

# Abschlussbericht

---

**Zuwendungsempfänger:** Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

---

**Förderkennzeichen:** 01DQ20010B

---

**Vorhabenbezeichnung:** EfectroH2O - Effekt-basiertes Monitoring demonstriert die Effizienz von elektrisch betriebenen Wasser-Aufbereitungsprozessen zur Entfernung von Salzen und organischen Spurenstoffen aus Prozesswasser

---

**Laufzeit des Vorhabens:** 01.08.2020 – 31.03.2024

---

**Berichtszeitraum:** 01.08.2020 – 31.03.2024

---

## RWTH Aachen – AVT.CVT

Ziel des EfectroH2O-Projekts ist die Verbesserung der Qualität von Abwässern aus der Textilindustrie durch Verringerung der Toxizität und Rückgewinnung wertvoller Ressourcen wie Salze und aufgereinigtes Wasser. Dies beinhaltet die Entwicklung neuartiger Aufbereitungstechnologien, die selektive Entsalzung mit fortschrittlichen Oxidationsverfahren kombinieren, um die technisch-wirtschaftliche Machbarkeit des Recyclings von Prozessströmen zu verbessern. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Verringerung des Ressourcenbedarfs und der Gewährleistung einer sicheren Wasserwiederverwendung durch wirkungsbasierte Überwachungsmethoden.

Die Forschung an der RWTH konzentriert sich auf die Kombination von kapazitiver Deionisierung (engl. Capacitive Deionization, CDI) und erweiterter Oxidation (engl. Advanced Oxidation Processes, AOP), um die beiden Ziele Entsalzung und Schadstoffabbau zu erreichen. Durch den Einsatz dieser Technologien will das Projekt die technisch-wirtschaftliche Machbarkeit von Zero Liquid Discharge (ZLD)-Anlagen verbessern, den Energieverbrauch senken und das Recycling von Prozessströmen erleichtern. Mit diesem Ansatz wird nicht nur der Wasserknappheit entgegengewirkt, sondern auch die industrielle Nachhaltigkeit durch Rückgewinnung wertvoller Ressourcen wie Salze und Wasser verbessert. Die Bemühungen der RWTH umfassen die Etablierung von Technologien für den kontinuierlichen Betrieb zur kombinierten Entfernung von Salzen und Mikroverunreinigungen sowie die Weiterentwicklung der fließkapazitiven Deionisierung (engl. Flow-Electrode Capacitive Deionization, FlowCDI) zur selektiven Salzurückgewinnung.

FlowCDI ist eine neue Wasserentsalzungs-technologie, bei der aus Aktivkohlepartikel bestehende Fließelektroden zur kontinuierlichen Entfernung von Ionen aus dem Abwasser eingesetzt werden und die eine skalierbare und effiziente Methode zur Entsalzung und selektiven Ionenrückgewinnung darstellt. Diese Technik verbessert die herkömmliche CDI, indem sie einen kontinuierlichen Betrieb und eine verbesserte Effizienz der Ionenentfernung ermöglicht.

In der Textilindustrie fallen jedoch Abwässer an, die zusätzlich zu Salzen auch organische Stoffe enthalten, in diesem Fall verschiedene organische Farbstoffverbindungen. Diese gilt es ebenfalls abzubauen und aus den Abwässern zu entfernen.

## WP1: Electrically-driven water treatment technologies

In WP1 ist das Ziel, eine diskontinuierliche selektive Entsalzungstechnologie zu entwickeln und sie mit fortgeschrittenen Oxidationsprozessen (AO) zu integrieren, um spezifische Behandlungsanforderungen zu erfüllen. Die Errungenschaften und Erfahrungen von IITM, RWTH und TWIC werden die Planung und Umsetzung einer Pilotanlage bei einem Industriepartner maßgeblich beeinflussen. Gleichzeitig wollen wir die innovative FixedCDI-Technologie des IITM mit dem umfangreichen Know-how der RWTH CVT im Bereich FlowCDI kombinieren, um einen kontinuierlichen Behandlungsprozess zu entwickeln, der auf die von TWIC definierten Anforderungen zugeschnitten ist.

