

Aachen, der 22.12.2025

Autoren:
Georg Gert,
Saskia Fischer,
Malte Wehner,
Robert Keller

Kurzbericht zum Teilprojekt

"Elektrolysezellen- und Membranentwicklung für die Prozess- und Meerwasser-Elektrolyse unter Betrachtung der Gesamtprozesswirtschaftlichkeit"

„Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen - Fakultät 4 - Maschinenwesen -

Aachener Verfahrenstechnik - Lehrstuhl für Chemische Verfahrenstechnik“

im Projekt

„Prelude“

Förderkennzeichen:03SF0650B

Projektlaufzeit: 01.01.2022 bis 30.06.2025

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Forschung, Technologie
und Raumfahrt

Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Kurzbericht

Zuwendungsempfänger:	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Förderkennzeichen:	03SF0650B
Vorhabenbezeichnung:	Verbundvorhaben PRELUDE; Teilvorhaben: Elektrolysezellen- und Membranentwicklung für die Prozess- und Meerwasser-Elektrolyse unter Betrachtung der Gesamtprozesswirtschaftlichkeit
Laufzeit des Vorhabens:	01.01.2022 – 30.06.2025
Berichtszeitraum:	01.01.2022 – 30.06.2025

Im Rahmen des Projekts „PRELUDE“ liegt die Aufgabenstellung für die RWTH Aachen University in der Entwicklung und Bewertung neuartiger Elektrolyse- und Membranverfahren, die den direkten Einsatz von Prozess- und Meerwässern für die gekoppelte Erzeugung von Wasserstoff und Wertstoffen ermöglichen. Ziel ist es, ressourceneffiziente und ökonomisch tragfähige Prozessketten zu etablieren, mit denen energieintensive Industrien ihren Wasser- und Chemikalieneinsatz reduzieren und gleichzeitig einen Beitrag zur Transformation des Energiesystems leisten können.

AP 1: Material- und Komponentenentwicklung

AP 1.3: Ionenselektive Membranen

Im Rahmen von AP 1.3 wurden Ionenaustauschermembranen (IEM) des Projektpartners FUMATECH systematisch für die Natriumsulfat-Elektro-Elektrodialyse (Na_2SO_4 -EED) charakterisiert. Ziel war es, relevante Leistungskennzahlen wie Permselectivität, Leitfähigkeit, Wasserübergang und Langzeitstabilität sowohl im diskontinuierlichen Betrieb (H-Zelle) als auch in einer Flusszelle zu bestimmen. Alle untersuchten Kationenaustauschermembranen (CEM) zeigten in der H-Zelle hohe Permselectivitäten von etwa 90 % für Na^+ gegenüber SO_4^{2-} und lagen beim elektro-osmotischen Wasserübergang in einem engen Bereich von etwa 3–4 mol Wasser pro mol Kation. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde die CEM F-10150 PTFE als Referenzmembran ausgewählt und in einer zweikanaligen Flusszelle validiert. Dort wurde gezeigt, dass unter Na_2SO_4 -EED-Bedingungen ein stabiles Membranpotential, ein konstanter ohmscher Widerstand von ca. $10 \Omega \text{ cm}^2$ sowie hohe Faraday-Effizienzen zu Beginn des Versuchs erreicht werden und die Membran unter diesen Bedingungen nicht degradiert.

Zur Bewertung der Robustheit gegenüber mehrwertigen Ionen wurden in einer 6-Kammer-Elektrodialysezelle und in der Flusszelle gezielt Mg^{2+} - und Zn^{2+} -Ionen zugegeben. Beide Ionen führten zu einem deutlichen Anstieg des Membranpotentials, wobei Mg^{2+} einen stärkeren Effekt zeigte als Zn^{2+} . Um diese negativen Effekte zu mindern, wurden verschiedene Membranbeschichtungen untersucht. Beschichtungen auf Basis von Polydopamin (PDA) und Polyethylenimin (PEI) sowie insbesondere eine TMA/PEI-Beschichtung erhöhten die $\text{Na}^+/\text{Mg}^{2+}$ -Selektivität.

