

Proizvodnja amonijaka selektivnom redukcijom nitrata

Pecik, Veronika

Undergraduate thesis / Završni rad

2022

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:786870>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-08-08**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Pecik

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2022.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Veronika Pecik

PROIZVODNJA AMONIJAKA SELEKTIVNOM REDUKCIJOM NITRATA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Igor Dejanović

Prof. dr. sc. Vesna Tomašić

Prof. dr. sc. Zoran Mandić

Zagreb, rujan 2022.

SAŽETAK

Onečišćenje podzemnih voda nitratima, koje je uglavnom uzrokovano primjenom dušičnih gnojiva u intenzivnoj poljoprivredi, raširen je problem diljem svijeta i potencijalni rizik za ljudsko zdravlje. Kako bi se riješio ovaj problem zagađenja razvijaju se različite metode pomoću kojih se štetni nitrati mogu ukloniti iz voda. Jedna od tih metoda je elektrokatalitička redukcija nitrata kojom se nitrati prevode direktno u amonijak. Pomoću ove metode smanjuje se razina onečišćenja u podzemnim vodama, ali ujedno se dobiva i koristan produkt amonijak koji se može dalje iskorištavati u poljoprivrednoj uporabi.

Ključne riječi : onečišćenje, nitrati, amonijak, elektrokatalitička redukcija

ABSTRACT

Groundwater pollution with nitrates, which is mainly caused by the application of nitrogen fertilizers in intensive agriculture, is a widespread problem worldwide and a potential risk to human health. In order to solve this pollution problem, various methods are being developed by which harmful nitrates can be removed from water. One of these methods is the electrocatalytic reduction of nitrates, which converts nitrates directly into ammonia. Using this method, the level of pollution in underground water is reduced, but at the same time a useful product, ammonia, is obtained, which can be further exploited in agricultural use.

Keywords: pollution, nitrates, ammonia, electrocatalytic reduction

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. PROIZVODNJA AMONIJAKA HABER- BOSCHOVIM PROCESOM	3
2.2. PROIZVODNJA ZELENOG AMONIJAKA	4
2.3 KATALITIČKA REDUKCIJA NITRATA	5
3. ELEKTROKATALITIČKA REDUKCIJA NITRATA	7
3.1 POVIJEST ELEKTROKATALITIČKE REDUKCIJE NITRATA	7
3.2. REAKTORI ZA ELEKTROKATALITIČKU REDUKCIJU	8
3.2.1. Mehanizam elektrokatalitičke redukcije nitrata u reaktorima	9
3.3. ELEKTRODNI MATERIJALI	10
3.4. ELEKTROKATALITIČKA REDUKCIJA NITRATA U AMONIJAK POMOĆU KATALIZATORA	12
3.4.1.Elektrokatalitička redukcija nitrata u amonijak pomoću kobaltovog kompleksa.....	12
3.4.2. . Elektrokatalitička redukcija nitrata u amonijak pomoću bakar-molekularnog krutog katalizatora	13
3.4.3. Elektrokatalitička redukcija nitrata u amonijak pomoću katalizatora s jednim Fe atomom	14
3.4.4.Reakcija redukcije nitrata u amonijak na legurama Cu-NI.....	14
3.5 POSTUPCI UKLANJANJA AMONIJAKA IZ VODA.....	15
3.5.1. Separacija plinovitog amonijaka iz otpadnih voda	15
3.5.2. Selektivnost vakuumskog uklanjanja amonijaka	16
3.5.3. Selektivnost prijenosa amonijaka kroz PV membrane	16
3.5.4. Uklanjanje amonijaka iz vode pomoću keramičkih membrana.....	17
3.5.5. Uklanjanje amonijaka iz otpadnih voda ionskom izmjenom.....	17
4. ZAKLJUČAK.....	18
5. POPIS SKRAĆENICA.....	19
6. LITERATURA.....	20
7. ŽIVOTOPIS.....	22

1.UVOD

U posljednjih nekoliko stoljeća značajno je porasla potražnja za čistom pitkom vodom. Onečišćenje podzemnih voda, koje predstavljaju glavni izvor pitke vode, postaje sve veći globalni problem. Onečišćenje vode nitratima većinom je uzrokovano primjenom gnojiva na bazi dušika u intenzivnoj poljoprivredi i jedan je od najraširenijih uzroka za onečišćenje podzemnih voda u mnogim zemljama zbog brzog napretka poljoprivrede i industrijske djelatnosti. Općenito poljoprivreda je odgovorna za preko 50 % ukupnog ispuštanja dušika u površinske vode. [1] Nitrat može predstavljati zdravstveni rizik za ljude jer ga ljudsko tijelo reducira u nitrit, što može biti uzrok brojnih bolesti. Iz tih razloga Europska unija i Sjedinjene Američke Države ograničile su koncentraciju dušikovih spojeva u vodi za piće. Direktiva o nitratima (EC, 1991.) [2] je europsko zakonodavstvo koje je postavilo maksimum koncentracije u pitkoj vodi od 50, 0,1 i 0,5 ppm za NO_3^- , NO_2^- i NH_4^+ . [2]

Trenutačno se nitrati iz vode uklanjaju uglavnom preko nekoliko komercijalno dostupnih fizikalno- kemijskih metoda kao što je elektrodijaliza, reverzna osmoza ili ionska izmjena. Međutim ovim postupcima dobiva se otpadna voda koja je koncentrirana nitratima i zahtjeva naknadnu obradu otpadnih voda što uzrokuje visoke dodatne troškove. [2] Druga mogućnost uklanjanja nitrata iz vode je uporaba biološke denitrifikacije koja reducira nitrate u dušik korištenjem mikroorganizama u biološkom reaktoru. Primjenjiva je na sve otpadne vode sve dok rast bakterija nije ometan. Ova metoda ima jedan nedostatak, a to je mogućnost razvoja patogenih bakterija, što je iznimno velik problem ako je voda namijenjena za ljudsku uporabu. Zbog toga su se istraživale druge metode denitrifikacije kako bi se riješio ovaj problem. Tako se je razvila katalitička denitrifikacija koja je jedna od novih obećavajućih metoda uklanjanja štetnih nitrata iz voda. Temelji se na sljedećoj reakciji :



Ovom reakcijom nastaje N_2 koji je neškodljivi produkt i vraća se u atmosferu. Međutim, jedan od nedostataka ove metode je to što je navedena reakcija iznimno spora jer je dodatno ometaju nitrati koji stalno dolaze iz ljudske djelatnosti te dolazi do njihovog nakupljanja i narušavanja ravnoteže u ciklusu dušika. Sljedeća metoda koja se je razvija je elektrokatalitička denitrifikacija to je metoda koja se temelji na tome da se redukcijско sredstvo, koje može biti kemikalija ili elektron, koristi u kombinaciji s katalizatorom koji bi trebao pomicati reakciju selektivno. Energija koja je potrebna za redukciju NO_3^- može se dovesti iz topline, svjetlosti ili

