

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Verbundprojekt

Nano-electro membrane processes for micropollutant removal in water reuse (NEMWARE, 02WIL1555)

in der Fördermaßnahme

BMBF-MOST Joint German-Israeli Water Technology Research Program

Autor(en)

Karlsruhe Institute of Technology
Andrea Iris Schäfer
Hermann-von-Helmholtz-Platz 1,
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany
andrea.iris.schaefer@kit.edu

Projektlaufzeit: 01.07.2020 – 31.12.2023

Erstellungsdatum: 12.06.2024

Projektpartner

The Hebrew University of Jerusalem (HUJI), Prof. Daniel Mandler, 3-17010
Technion (Tech), Prof. Raphael Semiat

Dieses Forschungs- und Entwicklungsprojekt wurde durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) gefördert und vom Projektträger Karlsruhe (PTKA) betreut. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autorinnen und Autoren.

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhaltsverzeichnis

I.	Teil I Kurzfassung	3
I.1	Aufgabenstellung.....	3
I.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	4
I.3	Wesentliche Ergebnisse im Überblick	4
II.	Teil II Eingehende Darstellung	5
II.1	Motivation und Aufgabenstellung.....	5
II.2	Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	7
II.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	8
II.4	Erzielte Ergebnisse.....	10
II.5	Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen	21
II.6	Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse	21
II.7	Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes	21
II.8	Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.	22
II.9	Literaturverzeichnis	23

I. Teil I Kurzfassung

I.1 Aufgabenstellung

Die ursprünglichen Aufgaben und die im Rahmen des NEMWARE-Projekts erzielten Fortschritte sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1. Die ursprünglichen Aufgaben und die im Rahmen des Projekts erzielten Fortschritte.

Ursprüngliche Aufgaben	Dauer	Status	Kommentare
T.1. Konstruieren Sie eine Durchfluss-Filtrationszelle (HUJI, TECH, KIT)	1.2021 - 12.2021	Fertige	Ein elektrochemisches Durchfluss-Filtrationssystem wurde konstruiert. Eine kommerzielle elektrochemische Zelle wurde gekauft und für die Untersuchung des Protokolls für elektrochemische Filtrationsexperimente verwendet. Eine mikroelektrochemische Querstromzelle mit einer Membranfläche von 2 cm ² wurde entworfen und extern konstruiert.
T.2. Untersuchung von Elektro-Fenton (EF) und Elektro-Adsorption der Ziel-Mikroverunreinigungen (TECH, HUJI)	3.2021 - 12.2021	Fertige	Der Wirkungsgrad von H ₂ O ₂ und OH-Radikalen wurde durch die ORR unter Verwendung verschiedener kohlenstoffhaltiger Materialien und verschiedener Katalysatoren untersucht.
T.3. Auswahl von Ziel-Mikroverunreinigungen und Entwicklung von Analysemethoden für den Abbau von Mikroverunreinigungen an der Nachweisgrenze von einem ng/L (HUJI, TECH, KIT)	1.2021 - 12.2021	Fertige	Roman Lyubimenko hat eine Methode zur Analyse von radioaktiv markierten Steroidhormonen SHs entwickelt, die mit einem Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen und einem Durchfluss-Szintillator-Analysator (UHPLC-FSA) gekoppelt ist [1]. Diese Methode wurde vor Projektbeginn mit alternativer Anerkennung durchgeführt. Eine kombinierte Methode, die UHPLC-FSA und Flüssigszintillationszählung (LSC) integriert, wurde entwickelt, um die gleichzeitigen elektrochemischen Adsorptions- und Abbauprozesse während der Entfernung von Mikroverunreinigungen zu differenzieren (Artikel in Überarbeitung bei Nature Communications [2]).
T.4. Verstehen und Optimieren der Reinigungsprozesse und der Entfernung der angestrebten Mikroverunreinigungen (HUJI, TECH, KIT)	6.2021 - 5.2022	Fertige	Es wurde ein Mitarbeiter gefunden, der eine geeignete CNT-Membran liefert. [3, 4]. Die Elektrochemie der Steroidhormon-Mikroverunreinigungen auf der CNT-Membran wurde untersucht, um den Prozess zu verstehen und zu optimieren. Die limitierenden Faktoren für die Entfernung von Mikroverunreinigungen wurden bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen bestimmt (eine weitere Veröffentlichung ist in Vorbereitung und wird im Juli 2024 eingereicht [5]).
T.5. Bewertung der Machbarkeit des NME-Prozesses durch Vergleich der Elektro-Fenton- mit der Fenton-Oxidation (TECH)	1.2022 - 12.2022	Fertige	Es wurden vergleichende Experimente zur Entfernung von MP-Modellverbindungen (PR) durch Fenton- und Elektro-Fenton-gestützte Oxidationsprozesse durchgeführt, um die Auswirkungen verschiedener Parameter zu untersuchen, darunter Reaktionszeit, pH-Wert, molares Verhältnis von H ₂ O ₂ zu Eisen, PR-Konzentration und Zusammensetzung des Umkehrosmosekonzentrats (veröffentlicht [6]).

T.6. Modellierung der Reaktionsdynamik und Vergleich mit photokatalytischen Prozessen zum Abbau von Mikroverunreinigungen (KIT)	1.2022 – 12.2023	Fertige	Der Mechanismus in Bezug auf die vorherrschenden reaktiven Spezies, die zum Abbau von Mikroverunreinigungen beitragen, wurde für das elektrochemische und photokatalytische Membranverfahren untersucht (Veröffentlichung in Vorbereitung zur Einreichung im Juli 2024 [7]).
T.7. Modellierung und Verbesserung der NEM mit COMSOL Multiphysics-Software (TECH)	3.2022 – 6.2023	Fertige	Die Arbeit war nicht erfolgreich, da die experimentellen Daten innerhalb des Zeitrahmens nicht ausreichten. Die Fertigstellung des Modells wird ein Folgeprojekt erfordern.
T.8. Entwurf, Bau und Test eines vergrößerten NEM-Systems (HUJI, TECH, KIT)	10.2022 – 12.2023	Fertige	Das System wurde von 2 auf 20 cm ² hochskaliert. Eine 3D-gedruckte Fließzelle wurde entworfen und gedruckt.

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Verunreinigungen im Trinkwasser und im Wasser für die Landwirtschaft sind ein wichtiges Thema, das Aufmerksamkeit und neue Behandlungsmöglichkeiten erfordert. Das Ziel ist die Entwicklung neuartiger elektrochemischer Membranverfahren (EM) für die globale Herausforderung der Entfernung und Überwachung von Mikroverunreinigungen. Das Projekt basiert auf dem kürzlich entwickelten Ansatz der elektrochemischen Filtration, der sich im Labor bei der Überwachung von Schwermetallen und organischen Stoffen als sehr vielversprechend erwiesen hat und für die Überwachung von Mikroverunreinigungen erweitert wurde. An dem Projekt waren drei Gruppen beteiligt, eine unter der Leitung von Prof. Schäfer vom Karlsruher Institut für Technologie (KIT) und zwei israelische Gruppen, eine vom Technion (TECH) unter der Leitung von Prof. Raphael Semiat und Prof. Daniel Mandler von der Hebräischen Universität (HUJI).

Wegen der COVID-Pandemie und der internationalen Rekrutierung wurde das Projekt mit dem israelischen Partner ohne zusätzliche Kosten um sechs Monate verlängert. Trotz der schwierigen Zeiten aufgrund der COVID-19-Epidemie wurde die Zusammenarbeit kontinuierlich fortgesetzt und die meisten Ziele wurden erreicht.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Das Hauptziel dieses Projekts ist die Entwicklung einer neuartigen elektrochemischen Membran, die Nanotechnologien mit elektrochemischen Reaktionen in einer Kompositmembran verbindet und die in-situ-Überwachung und Entfernung von Mikroverunreinigungen in wiederverwendetem Wasser ermöglicht.

Zu den Ergebnissen dieses Projekts gehören: Die KIT-Gruppe i) untersuchte den Abbau des Mikroschadstoffs Steroidhormon (SH) bei einer für die Umwelt realistischen Konzentration (100 ng/L) unter Verwendung eines elektrochemischen Membranreaktors (EMR), der mit einer Kohlenstoffnanoröhrchen-Membran (CNT) ausgestattet ist, und erreichte eine Entfernung von > 98 % bei einer Zellspannung und einem Fluss von 600 L/m²h; ii) die Reaktionsdynamik und -mechanismen des EMR mit denen eines photokatalytischen Membranreaktors (PMR) verglichen und dabei einen heterogenen Elektronentransfer als vorherrschend für den SH-Abbau im EMR und einen durch Superoxide vermittelten Abbau im PMR nachgewiesen; iii) den EMR von 2 auf 20 cm² vergrößert und anschließend die SH-Entfernung optimiert. Die technische Gruppe konzentrierte sich auf Fenton-ähnliche Oxidationsprozesse zur Entfernung von Propoxur-Mikroverunreinigungen aus synthetischen Umkehrosmose-Konzentratlösungen (ROC). Es wurde eine hierarchische Methodik zur Bestimmung der Mechanismen der Elektroentfernung von Mikroverunreinigungen mit unterschiedlichen Eigenschaften entwickelt. Die Gruppe am HUJI untersuchte den elektrochemischen Abbau von Nonylphenol, einem ebenfalls weit verbreiteten Mikroverunreiniger, mit einer Durchflusszelle, die ebenfalls auf CNTs basiert. Außerdem hat die Gruppe die elektrochemische Erzeugung reaktiver

Sauerstoffspezies (ROS) durch die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR) untersucht. Die oben genannten Ergebnisse führten zu einigen Manuskripten, die in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht oder eingereicht wurden.

Um diese Ergebnisse zu erzielen, arbeitete das KIT auch mit Prof. David Jassby von der UCLA (USA) zusammen, der die elektrochemischen CNT-Membranen herstellte, und mit Prof. Agnes Schulze vom IOM (Deutschland), die die photokatalytischen Membranen lieferte.

II. Teil II Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Etwa 90 % des in Israel anfallenden Abwassers wird wiederverwendet, womit das Land führend im Wasserrecycling ist. Man schätzt, dass ca. 25 % der gesamten Wasserversorgung des Landes durch Wasserwiederverwendung gedeckt wird. Derzeit wird das gesamte wiedergewonnene Abwasser in Israel für landwirtschaftliche Zwecke und zur Bodenverbesserung verwendet. Andererseits ist Deutschland das europäische Land mit der höchsten Abwasserwiederaufbereitungs- und -recyclingrate. Mehr als 96 % der Abwässer aus privaten Haushalten oder öffentlichen Einrichtungen werden zur Aufbereitung in nahegelegene Kläranlagen geleitet. Die Dürre 2018 verschärft in Deutschland den Bedarf an Wasserwiederverwendungstechnologien und damit den Druck, Mikroverunreinigungen ausreichend zu entfernen. Das bedeutet, dass beide Länder ein großes gemeinsames Interesse an der Behandlung von Abwasser und wiederverwendetem Wasser haben.

Kommunen auf der ganzen Welt entwickeln, erweitern und verbessern weiterhin Abwasseraufbereitungsanlagen für die Grundwasseranreicherung sowie zur Deckung des Wasserbedarfs verschiedener industrieller und landwirtschaftlicher Wasserverbraucher. Rückstände von Mikroverunreinigungen wie Steroidhormone (SHs), pharmazeutische und Körperpflegeprodukte (PPCPs) werden häufig in Trinkwasserquellen, Kläranlagen und Wasseraufbereitungsanlagen nachgewiesen, da sie allgemein konsumiert werden, vom Menschen kaum verstoffwechselt werden können und unsachgemäß entsorgt werden. Wenn Mikroverunreinigungen teilweise in Kläranlagen gelangen, haben sie negative Auswirkungen auf die biologischen Reinigungsprozesse; daher sind herkömmliche Kläranlagen unzureichend, wenn es um die Entfernung von Mikroverunreinigungen geht. Das Hauptziel dieses Projekts ist die Entwicklung neuartiger, in die Nanotechnologie integrierter elektrochemischer Verbundmembranen (EM), um die globale Herausforderung der Entfernung von Mikroverunreinigungen anzugehen.

Dieses Projekt wurde von drei Forschungsgruppen durchgeführt: einer deutschen Gruppe unter der Leitung von Prof. Schäfer vom KIT und zwei israelischen Gruppen, eine vom Technion unter der Leitung von Prof. Raphael Semiat und eine weitere vom HUJI unter der Leitung von Prof. Daniel Mandler.

Die KIT-Gruppe führte die folgenden Aufgaben durch:

- 1) Mitarbeit an der Entwicklung von Analysemethoden für die ausgewählten Mikroverunreinigungen unter Verwendung des EM-Verfahrens.
- 2) Zusammenarbeit beim Verstehen und Optimieren der Entfernung der angestrebten Mikroverunreinigungen.
- 3) Entwicklung einer Analysemethode für den Abbau von Mikroverunreinigungen an der Nachweisgrenze von einem ng/L.
- 4) Modeling of the reaction dynamics and comparison with photocatalytic processes.
- 5) Zusammenarbeit mit den anderen Partnern bei Entwurf, Bau und Prüfung der EM-Systeme.
- 6) 6) Untersuchung weiterer Möglichkeiten für Folgemaßnahmen im Rahmen von Programmen zur Entwicklung von Prototypen für Feldversuche und ggf. für die Vermarktung.