Wie im Antrag beschrieben, wurde sich zum Anfang des Projektes zunächst auf die Verwendung von synthetischen Abwassern fokussiert. Dabei wurde sich unter Rücksprache mit den Projektpartnern auf folgende Zusammensetzung des synthetischen Abwassers geeinigt:

- 2,1 g/L NaCl
- 3,0 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 1,8g/L NaHCO<sub>3</sub>

Außerdem wurden eine 6.9 g/L und eine 10 g/L NaCl Lösung als synthetische Wasser mit nur einem Salz verwendet. Als organischer Farbstoff wurde Tartrazin ausgewählt, da er ähnliche Eigenschaften wie wasserlösliche anionische Azofarbstoffe in Textilabwässern aufweist und auch als Zusatzstoff in Textilien weit verbreitet ist.

Zur Entfernung der organischen Verbindungen im Abwasser ist eine Überarbeitung des bereits etablierten FlowCDI-Systems erforderlich. Organische Verbindungen sind deutlich größer als die bisher mit FlowCDI aus dem Abwasser entfernten Salze. Um weiterhin einen Ionentransport über die Membran zu gewährleisten, wurde anstatt einer Anionentauschermembran (engl. Anion exchange membrane, AEM) eine Mikrofiltrationsmembran in das FlowCDI-System eingebaut (siehe Abb.1). Diese Mikrofiltrationsmembran besitzt eine höhere Porosität als die ursprüngliche AEM und soll den Übergang der organischen Farbstoffverbindungen in die Fließelektrode realisieren. Der Austausch der AEM durch Mikrofiltrationsmembranen wirft die Frage auf, ob die Entsalzungseffizienz im neuen Design aufrechterhalten werden kann.

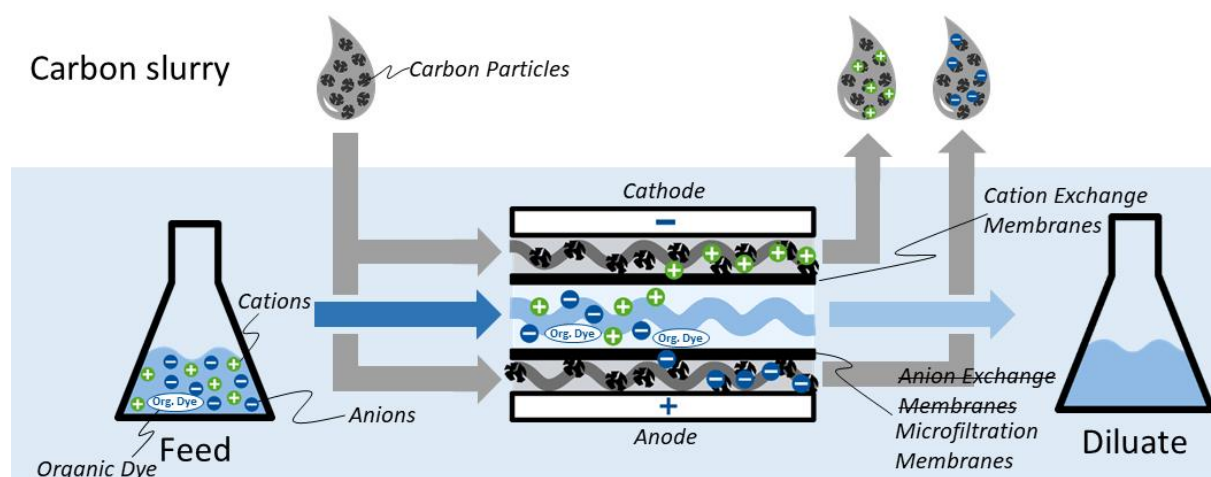


Abbildung 1: Schematische Darstellung des FlowCDI-Systems zur Entfernung von Salzen und organischen Farbstoffen. Neben den Anionen müssen auch organische Farbstoffe die Membran überwinden. Dazu wurde die AEM durch eine Mikrofiltrationsmembran ersetzt.