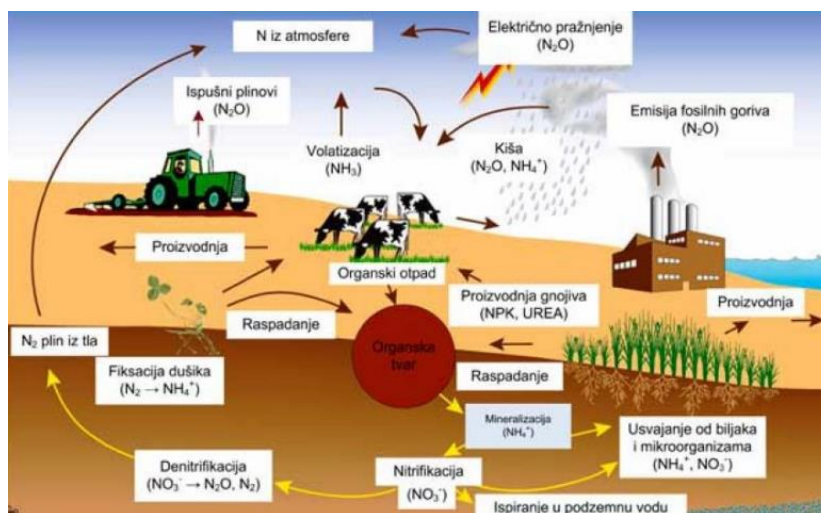
električne energije. Elektrokatalitička redukcija nitrata temeljena je na srodnoj biološkoj denitrifikaciji tako što su i kod nje enzimi redoks katalizatori. Niskotemperaturna katalitička denitrifikacija koju pokreće električna energija posebno je zanimljiva s obzirom na to da se pokretačka snaga može u načelu dobiti iz obnovljivih izvora, stvarajući tako pravi "zeleni" pristup denitrifikaciji. [3]

2. TEORIJSKI DIO

2.1 Proizvodnja amonijaka Haber- Boschovim procesom

Proizvodnja amonijaka smatra se jednim od najvažnijih izuma proteklih 200 godina [3], a glavni je razlog tome uporaba amonijaka koji se koristi kao gnojivo, što je omogućilo veću proizvodnju hrane za svjetsku populaciju. Amonijak je plin koji se kao takav počeo proizvoditi početkom 20. stoljeća, a najpoznatija metoda za proizvodnju amonijaka je Haber-Boschov postupak u kojem se amonijak proizvodi reakcijom H_2 i N_2 na visokom tlaku i temperaturi. Haber-Boschov proces ovisi o korištenju fosilnih goriva za proizvodnju H_2 i energijski je intenzivan proces koji troši približno 2 % globalne primarne potrošnje energije, što dovodi do visokih operativnih troškova i značajnog utjecaja na okoliš. Iako se i dalje najveći dio svjetske proizvodnje amonijaka dobiva putem Haber-Boschovog postupka upravo je on prouzrokovao najveći poremećaj ciklusa dušika – pridonosi klimatskim promjenama i drugim ekološkim problemima kao što su ispiranje nitrata u podzemne vode, rijeke, bare i jezera, širenje mrtvih zona u obalnim oceanskim vodama, atmosfersko taloženje nitrata i amonijaka koje utječe na prirodne ekosustave – veće emisije dušikovog oksida (N_2O), sada trećeg najvažnijeg stakleničkog plina. [3]

Slika 1. prikazuje kruženje dušika u prirodi. Ciklus dušika je biogeokemijski ciklus u kojem se dušik transformira u razne kemijske spojeve kružeći kroz atmosferu, tlo i vodu. U gotovo svim reakcijama ciklusa kruženja dušika sudjeluju mikroorganizmi. [4]



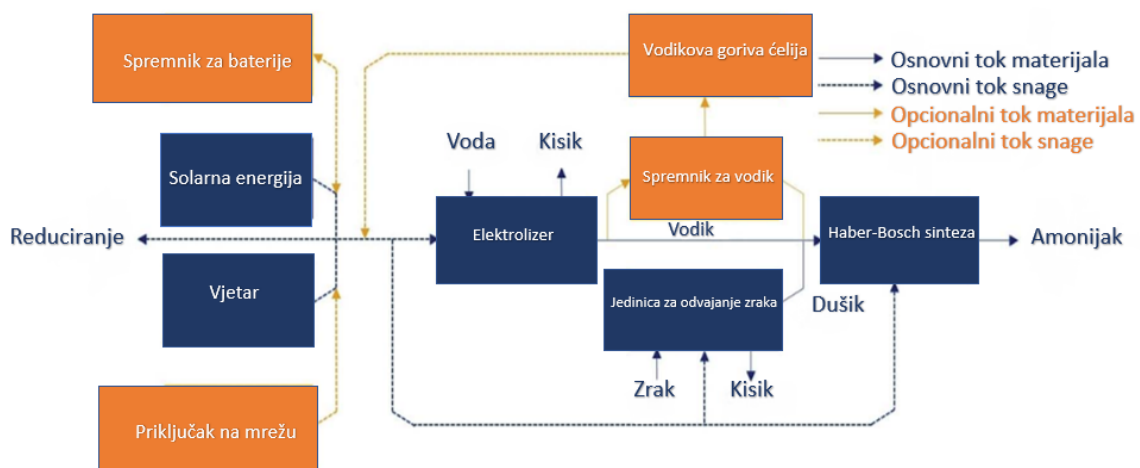
Slika 1. Kruženje dušika u prirodi [4]