Die TECH-Gruppe hat Erfahrung mit der Erprobung und Modellierung zahlreicher Wasserreinigungstechniken. In diesem Projekt führte die TECH-Gruppe die fließenden Aufgaben durch:

- 1) *Untersuchung der Entfernung von Mikroverunreinigungen durch Elektro-Fenton und Fenton-Oxidation.*
- 2) *Bewertung der Durchführbarkeit der EM durch Vergleich ihrer Effizienz mit konkurrierenden Technologien in Bezug auf Energiebedarf, Kosten, Abscheidegrad, Restkonzentration im Produktwasser und Einsparungen bei der Konzentratbehandlung.*
- 3) *Mitarbeit an der Modellierung und Verbesserung des EM-Systems mit der Software COMSOL Multiphysics.*
- 4) *Mitarbeit an der Planung, dem Bau und der Erprobung eines EM-Systems in größerem Maßstab.*

Die HUJI-Gruppe war an der Konstruktion eines EM auf der Grundlage von CNTs und Aktivkohle beteiligt. Das EM wurde sowohl zur Überwachung als auch zur Entfernung von Mikroverunreinigungen eingesetzt. Im Einzelnen wurden die folgenden Aktivitäten durchgeführt:

- 1) *Entwicklung von EM auf der Grundlage von CNT und Aktivkohle.*
- 2) *Entwicklung von Protokollen und Bewertung der EM für den elektrochemischen Nachweis von Modellverbindungen.*
- 3) *Zusammenarbeit mit den anderen Partnern bei Entwurf, Bau und Prüfung der EM-Systeme.*

Das Projekt wurde von Anfang an mit allen notwendigen Ressourcen durchgeführt, so dass ein reibungsloser Ablauf ohne Verzögerungen gewährleistet war. Das KIT, speziell das IAMT in der Helmholtz-Gemeinschaft, wird durch die Infrastruktur des Helmholtz-Zentrums unterstützt. Zu den Einrichtungen des KIT gehören Membranprüfgeräte, die von vielen Konfigurationen maßgeschneiderter, hochmoderner Mikroreaktoren für die Prüfung von Materialien über den Labormaßstab bis hin zu kleinen Pilotanlagen reichen. Darüber hinaus steht allen Projektpartnern eine Reihe von Instrumenten zur Membrancharakterisierung (BET, Kontaktwinkel, SEM, SURPASS, XPS, TGA usw.) zur Verfügung, entweder am KIT oder in zentralen Einrichtungen wie der Karlsruhe Micro Nano Facility (KNMF) sowie Standardinstrumente zur Bestimmung der Wasserqualität (LSC, IC, ICP-MS, FFF, TOC, LC-OCD, GC-MS, HPLC-LSC usw.). Mit dieser Ausstattung werden die vorgeschlagenen Aufgaben gut unterstützt und die gesamte Infrastruktur wird als Sachleistung aus Helmholtz- oder früheren BMBF-Mitteln beigesteuert. Darüber hinaus gibt es im Rahmen des Helmholtz-Zentrums finanziertes Personal, das dieses Projekt unterstützen kann. In der TECH-Gruppe stehen mehrere Wasseraufbereitungssysteme im Labor- und Pilotmaßstab zur Verfügung, darunter Flachplatten-, Rohr- und Spiralumkehrosiose, Nanofiltration und Ultrafiltration; Elektrodialyse-Einheit, Systeme im Labormaßstab für Experimente mit ionischen Membranen, einschließlich Systemen mit getauchten Elektroden; Filtersäulen; Festbettadsorption, getauchter Membranreaktor. Die HUJI-Gruppe ist mit zahlreichen Potentiostaten ausgestattet. Ein P-15 3D-Profilometer, ein Bruker Equinox FTIR, ein NanoScope II AFM, ein Ramehart 100 Goniometer (zur Messung von Kontaktwinkeln) und Einrichtungen zur Impedanz- und Kapazitätsmessung stehen im Labor zur Verfügung, während hochauflösende SEM, TEM, XPS, AFM und andere Techniken innerhalb des Zentrums für Nanowissenschaften und Nanotechnologie des HUJI zugänglich sind.

Im Vorfeld des Projekts wird am KIT an der Erkennung von As-Mikroverunreinigungen unter Verwendung von elektrogenesponnenen Nanofasern mit eingearbeiteten Clustern gearbeitet. Die Nanofasern bieten die Oberfläche, um die Empfindlichkeit zusammen mit den Clustern zu erhöhen, die durch eine Modifikation der Photolumineszenz detektiert werden. Im Rahmen der Kernforschungsaktivitäten hat die KIT-Gruppe in den letzten fünf Jahren sehr fortschrittliche Membranfiltrationssysteme für die In-situ-Adsorption und Photokatalyse entwickelt. Diese Ergebnisse sind größtenteils unveröffentlicht, aber wichtig für dieses Projekt ist die Tatsache, dass die sehr kurzen Verweilzeiten der In-situ-Membranfiltration (Bruchteile von Millisekunden bis Sekunden) die Schadstoffe zu 60 bis 90% über einen Konzentrationsbereich von 1 ng/L bis 1 mg/L adsorbieren oder abbauen können. Dies geschieht derzeit ohne Materialoptimierung oder -verbesserung. Dies beweist die außergewöhnliche Machbarkeit des Durchflusskonzepts. Die Unzulänglichkeiten - Adsorption, die eine Regenerierung erfordert, und Photokatalyse, die eine Lichtquelle im Modul erfordert, was eine

Herausforderung für die Großserienfertigung darstellt - sind der Grund für das aktuelle Projekt, bei dem die Energie für den Abbau mit einem Strom durch die leitfähige Elektrode zugeführt werden soll.

Die Gruppe an der HUJI hat eine CNT-basierte Membran für den Nachweis geringer Mengen von As und verschiedener organischer Stoffe getestet. Konkret wurde eine mit Goldnanopartikeln dekorierte CNT-Durchflussmembranelektrode (GCME) für den Nachweis von As(III) in Wasser verwendet. Die CNT-Membran wurde durch Vakuumfiltration einer Dispersion mehrwandiger Kohlenstoffnanoröhren in 1-Methyl-2-Pyrrolidon hergestellt, die einen Schichtwiderstand von $108 \pm 6 \Omega/\text{sq}$ und eine Flächenmasse von $60 \mu\text{g cm}^{-2}$ aufweist. Goldnanopartikel wurden auf der Oberfläche der GCME galvanisch abgeschieden, indem ein konstantes Potenzial von $-1,0 \text{ V}$ für 15 s angelegt wurde, während eine $1,0 \text{ mM HAuCl}_4$ -Lösung in $0,1 \text{ M NaCl}$ durch die GCME floss. Die analytische Reaktion von As(III) durch lineare anodische Stripping-Voltammetrie (LSASV) wurde als Funktion der Zeit überwacht, was zeigt, dass die nichtleitende Natur von As₂O₃ die Abscheidung einer dicken Arsenschicht auf der Elektrodenoberfläche verhindert. Die Anreicherung einer großen Menge Arsen kann daher nur mit einer großen Oberfläche von Goldnanopartikeln erreicht werden. Die Kalibrierungskurve wurde durch Normalisierung der LSASV-Peakladung durch das Volumen der durch die GCME geflossenen Analytenlösung berechnet, da unterschiedliche Ablagerungszeiten von 10 bis 120 s erforderlich waren, um die verschiedenen für die Kalibrierung verwendeten Konzentrationen zu erfassen. Die Analysemethode lieferte einen linearen Bereich von $0,75$ bis 750 ppb As(III) , der für die Umweltüberwachung dieses Schadstoffs geeignet ist.

Darüber hinaus wurde eine elektrisch leitfähige Durchfluss-Festbett-Adsorptionsmembran (FCME) aus CNTs, die in einer elektrochemischen Durchflusszelle installiert ist, für die hocheffiziente Adsorption und den Nachweis organischer Schadstoffe eingesetzt. Drei Analyten unterschiedlicher chemischer Natur, d.h. Parathionethyl, Tartrazin und Diquat, wurden als Modellsysteme ausgewählt, um die Fähigkeiten des Systems zu demonstrieren. Die von der FCME durchgeführte adsorptive Stripping Voltammetrie (AdSV) lieferte direkt die Menge des adsorbierten Analyten, im Gegensatz zu einer Adsorptionssäule, die die Konzentration des Abflusses überwacht. Die Adsorptionskapazität und die kinetischen Konstanten wurden mit der AdSV ermittelt und waren mit denen vergleichbar, die mit dem Thomas-Modell vorhergesagt wurden. Die FCME ermöglichte den Nachweis von nanomolaren Konzentrationen von Tartrazin und Parathion sowie von submikromolaren Konzentrationen von Diquat mit einem linearen Bereich von drei Größenordnungen. Die FCME ist nicht nur ein sehr empfindliches Analyseinstrument, sondern auch eine Adsorptionsmembran, die eine einfache elektrochemische Regenerierung ermöglicht.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Das Konzept dieses Projekts besteht darin, das wiederverwendete Wasser mit Hilfe elektrochemischer Technologien zu behandeln, um Trinkwasser- und Bewässerungswasserqualität zu erreichen. In mehreren ausgezeichneten Berichten wird der Stand der Technik bei elektrochemischen Verfahren zur Wasseraufbereitung beschrieben [8, 9]. Die Elektrochemie gilt als „grün“, da einerseits dem behandelten Wasser keine Chemikalien zugesetzt werden müssen und andererseits keine Emissionen wie bei fossilen Brennstoffen entstehen. Für die Behandlung von schwermetallhaltigen Abwässern wurden verschiedene elektrochemische Verfahren eingesetzt. Dazu gehören Elektrogewinnung, Elektrodialyse, Elektroflotation und Elektrokoagulation [10, 11]. In den letzten Jahren wurden erhebliche Fortschritte bei der Entwicklung von Verfahren erzielt, die die Kopplung von Aktivkohleeigenschaften mit elektrochemisch basierten fortschrittlichen Oxidationsprozessen (AOP) beinhalten, die sich die leitfähige Natur von Kohlenstoff zunutze machen [8, 12-14]. Die hydrophobe Beschaffenheit und die hohe spezifische Oberfläche/Volumen-Relation von Aktivkohle (AC) eignen sich für eine hohe Adsorption von Mikroverunreinigungen. In Verbindung mit der In-situ-Regeneration, die ein fortschrittliches elektrochemisches Oxidationsverfahren durch die Zufuhr von Niederspannungsgleichstrom in das System ermöglicht, ist dies ein sehr vielversprechender Ansatz für die Entwicklung einer effizienten und kostengünstigen Technologie zur Wasserreinigung. Die elektrochemische Behandlung von Trink- und Abwässern ist bekannt, doch gibt es in Israel nur sehr wenige Unternehmen, die die Elektrochemie als Mittel zur Überwachung und Reinigung von behandeltem Abwasser einsetzen.

Membrantechnologien wie die Ultra- und Nanofiltration erleben eine beispiellose Marktakzeptanz in der Wasseraufbereitung, der Wasserwiederverwendung und schließlich der Entsalzung. Die Energiekosten können aufgrund der geringen Membrandurchlässigkeit und der unvollständigen Entfernung von Mikroverunreinigungen hoch sein. Dies hat dazu geführt, dass adsorptive Komponenten in eine Ultrafiltrationsmembran eingebaut werden, um eine In-situ-Entfernung zu erreichen [15]. Das gleiche Prinzip wird in einem photokatalytischen Prozess angewandt, bei dem bei ebenso geringen Verweilzeiten ein Abbau von 60-90 % erreicht werden kann. Erstaunlicherweise sind die typischen Verweilzeiten bei der Ultrafiltration in der Lage, eine signifikante Entfernung (bis zu 90 %) in einem einzigen Durchgang zu erreichen. Es ist daher eine natürliche Fortsetzung dieses Ansatzes, elektrochemische Verfahren für den Abbau von Mikroverunreinigungen in Betracht zu ziehen, um die Notwendigkeit zu überwinden, i) Membranabsorber zu regenerieren und ii) Mittel zu entwickeln, um Licht in Verfahren für den photokatalytischen Abbau einzubeziehen.

Die israelisch-deutsche Zusammenarbeit schlägt daher den Ansatz vor, innovative Konzepte in einer so genannten Durchfluss-Kohlenstoffmembran-Elektrode (FCME) zusammenzuführen. In der vorgeschlagenen Konfiguration ist eine multifunktionale CNT-Elektrode für die Adsorption von Mikroverunreinigungen, die Fe³⁺-Anbindung, die Ladungsträger- und H₂O₂-Erzeugung verantwortlich. Die FCME kann sowohl als Sensor eingesetzt werden, in dem der Mikroverunreiniger adsorbiert wird und der durch den Abbau erzeugte Strom zur Quantifizierung der Menge des Mikroverunreinigers in einem bestimmten Wasser verwendet wird, als auch zur Behandlung, bei der der Strom zum Abbau der Mikroverunreinigungen verwendet wird, die an der FCME adsorbiert sind. Die Polymerelektrolytmembran ist als Schutz vor CNT- oder AC-Anteilen integriert, die möglicherweise in das behandelte Wasser ausgewaschen werden, und ein Edelstahlträger dient als Anode und mechanische Stützstruktur. Dieser neuartige Ansatz basiert auf der Nanotechnologie und insbesondere auf der Verwendung verschiedener leitfähiger Materialien, wie CNT und AC, aus denen die Membran besteht, vide-infra. Die Bedeutung dieser Forschungsarbeit liegt auf der Hand, da sie darauf abzielt, eine bessere, effizientere und letztendlich kostengünstigere Methode zur Überwachung und Reinigung von Wasser von organischen Mikroverunreinigungen bereitzustellen.

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

In diesem Abschnitt werden nur die in der deutschen Gruppe durchgeführten Arbeiten und der verwendete Zuschuss wie folgt beschrieben.

II.3.1 Konstruieren Sie eine Durchfluss-Filtrationszelle

Es wurde eine mikroelektrochemische Querstromzelle mit einer Membranfläche von 2 cm² entworfen und extern konstruiert, die notwendig ist, um die Abbauleistung und die Mechanismen der elektrochemischen Membranen in einer Single-Pass-Durchflusskonfiguration in den nachfolgenden Arbeiten zu testen. Das Filtrationsprotokoll für dieses System wurde an ein zuvor für das photokatalytische Filtrationssystem erstelltes Protokoll angepasst. Die Spezifikationen und weitere Einzelheiten für den mikroelektrochemischen Membranreaktor sind im nächsten Abschnitt II.4.1 zu finden.

II.3.2 Auswahl von Ziel-Mikroverunreinigungen und Entwicklung von Analysemethoden für den Abbau von Mikroverunreinigungen an der Nachweisgrenze von einem ng/L

Steroidhormone (SH), darunter sowohl natürlich vorkommende als auch synthetische Hormone wie 17β-Östradiol (E2), Progesteron (P) und Testosteron (T), wurden aufgrund ihrer starken endokrinschädigenden Eigenschaften selbst bei ng/L-Konzentrationen [16-19] und der strengen Richtlinien für Trinkwasser [20] als Zielmikroverunreinigung ausgewählt.