Ergänzend wurde organisches Fouling unter kontrollierten Bedingungen untersucht, um Membran- und Betriebsstrategien zur Foulingminderung abzuleiten. Hierfür wurden zunächst Modellverunreinigungen eingesetzt, welche in einem Fall zur Ausbildung einer Deckschicht auf der CEM und zu einem signifikanten Anstieg des Membranpotentials führte. Diese Modellverunreinigungen wurde daher als Modellfoulant in weiteren Versuchen verwendet. Darauf aufbauend wurde eine hydrophile Deckschicht aus Nafion und Sulfobetainmethacrylat (SBMA) mittels Spray-Coating auf die Referenz-CEM aufgebracht und thermisch nachbehandelt. Diese Beschichtung war stabil und führte zu verbesserten Fouling-Eigenschaften. Diese Ergebnisse liefern belastbare Kenndaten zur Membranleistung und -stabilität, die in den nachfolgenden Arbeitspaketen verwendet wurden.

AP 1.4: Modulares Zelldesign

Ziel von AP 1.4 war die Entwicklung und Inbetriebnahme einer modularen elektrochemischen Flusszelle, die als gemeinsame Plattform für die Experimente in den Arbeitspaketen 1.3, 2.1, 2.4 und 4 dienen sollte. Hierfür wurde auf Basis eines Systems der Firma flex-x-cell eine Zelle konstruiert, deren Komponenten (Elektroden, Flussfelder, Dichtungen, Membranen) frei kombinierbar und über Führungslöcher präzise zentrierbar sind. Als Anode kommt eine mit Mixed-Metal-Oxides (MMO) beschichtete, dimensionsstabile Anode (DSA) zum Einsatz, als Kathode ein Nickel-Mesh, als Dichtmaterial Santoprene®. Die modulare Ausführung erlaubt den Einsatz verschiedener Membranmaterialien und Zellkonfigurationen sowie die additive Fertigung maßgeschneiderter Flussfelder mittels 3D-Druck und bildet damit die experimentelle Grundlage für die Na_2SO_4 -EED, die elektrochemische Oxidation organischer Verunreinigungen und die Validierung von Modellen.

Zur Verbesserung der Elektrolytverteilung wurde der Einfluss von Spacer- und Zellgeometrie mit Hilfe von CFD-Simulationen in COMSOL Multiphysics 6.1 untersucht. Betrachtet wurde die anodische Halbzelle mit einem Zuflusskanal zwischen Elektrode und Membran sowie einem Verteilerkanal hinter der Elektrode. Die Simulationen zeigten zunächst, dass ohne Spacer ein Großteil des Elektrolyts erst am Ende der Elektrodenlauflänge durch die Elektrodenebene strömt. Durch gezielt entworfene Spacerstrukturen und eine angepasste Geometrie des hinter der Elektrode liegenden Kanals konnte die Verteilung deutlich homogenisiert werden: Der Anteil des Volumenstroms, der

über die ersten 80 % der Elektrodenlänge durch die Elektrode fließt, wurde von etwa 20 % auf bis zu 60 % gesteigert. Diese optimierte Strömungsverteilung ist eine wichtige Voraussetzung für gleichmäßige Stromdichteverteilungen, verbesserte Ausnutzung der Elektrodenfläche und damit für die Effizienz der in den nachfolgenden Arbeitspaketen untersuchten Prozesse.

AP 2: Niedertemperatur-Elektrolyse

AP 2.1: Elektrochemische Oxidation von organischen Verunreinigungen

Ziel von AP 2.1 war es, die Organik-Konzentration in natriumsulfathaltigen Prozesswässern mittels elektrochemischer Methoden zu reduzieren und damit eine Voraussetzung für einen stabilen Betrieb der nachgeschalteten Na₂SO₄-Elektro-Elektrodialyse zu schaffen. Hierzu wurden Advanced Oxidation Processes (AOP) in einer zweikammerigen Flusszelle untersucht, die auf der in AP 2.4 beschriebenen 2CC-Konfiguration basiert. Die Versuche wurden als 3-stündige Batch-Experimente mit einer bor-dotierten Diamant-Anode (BDD) und einer Nickel-Kathode durchgeführt.