### WP1.3 Benchscale FlowCDI experiments – tune selectivity

Ein übliches FlowCDI-Modul besteht aus Ionentauschermembranen (engl. Ion Exchange Membrane, IEM), um einen Ionenübergang in die Kanäle der Fließelektroden zu ermöglichen. IEMs gelten jedoch als dichte Membranen und verhindern daher den Transport großer organischer Moleküle, z. B. von Tartrazin (MW = 534,3 g/mol), in die gewünschten Kanäle. Daher wurden die beiden AEMs durch zwei Mikrofiltrationsmembranen (MF) ersetzt. Diese neue FlowCDI-Konfiguration wird folgenden MCM-Modul genannt (MF-CEM-MF). In diesem Fall bestand unser Ziel darin, die Tartrazinmoleküle im Konzentratkanal zu konzentrieren, wo sie durch den advanced oxidation process, z. B. die anodische Oxidation, weiter oxidiert werden können. Durch die hohe Ionenkonzentration ist der elektrische Widerstand der Konzentratlösung niedrig, was zu einem niedrigeres Zellpotential und damit einen geringeren Energieaufwand führt.

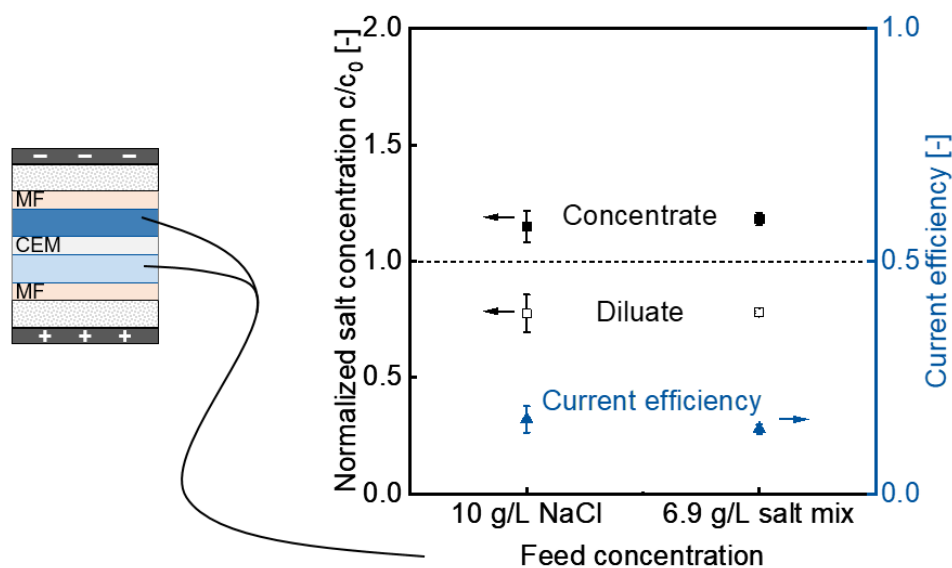


Abbildung 2: Normalisierte Salzkonzentrationen und Wirkungsgrad für die Salzmischung und die reine NaCl-Lösung für das MCM-Modul.