Für die Analyse der radioaktiv markierten SHs wurde eine von Roman Lyubimenko [1] im Vorfeld des Projekts entwickelte Methode verwendet, die einen Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen mit einem Durchfluss-Szintillator-Analysator (UHPLC-FSA) verbindet. Mit dieser Methode wurde eine Nachweisgrenze (LOD) von 1,6-3,9 ng/L für den SH-Mikroverunreiniger erreicht. Darauf aufbauend wurde in diesem Projekt eine kombinierte Methode entwickelt, die UHPLC-FSA und

Flüssigszintillationszählung (LSC) integriert, um die gleichzeitigen elektrochemischen Adsorptions- und Abbauprozesse während der Entfernung von Mikroverunreinigungen zu differenzieren und so das komplexe Zusammenspiel der Mechanismen der EMR bei der Aufbereitung von wiederverwendetem Wasser zu erhellen (Einzelheiten sind in II.4.2 dargestellt).

II.3.3 Verstehen und Optimieren der Reinigungsprozesse und der Entfernung der angestrebten Mikroverunreinigungen

Die Entfernung von SH-Mikroverunreinigungen mit der elektrochemischen CNT-Membran der UCLA, USA [3, 4] wurde untersucht, um die Leistung der Membran zu bewerten. Die begrenzenden Faktoren für den Abbau von SH-Mikroverunreinigungen innerhalb der CNT-Membran wurden unter verschiedenen Betriebsbedingungen bestimmt, um den SH-Behandlungsprozess zu verstehen und zu optimieren (Einzelheiten sind in II.4.3 dargestellt).

II.3.4 Modellierung der Reaktionsdynamik und Vergleich mit photokatalytischen Prozessen zum Abbau von Mikroverunreinigungen

Um tiefere Einblicke in den elektrochemischen Membranprozess zu gewinnen und weitere Verbesserungen vorzunehmen, wurde der Mechanismus in Bezug auf die vorherrschenden reaktiven Spezies, die zum Abbau von SH-Mikroverunreinigungen beitragen, mit Hilfe einer Fänger- und chemischen Untersuchungsmethode untersucht, die an frühere Literatur angepasst wurde. Die Reaktionsmechanismen und -dynamik für den photokatalytischen Membranprozess wurden ebenfalls untersucht und mit dem elektrochemischen Membranprozess verglichen, um Grundlagen für die Anwendung dieser Behandlungsverfahren bei der Sanierung verschiedener Gewässer zu schaffen (Einzelheiten sind in II.4.4 dargestellt).

II.3.5 Entwurf, Bau und Test eines vergrößerten NEM-Systems

Das mikroelektrochemische Querstromsystem wurde von 2 auf 20 cm² vergrößert, was eine Bewertung seines Potenzials für die Anwendung in der realen Wasseraufbereitung ermöglicht (Einzelheiten sind in II.4.5 dargestellt).

Die in diesem Projekt verwendete Finanzhilfe und die Begründungen sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2. Der in diesem Projekt verwendete Zuschuss.

Art der Kosten	Budget für die Vergabe (€)	Ausgaben (€)				Justification
		Jahr des Projekts				
	Insgesamt	1st	2nd	3rd	Insgesamt	
	(01.01. 2021- 31.12. 2023)	(01.01. 2021 - 31.12. 2021)	(01.01. 2022- 31.12. 2022)	(01.01. 2023- 31.12. 2023)	(01.01. 2021- 30.04. 2022)	
Gehälter	345,173	128,409	116,837	175,568	420,814	Gehalt für die Arbeit von Postdoc Dr. Siqi Liu an diesem Projekt vom 01/01/2021 bis 31/12/2023
Ausrüstung	30000	30,103	0	-	30,103	Elektrochemische Arbeitsstation zur Untersuchung der Elektrochemie der Mikroverunreinigungen auf der Membran und zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der Membran
Materialien, Laboratorien, Verbrauchsmaterial und	57500	12,056	11,823	32000	55,879	Materialien für den Bau der mikroelektrochemischen Querstromzelle (2 cm ²) und des

Wartungsdienste						elektrochemischen Filtersystems (20 cm ²) radioaktiv markierte SH als Zielmikroverunreinigung Verbrauchsmaterialien für die Flüssigszintillationszählung zur Analyse von SHs Teile für die Wartung der UHPLC-FSA Laborverbrauchsmaterial (Handschuhe, Becher usw.)
Reisen	15000	0	1,624	783	2,407	Kosten für die Reise von Prof. Schäfer zum BMBF-Statusseminar in Israel im Okt. 2022 Kosten für Prof. Schäfer für den Besuch eines Mitarbeiters in Israel im Dez. 2022
Insgesamt	447,673	170,103	130,284	208,351	509,204	

II.4 Erzielte Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden nur die in der KIT-Gruppe erzielten technischen Ergebnisse vorgestellt; die detaillierten Ergebnisse der israelischen Partner sind im beigefügten gemeinsamen Abschlussbericht zu finden.

Die Hauptziele des KIT-Teilprojekts sind folgende: i) Entwurf und Bau eines mikroelektrochemischen Durchflussreaktors mit einer Membranfläche von 2 cm². Dieser Aufbau wird für eine vergleichende Analyse mit photokatalytischen Prozessen bei der Entfernung von SH-Mikroverunreinigungen verwendet, wobei die Vorteile des Durchsatzes und der Kosteneffizienz der elektrochemischen Membran hervorgehoben werden; ii) Untersuchung der elektrochemischen Abbau-Dynamik von SH-Mikroverunreinigungen unter verschiedenen Betriebsbedingungen unter Verwendung einer CNT-Ultrafiltrationsmembran, die von David Jassby an der UCLA, USA, zur Verfügung gestellt wurde; iii) Untersuchung der zugrundeliegenden Mechanismen, die sowohl den elektrochemischen als auch den photokatalytischen Abbau von SH-Mikroverunreinigungen im Membranprozess steuern; iv) Maßstabsvergrößerung des elektrochemischen Filtersystems von 2 cm² auf 20 cm² und Bewertung seiner Wirksamkeit bei der Entfernung von SH-Mikroverunreinigungen. Die Einzelheiten der erzielten Ergebnisse sind nachstehend aufgeführt:

II.4.1 Entwurf und Aufbau des mikroelektrochemischen Durchflusssystems

Es wurde ein maßgeschneiderter mikroelektrochemischer Durchflussreaktor mit einer Membranfläche von 2 cm² entwickelt und extern aufgebaut. Diese Innovation soll die Untersuchung der elektrochemischen Abbaudynamik erleichtern und eine vergleichende Analyse mit photokatalytischen Membranverfahren zur Entfernung von Mikroverunreinigungen ermöglichen. Der Schwerpunkt liegt auf dem Betrieb im kleineren Maßstab, um den Durchsatz zu erhöhen und die Versuchskosten zu senken. Abbildung 1 zeigt das schematische Diagramm des Elektrofiltrationsreaktors.

Die elektrochemische Filtrationszelle wurde aus Acrylmaterial hergestellt und verfügte über eine Titanplatte als Gegenelektrode, die eine effektive elektrochemische Oberfläche von 2 cm² bot. Die elektrochemische Membran, die als Anode fungierte, befand sich über einem porösen Träger aus Titanpartikeln (180-230 mesh). Die Membran wurde gegen einen 0,8 mm dicken Abstandshalter aus Polyetheretherketon (PEEK) gepresst, der strategisch zwischen der elektrochemischen Membran und der Titankathode platziert war, um eine präzise abgedichtete Fläche von 2 cm² zu schaffen. Platin- und Titandrähte wurden in die Zelle integriert und dienten als Kontaktpunkte für die Anode der elektrochemischen Membran bzw. die Titankathode.

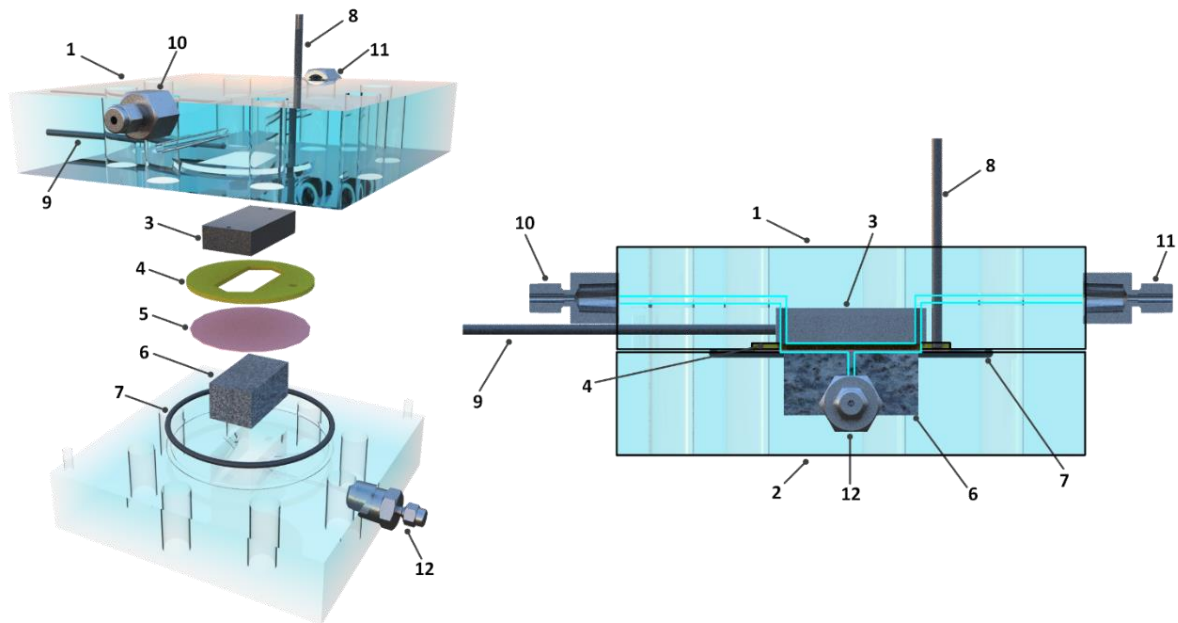


Abbildung 1. Schematische Darstellung (links) der Explosionsdarstellung und (rechts) der Seitenansicht des elektrochemischen Membranreaktors (EMR) mit einer Membranfläche von 2 cm^2 , 1 oberen Zelle, 2 unteren Zelle, 3 Titankathode, 4 PEEK-Abstandshalter, 5 elektrochemische Membran, 6 poröser Titanträger, 7 O-Ring, 8 Platindraht, 9 Titandraht, 10 Anschluss für den Einlass, 11 Anschluss für den Querstromauslass und 12 Anschluss für den Permeatauslass. Nachgedruckt aus [5].

Das Funktionsprinzip besteht darin, dass Wasser mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe mit konstantem Durchfluss durch die Elektrofiltrationszelle, die eine Kathode und eine Elektromembrananode enthält, gepresst wird. Ein elektrisches Feld wird angelegt, um die Zellenspannung zwischen Anode und Kathode während der Elektrofiltration zu steuern und die Entfernung von SH-Mikroverunreinigungen zu ermöglichen.

Für die Durchführung der elektrochemischen Filtrationsexperimente wurde der Membranreaktor in einem speziell angefertigten Durchflussfiltrationssystem installiert (Abbildung 2), das eine Anpassung der zuvor beschriebenen Nanofiltration [21] und Photokatalyse [22] darstellt. Eine umfassende hydrodynamische Analyse dieses Systems findet sich in einer separaten Veröffentlichung [21].

Der Versuchsaufbau ist mit den folgenden wesentlichen Komponenten ausgestattet: Ein thermostatischer Umwälzthermostat (②, Mini-Kühler 300 OLÉ, Huber, Deutschland) ist mit einer doppelwandigen 1-L-Glasflasche (①) verbunden, um die Temperatur der Zulauflösung auf $23 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$ zu halten. Eine Hochdruck-Doppelkolbenpumpe (③, BlueShadow Pump 80 P, Knauer, Deutschland) fördert die einfließende Lösung; eine speziell entwickelte elektrochemische Membranzelle (④, Acrylmaterial, hergestellt von Shenzhen Rapid Direct Co., Ltd., China) mit einem Titanblech als Gegenelektrode; ein elektrisches Netzteil (⑤, DSP-3005, VoltCraft, Deutschland) als Stromquelle. Ein Schaltventil mit 16 Anschlüssen (⑥, Azura V2.1S, Knauer, Deutschland) für die automatische Probenentnahme. Eine Waage (⑦, Ohaus AX/822E, Schweden) misst die Masse des Permeats. Inline-Drucksensoren (P1 und P2, Typ A-10, WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, Deutschland) auf beiden Seiten des EMR zur Überwachung des Transmembrandrucks; ein pH-Meter (pH/cond 3320, WTW, Deutschland) mit einer Elektrode (SenTix81, WTW, Deutschland) und ein Leitfähigkeits-/Temperatursensor (C1 und T1, CR-EC, JUMO, Deutschland) messen den pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Temperatur der Zulauflösung. Ein Inline-Thermoelement (T2, NI USB-TC01, NI, USA) und ein Leitfähigkeitssensor (C2, ET131, eDAQ, USA) messen die Temperatur und Leitfähigkeit des Permeats. Eine Datenerfassungskarte (⑧, DAQ, USB-6000, NI, USA) erfasst die Versuchsdaten. Die LabVIEW®-

Software (Version 2016, NI, USA) wurde zur Steuerung der Kolbenpumpe, der Stromversorgung, des Schaltventils und der DAQ-Karte verwendet.

