

University of Groningen

Ion-selective membranes for the recovery of ammonium and potassium

Casadella Muni, Anna

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Casadella Muni, A. (2016). *Ion-selective membranes for the recovery of ammonium and potassium*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

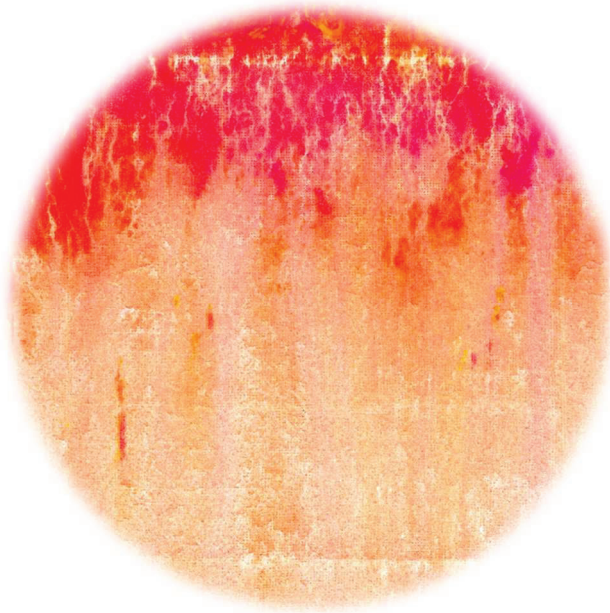
Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Chapter 7

Summary Sammenvatting



7.1 Summary

Our planet is expecting a population growth in the coming years creating a higher demand of food production (i.e., crops) that will require higher crop yields. Therefore, the demand of fertilizers (chemical or natural) is going to increase as they contain one or more of the essential elements (nutrients) necessary for plant growth: phosphorus, nitrogen, and potassium. However, these essential nutrients are not always readily available or their production is expensive. Urine is more and more considered as a possible source of nutrients because of its composition rich in phosphorus, nitrogen and potassium. Thus developing technologies to recover these nutrients from waste waters is important as it can lead to a more circular chain of use and re-use of resources. In other words, recovery of nutrients closes a cycle based on the use of fertilizers, the human uptake and discharge of nutrients (alimentation and excretion) and the further nutrients re-use in fertilizers.

This research is based on the development and characterization of membranes selective for the recovery of potassium and ammonium - two of the essential nutrients that are positively charged. In urine, sodium (Na^+), potassium (K^+) and ammonium (NH_4^+) are competitive cations in separation and the recovery process as they have the same valence (+1), very similar hydrated radii and very similar diffusion coefficient which renders separation by charge, size, and mobility unsuitable. Thus, a need of a technology capable to selectively separate these cations from urine arises. A membrane-based technology was chosen due to its possibilities in continuous systems as well as the feasibility to incorporate selective phases (zeolites and ionophores) to the polymeric matrix.

This research shows the development and characterization of a mixed matrix membrane (MMM) that selectively excludes Na^+ and adsorbs K^+ and NH_4^+ using clinoptilolite as the selective solid phase (*Chapter 2*). The MMM

performance is based on adsorption and desorption. An extensive study on the MMM conditioning was carried out in static conditions (batch experiments) to make clinoptilolite homo-ionic and avoid interferences. Two different conditioning solutions were tested to remove interfering cations from clinoptilolite before its application: hydrochloric acid (HCl) and sodium chloride (NaCl). The acidic conditions altered the chemical structure of clinoptilolite and its selectivity and adsorption capacity were reduced compared to the NaCl conditions. In NaCl conditions, K^+ and NH_4^+ were adsorbed in a 1:1 ratio and adsorption of Na^+ was not detected after the conditioning process, which makes clinoptilolite a suitable solid phase for the selective recovery of ammonium and potassium. Furthermore, the adsorption capacity of clinoptilolite was investigated when embedded in the MMM. The clinoptilolite embedded in MMM reduced the porosity of the MMM so the highest adsorption capacity was reached when the amount of polymer was the lowest: 30wt.% polymer and 70wt.% clinoptilolite. The application of the MMM in a dead-end filtration cell (dynamic adsorption) resulted in higher adsorption capacities compared to static conditions and comparable results between synthetic solutions and diluted urine samples. This indicated that the clinoptilolite forming MMM is a suitable tool for the recovery of K^+ and NH_4^+ directly from a diluted urine matrix. For recovery of K^+ and NH_4^+ desorption was applied with water at 60°C and around 60% of K^+ and around 80% of NH_4^+ were recovered.