2.2 Proizvodnja zelenog amonijaka

Amonijak se može klasificirati prema količini ugljika koja se oslobađa tijekom procesa proizvodnje vodika- što je jedna od glavnih faza proizvodnje amonijaka. Njegova proizvodnja može se podijeliti u tri grupe: smeđi amonijak, plavi amonijak i zeleni amonijak. Proizvodnja smeđeg amonijaka temelji se na korištenju fosilnih goriva kao sirovina za proizvodnju vodika. Tijekom ovog procesa, emisija ugljikovog dioksida za proizvodnju jedne tone amonijaka iznosi 2,86 tona. Smeđi amonijak je primjer proizvodnje amonijaka koji se uglavnom temelji na Haber–Boschovom procesu. Općenito proces smeđeg amonijaka zahtjeva ogromnu potrošnje energije, a većina energije tijekom ovog procesa troši se za proizvodnju vodika i 90 % emisije ugljika u ovom procesu posljedica je proizvodnje vodika. Plinoviti vodik proizvodi se parnom redukcijom metana. Ugljen, loživo ulje i nafta mogu se koristiti kao sirovine u proizvodnji amonijaka. Fosilna goriva kao što je prirodni plin ili ugljen, zbog visokog sadržaja ugljika, uzrokuju stvaranje velikih količina ugljikovog dioksida tijekom proizvodnje vodika. Kada se prirodni plin koristi za proizvodnju amonijaka emitira se 1,6 t ugljikovog dioksida po 1 t amonijaka. Količina ugljičnog dioksida koja se oslobađa tijekom proizvodnje vodika ovisi o uporabi prirodnog plin ili druga fosilna goriva kao sirovine. Dušik, kao jedan od reaktanata reakcija sinteze amonijaka, može se dobiti iz zraka preko mehanizama autotermalne pretvorbe. [5]

Cilj procesa proizvodnje plavog vodika je osigurati iznimno niske emisije ugljika koje su za 90 % manje od emisija koje se oslobode prilikom procesa proizvodnje smeđeg amonijaka. To je omogućeno procesom hvatanja ugljika nakon proizvodnje amonijaka. Da bi se proizveo plavi vodik i naknadno plavi amonijak po Haber–Bosch procesu, mogu se primijeniti različite tehnike dekarbonizacije. Pomoću tih tehnika može se postići međurješenje za konačnu dekarbonizaciju proizvodnje amonijaka. Dodavanjem jedinica za uklanjanje ugljikovog dioksida u Haber- Boschov proces uklanja se gotovo 90 % ugljikovih emisija. Kod proizvodnje zelenog amonijaka ugljikove emisije su potpuno uklonjene. [5]

U procesu proizvodnje zelenog amonijaka energija se proizvodi korištenjem obnovljivih izvora kao što su voda, sunčeva energija i zrak. Fosilna goriva se ne koriste kao sirovine za dobivanje vodika, već se vodik dobiva izravno iz elektrolize vode i kao rezultat toga ne sadrži ugljikove spojeve. Budući da vjetar i solarna energija ne sadrže izvor ugljika kod takve proizvodnje nema ni štetne emisije. Druga sirovina u procesu proizvodnje amonijaka- dušik dobiva se provođenjem zraka preko visokih temperaturnih membrana za odvajanje zraka. [5]



Slika 2. Shematski prikaz proizvodnje zelenog amonijaka. Osnovna oprema za ovaj proces označena je u tamno plavim pravokutnicima. Dodatna oprema za postizanje fleksibilnosti procesa prikazana je u narančastim pravokutnicima. Mora biti prisutna barem jedna dodatna jedinica ili se neće moći održati stabilnosti procesa. Potreban je samo izvor vjetra ili solarne energije za uspješan proces iako se mogu upotrijebiti oba. [5]

Iako je proizvodnja zelenog amonijaka smanjila štetnost Haber-Boschovog procesa, takav način nije uvijek primjenjiv, i povrh svega iznimno je skup u usporedbi sa tradicionalnom proizvodnjom

Upravo zbog tih razloga tražili su se novi načini proizvodnje amonijaka, a jedan od njih je redukcija nitrata iz voda.

2.3 Katalitička redukcija nitrata

Mehanizam reakcije uklanjanja nitrata kemijskom redukcijom preko bimetalnih katalizatora uveliko su proučavali različiti autori od devedesetih godina prošlog stoljeća. [6]

Redukcija nitrata provodi se u prisutnosti vodika kao redukcijskog sredstva preko površine katalizatora koja se sastoji od plemenitog metala i od prijelaznog metala. Paladij i platina uglavnom su korišteni kao plemeniti metali za nitrata zbog njihove dobre sposobnosti adsorpcije vodika. Osim toga, najbolja aktivnost i selektivnost su se postigle kada su s Cu, Sn ili In korišteni kao promotorski metali. Provedena su brojna istraživanja kako bi se detaljno proučio mehanizam redukcije nitrata pomoću vodika kao redukcijskog sredstva. Reakcija

redukcije odvija se preko osamnaest koraka. To je vrlo složena redukcija koja zahtjeva vrlo mnogo vremena i utroška energije. Također za provođenje ove reakcije bitan je i pH pri kojem provodi ova reakcije. Obično se provodi kod visokih vrijednosti pH (oko 9) . Zbog svih spomenutih nedostataka ovaj način redukcije nitrata nije povoljan i on ima za konačni cilj dobivanje plinovitog dušika N_2 od kojeg dio odlazi u atmosferu i gubi se, a dio se upotrebljava za sintezu amonijaka. Dakle ima i dodatan međukorak, nije moguća direktna sinteza amonijaka iz nitrata i time se povećavaju troškovi procesa i ujedno i vrijeme trajanja procesa. Kako bi se direktno dobio amonijak iz nitrata i poboljšao se proces redukcije nitrata razvijale su se nove tehnologije, a jedna od njih je bila elektrokatalitička redukcija nitrata. [6]

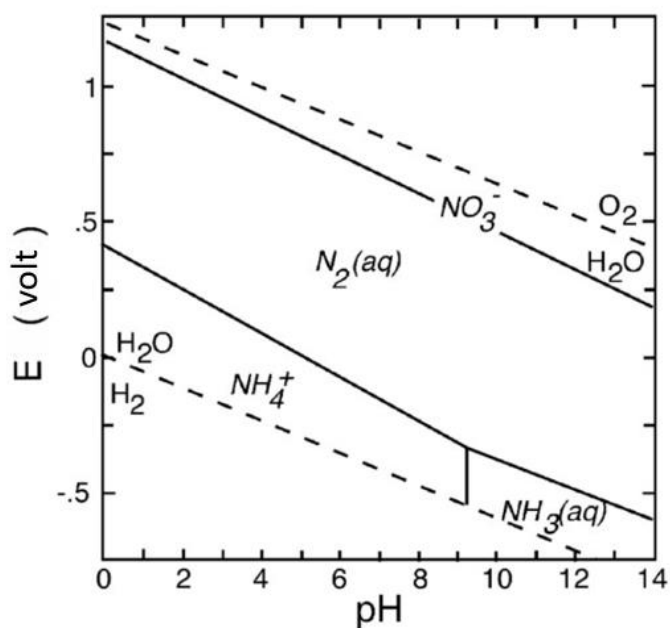
3. Elektrokatalitička redukcija nitrata

Visoka energetska učinkovitost i ekološka kompatibilnost elektrokemijskih procesa čini ih obećavajućim tehnologijama za različite primjene. Elektroredukcija nitrata je detaljno istraživani proces kao alternativa za obradu pitke vode i otpadnih voda. Nitrati se uglavnom pretvaraju u dušik, nitrit i amonijak u ćeliji za elektrolizu. [7]