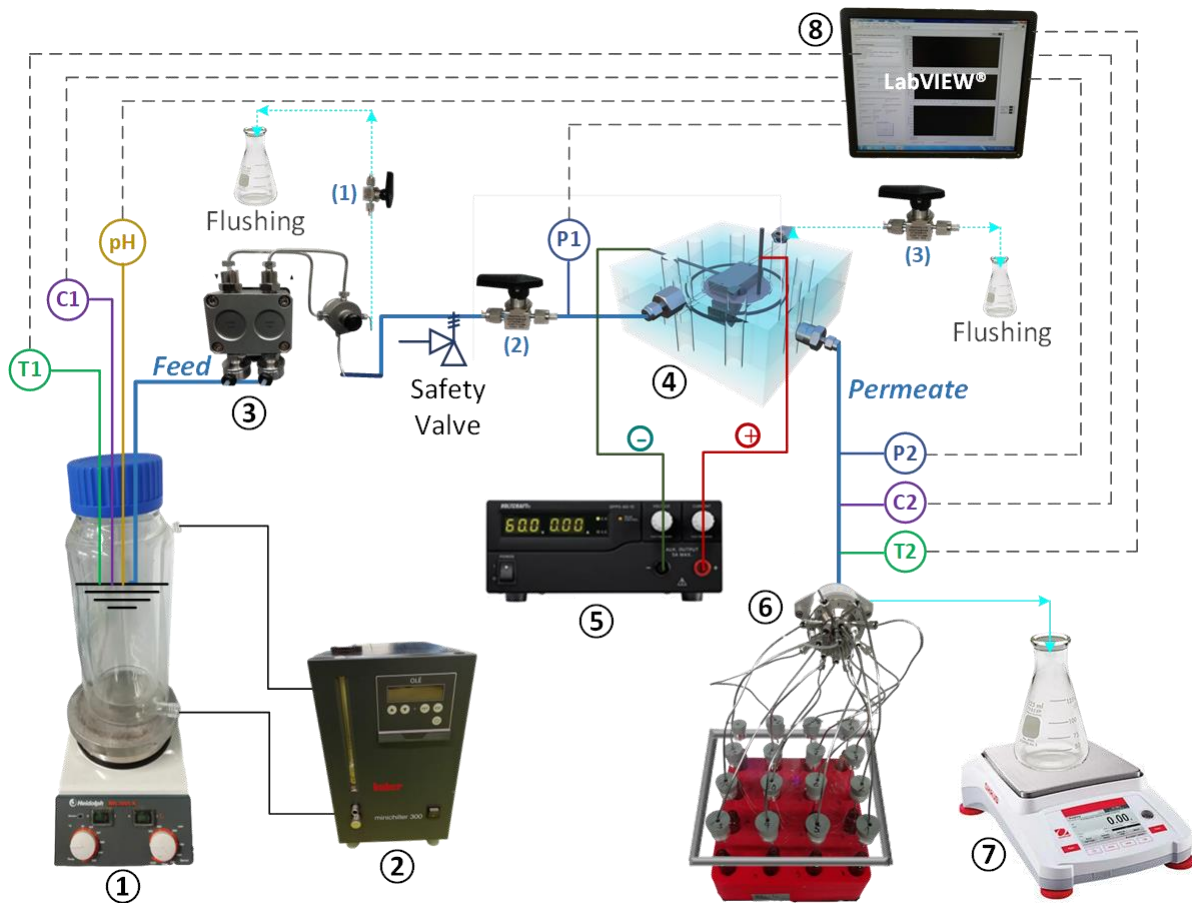


Figure 1. Schematic diagram of the flow-through electrochemical membrane reactor system, ① double-wall jacketed feed bottle (1 L), ② chiller, ③ double piston pump, ④ electrochemical membrane cell, ⑤ electric power supply, ⑥ 16-port switching valve, ⑦ balance, ⑧ data acquisition card (DAQ).

II.4.2 Entwicklung einer Analysemethode zur Unterscheidung zwischen elektrochemischer Adsorption und Abbau von SH-Mikroverunreinigungen

Es wurde ein innovativer methodischer Ansatz entwickelt, der einen Flüssigszintillationszähler (Liquid Scintillation Counter, LSC) und einen Ultra-Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographen (Ultra-High-Performance Liquid Chromatograph, UHPLC) in Verbindung mit einem Durchfluss-Szintillator-Analysator (Flow Scintillator Analyzer, FSA) integriert, um die Mechanismen der SH-Entfernung durch elektrochemische Membranen zu entschlüsseln. Dieser Ansatz konzentriert sich speziell auf die gleichzeitigen Prozesse des Abbaus und der Adsorption. Die UHPLC-FSA-Methode, die von Lyubimenko et al. [1] übernommen wurde, ermöglicht eine hochauflösende Trennung der Probenbestandteile und damit eine präzise Identifizierung und Quantifizierung sowohl der intakten SH-Verbindung als auch der im System gebildeten Abbauprodukte. Eine solche Trennung ist für ein umfassendes Verständnis des chemischen Verhaltens von SH während elektrochemischer Reaktionen unerlässlich.

Parallel dazu quantifiziert die LSC-Technik die gesamte Tritium (^3H)-Aktivität in den Proben und ermöglicht so eine umfassende Bewertung aller vorhandenen radioaktiv markierten Spezies, unabhängig davon, ob es sich um die Ausgangsverbindung oder deren Abbauprodukte handelt. Diese synergetische Anwendung fortschrittlicher Analysetechniken bietet einen tiefen Einblick in die komplexen chemischen und physikalischen Reaktionen, die innerhalb der elektrochemischen Matrix

ablaufen, und verbessert unser Verständnis der zugrunde liegenden Mechanismen des elektrochemischen Membranprozesses.

II.4.3 Abbauleistung des elektrochemischen Membranreaktors für Steroidhormon-Mikroverunreinigungen

Der elektrochemische Abbau von Estradiol (E2)-Mikroverunreinigungen unter Verwendung einer CNT-Ultrafiltrationsmembran (zur Verfügung gestellt von David Jassby an der UCLA, USA [3]) wurde bei einer Zellspannung von 1,6 V und einem Fluss von 600 L/m²h untersucht (Abbildung 3).

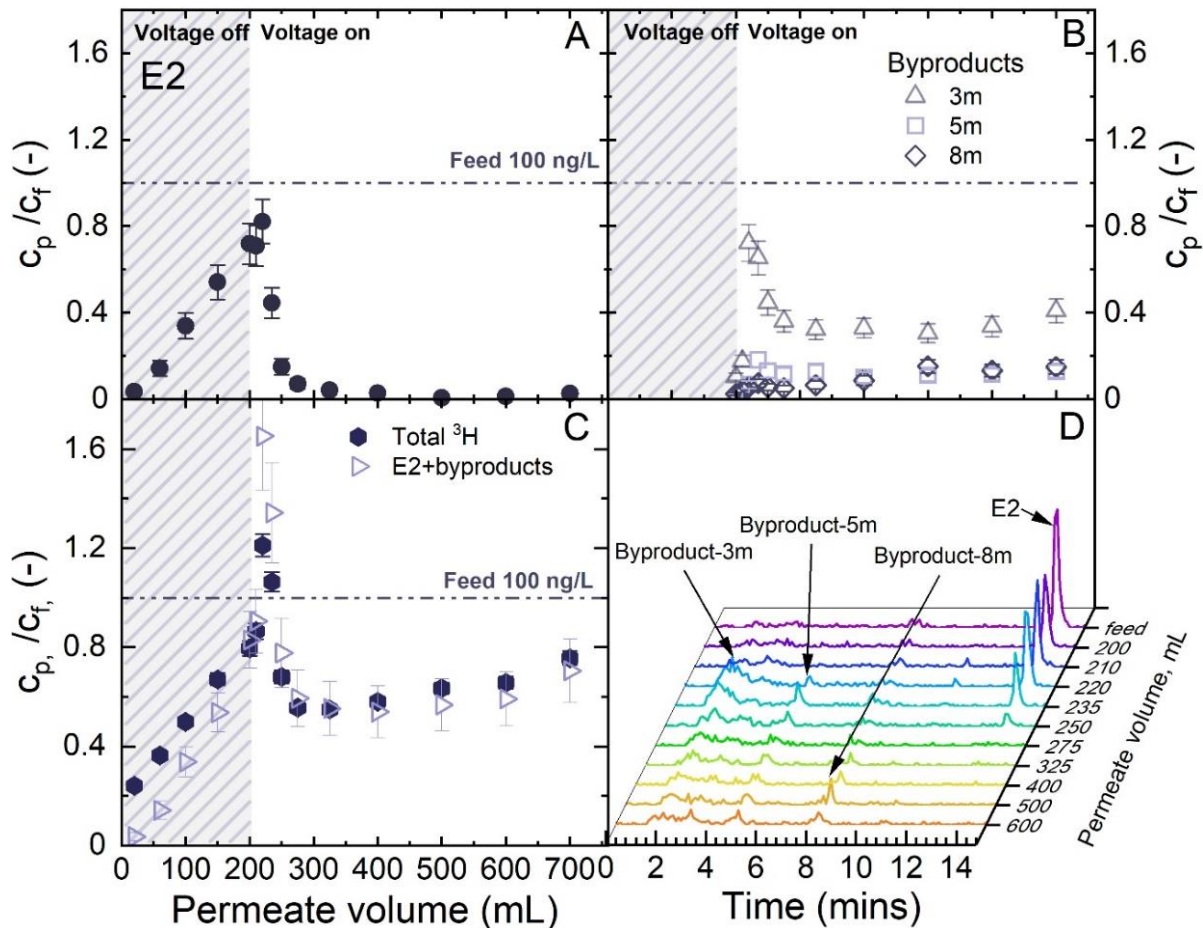


Abbildung 3. Elektrochemischer Abbau von E2 in CNT EMR als normalisierte Konzentration von (A) E2 ($c_{p,E2}/c_{f,E2}$), (B) Nebenprodukten ($c_{p,met}/c_{f,met}$), (C) ³H und die Summe von E2 und den drei Nebenprodukten vs. akkumuliertes Permeatvolumen, und (D) UHPLC-FSA-Chromatogramme von E2 während des elektrochemischen Abbaus mit zunehmendem akkumuliertem Permeatvolumen. $c_{f,E2} = 100 \text{ ng/L}$, $V_{cell} = 1.6 \text{ V}$, $J_f = 600 \text{ L/m}^2\text{h}$ (2 mL/min), 1 mM NaHCO₃, 10 mM NaCl, 27.2 mg/L EtOH, 79.2 mg/L MeOH, pH 8.2±0.2, 23±0.2 °C. Nachgedruckt aus [5].

Die Ergebnisse zeigen eine bemerkenswerte Entfernungsrate von über 98 %, die derzeit durch die analytische Nachweisgrenze begrenzt ist. Diese Leistung ist besonders bemerkenswert im Vergleich zu dem photokatalytischen Membranverfahren, bei dem eine PES-TiO₂-Membran unter UV-Bestrahlung verwendet wird und das bei gleichem Fluss, aber deutlich höherem Energieverbrauch (10 mW/cm²) eine Entfernungsrate von 47±8 % erzielte [23].

Wie in den Chromatogrammen (Abbildung 3D) zu sehen ist, ging die Verringerung der E2-Konzentration mit dem Auftreten von drei verschiedenen Nebenprodukten einher, die durch ihre eindeutigen Retentionszeiten - etwa 3, 5 und 8 Minuten - unter Verwendung von UHPLC-FSA identifiziert wurden. Die normalisierte ³H-Konzentration im Permeat stimmte mit den kombinierten Konzentrationen von

intaktem E2 und seinen drei Transformationsprodukten überein, wie durch UHPLC-FSA quantifiziert, gemäß der Massenbilanzanalyse. Dies deutet darauf hin, dass diese drei Nebenprodukte die primären Zwischenprodukte des E2-Abbaus innerhalb der CNT-EMR sind (Abbildung 3C).

II.4.4 Im elektrochemischen Membranreaktor ermittelte Grenzwertfaktoren

Die begrenzenden Faktoren der EMR wurden systematisch für eine Reihe von Betriebsbedingungen (Zellspannung, Fluss, Konzentration) ermittelt, was tiefe Einblicke in die Mechanismen der EMR bei der Behandlung von Mikroverunreinigungen ermöglicht.

Die angelegte Zellspannung bestimmt die Geschwindigkeit des Elektronentransfers an der Membranoberfläche. Um weiter zu untersuchen, inwieweit die Elektronentransferrate den elektrochemischen Abbau von E2 einschränken könnte, wurden Experimente in einem Spektrum von Zellspannungen zwischen 0,9 und 3 V durchgeführt (Abbildung 4).

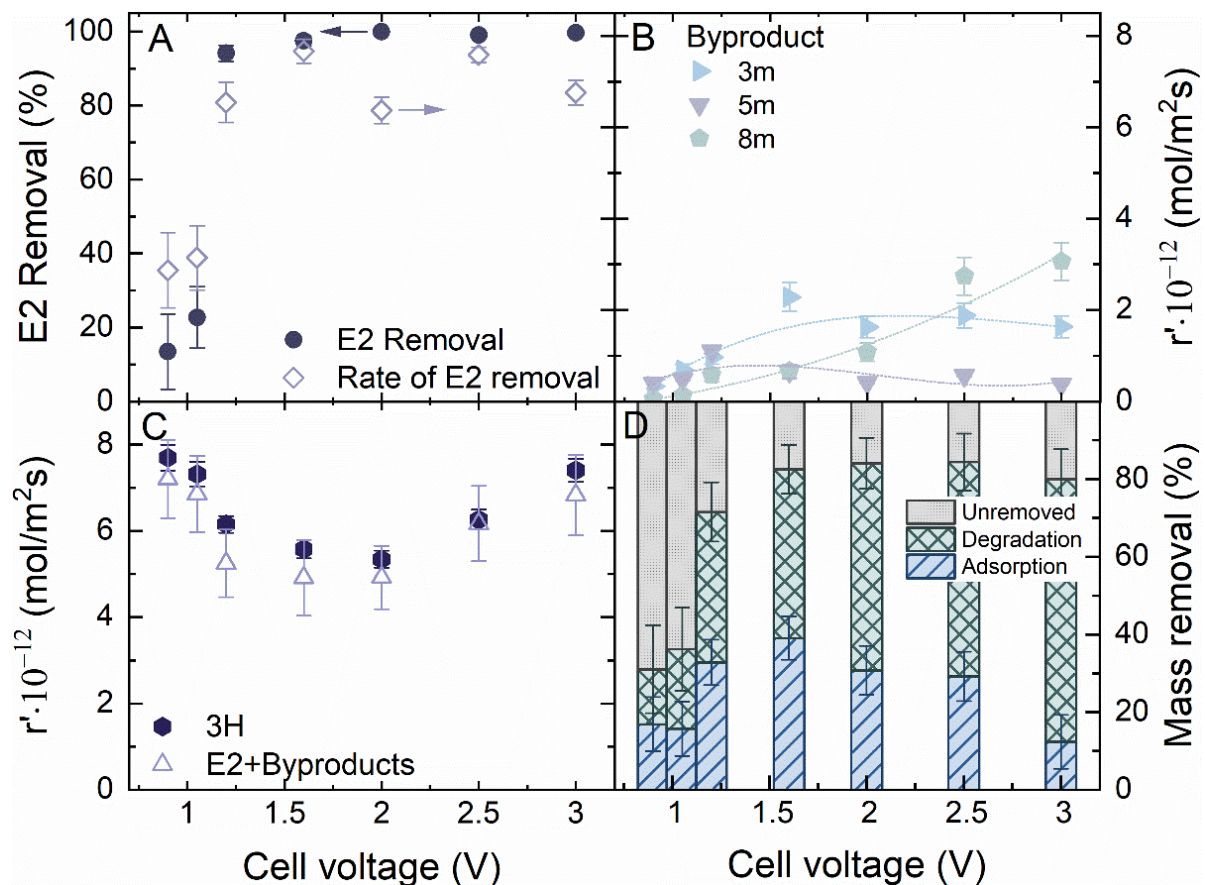


Abbildung 4. Einfluss der Zellspannung auf den elektrochemischen Abbau von E2, ausgedrückt als (A) E2-Entfernung und scheinbare E2-Entfernungsrate und (B) scheinbare Rate der Nebenproduktbildung, (C) ^3H und die Summe von E2 und den drei Nebenprodukten im Permeat; und (D) Beitrag zur Massenentfernung von E2 durch die elektrochemische Adsorption und den Abbau vs. Zellspannung. Zellspannung. $c_{f,E2} = 100 \text{ ng/L}$, $J_f = 600 \text{ L/m}^2\text{h}$ (2 mL/min), 1 mM NaHCO_3 , 10 mM NaCl , 27.2 mg/L EtOH , 79.2 mg/L MeOH , pH 8.2 ± 0.2 , $23 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Nachgedruckt aus [5].