In Abb. 2 sind die Entsalzungsleistung und der Stromwirkungsgrad für zwei verschiedene Zusammensetzungen und Konzentrationen der Zufuhr dargestellt. Als Referenz wurde eine 10 g/L NaCl-Lösung verwendet, gefolgt vom synthetischen Abwasser mit einer Gesamtkonzentration von 6,9 g/L. Nach Abb. 2 beträgt der Entsalzungsgrad unabhängig von der Konzentration und Zusammensetzung der Einspeisung 20 Gew.-%, was deutlich niedriger ist als bei der herkömmlichen FlowCDI-Konfiguration (unter Verwendung von IEM) mit Werten >90 %. Infolgedessen liegt der aktuelle Wirkungsgrad des MCM-Moduls weit unter dem von konventionellen FlowCDI-Anlagen. Eine Erklärung für eine solch geringe Entsalzungseffizienz ist der unerwünschte Transport von Ionen durch die MF-Membranen. Im MCM-Modul können beispielsweise Kationen durch das Modul von einer Kammer in die andere wandern und die durch die Fließelektrode transportierten Anionen neutralisieren (Abb. 2). Außerdem zeigen MF-Membranen keinen Widerstand gegen die Bewegung von Ionen in Richtung des Kanals der Fließelektrode, was die Effizienz der Fließelektrode für die Entsalzung verschlechtert. Im Gegensatz dazu verhindert ein FlowCDI-Modul mit IEMs solche unerwünschten Bewegungen, was zu einem hohen Entsalzungsgrad führt. Eine AEM ist erforderlich, um die Bewegung von Kationen während der Entsalzung zu kontrollieren. Daher wurde eine der MF-Membranen im MCM-Modul durch eine AEM-Membran ersetzt, wodurch ein ACM-Modul (AEM-CEM-MF) gebildet wird. In diesem Fall wird angenommen, dass Tartrazin aus dem Diluatkanal über die MF-Membran in den Kanal der Fließelektrode entfernt wird. Abb. 3 zeigt die normalisierte Salzkonzentration der Konzentrat-, Diluat- und Fließelektrodenkanäle für zwei verschiedene Lösungen: mit und ohne NaCl. Die Zugabe von Salzen in die Kammer der Fließelektrode

verringert den elektrischen Widerstand der Fließelektrode und erhöht somit die Energieeffizienz. Die Zugabe von 10 g/L Salz in die Lösung der Flusselektrode hat keinen wesentlichen Einfluss auf die Entsalzungseffizienz des ACM-Moduls. Allerdings sinkt der Salzgehalt in der Fließelektrode unter stationären Bedingungen von 10 g/L auf 2,6 g/L. Sobald jedoch kein Salz mehr in der Lösung der Fließelektrode vorhanden ist, wird eine Konzentration von 1,4 g/L NaCl in der Lösung der Fließelektrode festgestellt. Tatsächlich ist die Salzkonzentration in den Kanälen der Diluat- und der Fließelektrode, die durch eine MF-Membran getrennt sind, ähnlich, da sie den Transport von Wasser und Salz durch die Membran ohne jegliche Selektivität erleichtert, die ausschließlich durch Konzentrationsunterschiede und nicht durch elektrostatische oder kapazitive Wechselwirkungen beeinflusst wird.

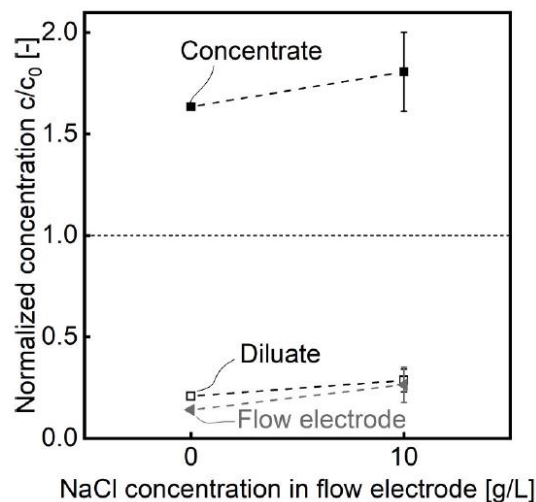


Abbildung 3: Normalisierte Salzkonzentration für Entsalzungsexperimente mit und ohne Anwesenheit von Salz (NaCl) in der Fließelektrode für das neue ACM-Modul.