3.1 Povijest elektrokatalitičke redukcije nitrata

Elektrokemijska proizvodnja amonijaka iz nitrata prvi put je zabilježena 1919. godine. [7] Međutim, nakon tog pokušaja, većina se znanstvenika usredotočila na razvoj elektroanalitičkih tehnika za kvantificiranje NO_3^- polarografijom (voltametrijska analitička tehnika koja koristi živine elektrode kao obnovljive katodne površine). Elektrokemijska redukcija nitrata za obradu vode ponovno je razmotrena 1980-ih kao obećavajući proces za recikliranje kaustičnih otopina radioaktivnog otpada s visokim sadržajem nitrata gdje su biološki procesi bili neprimjenjivi. U novije vrijeme, elektrokemijske reduksijske tehnologije primjenjive su za obradu podzemnih voda, komunalnih otpadnih voda i urina. [7]

Za razumijevanje ovih procesa bitan je Pourbaixov dijagram poznat kao potencijal /pH dijagram. Iz njega se može saznati koja je termodinamička faza stabilna pri određenoj pH vrijednosti i određenom potencijalu. Granice između dominantnih kemijskih vrsta odvojene su crtama. [7]

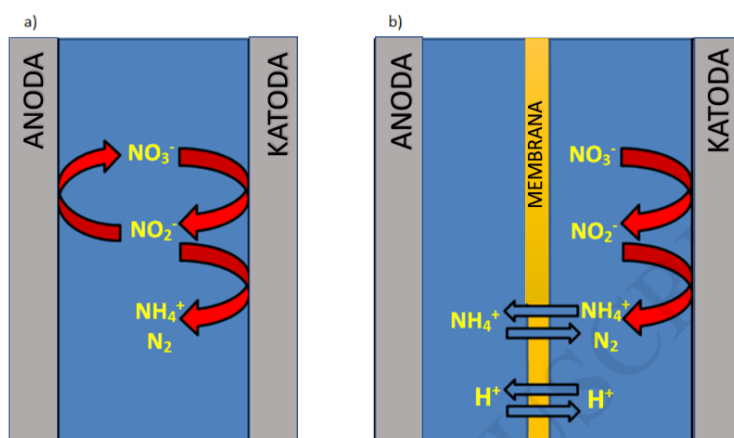


Slika 3 . Pourbaixov dijagram za dušik – prikazuje stabilnost dušikovih vrsta [8]

3.2 Reaktori za elektrokatalitičku redukciju

Reaktori su elektrolitičke ćelije koje se sastoje od najmanje dvije elektrode. Elektroda je vodič u dodiru s elektrolitima u vodenoj otopini i omogućuje cirkulaciju struje kroz vanjski električni krug. Površina elektrode služi za izmjenu elektrona s elektroaktivnim vrstama u otopini. Elektroaktivne vrste su reaktanti u otopini koji izravno ulaze u redoks reakcije prijenosa naboja na površini elektrode. Anoda je elektroda na kojoj se odvijaju oksidacijski procesi, dok je katoda elektroda na kojoj se odvija redukcija elektroaktivnih vrsta.. Budući da uklanjanje nitrata uključuje prijenos elektrona (tj. nitrat prihvata elektrone tijekom reduktivnih reakcija), fokus je na katodnim reakcijama. [9]

Elektrokemijska redukcija nitrata ograničena je prijenosom mase na površini elektrode. Poboljšanje prijenosa mase jedan je od izazova s kojima se inženjeri suočavaju u dizajniranju reaktora. Korištenjem različitih promotora turbulencije ili čak inertnih čestica u fluidiziranom sloju poboljšan je prijenos mase. Također se vrlo bitnim pokazao utjecaj katalizatora na hidrogenaciju. Katalizatori kao fluidizirane čestice mogu rezultirati vrlo dobrom kombinacijom između elektrokemijskih i katalitičkih procesa u kojima se vodik proizvodi kao sporedna reakcija na katodi iz reakcija redukcije vode te može biti korišten kao reagens za katalitičku redukciju. Iako su alternativni dizajni elektrokemijskih ćelija izvedivi, većina reaktora ugrađuje elektrokemijske ćelije u obliku filterske preše s pločastim elektrodama, zbog velike mogućnosti za daljnje studije i ekonomske analize kako bi se odabrao najkonkurentniji dizajn budućih komercijalnih jedinica za elektrokemijsku redukciju nitrata. Na slici 4. prikazana je shema reaktora koji se upotrebljava u redukciji. Reaktor može biti izveden tako da između katode i anode nema pregrade (a) i sa pregradom između katode i anode (b) . [9]

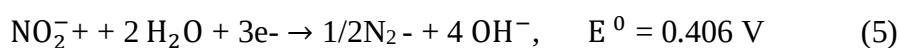
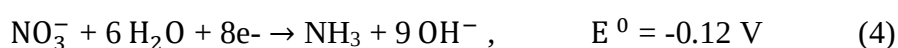
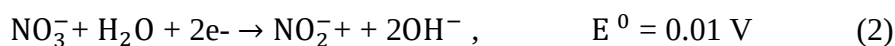


Slika 4. Shema elektrokemijskog reaktora za elektrokemijsku redukciju nitrata, bez pregrade (a) i sa pregradom (b). [9]

3.2.1. Mehanizam elektrokatalitičke redukcije nitrata u reaktorima

Mehanizam elektrokatalitičke redukcije nitrata također je složeni mehanizam i potrebno je pet koraka kako bi se došlo do željenog produkta koji je amonijak.

Glavne katodne reakcije u elektrokatalitičkoj redukciji nitrata su :

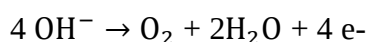


Razvijanje vodika glavna je sporedna reakcija na katodi:



Željena katodna reakcija redukcije nitrata je reakcija (6), ali mehanizam reakcije elektrodukcije nitrata uglavnom ovisi o materijalu katode, katodnom potencijalu, konfiguraciji ćelije i pH vrijednosti vodene otopine i prisutnost drugih aniona.