It is important to notice that in some areas of our planet, the distribution and lack of nutrients varies and the need to have the nutrients separate from each other arises. In this research we developed and described the properties of polymer inclusion membranes (PIM) regarding their selective recovery of K^+ over the competitive ions typically present in urine (Na^+ and NH_4^+) (*Chapter 3*). The influence of the membrane composition was studied in terms of ion transport (flux) and selectivity. The PIMs performance is based on passive

diffusion (concentration gradient) phenomena. The greatest flux was observed when the ratio 2-nitrophenyl octyl ether (2-NPOE) used as plasticizer to cellulose triacetate (CTA) used as polymer was 0.25. The highest flux was achieved with an amount of 24.8wt.% of dicyclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) used as carrier although the highest selectivity was observed with an amount of 14.0wt.% of DCH18C6. The highest selectivity was K^+ over Na^+ 28 and K^+ over NH_4^+ 295. These results conclude that the developed PIM is applicable for the recovery of K^+ over Na^+ and NH_4^+ .

To further optimize the transport, it is necessary to comprehend the transport mechanism across the PIM. We studied whether the transport mechanism occurring in our system was based on co-transport of a counter-ion or ion-exchange in ion-exchange membranes (IEM) (*Chapter 3*). Two different receiving phases (ultrapure water and 100mM HCl) were tested for the flux of cations and anions. Greatest flux of cations and anions and selectivity were observed using ultrapure water as receiving phase. When the receiving phase was acidic; the membrane deteriorated and lost its properties - we suggested that this is due to hydrolysis of CTA. Moreover, the flux of cations and anions was reduced compared to previous tests with ultrapure water and the parity plots showed that the transport of HCl was independent of the transport of the targeted salt. Results on transport mechanisms suggest that co-transport of cation and anion is taking place across our PIMs.

Once the mechanism was comprehended, this research had its focus on enhancing the flux across the PIM without affecting the selectivity. To evaluate if an enhanced process could be obtained, results of experiments with a fixed applied electrical current (*Chapter 4*) were compared with the results obtained from diffusion experiments (*Chapter 3*). We compared the application of two driving forces across the PIM developed in Chapter 3 - ion transport and selectivity across a polymer inclusion membrane (PIM) containing dicyclohexano-18-crown-6 (K^+ selective) under two driving forces:

concentration gradient (diffusion) and potential gradient (migration). Although we described a co-transport mechanism previously, our aim to enhance the flux was to induce an ion-exchange mechanism without the use of acidic conditions. The K^+ flux was much larger under diffusion conditions ($140 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) than under migration conditions ($\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). This was due to side reactions at the electrodes such as water splitting, a high resistance of the PIM ($7,258 \pm 177.2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^2$) and a still favorable transport mechanism of co-transport rather than ion-exchange as shown previously. Due to high resistance only small current densities can be applied and water splitting occurs even at the small current densities what resulted in a relative low coulombic efficiency of 33-44%. The selectivity of NH_4^+ over K^+ was 86.0 for diffusion and 1.0 for migration. The selectivity of Na^+ over K^+ was 21.4 for diffusion and 1.16 for migration. The applied electric field might induce a change in the orientation of DCH18C6 and reduce selectivity. Therefore, it is more favorable to apply diffusion rather than migration.

One of the most required nutrients in fertilizers is NH_4^+ . As its production is rather expensive the need to selectively separate and recover it from waste water is high. The recovery of ammonium from, for instance, urine requires a system that can distinguish and exclude the competitive ions (sodium and potassium). For this we developed a polymer inclusion membrane (PIM) selective for ammonium using an ionophore based on substituted benzene (*Chapter 5*). For its optimal development and performance, it is necessary to comprehend its chemical behavior as well as transport phenomena. We investigated the interactions of each of the components (polyvinyl chloride (PVC), polymer; bis(2-ethylhexyl) adipate (DEHP), plasticizer; and tripodal pyrazole-based ionophore) and their effect on the membrane transport and selectivity in the presence of competitive cations. Spectroscopic and thermogravimetric measurements showed no extensive physical interactions of all components and that the plasticizer reduces the rigidity of the membrane by