Abb. 4 zeigt die Entsalzung von zwei verschiedenen Zulaufkonzentrationen und -zusammensetzungen unter stationären Bedingungen. Demnach beträgt die normalisierte Salzkonzentration im Konzentrat- und Diluatkanal 1,7 bzw. etwa 0,2, wobei der CE-Wert (Current Efficiency) über 90 % liegt. Im Vergleich zum MCM-Modul weist das ACM-Modul wesentlich höhere Entsalzungs- und CE-Werte auf, vergleichbar mit einem herkömmlichen FlowCDI-Modul mit nur IEMs. Basierend auf Abb. 4 wurde eine durchschnittliche Salzübertragungsrate von 3,5 mg/cm<sup>2</sup>/h und 2,5 mg/cm<sup>2</sup>/h für das Einzelsalz (NaCl) bzw. die Salzmischung erreicht. Im Vergleich dazu (Abb. 2) liegt die berechnete Salzübertragungsrate für das MCM-Modul zwischen 0,7 mg/cm<sup>2</sup>/h (Salzmischung) und 1 mg/cm<sup>2</sup>/h (Einzelsalz). Bei verschiedenen FlowCDI-Modulen, die IEMs verwenden, liegt dieser Wert zwischen 4 - 9 mg/cm<sup>2</sup>/h bei einer Durchflussrate von 2 mL/min und einer Zulaufkonzentration von 5 g/L, was mit den Werten vergleichbar ist, die vom ACM-Modul erreicht werden, obwohl es eine MF-Membran verwendet. Es ist jedoch zu beachten, dass die Salzübertragungsrate stark von den Versuchsbedingungen abhängt, z. B. von den Durchflussraten und der Salzkonzentration.

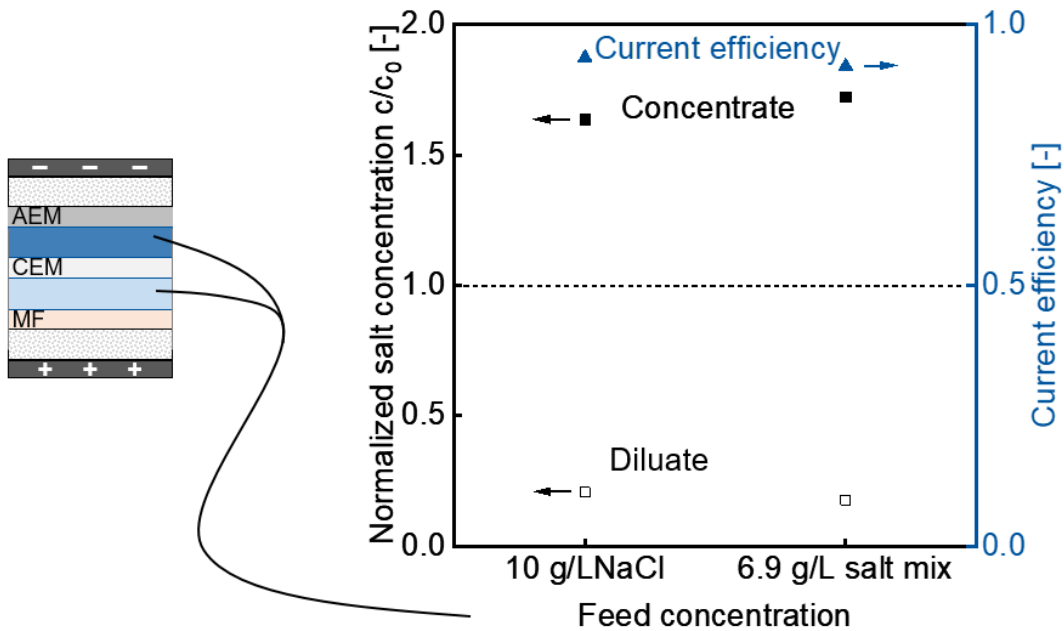


Abbildung 4: Normalisierte Salzkonzentration und Stromeffizienz bei Entsalzungsversuchen mit synthetischem Abwasser, das Einzelsalz und Salzgemisch enthält, ohne dass der Lösung der Fließelektrode Salze zugesetzt werden.