Glavna anodna reakcija redukcije, kada nema prisutnih drugih iona je razvijanje kisika:



Ako su prisutni kloridni ioni, koji su uobičajni u pitkoj i otpadnoj vodi, u vodenoj otopini nitrata mogu nastati hipokloritni ioni zbog anodne oksidacije. [6]

3.3. Elektroodni materijali

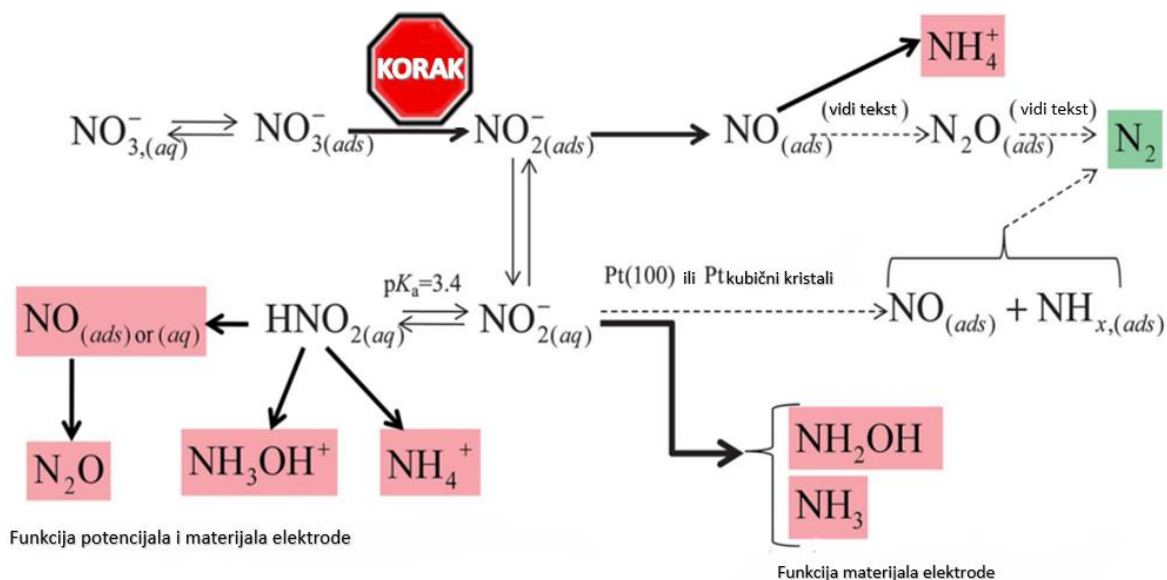
Izvedba elektrokatalitičke redukcije nitrata u smislu selektivnosti brzine redukcije dušika i nitrata jako ovisi o materijalu elektorde koji se upotrebljava, također ovisi i o elektrolitu i pH otopine. Reakcijski put elektrokatalitičke redukcije istraživani su za mnoge materijale elektrode. Tako je istraživana elektrokatalitička redukcija nitrata uporabom Sn katode u ćeliji s dvije komore. Glavni intermedijer koji se pojavljuje u proizvodnji amonijaka je hidroksilamin. Dokazano je da je redukcija na Sn katodi više učinkovita pri negativnim potencijalima zbog

veće selektivnosti. Najveći nedostatak ove metode je korozija kositra koja se može pojaviti, a prisutnost kositra u vodi nije dozvoljena. [6]

Sljedeći metal koji se proučavao kao katodi materijal bio je bizmut. U ovome slučaju brzina reakcije je bila puno niža nego sa kositrom, no prisutnost bizmuta u konačnoj otopini nije bila problem. Osim toga, elektrokatalitička aktivnost Bi imala je najbolju izvedbu u usporedbi s drugim metalima kao što su Sn, Al, In ili Pb. To je zbog toga što se elektrokemijska redukcija nitrata na bizmutu odvijala kroz autokatalitičku reakciju čija je brzina znatno veća od elektrokemijske reakcije. [6]

Različiti materijali elektroda, kao što su grafit, Ni, Cu, Pt, Pd, Pb, Ti, Rh, vodljiva dijamantna elektroda, dijamant dopiran borom proučavani su kako bi se poboljšala izvedba elektoredukcije nitrata. Najveću katalitičku aktivnost pokazali su grafit i bakar u usporedbi s drugim materijalima. Međutim kada su grafitne i bakrene elektrode korištene dokazano da je kao glavni produkt nastao štetni nitrit u kiselom i alkalnom mediju. S druge strane platina je jedan od najvažnijih materijala za elektrokatalitičku redukciju i većina mehanizam je objašnjena upravo na njoj. [6]

Slika 5 prikazuje sve moguće korake redukcije i naglašava dva određujuća koraka: nastajanje nitrata je korak koji određuje brzinu reakcije za većinu metalnih sustava, dok je redukcija intermedijera NO_2^- korak koji određuje selektivnost reakcije. NO_2^- brzo se pretvara u NO i tada reakcije može ići u dva glavna smjera odnosno mogu nastati dva glavna produkta: amonijak i dušikov oksid. Važno je za napomenuti da neelektrokemijska katalitička denitrifikacija uglavnom slijedi identičan put. Ova shema ističe najvažnije reakcije u elektrokatalitičkoj redukciji nitrata. [10]



Slika 5. Glavni reakcijski putovi redukcije nitrata i nitrita na elektrodama od plemenitih metala. Crtani znak "KORAK" naglašava ograničujući korak redukcije. Debele linije naglašavaju one reakcijske puteve koji se najčešće javljaju, dok isprekidane linije označavaju reakcije koje se odvijaju pod specifičnijim uvjetima. [10]

Također se je istraživala redukcija nitrata na različitim bimetalnim katodama. Značajano poboljšanje elektroredukcije nitrata postignuto je s Cu-Ni, Cu-Rh, Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Pd i Sn-Pd katodama. Sve one imaju poboljšanu otpornost na koroziju i veću stabilnost nego monometalne Cu ili Sn elektrode. U slučaju Cu-Zn katode, amonijak je bio glavni proizvod redukcije.

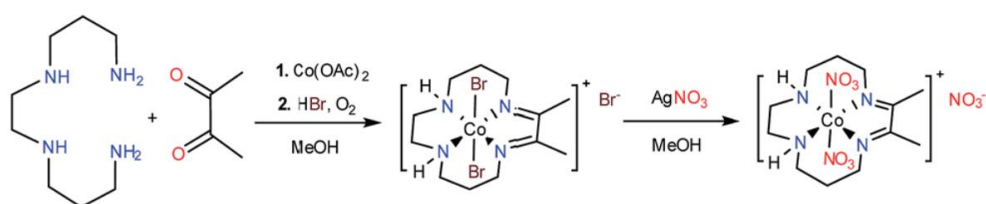
3.4 Elektrokatalitička redukcija nitrata u amonijak pomoću katalizatora

Razni metali i njihove legure mogu se upotrijebiti kako bi se poboljšala redukcija nitrata i postigla što veća selektivnost prema amonijaku. Ovdje se nalazi pregled nekoliko najčešćih i najpoznatijih katalizatora.

