

Desalinizzazione dell'acqua salmastra mediante un prototipo di deionizzazione capacitiva assemblato in laboratorio: valutazione delle prestazioni e dell'efficienza energetica

Ciro Della Monica¹

¹Affiliation not available

Abstract

L'acqua è una risorsa preziosa e limitata che deve essere protetta e gestita in maniera sostenibile. L'aumento della popolazione, il miglioramento degli standard di vita e l'espansione dell'agricoltura irrigua hanno causato un notevole aumento della domanda globale di acqua. In alcune zone del mondo dove scarseggia la risorsa idrica è indispensabile andare a purificare le acque salmastre o marine per colmare il deficit idrico. Motivo per cui è costantemente attiva la ricerca di nuove tecnologie più prestazionali e maggiormente sostenibili per la desalinizzazione dell'acqua salata presente sulla terra. Negli ultimi anni sta ricevendo un significativo interesse scientifico una nuova tecnologia basata su dispositivi elettrochimici (batterie e super condensatori): la deionizzazione capacitiva (CDI). In laboratorio è stato assemblato un prototipo di pila CDI a 9 celle costituito da elettrodi in feltri di grafite e ne sono state analizzate le prestazioni e l'efficienza energetica.

Introduzione

Nei Paesi con stress idrico sono numerose le installazioni di impianti di desalinizzazione dell'acqua per aumentare le risorse idriche disponibili. Al giorno d'oggi, la rimozione del sale dalle acque salmastre è compiuta con tecnologie energivore come l'osmosi inversa (RO). L'86% degli impianti di desalinizzazione installati nel mondo si basano sull'osmosi inversa e soltanto il 14% sull'elettrodialisi ¹. L'osmosi inversa prevede un sistema di pompe che pressurizza l'acqua di alimentazione ad una pressione molto superiore alla sua pressione osmotica ($p_{osmotica} \approx 25$ bar) per pompare molecole d'acqua attraverso una membrana in gran parte impermeabile agli ioni di sale. I limiti di questa tecnologia sono gli onerosi investimenti economici necessari per implementarla in impianti a scala reale, l'elevato fabbisogno energetico e gli ingombri significativi. Invece, i sistemi elettrochimici, come l'elettrodialisi (ED) e la deionizzazione capacitiva (CDI), possono desalinizzare a pressioni sub-osmotiche senza quindi l'utilizzo di pompe ad alta pressione consentendo una riduzione del fabbisogno energetico e permettendo in alcuni casi un parziale recupero dell'energia impiegata.

Tali sistemi dissalano le acque applicando campi elettrici al canale di alimentazione e rimuovendo così gli ioni di sale mediante processi come l'elettro-migrazione (nella ED) e l'elettro-adsorbimento (nella CDI). L'ED si basa su membrane a scambio ionico spesso molto costose per desalinizzare i flussi di alimentazione. Al contrario, una cella CDI convenzionale è costituita da due elettrodi di carbonio nanoporosi poco costosi. ². Cosicché negli ultimi anni si sta facendo largo l'attenzione verso la CDI per le applicazioni di desalinizzazione dell'acqua. La CDI è una tecnologia "non-energy intensive" in grado di rimuovere specie ioniche da soluzioni acquose. In una cella CDI gli elettrodi vengono caricati con una tensione di cella tipicamente pari a 1-1.4 V e gli ioni di sale presenti nell'acqua di alimentazione migrano in doppi strati elettrici (EDL) lungo le superfici dei pori, rimuovendo il sale dall'acqua di alimentazione (Fig.2). Gli ioni di sale sono trat-

tenuti elettrostaticamente nel doppio strato fino alla fase di scarica, dove l'alimentazione esterna è in cortocircuito o la sua polarità è invertita ³.