### WP1.5 Adapt FlowCDI – organic removal and decomposition

Um die Fähigkeit des ACM-Moduls zur Entsalzung von Salzlösungen zu demonstrieren, wurde das ACM-Modul hinsichtlich der Entfernung von Tartrazin als Modellverbindung untersucht. In diesem Fall gelangt das synthetische Abwasser, das Tartrazin enthält, in den Diluatkanal, wo die MF-Membran die Entfernung des negativ geladenen Tartrazins in Richtung der positiv geladenen Fließelektrode erleichtern kann. Daher reichert sich Tartrazin mit der Zeit in der

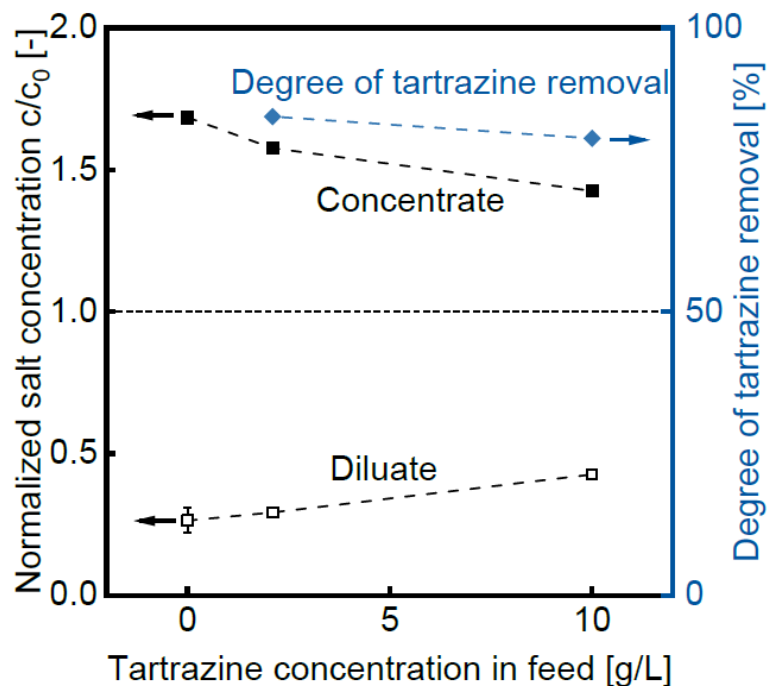


Abbildung 5: Normalisierte Salzkonzentration und Tartrazin-Entfernung bei verschiedenen Tartrazin-Einsatzkonzentrationen für das ACM-Modul.

Kammer der Fließelektrode an. Abb. 5 veranschaulicht die Auswirkung von Tartrazin im Verdünnungsstrom und der Startkonzentration auf die Effizienz der Entsalzung. Demnach wirken sich die Zugabe von Tartrazin und die Erhöhung der Konzentration nachteilig auf die Entsalzungsleistung aus, indem die normalisierte Salzkonzentration im Konzentrat von 1,7 auf 1,4 sinkt und der normalisierte Salzgehalt im Diluatkanal von 0,26 auf 0,43 steigt. Dies bedeutet, dass die Elektronen teilweise verbraucht werden, um das negativ geladene Tartrazin während der Entsalzung zu bewegen. Die Effizienz zur Entfernung von Tartrazin sank jedoch leicht von 84 % auf 80 % bei einer Zulaufkonzentration von 2,1 g/L bzw. 10 g/L. Diese Ergebnisse verdeutlichen das hohe Potenzial des ACM-Moduls für die gleichzeitige Entfernung von organischen Stoffen, z. B. Tartrazin, und anorganischen Stoffen, z. B. Salzen, in einem Schritt.