Es wurden Stromdichten von 50, 100 und 300 mA/cm² bei einer Umlaufströmung von 250 mL/min untersucht. Mit steigender Stromdichte erhöhten sich die Zellspannungen von etwa 5 V bei 100 mA/cm² auf etwa 6,4 V bei 300 mA/cm², was auf das hohe Überspannungspotenzial von BDD gegenüber Iridiumoxid-Anoden zurückzuführen ist. Gleichzeitig zeigte sich bei allen Stromdichten ein näherungsweise linearer Anstieg der gebildeten H₂SO₄- und NaOH-Konzentrationen, wodurch nachgewiesen wurde, dass die BDD-Anode trotz höherer Potentiale weiterhin Protonen für die Säurebildung bereitstellt. Entscheidend für die Zielsetzung von AP2.1 ist die beobachtete Mineralisierung der organischen Bestandteile: Bei 50 mA/cm² wurde in 3 Stunden eine TOC-Reduktion von rund 20 %, bei 100 mA/cm² von etwa 30 % und bei 300 mA/cm² von nahezu 90 % erreicht, jeweils mit annähernd linearem Verlauf über die Zeit. Damit konnte gezeigt werden, dass sich durch Erhöhung der Stromdichte eine sehr starke TOC-Absenkung realisieren lässt.

In ergänzenden Versuchen mit realem Spinnbad-Prozesswasser und einer IrO₂-basierten MMO-Anode wurde demgegenüber nur eine TOC-Abnahme um 20% über 24 Stunden erreicht, ohne klaren Zusammenhang zwischen Spannungsverlauf und TOC-Reduktion. Dies bestätigt Literaturberichte, wonach IrO₂-Anoden primär für Sauerstoff- und Chlorevolution, nicht aber für eine hohe organische Mineralisierung optimiert sind, und unterstreicht den Vorteil von BDD für AOP-Anwendungen. Zugleich zeigte sich, dass visuell beobachtetes Fouling im untersuchten Zeitraum keinen messbaren Einfluss auf die Zellspannung hatte. Insgesamt liefert AP2.1 damit sowohl einen geeigneten AOP-Betriebsbereich für eine signifikante TOC-Reduktion als auch wichtige Kenndaten zur Auswahl geeigneter Anodenmaterialien und Stromdichten für eine mögliche Vorbehandlung von Prozesswässern vor der Na₂SO₄-EED.

AP 2.4: Natriumsulfat Elektrolyse

Arbeitspaket 2.4 befasste sich mit der Auslegung und Bewertung verschiedener Zellkonfigurationen zur elektrochemischen Spaltung von natriumsulfathaltigen Lösungen bis hin zum Einsatz von realem Prozesswasser. In systematischen Studien mit einer Zweikammerzelle (2CC) und einer Dreikammerzelle (3CC) konnte gezeigt werden, dass eine Verringerung des Elektroden-Membran-Abstands sowie der Einsatz eines Membrane Electrode Assembly (MEA) zwar die Zellspannung deutlich reduzieren, jedoch mit erheblichen Einbußen der Stromeffizienz (CE) für H₂SO₄ und NaOH einhergehen. Der Vergleich von 2CC und 3CC machte zudem deutlich, dass zusätzliche Anionenaustauschermembranen (AEMs) und ein dritter Kanal insbesondere die CE von H₂SO₄ deutlich verschlechtern, während die CE von NaOH weitgehend erhalten bleibt. Aufbauend darauf wurden in einer 2CC im Feed-and-Bleed-(F&B)-Betrieb verschiedene Kanal- und Membrankonfigurationen untersucht. Hier zeigten insbesondere die Direct-Feed-Konfiguration (DF), die Double-CEM-Konfiguration (DC) und deren Zero-Gap-Variante (DC ZG) einen um etwa 12,3 % reduzierten spezifischen Energieaufwand gegenüber der Referenzkonfiguration. Die DC-Cyc-ZG-Konfiguration erreichte durch die Kombination aus hoher CE und moderater Zellspannung sogar eine Reduktion des spezifischen Energiebedarfs um 23,4 %.