I sistemi CDI immagazzinano energia durante il processo di rimozione degli ioni; quell'energia può essere recuperata durante il ciclo di rigenerazione rendendo il processo energeticamente più sostenibile. Il consumo netto di energia è la differenza tra l'energia fornita durante la deionizzazione e l'energia recuperata durante la rigenerazione¹. Le condizioni operative (modalità di carica, materiale e spessore degli elettrodi) sono rilevanti poiché incidono sul modo in cui gli ioni vengono immagazzinati negli elettrodi e inoltre influenzano significativamente il consumo di energia elettrica ⁴. Per tale motivo è costante la ricerca di nuovi materiali (per gli elettrodi) con migliori prestazioni e maggiore sostenibilità ambientale e economica ^{5,6,7,8}. Secondo un recente studio la CDI è più efficiente dal punto di vista energetico della RO fino ad una certa concentrazione di sale nella soluzione di alimentazione, dopodiché si inverte il risultato. In particolare, quando si mira al minimo consumo energetico, la CDI è più efficiente della RO per concentrazioni in ingresso <35mM di sale (Fig.3a). Inoltre la CDI è più economica della RO quando la concentrazione è inferiore a 70±15mM (Fig.3b)⁹.

Caso studio: Pila CDI a 9 celle

Nel caso oggetto di studio è stata assemblata una pila CDI a 9 celle utilizzando elettrodi con una superficie attiva di 300 cm² (15 cm × 20 cm) ¹⁰. In questo caso, per gli elettrodi sono stati impiegati feltri di grafite attivati mediante trattamento con NaOH, rivestiti per immersione in una soluzione a carboni attivi (80% carbone attivo tipo PICACTIF SuperCap BP10, 10% fluoruro di polivinilidene e isopropanolo) e successivamente riscaldati in un forno sotto vuoto a 140° C per 4 ore (Fig.4)¹¹. La scelta di modificare i feltri di grafite con carboni attivi (GF-AC), è stata giustificata dal fatto di

poter combinare la capacità di assorbimento del sale dei carboni attivi con l'elevata conducibilità elettrica della grafite, che va a migliorare l'idrodinamica e il trasporto di massa ¹⁰. Quest'idea degli elettrodi in grafite deriva dal mondo delle batterie ¹². Le 9 celle della pila sono state connesse elettricamente in serie ed idraulicamente in parallelo. Per il collegamento elettrico in serie non sono necessari sofisticati componenti costosi come per quello in parallelo, in quanto il sistema funziona ad un'intensità di corrente bassa^{13,14,15,16,17}. Tale aspetto è significativo in termini di costi per la commercializzazione dei dispositivi CDI più grandi, e anche dal punto di vista della praticità perché permette di fare i collegamenti solo all'estremità della pila. Il CDI “Lab Scale System” utilizzato include una pompa magnetica (HCM-75LX) interconnessa con tubi in Viton® in grado di pompare la soluzione elettrolitica dai serbatoi esterni. Gli esperimenti elettrochimici sono stati eseguiti con una “workstation” elettrochimica (Biologic VMP3) collegata a un booster esterno fino a 10 A. La risposta in termini di conducibilità, pH, intensità di corrente e potenziale del reattore è stata monitorata (Kit MM41, Crison) e registrata da un software Labview ¹⁰. Sono stati eseguiti esperimenti di elettroassorbimento nella configurazione batch (in maniera discontinua) e in quella “single pass SP” (in maniera continua) usando come soluzione elettrolitica NaCl. La pila CDI è stata fatta funzionare a corrente costante impiegando densità di corrente che vanno da 0.8 A m⁻² a 13.3 A m⁻² mentre il voltaggio è stato fatto variare tra 8.1 V e 9.9 V (cioè 1.0 V e 1.1 V per cella essendo 9 celle in serie). Le prestazioni sono state valutate attraverso i seguenti parametri: capacità di adsorbimento del sale (SAC), tasso di adsorbimento del sale (ASAR), riduzione della concentrazione del sale (Δc), produzione di acqua (P), consumo energetico (E_V , E_M) ed efficienze (ciclo, e_{coul}) ^{10,11,18}.

Nella progettazione dei dispositivi elettrochimici gioca un ruolo importante il design del telaio distributore del flusso, che incide appunto sulla distribuzione del flusso, sulla distribuzione della densità di corrente, sulla distribuzione del potenziale dell'elettrodo, sulle velocità di trasporto di massa e sulla stabilità a lungo termine^{19,20,21}. In accordo a ciò, sono stati studiati, mediante un modello di fluidodinamica computazionale (CFD) di COMSOL Multiphysic, sei telai distributori del