In Abb. 6 der Zusammenhang zwischen der Verweilzeit bzw. der Durchflussmenge des Verdünnungsmittels und der Effizienz der Entsalzung und der Tartrazinentfernung dargestellt. Demnach sinkt der Salzgehalt im Diluatstrom deutlich durch eine Verringerung des Diluatdurchflusses auf  $\leq 0,08$  mL/min und weniger auf weniger als 0,3 g/L, was einer Leitfähigkeit des Abflusses von 0,2 mS/cm entspricht. Außerdem steigt die Tartrazinentfernung

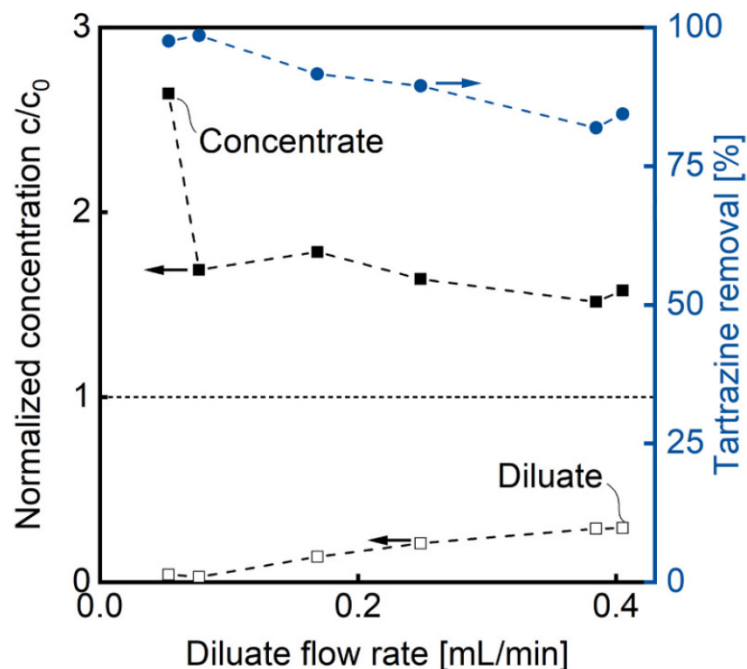


Abbildung 6: Normalisierte Salzkonzentration und Tartrazinentfernung bei verschiedenen Durchflussraten des Diluates

bei diesen Durchflussraten aufgrund der längeren Verweilzeit im FlowCDI-Modul auf über 98%, was zu einer Tartrazinkonzentration von weniger als 50 mg/L im Ausfluss des Diluatstroms führt. Diese Abflusseigenschaften können die Anforderungen für die Wiederverwendung von Wasser in der Textilindustrie erfüllen. Die Analyse der Fließelektroden und des Konzentratstroms ergab, dass sich in der Wasserphase kein Tartrazin befand, was bedeutet, dass die gesamte aus dem Verdünnungsstrom entfernte Tartrazinkonzentration an der Oberfläche der Aktivkohlepartikel (engl. Powdered activated carbon, PAC) adsorbiert wurde. Es ist erwähnenswert, dass die Adsorption von Tartrazin an der Oberfläche der PAC aktive Stellen abdeckt und mit Ionen um die Elektroadsorption konkurriert, wodurch der Entsalzungsgrad bei konstantem Zellpotential verringert wird.