3.4.1. Elektrokatalitička redukcija nitrata u amonijak pomoću kobaltovog kompleksa

Makrociklički kompleks kobalta $[\text{Co}(\text{DIM})\text{Br}_2]^+$ (DIM= 2,3-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciklotetradeka-1,3-dien) je elektrokatalizator za selektivnu redukciju nitrata u vodenoj otopini. Katalizator djeluje u širokom pH rasponu i pod visokim prenaponom. Istraživanjem je dokazano da kataliza počinje kada se nitrat veže na dvoelektronsku reduciranu vrstu $\text{CoII}(\text{DIM})$. Kobalt i makrociklički prsten reducirani su jednim elektronom. Reducirani DIM ligand igra važnu ulogu u ovom mehanizmu izravnim prijenosom jednog elektrona na vezani nitratni supstrat, aktivirajući ga za daljnje reakcije. Također je dokazano da je makrociklički prsten DIM ključan za smanjenje nitrata posebno zbog svoje sposobnosti vezanja vodika i fleksibilnosti u načinu koordinacije. [11]

Slika 6. prikazuje mehanizam nastajanja $[\text{Co}(\text{DIM})\text{Br}_2]^+$ i $[\text{Co}(\text{DIM})(\text{NO}_3)_2]^+$



Slika 6. Shema sinteze $[\text{Co}(\text{DIM})\text{Br}_2]^+$ i $[\text{Co}(\text{DIM})(\text{NO}_3)_2]^+$ [11]

Reducirani DIM ligand također može prenijeti elektron izravno u nitrat, koji ga aktivira za N–O vezu i oslobađanje nitrita. Dakle, redukcija dva elektrona nitrata u nitrit događa se putem dva prijenosa pojedinačnih elektrona. [11]

3.4.2. Elektrokatalitička redukcija nitrata u amonijak pomoću bakar-molekularnog krutog katalizatora

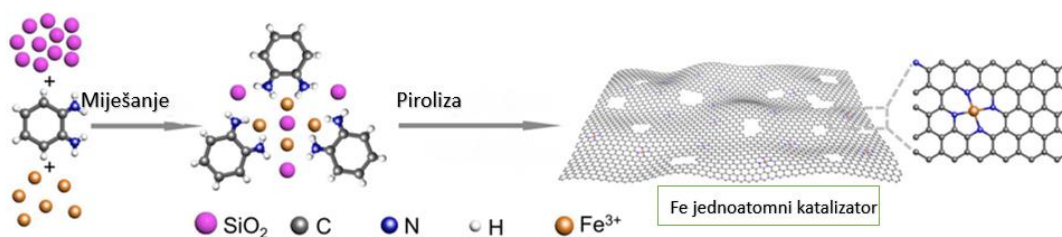
Proces direktne pretvorbe NO_3^- u NH_3 zahtjeva reakciju prijenosa osam elektrona i nešto niži reakcijski potencijal (1,20 V) prema standardnoj vodikovoj elektrodi (SHE) u odnosu na reakciju pretvorbe NO_3^- u N_2 koja ima reakciju prijenosa pet elektrona i potencijal od 1,25 V u odnosu na SHE. Kako bi proces direktne pretvorbe NO_3^- u NH_3 bio moguć, Cu se ugrađuje u organsku krutu molekulu PTCDA (3,4,9,10-perilentetrakarboksilni dianhidrid). Ova reakcija ima visoku selektivnost prema nastajanju NH_3 i visoku Faradayevu učinkovitost (efikasnost kojom se naboj prenosi u sustav koji olakšava elektrokemijsku reakciju) od 85,9 % prema proizvodnji NH_3 . Ugrađivanjem drugih metala u PTCDA kao što su s Cu, Ag, Au, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt, Bi, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Y, Zr i ispitivanjem njihove selektivnosti za direktnu sintezu amonijaka iz nitrata, uspostavio se da je bakar atom koji postiže najveću selektivnost i učinkovitost prilikom vezanja na PTCDA. Razlog tome je u elektronskoj konfiguraciji bakra, koji ima potpuno popunjenu d orbitalu ($3d^{10}$) i kada dolazi do reakcije s nitratnim ionom povezuju se najviša okupirana bakrova orbitala i najniže neokupirana nitratna orbitala i zbog toga nastaje vrlo aktivan centar za redukciju nitrata u amonijak. [12]

3.4.3. Elektrokatalitička redukcija nitrata u amonijak pomoću katalizatora s jednim Fe atomom

Fe katalizator s jednim Fe atomom može učinkovito spriječiti korak spajanja dva dušikova atoma N-N koji je potreban za nastajanje molekule N_2 i tako pomiče selektivnost reakcije prema nastajanju amonijaka. Kako bi se spojila dva N atoma trebaju postojati dva susjedna slobodna mjesta na katalizatoru, disocijacijom prijelaznih metala u izolirane pojedinačne atome susjedni atomi više ne postoje i zbog toga ne može više doći do spajanja atoma u molekulu dušika.

Zbog svoje jedinstvene atomske strukture i elektroničkih svojstva jednoatomni katalizatori privukli su veliki interes u polju katalize pokazujući inovativnu aktivnost i selektivnost u mnogim katalitičkim reakcijama. Fe jednoatomni katalizator nanesen je na elektrodu od staklenog ugljika i pokazao je maksimalnu Faradayevu učinkovitost od približno 75 % prema amonijaku, što pokazuje na dobru selektivnost ovog procesa.

Iz slike 7. može se vidjeti shematski proces nastajanja Fe jednoatomnog katalizatora [13]



Slika 7. shematski prikazano nastajanje jednoatomnog Fe katalizatora [13]

3.4.4. Reakcija redukcije nitrata u amonijak na legurama Cu-Ni

Prethodno spomenuti katalizatori sa Cu pokazuju visoku Faradayevu učinkovitost i visoku selektivnost prema nastajanju amonijaka. Zamjenom 50 % atoma Cu s atomima Ni značajno se poboljša selektivnost redukcije nitrata u amonijak čak do 6 puta u odnosu na čisti Cu katalizator. [14]

3.5 Postupci uklanjanja amonijaka iz voda

Postoje postupci kojima se amonijak može direktno ukloniti iz voda i tako ponovno iskoristiti u poljoprivredi što dovodi do značajnih ušteda i povoljnog učinka na okoliš.