flusso per trovare la configurazione che ottimizza le prestazioni della pila CDI, cioè che migliora la fluidodinamica, garantendo una maggiore uniformità del trasferimento di massa in ogni punto dell'elettrodo evitando il verificarsi di polarizzazioni localizzate (Fig. 5). Per le analisi simulate sono state fatte delle ipotesi semplificative: soluzione acquosa incomprimibile, monofase e stazionaria, condizioni isotermitiche, effetti gravitazionali trascurabili, elettrodi porosi e omogenei ¹⁰. Le configurazioni (B) e (F) hanno evidenziato velocità del flusso molto alte nelle zone prossime all'ingresso e all'uscita, il che non permette di sfruttare in modo efficiente gli elettrodi (Fig.5). Viceversa, le geometrie (C), (D), ed (E) (che hanno più canali su tutto l'asse orizzontale del telaio) hanno mostrato velocità omogenee senza direzioni preferenziali di flusso e nessuna zona morta. Dopo queste analisi è stato scelto il telaio (D) per la costruzione della pila (Fig.5).

Per quanto riguarda i risultati, sono stati ottenuti valori più elevati della capacità di adsorbimento del sale (SAC) e del tasso di adsorbimento del sale (ASAR) per i test in batch rispetto a quelli SP. A parità di concentrazione (35 mM NaCl) e densità di corrente (6.7 A m^{-2}), per la configurazione in batch, il SAC e l'ASAR hanno raggiunto rispettivamente 7.5 mg g^{-1} e $0.168 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$, mentre per gli SP il SAC si è fermato 1.8 mg g^{-1} , 2.2 mg g^{-1} e 4.2 mg g^{-1} rispettivamente per portate 4.2 L h^{-1} , 7.8 L h^{-1} e 12 L h^{-1} e l'ASAR a $0.030 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$. I test SP hanno prodotto maggiori quantità di acqua (P) rispetto a quelli batch (SP: $14\text{--}47 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$; batch: $2\text{--}24 \text{ L h}^{-1} \text{ m}^{-2}$), malgrado una riduzione della concentrazione del sale (Δc) inferiore (batch: 10 mM NaCl ; SP: 2.4 mM NaCl)^{10,22}. Il consumo energetico:

- Test SP: E_M tra 50 e 100 Wh mol^{-1} ed E_V tra 25 e 160 Wh m^{-3} ;
- Test batch: $E_{M \text{ MAX}} = 30 \text{ Wh mol}^{-1}$ ed $E_{V \text{ MAX}} = 400 \text{ Wh m}^{-3}$.

Queste quantità sono state ricavate utilizzando un metodo descritto da Hawks et al.^{10,18}. L'efficienza del processo è stata valutata attraverso i seguenti indicatori:

- η_{coul} (rapporto tra la quantità di carica trasferita nella fase di elettroadsorbimento e la carica rilasciata nella fase di desorbimento del sale) ha presentato un andamento decrescente in

funzione di c sia per gli SP che per i batch;

- Λ_{ciclo} (rapporto tra la carica fornita e la quantità di ioni rimossi) = 32-38% in SP e 60-65% in batch;
- η_{MAX} (energia potenzialmente recuperabile da quella consumata in fase di carica ^{4,23}) = max 53% in SP e max 50% in batch ¹⁰.

La pila CDI ha dimostrato una particolare robustezza in quanto dopo 350 cicli galvanostatici (700h di funzionamento), non ha mostrato nessun calo significativo delle prestazioni, per giunta senza mai sostituire gli elettrodi ma soltanto lavandoli con acqua MilliQ ¹⁰.

Conclusioni

Dunque la deionizzazione capacitiva sta dimostrando ottime potenzialità in termini prestazionali ed economici per desalinizzare le acque con salinità non troppo elevata come quelle salmastre. La possibilità di recuperare, nella fase di scarico, parte dell'energia utilizzata per la desalinizzazione potrebbe rendere la CDI una valida tecnologia tra quelle concorrenti. Nel prossimo futuro, quando la CDI sarà probabilmente applicabile a scala industriale, si potrebbe pensare di alleggerire in termini di consumi energetici gli impianti esistenti di desalinizzazione ad osmosi inversa, combinando le due tecnologie, in particolare andando a trattare l'acqua inizialmente (concentrazioni elevate di sale) con l'RO e in seguito con la CDI quando la salinità dell'acqua è stata già significativamente ridotta.