Bei Zellspannungen von 0,9 V und 1,05 V zeigte der CNT-EMR relativ bescheidene E2-Entfernungsraten von $13 \pm 10 \%$ bzw. $22 \pm 8 \%$ (Abbildung 4A). Eine leichte Erhöhung der Spannung auf 1,2 V - das kritische Potenzial, das zur Einleitung der E2-Elektrooxidation erforderlich ist - verbesserte die E2-Entfernung jedoch deutlich auf $94 \pm 2 \%$. Bei Spannungen von mehr als 1,2 V erreichte die E2-Entfernungseffizienz $99 \pm 1 \%$, wobei sich die Entfernungsraten auf einem Plateau von etwa $5 \pm 0,3 \text{ mol/m}^2\text{s}$ stabilisierte. Dieses Plateau deutet auf ein durch die Oberflächenkonzentration begrenztes System hin.

Die hydraulische Verweilzeit (t_r) der Mikroverunreinigungen innerhalb der EMR wird durch den Wasserfluss reguliert, der für die Gestaltung der Wechselwirkungsdynamik zwischen den

Mikroverunreinigungen und der Membran entscheidend ist. Eine verlängerte hydraulische Verweilzeit erhöht die Wahrscheinlichkeit, dass Mikroverunreinigungsmoleküle auf die Elektronenübertragungsstellen auf der Membranoberfläche treffen und daran adsorbiert werden. Um die Flussschwelle zu bestimmen, die erforderlich ist, um in der CNT-basierten EMR in den Bereich der hydraulischen Verweilzeit zu gelangen, wurde eine Reihe von Experimenten mit einem Wasserfluss zwischen 60 und 3000 l/m²h durchgeführt (Abbildung 5). Dementsprechend wurde beobachtet, dass t_r innerhalb dieses Bereichs von $40 \cdot 10^{-3}$ auf $0.8 \cdot 10^{-3}$ s abnimmt.

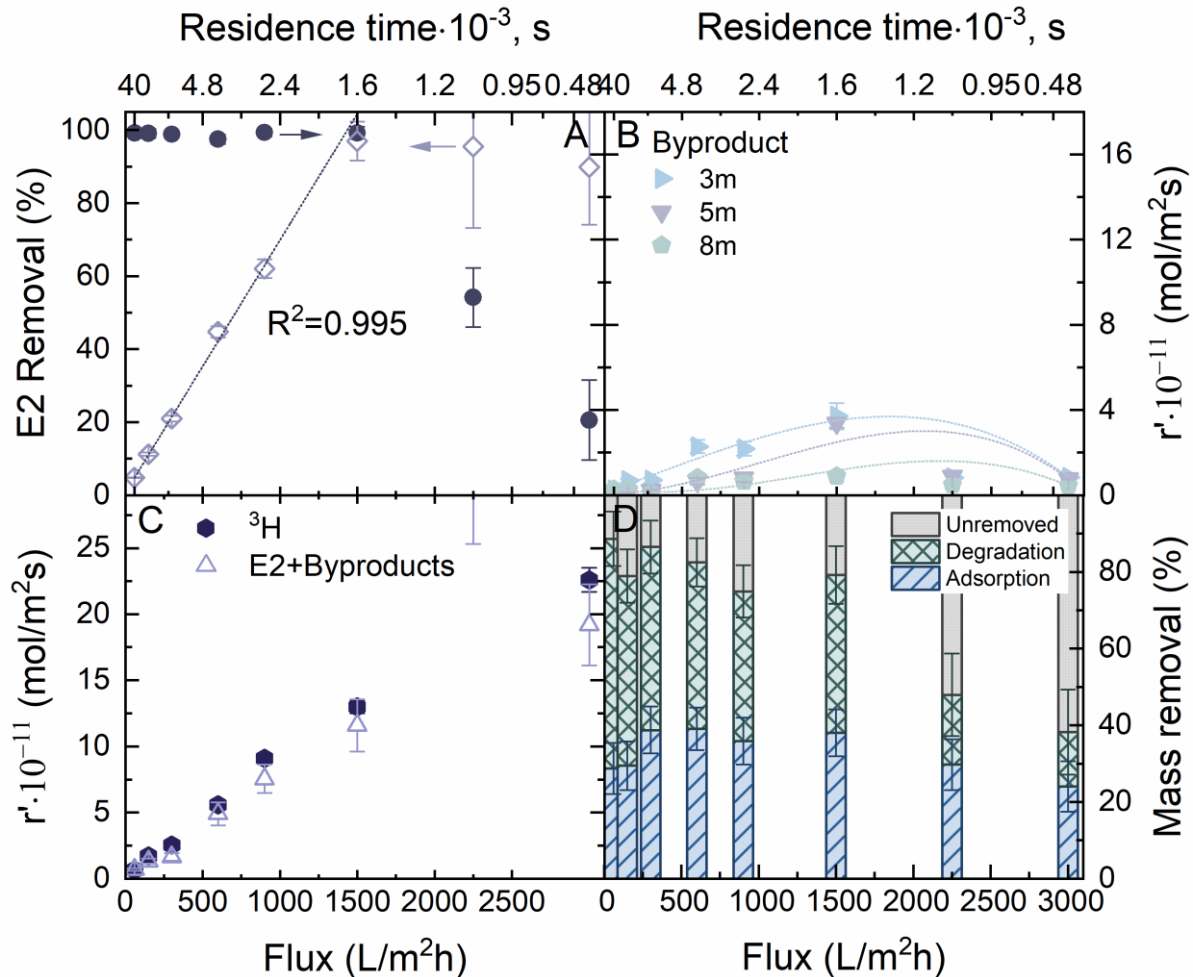


Abbildung 5. Auswirkung des Wasserflusses auf den elektrochemischen Abbau von E2, ausgedrückt als (A) E2-Entfernung und scheinbare E2-Entfernungsrate und (B) scheinbare Rate der Nebenproduktbildung, (C) ³H und die Summe von E2 und den drei Nebenprodukten im Permeat; und (D) Beitrag zur Massenentfernung von E2 durch die elektrochemische Adsorption und den Abbau in Abhängigkeit vom Fluss. Fluss. $c_{f,E2} = 100$ ng/L, $V_{cell} = 1.6$ V, 1 mM NaHCO₃, 10 mM NaCl, 27.2 mg/L EtOH, 79.2 mg/L MeOH, pH 8.2 ± 0.2 , 23 ± 0.2 °C. Nachgedruckt aus [5].

Es wurde eine robuste lineare Korrelation ($R^2=0,995$) zwischen der Verkürzung der hydraulischen Verweilzeit von $39.6 \cdot 10^{-3}$ auf $1.6 \cdot 10^{-3}$ s (entsprechend einem Anstieg des Flusses von 60 auf 1500 L/m²h) und der Rate der E2-Entfernung festgestellt. Mit zunehmendem Durchfluss stieg die E2-Entfernungsrates linear von $(0.6 \pm 0.02) \cdot 10^{11}$ auf $(12 \pm 0.6) \cdot 10^{11}$. Dies deutet darauf hin, dass bei hydraulischen Verweilzeiten von weniger als $1.6 \cdot 10^{-3}$ s die Kinetik der elektrochemischen Reaktion durch die Verfügbarkeit von E2-Molekülen innerhalb des EMR pro Zeiteinheit eingeschränkt wurde. Bei einer weiteren Erhöhung des Flusses auf 3000 l/m²h erreichte die Geschwindigkeit der E2-Entfernung ein Plateau, was auf eine Verschiebung zu einem elektronentransferlimitierten Bereich hinweist. In diesem Bereich reicht die Geschwindigkeit der elektrochemischen Reaktion nicht aus, um die CNT-Membranoberfläche für weitere Adsorption zu regenerieren. Der ausgeprägte Übergang von einem

massebegrenzten zu einem elektronentransferbegrenzten Regime kann darauf zurückgeführt werden, dass der Mechanismus des direkten Elektronentransfers stark von der Verfügbarkeit elektrochemischer Stellen abhängt.

Um die Möglichkeit zu erforschen, dass die Abbaukinetik von E2 innerhalb des EMR durch seine Anfangskonzentration beeinflusst wird, wurden elektrochemische Filtrationsexperimente über einen Bereich von E2-Konzentrationen von 50 bis 10^6 ng/L durchgeführt (Abbildung 6).

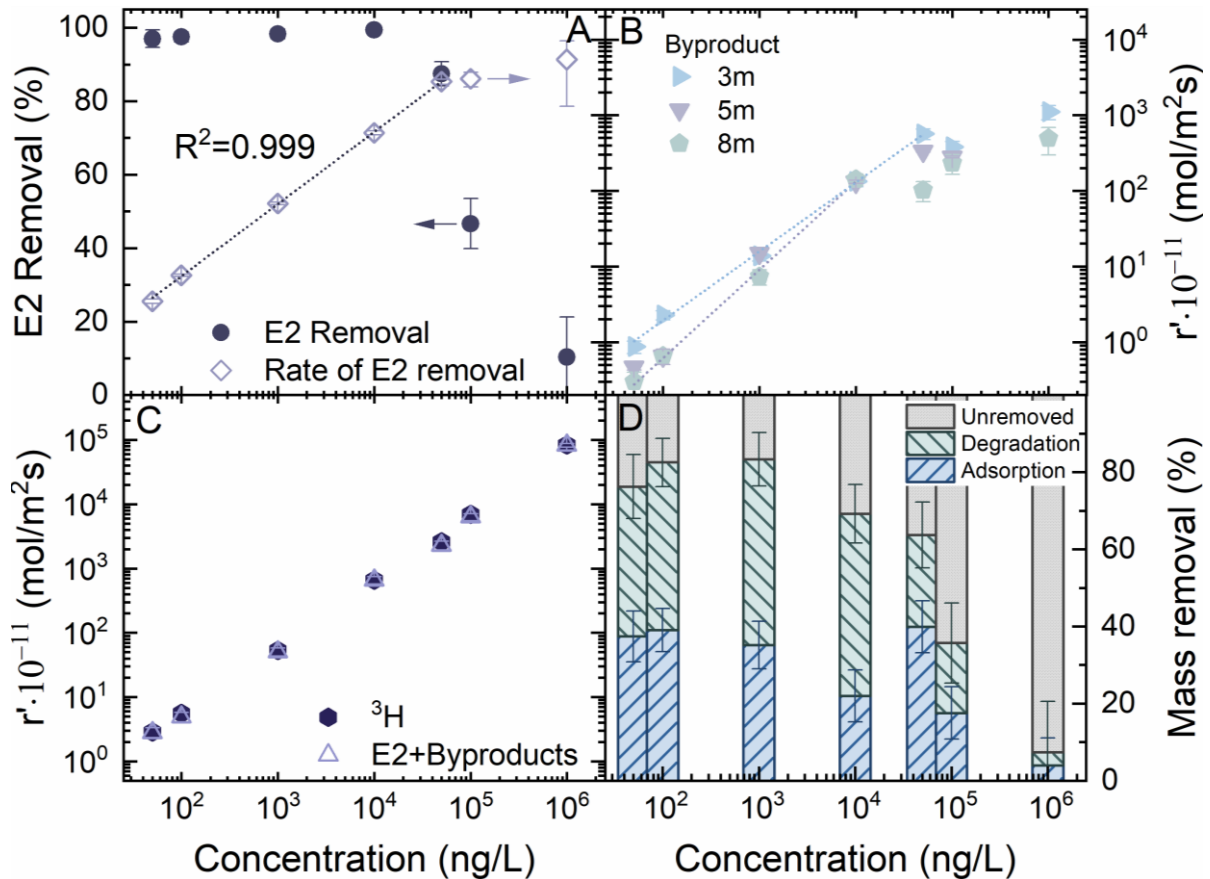


Abbildung 6. Einfluss der Anfangskonzentration auf den elektrochemischen Abbau von E2, ausgedrückt als (A) E2-Entfernung und scheinbare E2-Entfernungsrate und (B) scheinbare Rate der Nebenproduktbildung, (C) ³H und die Summe von E2 und den drei Nebenprodukten im Permeat; und (D) Beitrag zur Massenentfernung von E2 durch elektrochemische Adsorption und Abbau vs. Temperatur. Temperatur. $c_{f,E2} = 100$ ng/L, $V_{cell} = 1.6$ V, $J_f = 600$ L/m²h (2 mL/min), 1 mM NaHCO₃, 10 mM NaCl, 27.2 mg/L EtOH, 79.2 mg/L MeOH, pH 8.2 ± 0.2 , 23 ± 0.2 °C. Nachgedruckt aus [5].