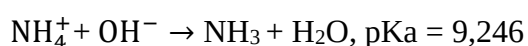
3.5.1. Separacija plinovitog amonijaka iz otpadnih voda

Otpadne vode potencijalni su izvor čiste vode i hranjivih tvari. Tokovi otpadnih voda sadrže velike količine organskih tvari i hranjivih tvari poput dušika N i fosfora P, koje imaju važnu ulogu za rast i razvoj organizma, ali ako se ispuste u prevelikim količinama mogu dovesti do eutrofikacije. Stoga uklanjanje i obnavljanje hranjivih tvari iz voda ima dvostruku svrhu – eliminira eutrofikaciju dok istovremeno osigurava izvor energije. [15]

U nebiološke metode uklanjanja amonijaka spadaju: inverzna osmoza, zračni/vakumski *stripping*, adsorpcija zeolita, ionska izmjena, taloženje i elektrodijaliza. Ove metode također imaju nedostatke kao što su prevelika potražnja za energijom i zahtjevni kemijski ulazi. Na primjer, zračni i vakuum *stripping* i zahtijevaju dodavanje vapna za povećanje lužnatosti i/ili povišene temperature; od 33°C do 35°C. Membrane reverzne osmoze bore se s niskom selektivnošću, a materijali za ionsku izmjenu su skupi. [15]

U vodenoj otopini amonijak i amonijev ion nalaze se u ravnoteži koja ovisi o pH otopine.

Ravnoteža je prikazana sljedećom jednadžbom:



Amonijak prevladava u alkalnim otopinama $\text{pH} > 10.39$. Topljivost amonijevog iona u vodi je izuzetno visoka, dok je topljivost amonijaka manja. Pomicanjem pH otopine prema bazičnijim uvjetima pretvorit će amonijev ion u amonijak te omogućiti ekstrakciju plinovitog amonijaka. Uobičajeni procesi kojima se obrađuje otpadna voda zahtijevaju značajan unos energije, a koristan oblik dušika – amonijak, obično se gubi. Ovom se metodom amonijak obnavlja direktno iz otpadnih voda pomoću električnih (*gassstripping*) membrana koje su direktno uronjene u reaktor. Ove su membrane korištene kako bi se olakšala konverzija amonijevog iona NH_4^+ u amonijak NH_3 . Elektrode za skidanje plina koriste se kao katode u polučeliji koja je odvojena od simulirane otpadne vode visoke čvrstoće (anolit), pomoću kationske membrane. [15]

3.5.2. Selektivnost vakuumskog uklanjanja amonijaka

Tijekom oporavka NH_3 postupcima vakuumskog uklanjanja, koriste se porozne membrane koje propuštaju plin. Uklanjanje NH_3 prati isparavanje H_2O – na takav način se razrjeđuje dobiveni plin NH_3 . Kako bi se dobio koncentriraniji amonijak treba se povećati koncentracija amonijaka u pojnoj vodi. Istraživanjem pojne vode koncentracije 10 mg/L dokazano je da se povećanjem temperature 25 °C do 35 °C koncentracija amonijaka poveća od 8 do 11 %. Povećanje temperature od 45 °C do 55 °C dovodi do razrjeđenja amonijaka na 4 i 5%. Za postizanje koncentriranijeg NH_3 isparavanje H_2O mora se svesti na minimum. U tu se svrhu može uvesti fizička barijera za transfer H_2O koja nema negativan učinak na transfer NH_3 . Uporaba poroznih membrana koje propuštaju plin nije se pokazala učinkovita zato što je veličina pora od oko 0,1 μm veća od kinetičkog promjera prenesenih molekula H_2O i NH_3 (<1 nm). Kako bi se oporavilo što više koncentriranog amonijaka putem vakuumskog stripanja koriste se guste prevaporacijske (PV) membrane za selektivniji prijenos. [16]

3.5.3. Selektivnost prijenosa amonijaka kroz PV membrane

Za PV membrane selektivnost se definira kao omjer propusnosti plinova koji prolaze kroz membranu, dok se propusnost definira kao normalizirana brzina prijenosa, odnosno kao tok mase za pokretačku silu. Selektivnost ($S_{i/j}$) opisuje normaliziranu brzinu prijenosa plina i u odnosu na drugi plin j. Selektivni prijenos 'i' preko 'j' razmatra se kada je $S_{i/j} > 1$. Selektivno prodiranje NH_3 preko H_2 i N_2 pokazalo se izvedivim za odvajanje plina, za dobivanje NH_3 iz plinske smjese odgovarajućih plinova. Istraživanja su pokazala da PV membrane na bazi silicija imaju četrnaest puta veću propusnost NH_3 u odnosu na propusnost N_2 i H_2 kada se koriste smjese plinova $\text{NH}_3\text{-H}_2$ i $\text{NH}_3\text{-N}_2$ kao pojna smjesa pri temperaturi od 80 °C. Dokazano je da je za PV membrane na bazi silicija propusnost H_2 do dvadeset puta veća od propusnosti NH_3 kada su čisti plinovi H_2 i NH_3 upotrijebljeni kao smjesa kod temperature od 50 °C. [16]

3.5.4. Uklanjanje amonijaka iz vode pomoću keramičkih membrana

Provedena su istraživanja gdje se proučavalo uklanjanje amonijaka iz vode pomoću keramičkih membrana tehnikama prevaporacije. Ova je vrsta membrane proizvedena pomoću kobaltom dopirano molekularnog sita od silicijevog dioksida. Silikatna membrana proizvedena je kontroliranim hidrotermalnim tretmanom za smanjenje veličina pora. Ova je membrana nanescena pomoću pervaporacijske tehnike gdje voda prolazi kroz molekularni mehanizam za prosijavanje. Rezultati ovog procesa bili su visoka selektivnost amonijaka do 60, što je bilo više od pet puta u usporedbi s membranama s hidrofobnim polipropilenom [17]

3.5.5. Uklanjanje amonijaka iz otpadnih voda ionskom izmjenom

Kako bi se omogućilo recikliranje amonijaka u industrijskim razmjerima za obradu otpadnih plinova, razvijen je novi proces koji se naziva ionska izmjena. Ideja je ovog procesa obnavljanje amonijaka iz tekućih digestata i tekućine od mulja u postrojenjima za pročišćavanje bioplina i otpadnih voda te proizvodnja industrijskog sredstva za denitrifikaciju tehnološke vode sa smanjenim sadržajem amonijevog iona.

