en neem je het gemiddelde.



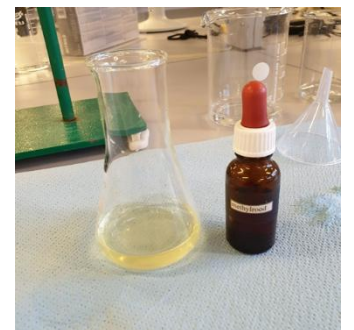
Titratie van je monsters

De titratievloeistof HCl reageert met ammoniak (NH_3) volgens de volgende vergelijking:

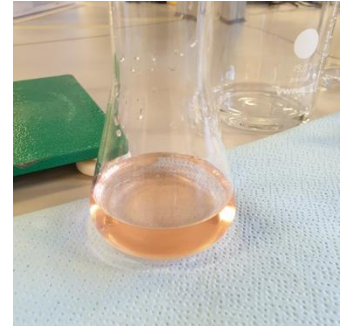


Voor de titratie van je afvalwatermonster ga je indicatorvloeistof methylrood gebruiken, dit is een kleurstof die bij verschillende pH waarden een andere kleur heeft. Methylrood zal in een oplossing met NH_3 (basisch) geel gekleurd zijn en zal tijdens de titratie met HCl rood/oranje worden wanneer alle NH_3 gereageerd heeft.

Voordat je je afvalwater door de elektrochemische cel laat lopen, neem je eerst 100 mL monsters van je afvalwater en demiwater om de startconcentratie te bepalen. Nadat je jouw afvalwater door de elektrochemische cel hebt laten lopen voor de voor jouw gewenste tijd, stop je je experiment en neem je 100mL monsters van jouw afvalwater en het demiwater. Bepaal van deze monsters ook de concentratie NH_3 .



1. Meet de pH van je monsters met een pH indicatorstrip.
2. Neem 20 mL uit je 100 mL monsters en verplaats dit naar een erlenmeyer.
3. Voeg 10 druppels van de indicatorvloeistof methylrood toe.
4. Titreer met de HCl oplossing in de buret totdat de kleur in de erlenmeyer verandert van geel naar oranje.
5. Schrijf op hoeveel mL HCl oplossing je hebt toegevoegd.
6. Voer je titratie drie keer uit, neem het gemiddelde voor je berekeningen.
7. Bereken hoeveel NH_3 er in je monster zit met behulp van de reactievergelijking.



Om de efficiëntie en de duurzaamheid van je opstelling te bepalen, kan je gebruikmaken van een formule die je iets kan vertellen over de optimalisatie van je opstelling (hoeveel stikstof kan het systeem maximaal filteren per tijdseenheid en maak ik hier gebruik van?).

Load Ratio van de ES

De Load Ratio (LN) is de verhouding tussen de toegepaste stroom en de hoeveelheid stikstof dat door je systeem loopt. De Load Ratio bepaalt in grote mate de prestaties van het ES-systeem, hoe efficiënt het systeem is dus. Een Load Ratio van één betekent dat de hoeveelheid stroom die op het systeem wordt toegepast precies genoeg is om de hoeveelheid stikstof uit de oplossing te halen, dat is de ideale situatie. Wanneer $\text{LN} < 1$, is er meer stikstof aanwezig dan de elektronen die aan de cel worden geleverd. Omgekeerd, wanneer $\text{LN} > 1$, krijgt het systeem een overschot aan stroom.

De Load Ratio kan worden bepaald met behulp van de volgende formule:

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

j staat voor de stroomdichtheid (A m^{-2}), die kan je berekenen door de stroom (in ampère) te delen door het oppervlak (in m^2) van beide elektroden bij elkaar opgeteld.

A_m is het oppervlak van CEM (m^2)

C_{influent} is de stikstofconcentratie (mol L^{-1}) in het influent (de afvalwaterstroom)

Q_{influent} is de stroomsnelheid (L d^{-1}) (in Liters per dag)

F is de Faraday-constante (C mol^{-1}) = 96485,3 $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Bronnen

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. (2022). Modeling and application of electrochemical ammonia recovery. [internal PhD, WU, Wageningen University]. Wageningen University. <https://doi.org/10.18174/575597>

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>

Rodrigues, M., Paradkar, A., Sleutels, T., Ter Heijne, A., Buisman, C. J., Hamelers, H. V., & Kuntke, P. (2021). Donnan Dialysis for scaling mitigation during electrochemical ammonium recovery from complex wastewater. *Water research*, 201, 117260.

<https://www.wur.nl/en/project/optimization-and-upscaling-of-electrochemical-ammonia-recovery-.htm>

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>

Starmans, D. A. J., & Timmerman, M. (2013). Terugwinning van ammoniak uit mest op het boerenbedrijf met behulp van de LGL-stripper: kunstmest van onder de staart (No. 741). Wageningen UR Livestock Research.

Talekar, G. V., & Mutnuri, S. (2021). Electrochemical removal and recovery of ammonia and phosphates from blackwater and wetland passed blackwater. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101374. doi:10.1016/j.seta.2021.101374