References

1. Anderson, M. A., Cudero, A. L. & J. Palma. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. *Electrochimica Acta* **55**, (2010).
2. Suss, M. E. & Presser, V. Water Desalination with Energy Storage Electrode Materials. *Future Energy* **2**, (2018).
3. M.E. Suss *et al.*. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it?. *Energy & Environmental Science* **8**, (2015).
4. Santos, C. *et al.*. Maximizing Volumetric Removal Capacity in Capacitive Deionization by Adjusting Electrode Thickness and Charging Mode. *Journal of The Electrochemical Society* **165**, (2018).
5. J. Chen *et al.*. Fungal hypha-derived freestanding porous carbon pad as a high-capacity electrode for water desalination in membrane capacitive deionization. *Chemical Engineering Journal* (2021).
6. X. Song *et al.*. Exceptional capacitive deionization desalination performance of hollow bowl-like carbon derived from MOFs in brackish water. *Separation and Purification Technology* **278**, (2021).
7. Lado, J. J., Zornitta, R. L., Rodríguez, I. V., Barcelos, K. M. & Ruotolo, L. A. M. Sugarcane Biowaste-Derived Biochars as Capacitive Deionization Electrodes for Brackish Water Desalination and Water-Softening. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **7**, (2019).
8. Lado, J. J. *et al.*. Study of sugar cane bagasse fly ash as electrode material for capacitive deionization. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **120**, (2016).
9. P. Sharan *et al.*. Can capacitive deionization outperform reverse osmosis for brackish water de-

salination?. *Cleaner Engineering and Technology* **3**, (2021).

10.Lado, J. J. *et al.*. Performance analysis of a capacitive deionization stack for brackish water desalination. *Desalination* **501**, (2021).

11.Wang, Y. *et al.*. Graphite felt 3D framework composites as an easy to scale capacitive deionization electrode for brackish water desalination. *Chemical Engineering Journal* **392**, (2020).

12.García-Quismondo, E. *et al.*. Operational Experience of 5 kW/5 kWh All-Vanadium Flow Batteries in Photovoltaic Grid Applications. *Batteries* **5**, (2019).

13.Andrés, G. L., Mizugami, T. & Yoshihara, Y. Simulation of an electric behavior of the CDI system. *Desalination* **419**, (2017).

14.L.Andres, G. & Yoshihara, Y. A capacitive deionization system with high energy recovery and effective re-use. *Energy* **103**, (2016).

15.Pernía, A. M., Norniella, J. G., Martín-Ramos, J. A., Díaz, J. & Martínez, J. A. Up-down converter for energy recovery in a CDI desalination system. *IEEE Transactions on Power Electronics* **27**, (2012).

16.Baliga, B. J. *Fundamentals of Power Semiconductor Devices* — SpringerLink. (<https://link.springer.com/book/10.1007%2F978-0-387-47314-7>, 2008).

17.Benda, V. POWER SEMICONDUCTORS—STATE OF ART AND FUTURE TRENDS. *AIP Conference Proceedings* **1337**, (2011).

18.Hawks, S. A. *et al.*. Performance metrics for the objective assessment of capacitive deionization systems. *Water Research* **152**, (2019).

19.Vlad, A., Singh, N., Galande, C. & Ajayan, P. M. Design Considerations for Unconventional Electrochemical Energy Storage Architectures. *Advanced Energy Materials* (2015).

20.Skylas-Kazacos, M., McCann, J., Li, Y., Bao, J. & Tang, A. The Mechanism and Modelling of

Shunt Current in the Vanadium Redox Flow Battery. *ChemistrySelect* **1**, (2016).

21.Newman, J. *ENGINEERING DESIGN OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS*. (Ind. Eng. Chem, 1968).

22.Lado, J. J. *et al.*. Continuous cycling of an asymmetric capacitive deionization system: an evaluation of the electrode performance and stability. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **3**, (2019).

23.Santos, C., García-Quismondo, E., Palma, J., Anderson, M. A. & Lado, J. J. Understanding capacitive deionization performance by comparing its electrical response with an electrochemical supercapacitor: strategies to boost round-trip efficiency. *Electrochimica Acta* **330**, (2020).

24.Ensano, B. M. B. *et al.*. Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation. *Water* **9**, (2017).