Abbildung 6A zeigt eine klare lineare Beziehung ($R^2 = 0,999$) zwischen der scheinbaren E2-Entfernungsrate und der Anfangskonzentration, die einen Bereich von 50 bis $5 \cdot 10^4$ ng/L abdeckt, bevor sie bei Konzentrationen über $5 \cdot 10^4$ ng/L ein Plateau erreicht. Dieses Verhalten deutet auf ein Reaktionsregime hin, das durch die Verfügbarkeit von E2-Molekülen an der Membranoberfläche für Konzentrationen zwischen 50 und $5 \cdot 10^4$ ng/L begrenzt ist. Bemerkenswerterweise erreicht die Entfernsrate ein Maximum von $(3.8 \pm 2.9) \cdot 10^{-9}$ mol/m²s, sobald die E2-Konzentration $5 \cdot 10^4$ ng/L überschreitet. Diese ausgeprägte Veränderung bedeutet eine Verschiebung von einem konzentrationsbegrenzten Regime zu einem Regime, das von der Verfügbarkeit der Oberfläche diktiert wird, was darauf hindeutet, dass die reaktiven Stellen an der Membrangrenzfläche mit adsorbierten E2-Molekülen gesättigt werden.

II.4.4 Abbaumechanismen (heterogen vs. homogen) innerhalb der elektrochemischen und photokatalytischen Membranprozesse

Um die Mechanismen des SH-Abbaus in der CNT-EMR aufzuklären, wurden die wichtigsten beteiligten reaktiven Spezies, insbesondere Hydroxylradikale ($\cdot\text{OH}$ [24, 25]) und aktives Chlor ([26, 27]), in einem Bereich von Zellspannungen von 0,9 bis 3 V identifiziert (Abbildung 7).

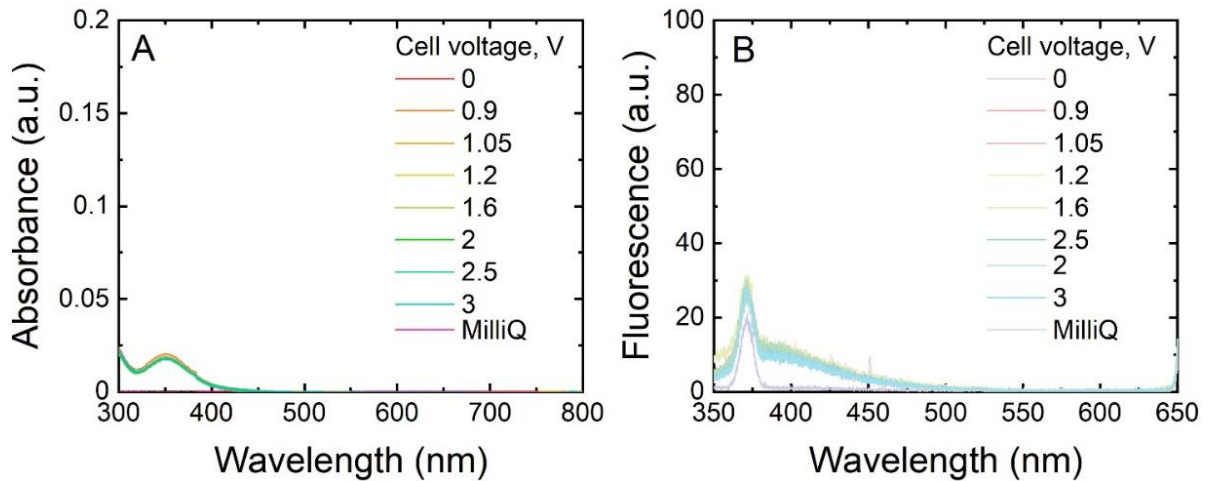


Abbildung 7: (A) Absorptionsspektren des aktiven Chlors in der Permeatprobe bei der Filtration einer KI/NaAc/HAc-Lösung bei variierender Zellspannung von 0,9 bis 3 V innerhalb des CNT-EMR und (B) Fluoreszenzspektren des $\cdot\text{OH}$ -Addukts im Permeat bei der elektrochemischen Filtration mit 200 mL Cumarin-Lösung bei variierender Zellspannung von 0,9 bis 3 V innerhalb der CNT-EMR.

$c_f(\text{coumarin}) = 0.01 \text{ mM}$, $J_f = 600 \text{ L/m}^2\text{h}$ (2 mL/min), 10 mM NaCl, 1 mM NaHCO_3 , 27.2 mg/L EtOH, 79.2 mg/L MeOH, pH 8.3 ± 0.3 , $23 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$. Nachgedruckt aus [5].

Abbildung 7A zeigt, dass die Absorption bei 352 nm für die Permeatprobe in einem Bereich angelegter Spannungen mit der der Blindprobe übereinstimmt. Dies deutet darauf hin, dass im EMR kein messbares aktives Chlor erzeugt wurde, auch nicht bei Spannungen von 20 V. Die Fluoreszenzspektren (Abbildung 7B) zeigen zwei Merkmale, die mit Wasserstreuung und Cumarin in Verbindung gebracht werden, jedoch wurden keine Peaks entdeckt, die $\cdot\text{OH}$ -Cumarin-Nebenprodukten entsprechen. Dies deutet darauf hin, dass unter den getesteten Bedingungen keine signifikanten $\cdot\text{OH}$ -Radikale durch die CNT-Membran erzeugt wurden. Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass der direkte Elektronentransfer eine zentrale Rolle beim Abbau von SH spielt, was durch grundlegende elektrochemische Untersuchungen an der CNT-Membran unterstützt wird, zu denen auch zyklische Voltammetrie-Messungen (CV) gehören (Abbildung 8).

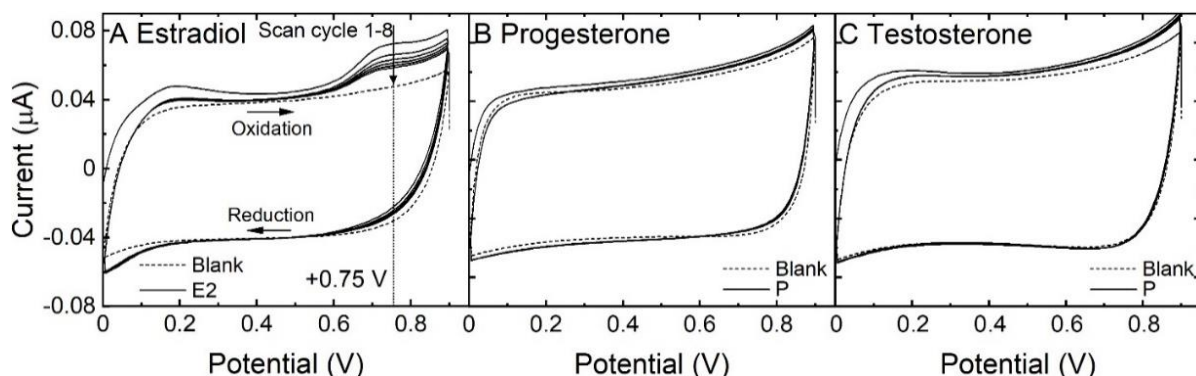


Abbildung 8. Zyklische Voltammogramme für 1 mg/L (A) Estradiol, (B) Progesteron und (C) Testosteron in einem Elektrolyten, der 10 mM NaCl, 1 mM NaHCO_3 , 27,2 mg/L EtOH und 79,2 mg/L MeOH enthält, im Potenzialbereich von 0 bis 0,9 V bei einer Scanrate von 100 mV/s. Nachgedruckt aus [5].

Ein anodischer Oxidationspeak für E2 wurde bei einem Potenzial von +0,75 V (gegenüber Ag/AgCl) identifiziert, ohne erkennbaren Reduktionspeak im Rückwärtsscan (Abbildung 8A). Diese Beobachtung deutet auf die irreversible Elektrooxidation von E2 durch direkten Elektronentransfer auf der CNT-Membran hin. Es wird angenommen, dass der direkte Elektronentransfer E2 zur Freisetzung von zwei Protonen veranlasst, was zur Bildung eines Phenoxy-Radikals führt. Dieses Radikal ist in der Lage, innerhalb des aromatischen Rings in Resonanz zu treten und sich schließlich in ein Keton-Derivat umzuwandeln [28-30]. Eine solche chemische Modifikation verändert die östrogene Aktivität von E2 erheblich, in erster Linie durch Veränderungen an seiner phenolischen Bindungsgruppe [31, 32]. Es wird davon ausgegangen, dass die fortgesetzte Oxidation von E2 zu Verbindungen mit geringerem Molekulargewicht führt und möglicherweise in seiner vollständigen Mineralisierung zu CO₂ gipfelt.

Um die Hypothese des Elektronentransfer-Mechanismus beim E2-Abbau innerhalb des CNT-EMR zu bestätigen, wurde NaNO₃ als Scavenger eingesetzt, um Oberflächenelektronen anzupeilen (Abbildung 9).

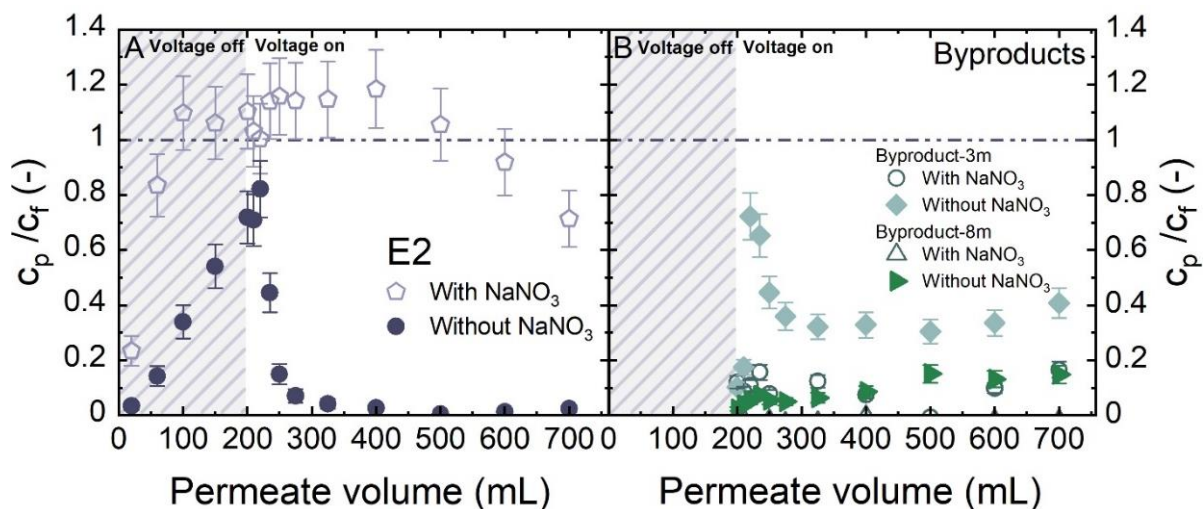


Abbildung 9. Elektrochemischer Abbau von E2 in Gegenwart des Fängers NaNO₃ für Oberflächenelektronen innerhalb des CNT-EMR, als normalisierte Konzentration von (A) E2 und (B) Nebenprodukten im Vergleich zum kumulierten Permeatvolumen. akkumuliertes Permeatvolumen. $c_{f,E2} = 100 \text{ ng/L}$, $c_{f,NaNO_3} = 10 \text{ mM}$, $V_{cell} = 1.6 \text{ V}$, $J_f = 600 \text{ L/m}^2\text{h}$ (2 mL/min), 1 mM NaHCO₃, 10 mM NaCl, 27.2 mg/L EtOH, 79.2 mg/L MeOH, pH 8.2±0.2, 23±0.2 °C. Nachgedruckt aus [5].

Die Zugabe von 10 mM NaNO₃ behinderte den Abbau von E2 im CNT-EMR erheblich und führte nur zu einer minimalen Produktion des Abbaunebenprodukts 3m. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass der direkte Elektronentransfer der dominierende Mechanismus für den E2-Abbau im EMR ist.

Um den Beitrag verschiedener reaktiver Spezies zum photokatalytischen Abbau von E2 zu bestimmen, wurden die Experimente mit 1 und 10 mM verschiedener Scavenger durchgeführt (Abbildung 10).

Die Anwesenheit von 1 oder 10 mM IPA hatte keinen signifikanten Einfluss auf den Abbau von E2 im PMR-System, was darauf hindeutet, dass -OH keine Rolle im Abbauprozess spielt. Dieser fehlende Effekt kann auf die fangende Wirkung der Komponenten der Pufferlösung - Ethanol, Methanol und NaHCO₃ - auf die -OH-Radikale zurückgeführt werden. Umgekehrt wurde durch die Zugabe von 1 oder 10 mM BQ die E2-Entfernung vollständig gestoppt. Es ist bekannt, dass BQ sowohl mit -O₂- als auch mit -OH reagiert, aber da IPA, ein bekannter -OH-Fänger, den E2-Abbau nicht beeinflusste, ist es logisch zu folgern, dass -O₂- die primäre ROS ist, die für den E2-Abbau im PMR-System verantwortlich ist.

Die E2-Entfernung fiel von 47±8 % auf 26±8 % bzw. 7±9 % bei Zugabe von 1 bzw. 10 mM FFA. FFA kann sowohl mit ¹O₂ als auch mit -OH interagieren. Die Verringerung der E2-Entfernung trotz der Anwesenheit von FFA unterstreicht jedoch, dass ¹O₂ zwar zum E2-Abbau beitragen kann, seine Rolle aber im Vergleich zu -O₂- deutlich weniger kritisch ist. Eine alternative Erklärung könnte sein, dass FFA

einen kleinen Teil von $\cdot\text{O}_2^-$ [33] abfängt und damit die Effizienz der E2-Entfernung verringert. Bei SO wurde keine erkennbare Auswirkung beobachtet, was darauf schließen lässt, dass Valenzbandl cher ($h\nu_{VB^+}$) entweder nicht oder nur minimal zum E2-Abbau beitragen.