Prednosti metode ionske izmjene su:

- manja potrošnja energije i kemikalija za uklanjanje amonijaka zbog visoke razine amonijaka
- značajno smanjeni troškovi rada i instalacije u usporedbi s konvencionalnim postupcima skidanja izolacije
- bez zaostalih kemikalija u procesnoj vodi
- nema dodatnih kemijskih tvari dodanih digestatu
- uključuje visok kapacitet adsorpcije i selektivnost za amonijev iona uz niske troškove materijala

Kao ionski izmjenjivač u ovoj metodi koriste se zeoliti iz prirodnih nalazišta (glavni mineral: klinoptilolit). Prije nego što se može tehnički primijeniti moraju se odrediti njegova kvaliteta i svojstva. [18]

4. ZAKLJUČAK

Dobivanje amonijaka jedan je od najvažnijih procesa modernog svijeta zbog velike važnosti i raznih primjena amonijaka. Napredovanjem tehnologije razvile su se različite metode kojima se može dobiti amonijak kako bi se poboljšala njegova proizvodnja i kako bi se Haber- Boschov proces koji ima vrlo štetne učinke sve manje upotrebljavao. Najperspektivnija metoda za dobivanje amonijaka je elektrokatalitička redukcija nitrata. To je još uvijek relativno nova metoda za dobivanje amonijaka i samim time postoje još mnogo načina za napredak i usavršavanje ove tehnike. Njezina prednost je u tome da ima dvostruki pozitivan učinak, a to je da se štetni nitrati uklanjanju iz voda i ujedno se proizvodi amonijak koji se može ponovno upotrijebiti. Ovom metodom se također preskače međukorak nastajanja dušika jer se direktno proizvodi amonijak i zapravo se skraćuje ciklus dušika. Elektrokatalitička redukcija nitrata ima pozitivne ekonomske i gospodarske učinke, ali ujedno i ekološke i zato se smatra da bi u budućnosti mogla većim dijelom zamijeniti Haber- Boschov proces.

5. POPIS SKRAĆENICA

DIM- 2,3-dimetil-1,4,8,11-tetraazaciklotetradeka-1,3-dien

SHE – standardna vodikova elektroda, *eng. standard hydrogen electrode*

PTCDA- 3,4,9,10-perilentetrakarboksilni dianhidrid

PV- prevaporacijska membrana, *eng. pervaporation membrane*

6. LITERATURA

- [1] https://ec.europa.eu/environment/water/water-nitrates/index_en.html (pristup: 14.9.2021.)
- [2] Juan Mart'inez, Alfredo Ortiz, Inmaculada Ortiz, State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates, (2017) 2-4
- [3] https://hr.wikipedia.org/wiki/Haber-Boschov_postupak (pristup: 14.8.2021.)
- [4] Duraković, S., Redžepović, S., Uvod u opću mikrobiologiju. Kugler, Zagreb. (2002.)
- [5] Nicholas Salmon, Rene Banares-Alcantara, Green ammonia as a spatial energy vector: a review, 2021.
- [6] Juan Mart'inez, Alfredo Ortiz, Inmaculada Ortiz, State-of-the-art and perspectives of the catalytic and electrocatalytic reduction of aqueous nitrates, (2017) 4-15
- [7] Sergi Garcia-Segura, Mariana Lanzarini-Lopes, Kiril Hristovski, Paul Westerhoff, Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications, 2018.
- [8] https://www.researchgate.net/publication/313627545_A_hydrothermal_source_of_energy_and_materials_at_the_origin_of_life/figures (pristup: 9.9.2021.)
- [9] Sergi Garcia-Segura, Mariana Lanzarini-Lopes, Kiril Hristovski, Paul Westerhoff, Electrocatalytic reduction of nitrate: Fundamentals to full-scale water treatment applications, 2018. 2-10
- [10] Matteo Duca, Marc T. M. Koper, Powering denitrification: the perspectives of electrocatalytic nitrate reduction.
- [11] Song Xu, Daniel C. Ashley, Hyuk-Yong Kwon, Gabrielle R. Ware, Chun-Hsing Chen, Yaroslav Losovyj, Xinfeng Gao, Elena Jakubikova and Jeremy M. Smith, A flexible, redox-active macrocycle enables the electrocatalytic reduction of nitrate to ammonia by a cobalt complex, 2018.
- [12] Gao-Feng Chen, Yifei Yuan, Haifeng Jiang, Shi-Yu Ren, Liang-Xin Ding, Lu Ma, Tianpin Wu, Jun Lu, Haihui Wang, Electrochemical reduction of nitrate to ammonia via direct eight-electron transfer using a copper-molecular solid catalyst, 2020.
- [13] Zhen-Yu Wu, Mohammadreza Karamad, Xue Yong, Qizheng Huang, David A. Cullen, Peng Zhu, Chuan Xia, Qunfeng Xiao, Mohsen Shakouri, Feng-Yang Chen, Jung Yoon (Timothy) Kim, Yang Xia, Kimberly Heck, Yongfeng Hu, Michael S. Wong, Qilin Li, Ian

Gates , Samira Siahrostami , Haotian Wang, Electrochemical ammonia synthesis via nitrate reduction on Fe single atom catalyst , 2021.

[14] Yuhang Wang, Aoni Xu, Ziyun Wang, Linsong Huang, Jun Li, Fengwang Li, Joshua Wicks, Mingchuan Luo, Dae-Hyun Nam, Chih-Shan Tan, Yu Ding, Jiawen Wu, Yanwei Lum, Cao-Thang Dinh, David Sinton, Gengfeng Zheng, and Edward H. Sargent, Enhanced Nitrate-to-Ammonia Activity on Copper–Nickel Alloys via Tuning of Intermediate Adsorption, 2020.

[15]] Arpita Iddya, Dianxun Hou, Chia Miang Khor, Zhiyong Ren, Jefferson Tester, Roy Posmanik, Amit Grossfand David Jassby, Efficient ammonia recovery from waste water using electrically conducting gas stripping membranes

[16] Niels van Linden, Yundan Wang, Ernst Sudholter, Henri Spanjers, Jules B. van Lier, Selectivity of vacuum ammonia stripping using porous gas-permeable and dense pervaporation membranes under various hydraulic conditions and feed water compositions.

[17]] D. Rashad, Sh. K. Amin, M. S. Mansour, H. Abdallah, A Systematic Literature Review of Ceramic Membranes Applications in Water Treatment.

[18] Markus Ellersdorfer, Kristina Stocker, Recovery of ammonium from liquid digestates for industrial NO_x-removal (ReNO_x).

7. ŽIVOTOPIS

Veronika Pecik [REDACTED] 2014. Upisala je Prvu gimnaziju Varaždin, smjer opća gimnazija te maturirala 2018. godine. Zatim upisuje Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, studij Primijenjena kemija .

Stručnu praksu odradila je u Hrvatskom zavodu za javno zdravstvo.