reducing the intermolecular forces among the polymer groups. The addition of ionophore turned the membrane more rigid although it increased its swelling degree and therefore the affinity of the cations to the membrane. A ratio of polymer (PVC) and plasticizer (DEHP) of 3:1 resulted in the highest ammonium flux. The two tested amounts of ionophores (2 and 5wt.%) showed that the higher the amount of ionophore in the membrane matrix, the faster the flux is ($7.5 \times 10^{-3} \text{ mmol}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$). However, selectivity of NH_4^+ over Na^+ and over K^+ is reduced from 13.07 to 9.33 and from 14.15 to 9.57 correspondingly. Further investigation needs to be conducted to increase the fluxes of the transported cations as well as the ionophore selectivity in high fluxes.

In conclusion, this research showed that membrane technology is a promising tool for the separation and recovery of potassium and ammonium from competitive cations and that the transport mechanism is key to understand the membrane performance. In addition, we suggest that further research on the effect of the composition of the membranes (e.g. polymer), the use of green chemistry and the synthesis of novel ionophores or the modification of zeolites are good directions for future research directions.

7.2 Samenvatting

Op onze planeet neemt de bevolking toe, wat een druk op de voedselproductie (dwz, gewassen) geeft en waardoor hogere gewasopbrengsten nodig zijn. Hierdoor zal de vraag van kunstmest (chemisch of natuurlijk) toenemen, omdat deze één of meer van de essentiële elementen (nutriënten) die nodig zijn voor plantengroei bevatten: fosfor, stikstof en kalium. Echter, deze essentiële voedingsstoffen zijn niet altijd direct beschikbaar of de productie is duur. Urine wordt steeds meer beschouwd als een mogelijke bron van nutriënten, omdat het rijk is aan fosfor, stikstof en kalium. Het ontwikkelen van technologieën om deze voedingsstoffen terug te winnen uit afvalwater is belangrijk, omdat het kan leiden tot een gesloten systeem en meer hergebruik van middelen. Met andere woorden, terugwinning van nutriënten sluit een cyclus gebaseerd op het gebruik van meststoffen, de menselijke opname en uitstoot van nutriënten (voeding en uitscheiding) en het verdere hergebruik van voedingsstoffen in meststoffen.

Dit onderzoek is gebaseerd op de ontwikkeling en karakterisering van selectieve membranen voor de terugwinning van kalium en ammonium - beide essentiële voedingsstoffen die positief geladen zijn. In urine zijn natrium (Na^+), kalium (K^+) en ammonium (NH_4^+) concurrerende kationen in scheiding en het terugwinningsproces, omdat ze dezelfde valentie (+1), vergelijkbare gehydrateerd radii en vergelijkbare diffusiecoëfficiënten hebben. Dit maakt scheiding op basis van lading, grootte en mobiliteit ongeschikt. Hierom bestaat er een behoefte aan een technologie die in staat is om selectief deze kationen te scheiden uit urine. Een membraan-gebaseerde technologie werd gekozen vanwege de mogelijkheden in continue systemen, als ook de mogelijkheid selectieve substanties (zeolieten en ionoforen) in de polymere matrix te stoppen.