25.Naddeo, V., D.Scannapieco & Belgiorno, V. Enhanced drinking water supply through harvested rainwater treatment. *Journal of Hydrology* **498**, (2013).

26.D.Scannapieco, V.Naddeo, T.Zarra & V.Belgiorno. River water quality assessment: A comparison of binary- and fuzzy logic-based approaches. *Ecological Engineering* **47**, (2012).

27.V.Naddeo, T.Zarra & V.Belgiorno. Optimization of sampling frequency for river water quality assessment according to Italian implementation of the EU Water Framework Directive. *Environmental Science & Policy* **10**, (2007).

28.V.Naddeo, T.Zarra & V.Belgiorno. A comparative approach to the variation of natural elements in Italian bottled waters according to the national and international standard limits. *Journal of Food Composition and Analysis* **21**, (2008).

29.V.Naddeo, A.Cesaro, D.Mantzavinos, D.Fatta-Kassinos & V.Belgiorno. Water and wastewater disinfection by ultrasound irradiation - a critical review — Global NEST Journal. *Global NEST*

Journal **16**, (2014).

30.B.MB.Ensano *et al.*. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of Hazardous Materials* **361**, (2019).

31.V.Naddeo, D.Ricco, D.Scannapieco & V.Belgiorno. Degradation of Antibiotics in Wastewater during Sonolysis, Ozonation, and Their Simultaneous Application: Operating Conditions Effects and Processes Evaluation. *International Journal of Photoenergy* (2012).

32.S.Patton, M.Romano, V.Naddeo, K.P.Ishida & H.Liu. Photolysis of Mono- and Dichloramines in UV/Hydrogen Peroxide: Effects on 1,4-Dioxane Removal and Relevance in Water Reuse. *Environ. Sci. Technol.* **52**, (2018).

33.Y.Ibrahim, E.Abdulkarem, V.Naddeo, F.Banat & S.W.Hasan. Synthesis of super hydrophilic cellulose-alpha zirconium phosphate ion exchange membrane via surface coating for the removal of heavy metals from wastewater. *Science of The Total Environment* **690**, (2019).

34.L.Borea *et al.*. Wastewater treatment by membrane ultrafiltration enhanced with ultrasound: Effect of membrane flux and ultrasonic frequency. *Ultrasonics* **83**, (2018).

35.A.D.Nikolaou *et al.*. Multi-parametric water quality monitoring approach according to the WFD application in Evros trans-boundary river basin: priority pollutants. *Desalination* **226**, (2008).

36.V.Naddeo, M.Landi, D.Scannapieco & V.Belgiorno. Sonochemical degradation of twenty-three emerging contaminants in urban wastewater. *Desalination and Water Treatment* **51**, (2013).

37.M.Landi, V.Naddeo & V.Belgiorno. Influence of ultrasound on phenol removal by adsorption on granular activated carbon. *Desalination and Water Treatment* **23**, (2012).

38.M.V.A.Corpuz *et al.*. Viruses in wastewater: occurrence, abundance and detection methods.

Science of The Total Environment **745**, (2020).

39.V.Naddeo & G.Korshin. Water, energy and waste: The great European deal for the environment. *Science of The Total Environment* **764**, (2021).

40.V.Naddeo. Development of environmental biotechnology and control of emerging biological contaminants: the grand challenge for a sustainable future. *Water Environment Research* **92**, (2020).

41.V.Naddeo, M.Balakrishnan & K.H.Choo. *Frontiers in Water-Energy-Nexus*. (Springer Nature, 2019).

42.V.Naddeo, V.Belgiorno, T.Zarra & D.Scannapieco. Dynamic and embedded evaluation procedure for strategic environmental assessment. *Land Use Policy* **31**, (2013).

43.D.Scannapieco, V.Naddeo & V.Belgiorno. Sustainable power plants: A support tool for the analysis of alternatives. *Land Use Policy* **36**, (2014).