Zum Abschluss wurde der Betrieb der optimierten Elektrolyse-Einheit mit natriumsulfathaltigem Prozesswasser (Spinnbadlösung) untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der Prozess sowohl im kontinuierlichen Betrieb als auch in einem 24-h-Batch stabil geführt werden kann und CEs von rund 60 % für H₂SO₄ und NaOH erreicht werden. Der beobachtete Spannungsanstieg ist dabei weniger auf organisches Fouling zurückzuführen, sondern vor allem auf den Übergang mehrwertiger Ionen (insbesondere Zink). Der zeitliche Verlauf des TOC mit lediglich etwa 20%iger Reduktion sowie Literaturdaten zu Iridiumoxid-basierten MMO-Anoden deuten darauf hin, dass mit der eingesetzten Anode kaum nennenswerte Mineralisierung der organischen Bestandteile erfolgt und die untersuchte Konfiguration primär als EED-Zelle für natriumsulfathaltiges Prozesswasser fungiert.

AP 4: Gesamtprozessanalyse

Arbeitspaket 4 umfasste die techno-ökonomische Analyse (TEA) verschiedener Routen zur Wasserstoffherzeugung aus Meerwasser sowie zur Aufreinigung natriumsulfathaltiger Prozesswässer mittels Elektro-Elektrodialyse. Für die Meerwassersysteme wurden eine indirekte Meerwasserelektrolyse (ISE) mit PEM-Elektrolyse und Wasseraufbereitung (SWRO/RO, Elektrodeionisation), Varianten der direkten Meerwasserelektrolyse (DSE) sowie eine Hochtemperaturroute mit Festoxid-Elektrolysezellen (SOEC) in Aspen Plus/Aspen Custom Modeler abgebildet. In allen Fällen werden die Wasserstoffgestehungskosten (LCOH) maßgeblich vom Strompreis bestimmt; der Energiebedarf der Meerwasseraufbereitung trägt wenig zu Gesamtenergiebedarf und -kosten bei. Bei Nutzung industrieller Abwärme für die Meerwasserverdampfung kann die SOEC-Variante geringere LCOH erreichen als PEM-ISE, während rein elektrisch beheizte Verdampfung wirtschaftlich nachteilig ist.

Ein zweiter Schwerpunkt war die TEA der Na_2SO_4 -EED als Kopplung von Salzsplitting und Wasserstoffherzeugung. Hierzu wurde ein 1D-Modell für zwei- und dreikanalige Zellarchitekturen (AEM-CEM, CEM-CEM; Gap/Zero-Gap) in GEKKO (Python) implementiert und anhand experimenteller Daten (Permselektivitäten, Zero-Gap-Stoffaustausch) kalibriert. Das Modell wurde in ein Prozessfließbild mit geschlossener Na_2SO_4 -Schleife und nachgeschalteter Anolyt-Aufbereitung (Verdampfung, Zentrifuge) integriert, sodass ~ 95 Gew.-% H_2SO_4 und eine ~ 5 M NaOH-Lösung erzeugt werden und Na_2SO_4 als Kristall zurückgeführt wird. Die Auswertung (10–90 % Umsatz) zeigt in weiten Bereichen die niedrigsten spezifischen Kosten für dreikanalige CEM-CEM-Zellen mit Rückführung, typischerweise mit einem Optimum bei ~ 70 % Umsatz. Sensitivitäten belegen Elektrizitätskosten und NaOH-Gutschrift als dominierende Treiber; Unter geeigneten Marktbedingungen kann die kombinierte Na_2SO_4 -Aufreinigung mit gekoppelter H_2 -Produktion – insbesondere bei großen Anlagenkapazitäten – ökonomisch attraktiv sein, wobei die gleichzeitige Wasserstoffproduktion gegenüber der Sauerstoffreduktion häufig im Vorteil ist.