Dit onderzoek toont de ontwikkeling en karakterisering van een gemengde matrix membraan (“mixed matrix membrane”, MMM) welke selectief Na^+ uitsluit en K^+ en NH_4^+ adsorbeert, gebruikmakend van clinoptiloliet als selectieve vaste fase (*Hoofdstuk 2*). De werking van het MMM is gebaseerd op adsorptie en desorptie. Een uitgebreide studie over de conditionering van het MMM werd uitgevoerd in statische condities (batch experimenten) om clinoptiloliet homo-ionische te maken en interferentie te voorkomen. Twee verschillende conditionering oplossingen werden getest om ongewenste kationen uit clinoptiloliet te verwijderen voor het gebruik: zoutzuur (HCl) en natriumchloride (NaCl). De zure condities veranderde de chemische structuur van clinoptiloliet en de selectiviteit en de adsorptiecapaciteit werden verlaagd vergeleken met de NaCl omstandigheden. In NaCl condities werden K^+ en NH_4^+ geadsorbeerd in een 1:1 verhouding. Na de conditionering in NaCl werd de adsorptie van Na^+ niet gedetecteerd. Dat maakt clinoptiloliet een geschikte vaste fase voor de selectieve winning van ammonium en kalium. Verder is de adsorptiecapaciteit van clinoptiloliet onderzocht bij inbedding in het MMM. Het clinoptiloliet ingebed in het MMM verminderde de porositeit van het MMM zodat de hoogste adsorptiecapaciteit werd bereikt wanneer de hoeveelheid polymeer was het laagst was: 30wt.% polymeer en 70wt.% clinoptiloliet. De toepassing van het MMM in een doodlopende filtratie cel (dynamische adsorptie) resulteerde in hogere adsorptiecapaciteit vergeleken met statische omstandigheden en gaf vergelijkbare resultaten tussen synthetische oplossingen en verdunde urine. Dit gaf aan dat het op clinoptiloliet gebaseerde MMM geschikt is voor het terugwinnen van K^+ en NH_4^+ rechtstreeks vanuit een verdunde urine matrix. Voor de terugwinning van K^+ en NH_4^+ werd desorptie toegepast met water van 60°C waardoor ongeveer 60% van de K^+ en ongeveer 80% van de NH_4^+ werden teruggewonnen.

Het is belangrijk om op te merken dat in sommige gebieden op de aarde de verdeling en het gebrek aan voedingsstoffen varieert waardoor de noodzaak om

de voedingsmiddelen van elkaar te scheiden ontstaat. In dit onderzoek ontwikkelden en beschreven wij de eigenschappen van polymeer inclusie membranen (“polymer inclusion membrane”, PIM) met betrekking tot de selectieve terugwinning van K^+ boven de competitieve ionen die typisch aanwezig zijn in urine (Na^+ en NH_4^+) (Hoofdstuk 3). De invloed van de membraancompositie werd onderzocht in termen van ionentransport (flux) en selectiviteit. De werking van de PIMs is gebaseerd op passieve diffusie (concentratiegradiënt). De grootste flux werd waargenomen wanneer de verhouding 2-nitrofenyl octyl ether (2-NPOE) als weekmaker tegen cellulosetriacetataat (CTA) als polymeer 0.25 was. De hoogste flux werd bereikt met 24.8wt.% dicyclohexan-18-crown-6 (DCH18C6) als drager, hoewel de hoogste selectiviteit werd waargenomen met 14.0wt.% DCH18C6. De hoogste selectiviteit van K^+ over Na^+ was 28 en van K^+ over NH_4^+ was 295. Deze resultaten tonen aan dat het met het ontwikkelde PIM mogelijk is om K^+ terug te winnen uit een matrix met ook Na^+ en NH_4^+ .

Om het transport verder te optimaliseren, is het noodzakelijk om het transportmechanisme door het PIM begrijpen. We onderzochten of het transportmechanisme in ons systeem is gebaseerd op co-transport met een tegen-ion (counter-ion) of op ionen-uitwisseling zoals bij ionen-uitwisseling membranen (“ion-exchange membranes”, IEM) (Hoofdstuk 3). Twee verschillende ontvangende fasen (ultrazuiver water en 100mM HCl) werden getest op de flux van kationen en anionen. De grootste flux van kationen en anionen en selectiviteit werden waargenomen met ultrazuiver water als ontvangende fase. Een zure ontvangende fase had een negatief effect op het membraan waardoor het zijn eigenschappen verliest. We suggereerden dat dit komt door hydrolyse van CTA. Bovendien was de flux van kationen en anionen verminderd vergeleken met eerdere proeven met ultrazuiver water en de pariteit plots lieten zien dat het transport van HCl onafhankelijk was van het transport

van het onderzochte zout. De resultaten over de transportmechanismen suggereren dat co-transport van kation en anion plaats vindt in de PIMs.