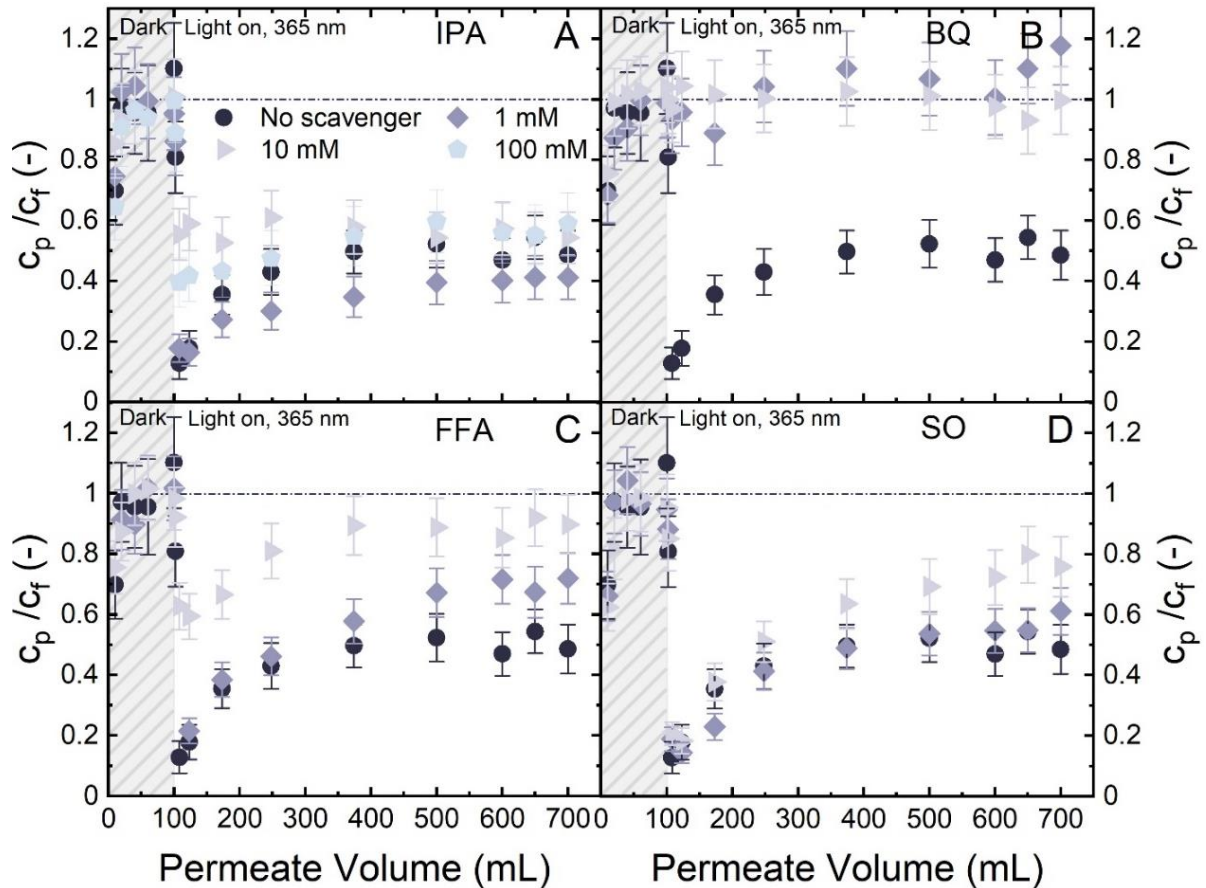


Abbildung 10. Wirkung von 1 und 10 mM (A) IPA, (B) BQ, (C) FFA und (D) SO auf den photokatalytischen Abbau von E2 (0,003 mM), ausgedrückt als normalisierte Permeatkonzentration von E2 ($c_{p,E2}/c_{f,E2}$) gegenüber dem kumulativen Permeatvolumen (V_p). PES-TiO₂, $c_f(E2) = 100$ ng/L, $I_{inc} = 10$ mW/cm², 365 nm, $J_f = 600$ L/m²h, 1 mM NaHCO₃, 10 mM NaCl, 27.2 mg/L EtOH (0.3 mM), 79.2 mg/L MeOH (2.5 mM), pH 8.3±0.3, 23±0.2 °C. Daten angepasst von [34].

II.4.5 Scale-up des elektrochemischen Filtrationssystems von 2 auf 20 cm²

Es wurde ein vergr o ertes Elektrofiltrationssystem entworfen und gebaut, um die Leistung verschiedener Flachfolien-Elektromembranen, einschließlich Ultra- und Mikrofiltrationsmembranen (UF und MF), bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen in SH-Wasserwiederverwendungsprozessen mit einer erweiterten Membranfläche zu bewerten. Die Konfiguration und das Fließdiagramm der geplanten Elektrofiltrationsanlage sind in Abbildung 11 dargestellt.

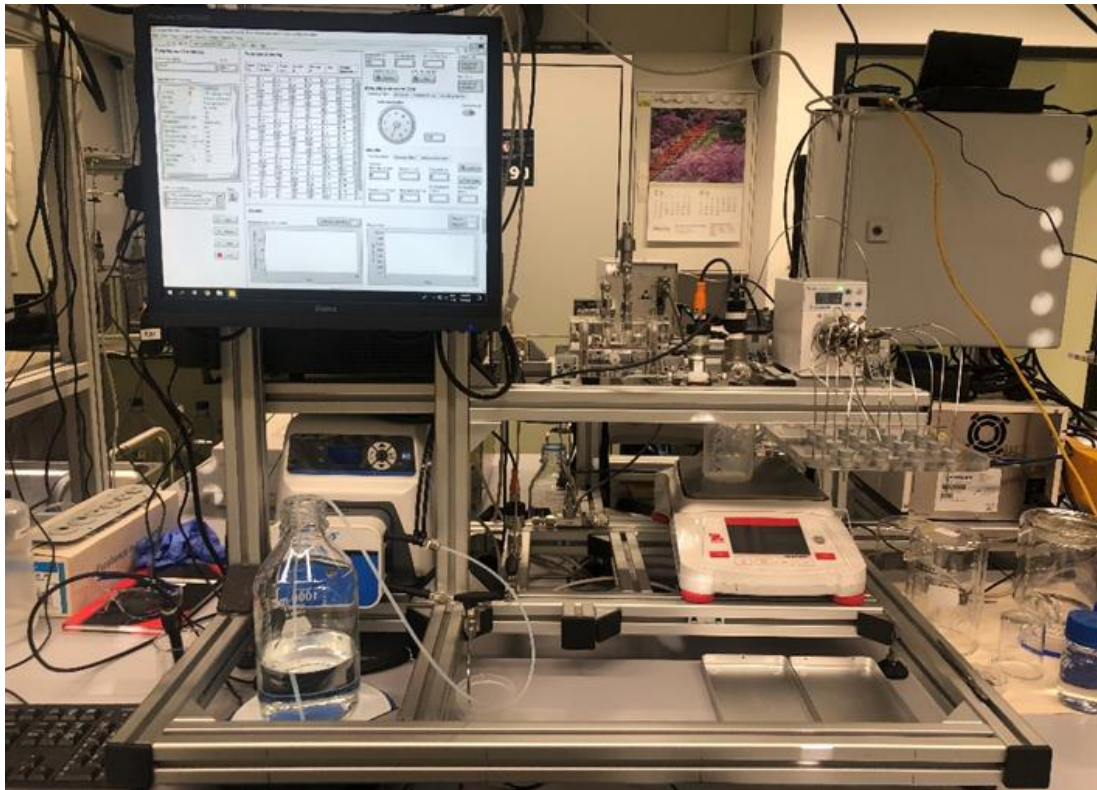
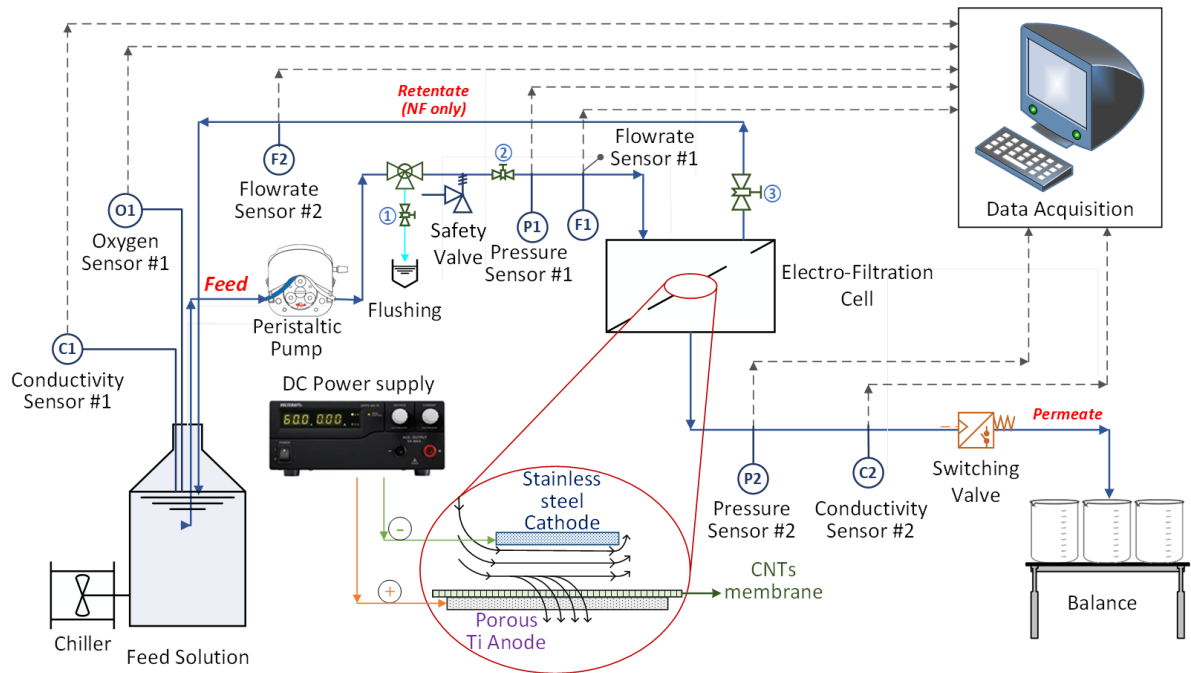


Abbildung 11. Schema und Bild der etablierten Elektrofiltrationsanlage. Nachgedruckt aus [5].

Kernstück dieses Systems ist eine handelsübliche elektrochemische Filtrationszelle (Abbildung 12, Modell CF016A, SterliTech, USA [35]). Diese Zelle ist so konzipiert, dass sie eine elektrochemische Membran als Durchflussanode und eine Edelstahlplatte als Kathode aufnehmen kann, was eine effektive Filtrationsfläche von 20 cm² ergibt. Weitere wichtige Komponenten des Aufbaus sind: eine Gleichstromversorgung zur Regulierung der Spannung an der elektrochemischen Zelle, eine Schlauchpumpe, die einen Durchfluss von 0 bis 92 ml/min ermöglicht, ein Schaltventil mit 16 Anschlüssen, das die automatische Entnahme von Permeatproben erleichtert, eine Waage zur Messung der Masse des Permeats und eine Datenerfassungskarte zur Erfassung und Übertragung der Daten von den verschiedenen Sensoren und der Waage an einen Computer zur Analyse. Der Betrieb

der peristaltischen Pumpe, der Stromversorgung und des Schaltventils wird über eine LabView-Programmschnittstelle (Version 20.0.1, National Instruments, USA) integriert und automatisiert.

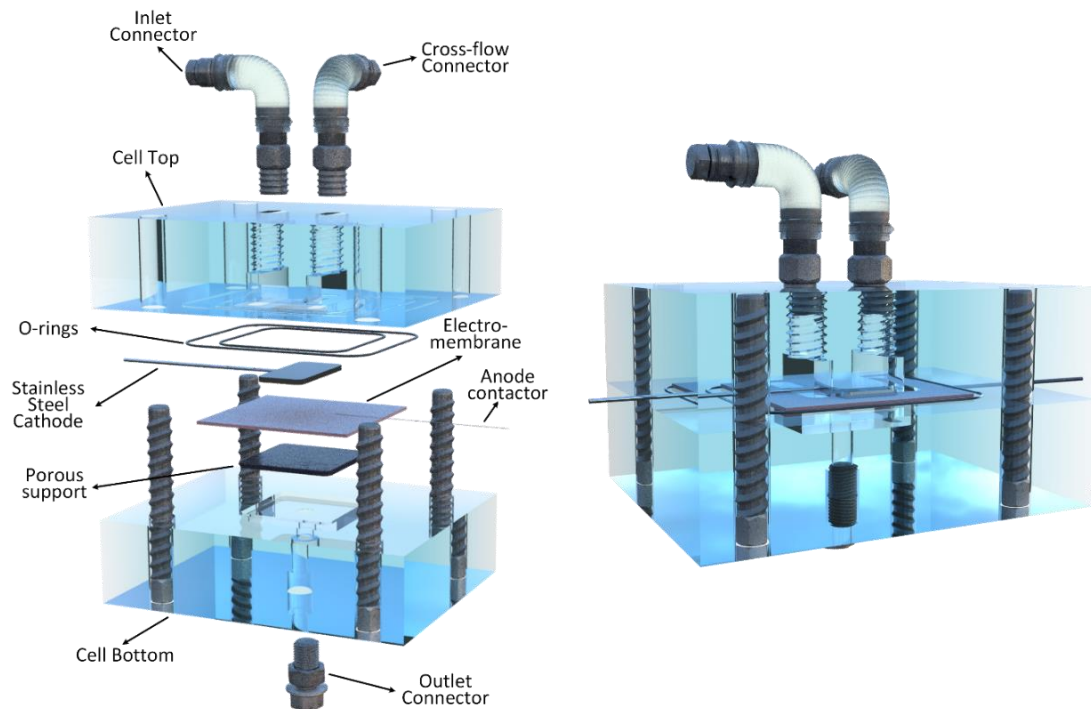


Abbildung 12. Schematische Darstellung des elektrochemischen Membranreaktors mit einer Membranfläche von 20 cm². Nachgedruckt aus [2].

II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen

Bisher wurden keine für die Durchführung dieses Projekts relevanten Dritten gefunden.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Elektrochemische und photokatalytische Membranen sind vielversprechende Technologien, um die Herausforderungen bei der Entfernung von Mikroverunreinigungen in Wasserwiederverwendungsprozessen zu bewältigen. Die in diesem Projekt gewonnenen Ergebnisse zu Mechanismen und Reaktionsdynamik werden dazu beitragen, neue Strategien zur Entfernung von Mikroverunreinigungen zu entwickeln. Die gewonnenen Daten können als Grundlage für ein Upscaling und die Entwicklung eines Moduls dienen, das (zunächst) im Pilotmaßstab eingesetzt werden kann, um aussagekräftige Effizienz- und Kostendaten zu erhalten.