Figure Captions

Figure 1. Acqua riadattato da Pixabay

Figure 2. Rappresentazione schematica della CDI riadattato da Anderson et al. (2010)

Figure 3. Confronto RO-CDI in termini energetici ed economici riadattato da Sharan et al. (2021)

Figure 4. A)Lastre di grafite bipolare; B)Telai di flusso polimerici; C)Elettrodi GF-AC; D)Collegamenti elettrici. Riadattato da Lado et al. (2021)

Figure 5. Geometria e percorsi del flusso ottenuti con la simulazione in CFD; colore blu ($velocity @ x_{tempboxaa@spacefactor} \Gamma_{18a} \Gamma @spacefactor basse$), colore rosso ($velocity @ x @ x_{tempboxaa@spacefactor} \Gamma$

Figures



Figure 1: Acqua riadattato da Pixabay

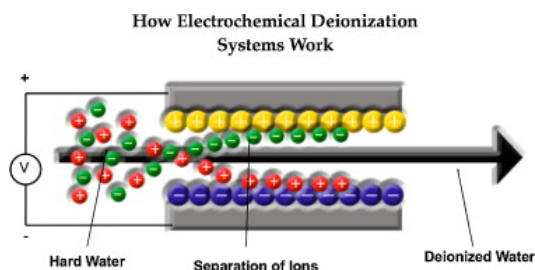


Figure 2: Rappresentazione schematica della CDI riadattato da Anderson et al. (2010)

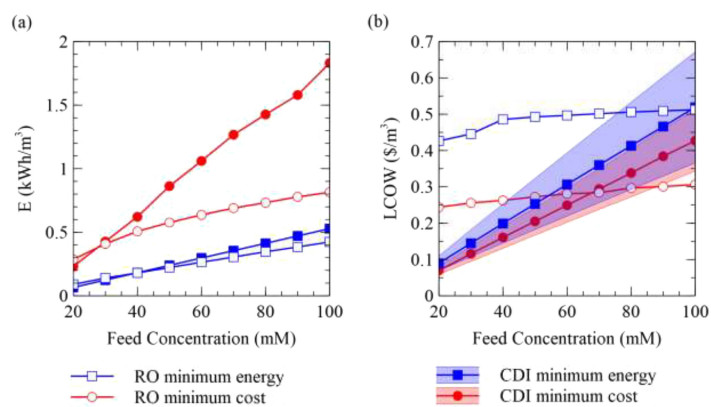


Figure 3: Confronto RO-CDI in termini energetici ed economici riadattato da Sharan et al. (2021)

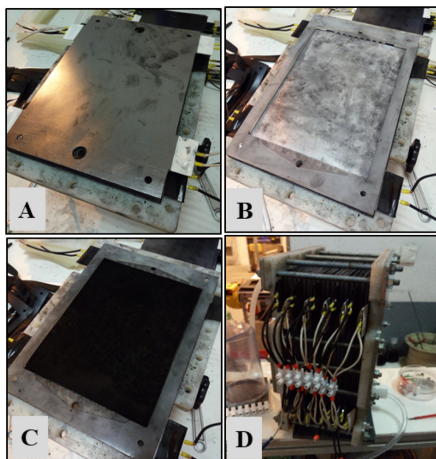


Figure 4: A)Lastre di grafite bipolare; B)Telai di flusso polimerici; C)Elettrodi GF-AC; D)Collegamenti elettrici. Riadattato da Lado et al. (2021)

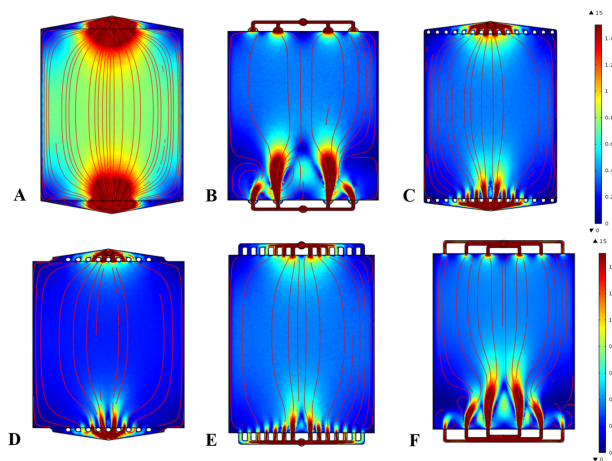


Figure 5: Geometria e percorsi del flusso ottenuti con la simulazione in CFD; colore blu ($velocity @ x_{tempboxaa@spacefactor} \Gamma_{18a} \Gamma @spacefactor_{basse}$), colore rosso ($velocity @ x @ x_{tempboxaa@spacefactor} \Gamma$)