Zodra het transportmechanisme werd begrepen richtte de focus van dit onderzoek zich op het verbeteren van de flux door het PIM zonder verandering van selectiviteit. Om te beoordelen of een procesverbetering mogelijk is, werden resultaten van experimenten met een constante aangelegde elektrische stroom (*Hoofdstuk 4*) vergeleken met resultaten van diffusie experimenten (*Hoofdstuk 3*). We vergeleken de twee verschillende drijvende krachten voor transport over het PIM in *Hoofdstuk 3* - ion transport en selectiviteit over een polymeer inclusie membraan (PIM) met dicyclohexano-18-kroon-6 (K^+ selectief) onder de twee drijvende krachten: concentratiegradiënt (diffusie) en een elektrische potentiaalgradiënt (electromigratie). Hoewel we eerder een co-transportmechanisme beschreven, was ons doel om de flux te verhogen met een ion-uitwisselingsmechanisme zonder toepassing van zure condities. De K^+ flux was veel groter onder diffusie omstandigheden ($140 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) dan onder migratie omstandigheden ($\sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$). Dit werd veroorzaakt door nevenreacties aan de elektroden zoals water dissociatie, een hoge weerstand van de PIM ($7,258 \pm 177.2 \Omega \cdot \text{cm}^2$) en een nog steeds gunstiger transportmechanisme voor co-transport in plaats van ionen-uitwisseling zoals eerder aangegeven. Door de hoge weerstand kunnen slechts kleine stroomdichtheden worden opgelegd en de dissociatie van water treedt ook op bij kleine stroomdichtheden wat resulteerde in een relatief lage Coulombische efficiëntie van 33-44% . De selectiviteit van NH_4^+ over K^+ was 86.0 voor diffusie en 1.0 voor migratie. De selectiviteit van Na^+ over K^+ was 21.4 voor diffusie en 1.16 voor migratie. Het opgelegde elektrische veld zou een verandering in de oriëntatie van DCH18C6 kunnen veroorzaken wat de selectiviteit vermindert. Daarom is het gunstiger om diffusie te gebruiken in plaats van migratie.

Een van de meest belangrijke voedingsstoffen in meststoffen is NH_4^+ . Aangezien de productie van NH_4^+ nogal duur is, is het van groot belang dit selectief te scheiden terug te winnen uit afvalwater. De terugwinning van ammonium uit bijvoorbeeld urine vereist een systeem dat onderscheid kan maken tussen de concurrerende ionen (natrium en kalium) en daardoor deze kan uitsluiten. Hiervoor ontwikkelden we een polymeer inclusie membraan (PIM) selectief voor ammonium door gebruik te maken van een ionofoor op basis gesubstitueerd benzeen (*Hoofdstuk 5*). Voor optimale ontwikkeling en prestatie is het noodzakelijk het chemische gedrag en de transportverschijnselen te begrijpen. We onderzochten de interacties van elk van de bestanddelen (polyvinyl chloride (PVC), polymeer; bis (2-ethylhexyl) adipaat (DEHP), weekmaker; en een op tripodale-pyrazool gebaseerde ionofoor) en hun effect op het membraantransport en de selectiviteit in aanwezigheid van de concurrerende kationen. Spectroscopische en thermogravimetrische metingen toonden geen sterke fysische interacties aan tussen alle bestanddelen en de weekmaker verminderde de stijfheid van het membraan door het verminderen van de intermoleculaire krachten tussen de polymeergroepen. De toevoeging van ionofoor maakte het membraan stijver, hoewel het de mate van opzwellingsverhoogde en derhalve de affiniteit van de kationen in het membraan. Een verhouding van polymeer (PVC) en weekmaker (DEHP) van 3:1 resulteerde in de hoogste ammoniumflux. De twee geteste hoeveelheden ionofooren (2 en 5wt.%) toonden dat een hogere hoeveelheid ionofoor in het membraan matrix een hogere flux ($7.5 \cdot 10^{-3} \text{ mmol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) teweeg brengt. Echter, de selectiviteit van NH_4^+ over Na^+ wordt wel gereduceerd van 13.07 tot 9.33 en de selectiviteit van over NH_4^+ over K^+ gaat van 14.15 naar 9.57. Verder onderzoek moeten worden uitgevoerd om de fluxen van de getransporteerde kationen alsook de selectiviteit van de ionofoor bij hoge fluxen te verhogen.

Samenvattend: dit onderzoek toont aan dat membraantechnologie een veelbelovend hulpmiddel is voor de scheiding en terugwinning van kalium en

ammonium van concurrerende kationen en het begrip van de transportmechanismen van belang zijn om het membraangedrag te begrijpen. Verder stellen we dat verder onderzoek naar het effect van de samenstelling van de membranen (bv. polymeer), het gebruik van groene chemie en de synthese van nieuwe ionoforen of aanpassingen van zeolieten een goede richting zijn voor toekomstig onderzoek.