II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

Während des Projekts fanden mehrere Aktivitäten zur Vernetzung und zum Erfahrungsaustausch statt. Es wurden vierteljährliche Online-Treffen organisiert, um wissenschaftliche Ergebnisse und Erkenntnisse zwischen den deutschen und israelischen Gruppen auszutauschen. Der Leiter der israelischen Gruppe besuchte die deutsche Gruppe und hielt Vorträge über die in Israel erzielten Ergebnisse. Darüber hinaus wurde ein Student aus der deutschen Gruppe nach Israel geschickt, um sechs Monate lang mit der israelischen Gruppe zusammenzuarbeiten und wertvolle Schulungen und praktische Erfahrungen zu sammeln. Diese Maßnahmen haben den Wissenstransfer und die Entwicklung von Fähigkeiten erleichtert und die Zusammenarbeit und das Fachwissen in beiden Gruppen verbessert.

Zahlreiche Kooperationen zum Thema reaktive Membranen, insbesondere mit dem IOM und der UCLA zu den Membranmaterialien, führten zu mehreren Projektanträgen und dem Erfolg eines OCPC-Stipendiaten aus China (Office of China Postdoctoral Council).

II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.

Veröffentlichungen:

Die Ergebnisse dieses Projekts wurden veröffentlicht und sind derzeit in Vorbereitung (siehe unten):

- 1) *Abed-Alhakeem Azaiza, Raphael Semiat, Hilla Shemer. Competitive Study of Homogeneous and Heterogeneous Fenton-like Flow-through Propoxur Oxidation in ROC Solution. Water Science & Technology 87(11), 2023, 2890–2904.*
- 2) *Siqi Liu, Pattabhiramayya C. Edara, Andrea I. Schäfer*. Influence of organic matter on the photocatalytic degradation of steroid hormones by TiO₂-coated polyethersulfone microfiltration membrane. Water Research, (2023) 245: 120438.*
- 3) *Siqi Liu, Eléonore Véron, Shabnam Lotfi, Kristina Fischer, Agnes Schulze, Andrea I. Schäfer*. Poly(vinylidene fluoride) membrane with immobilized TiO₂ for degradation of steroid hormone micropollutants in a photocatalytic membrane reactor. Journal of Hazardous Materials, (2023) 447:130832.*
- 4) *Siqi Liu, David Jassby, Daniel Mandler, Andrea I. Schäfer*. Removal of steroid hormone micropollutants by electrochemical carbon nanotubes membrane in a flow-through reactor: Differentiation between electrochemical adsorption and degradation. (2024) In Revision at Nature Communications.*
- 5) *Siqi Liu, David Jassby, Andrea I. Schäfer*. Removal of steroid hormone in a carbon nanotube electrochemical membrane reactor: Adsorption, degradation, and formation of metabolites. (2024) In preparation.*
- 6) *Siqi Liu, Andrea I. Schäfer*. Identification and quantification of reactive oxygen species in photocatalytic membrane reactor: Review and method verification. (2024) In preparation.*
- 7) *Siqi Liu, Mina Ahsani, Kristina Fischer, Agnes Schulze, Andrea I. Schäfer*. Photocatalytic removal of steroid hormones micropollutant under solar irradiation using TiO₂-coated electrospun nanofibers incorporated on poly(vinylidene fluoride) membrane. (2024) In preparation.*

Präsentationen:

Die wichtigsten Ergebnisse wurden auf mehreren Projektworkshops und internationalen Konferenzen vorgestellt.

- 1) *Siqi Liu, David Jassby, Daniel Mandler, Andrea I. Schäfer*. Removal of steroid hormone micropollutants by electrochemical carbon nanotubes membrane in a flow-through reactor: Differentiation between electrochemical adsorption and degradation, Oral presentation, EuroMembrane 2024, September 2024, Prague, Czechia.*
- 2) *Siqi Liu, Pattabhiramayya C. Edara, Andrea I. Schäfer*. Influence of organic matter on the photocatalytic degradation of steroid hormones by TiO₂-coated polyethersulfone microfiltration membrane, Keynote lecture, EuroMembrane 2024, September 2024, Prague, Czechia.*
- 3) *Siqi Liu, Pattabhiramayya C. Edara, Andrea I. Schäfer*. Influence of organic matter on photocatalytic degradation of steroid hormone by a TiO₂-coated microfiltration membrane, Oral presentation, International Congress on Membranes & Membrane Processes 2023 (ICOM2023), July 2023, Chiba, Japan.*
- 4) *Siqi Liu, Eléonore Véron, Shabnam Lotfi, Kristina Fischer, Agnes Schulze, Andrea I. Schäfer*. TiO₂-coated microfiltration membrane for degradation of steroid hormone micropollutants in a photocatalytic membrane reactor, Oral presentation, International Congress on Membranes & Membrane Processes 2023 (ICOM2023), July 2023, Chiba, Japan.*
- 5) *Siqi Liu, Abed-Alhakeem Azaiza, Raphael Semiat, Hilla Shemer, Andrea Iris Schäfer, Daniel Mandler. Nano-electro membrane processes for micropollutant removal in water reuse, Oral*

II.9 Literaturverzeichnis

- [1] R. Lyubimenko, B.S. Richards, A. Turshatov, A.I. Schäfer, Separation and degradation detection of nanogram-per-litre concentrations of radiolabelled steroid hormones using combined liquid chromatography and flow scintillation analysis, *Scientific Reports*, 10 (2020) 7095
- [2] S.L.D.J.D.M.A.I. Schäfer, Removal of steroid hormone micropollutants by electrochemical carbon nanotubes membrane in a flow-through reactor: Differentiation between electrochemical adsorption and degradation, *Nature Communications*, (2024)
- [3] X. Zhu, A.V. Dudchenko, C.M. Khor, X. He, G.Z. Ramon, D. Jassby, Field-induced redistribution of surfactants at the oil/water interface reduces membrane fouling on electrically conducting carbon nanotube UF membranes, *Environmental Science & Technology*, 52 (2018) 11591-11600
- [4] D. Jassby, M. Wiesner, C.-f. De Lannoy, Electrically conducting reverse osmosis membranes, in, U.S. Patent 9,802,163, Issued October 31, 2017.
- [5] D.J. Siqu Liu, Andrea I. Schäfer, Removal of steroid hormone in a carbon nanotube electrochemical membrane reactor: Adsorption, degradation, and formation of metabolites, (2024)
- [6] A.-A. Azaiza, R. Semiat, H. Shemer, Competitive study of homogeneous and heterogeneous Fenton-like flow-through propoxur oxidation in ROC solution, *Water Science and Technology*, 87 (2023) 2890-2904
- [7] A.I.S. Siqu Liu, Identification and quantification of reactive oxygen species in photocatalytic membrane reactor: Review and method verification, (2024)
- [8] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chemical Reviews*, 109 (2009) 6570-6631
- [9] B.P. Chaplin, Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications, *Environ Sci Process Impacts*, 16 (2014) 1182-1203
- [10] V. Stankovic, Metal removal from effluents by electrowinning and a new design concept in wastewater purification technology, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 21 (2007) 33-45
- [11] R.F. Dalla Costa, C.W. Klein, A.M. Bernardes, J. Zoppas Ferreira, Evaluation of the electro dialysis process for the treatment of metal finishing wastewater, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13 (2002) 540-547
- [12] A. Anfruns, M.A. Montes-Morán, R. Gonzalez-Olmos, M.J. Martin, H₂O₂-based oxidation processes for the regeneration of activated carbons saturated with volatile organic compounds of different polarity, *Chemosphere*, 91 (2013) 48-54
- [13] J.A. Bañuelos, F.J. Rodríguez, J. Manríquez Rocha, E. Bustos, A. Rodríguez, J.C. Cruz, L.G. Arriaga, L.A. Godínez, Novel Electro-Fenton Approach for Regeneration of Activated Carbon, *Environmental Science & Technology*, 47 (2013) 7927-7933
- [14] M.H. Do, N.H. Phan, T.D. Nguyen, T.T.S. Pham, V.K. Nguyen, T.T.T. Vu, T.K.P. Nguyen, Activated carbon/Fe₃O₄ nanoparticle composite: Fabrication, methyl orange removal and regeneration by hydrogen peroxide, *Chemosphere*, 85 (2011) 1269-1276
- [15] M. Tagliavini, A.I. Schäfer, Removal of steroid micropollutants by polymer-based spherical activated carbon (PBSAC) assisted membrane filtration, *Journal of Hazardous Materials*, 353 (2018) 514-521
- [16] M.A. La Merrill, L.N. Vandenberg, M.T. Smith, W. Goodson, P. Browne, H.B. Patisaul, K.Z. Guyton, A. Kortenkamp, V.J. Cogliano, T.J. Woodruff, L. Rieswijk, H. Sone, K.S. Korach, A.C. Gore, L. Zeise, R.T. Zoeller, Consensus on the key characteristics of endocrine-disrupting chemicals as a basis for hazard identification, *Nature Reviews Endocrinology*, 16 (2020) 45-57
- [17] D. Zhang, C. Lee, H. Javed, P. Yu, J.-H. Kim, P.J.J. Alvarez, Easily recoverable, micrometer-sized TiO₂ hierarchical spheres decorated with cyclodextrin for enhanced photocatalytic degradation of organic micropollutants, *Environmental Science & Technology*, 52 (2018) 12402-12411
- [18] M. Čelić, B.D. Škrbić, S. Insa, J. Živančev, M. Gros, M. Petrović, Occurrence and assessment of environmental risks of endocrine disrupting compounds in drinking, surface and wastewaters in Serbia, *Environmental Pollution*, 262 (2020) 114344
- [19] K. Lei, C.-Y. Lin, Y. Zhu, W. Chen, H.-Y. Pan, Z. Sun, A. Sweetman, Q. Zhang, M.-C. He, Estrogens in municipal wastewater and receiving waters in the Beijing-Tianjin-Hebei region, China: Occurrence and risk assessment of mixtures, *Journal of Hazardous Materials*, 389 (2020) 121891
- [20] The European Union (EU), drinking water requirements for states and public water systems. <https://www.epa.gov/dwreginfo/drinking-water-regulations> Access date: 07/03/2024,
- [21] A. Imbrogno, A.I. Schäfer, Comparative study of nanofiltration membrane characterization devices of different dimension and configuration (cross flow and dead end), *Journal of Membrane Science*, 585 (2019) 67-80

- [22] T.E. Berger, C. Regmi, A.I. Schäfer, B.S. Richards, Photocatalytic degradation of organic dye via atomic layer deposited TiO₂ on ceramic membranes in single-pass flow-through operation, *Journal of Membrane Science*, 604 (2020) 118015
- [23] S. Lotfi, K. Fischer, A. Schulze, A.I. Schäfer, Photocatalytic degradation of steroid hormone micropollutants by TiO₂-coated polyethersulfone membranes in a continuous flow-through process, *Nature Nanotechnology*, 17 (2022) 417-423
- [24] K. Jiang, S. Back, A.J. Akey, C. Xia, Y. Hu, W. Liang, D. Schaak, E. Stavitski, J.K. Nørskov, S. Siahrostami, H. Wang, Highly selective oxygen reduction to hydrogen peroxide on transition metal single atom coordination, *Nature Communications*, 10 (2019) 3997
- [25] H. Liu, C.D. Vecitis, Reactive transport mechanism for organic oxidation during electrochemical filtration: Mass-transfer, physical adsorption, and electron-transfer, *Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 374-383
- [26] W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, N. Huang, T. Wang, H.-Y. Hu, Synergistic effect between UV and chlorine (UV/chlorine) on the degradation of carbamazepine: Influence factors and radical species, *Water Research*, 98 (2016) 190-198
- [27] E. Brillas, I. Sirés, Electrochemical remediation technologies for waters contaminated by pharmaceutical residues, in: E. Lichtfouse, J. Schwarzbauer, D. Robert (Eds.) *Environmental Chemistry for a Sustainable World: Volume 2: Remediation of Air and Water Pollution*, Springer Netherlands, Dordrecht, 2012, pp. 297-346.
- [28] M.M. Ngundi, O.A. Sadik, T. Yamaguchi, S.-i. Suye, First comparative reaction mechanisms of β -estradiol and selected environmental hormones in a redox environment, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 61-67
- [29] Y. Ohko, K.-i. Iuchi, C. Niwa, T. Tatsuma, T. Nakashima, T. Iguchi, Y. Kubota, A. Fujishima, 17 β -estradiol degradation by TiO₂ photocatalysis as a means of reducing estrogenic activity, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 4175-4181
- [30] J. Mai, W. Sun, L. Xiong, Y. Liu, J. Ni, Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 17 β -estradiol in aqueous solution, *Chemosphere*, 73 (2008) 600-606
- [31] Y. Zhao, J. Hu, W. Jin, Transformation of oxidation products and reduction of estrogenic activity of 17 β -estradiol by a heterogeneous photo-Fenton reaction, *Environmental Science & Technology*, 42 (2008) 5277-5284
- [32] A.M. Brzozowski, A.C.W. Pike, Z. Dauter, R.E. Hubbard, T. Bonn, O. Engström, L. Öhman, G.L. Greene, J.-Å. Gustafsson, M. Carlquist, Molecular basis of agonism and antagonism in the oestrogen receptor, *Nature*, 389 (1997) 753-758
- [33] Y. Guo, J. Long, J. Huang, G. Yu, Y. Wang, Can the commonly used quenching method really evaluate the role of reactive oxygen species in pollutant abatement during catalytic ozonation?, *Water Res*, 215 (2022) 118275
- [34] S. Liu, P.C. Edara, A.I. Schäfer, Influence of organic matter on the photocatalytic degradation of steroid hormones by TiO₂-coated polyethersulfone microfiltration membrane, *Water Research*, 245 (2023) 120438
- [35] CF016A electrode modified crossflow assembly, acrylic, in, <https://www.sterlitech.com/cf016a-electrode-modified-crossflow-assembly-acrylic.html>.