Um die Kapazität der Fließelektrode (180 g, 15 % PAC) für die Entfernung von Tartrazin zu untersuchen, wurde ein längerer Versuch (9 h) mit einer Tartrazinkonzentration von 10 g/L durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abb. 7 dargestellt. Obwohl in den ersten 3 Stunden ein leichter Anstieg und dann ein Rückgang der Tartrazinentfernung zu beobachten war, konnte eine durchschnittliche Entfernungsrates von 70 % erreicht werden. Dies entspricht einer Adsorptionskapazität von 88mg/g auf PAC nach 9 Stunden Experiment, mit einem annähernd linearen Trend über die Zeit. Dies bedeutet, dass die PAC-Partikel während der Versuche nicht ihre maximale Adsorptionskapazität erreicht haben. In statischen Adsorptionsversuchen konnte eine maximale Adsorptionskapazität von PAC-Partikeln für Tartrazin von über 240mg/g erzielt werden, was deutlich höher ist als die berechnete Kapazität am Ende des gezeigten FlowCDI-Experiments in Abb. 7. Daraus lässt sich ableiten, dass die Fließelektrode mit 15 % PAC eine hohe Tartrazin-Entfernungskapazität während der Entsalzung besitzt, da nach 9h kontinuierlicher Entsalzung und Entfärbung nur ein Drittel der PAC-Kapazität belegt war, obwohl eine sehr hohe Tartrazin-Konzentration (10 g/L) verwendet wurde.

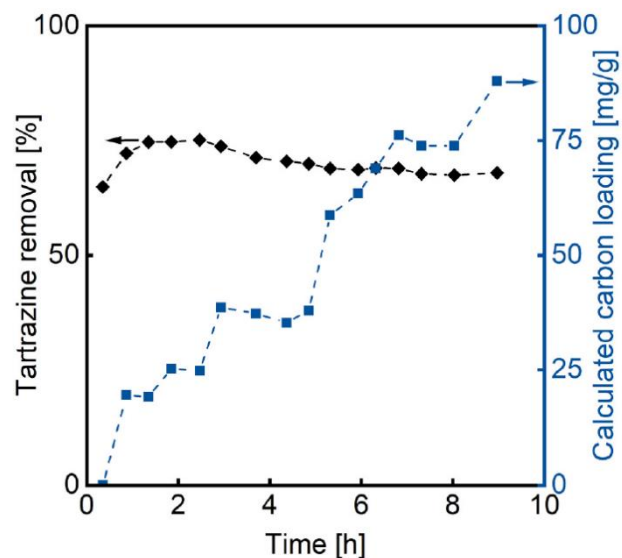


Abbildung 7: Tartrazin-Entfernung und berechnete Tartrazin-Beladung auf PAC-Partikeln über einen neunstündigen Versuch

Es ist erwähnenswert, dass die Durchführung längerer Experimente mit dem ACM-Modul nicht möglich war, da den MF-Membranen die erforderliche chemische Stabilität fehlt, um langfristige Entsalzungsexperimente zu ermöglichen. Wie in Abb. 8 zu sehen ist, ist die MF-Membran an einigen Stellen oxidiert, was mit der Bildung von Hot Spots auf der Membranoberfläche durch die Bildung eines PAC-Partikelagglomerats, das den Stromabnehmer und die MF-Membran überbrückt, in Verbindung gebracht werden kann. Dieses Problem wurde nicht beobachtet, wenn IEMs in einem FlowCDI-Modul verwendet werden. Daher werden stabilere MF-Membranen für solche Anwendungen benötigt.

Mit dem ACM-Modul können negativ geladene organische Stoffe, z. B. Tartrazin, in der Kammer der Fließelektroden an PAC-Partikel adsorbieren und so aus dem Feed entfernt werden. Nach der Sättigung müssen die PAC-Partikel jedoch durch frische ersetzt werden, um einen kontinuierlichen Prozess zu gewährleisten. Die verbrauchten PAC-Partikel können in einem Elektro-Fenton- oder Fenton-Prozess regeneriert und mehrmals recycelt werden. Beim Elektro-Fenton-Prozess werden unter Zugabe von Sauerstoff (in diesem Fall Belüftung der PAC-Partikel-Lösung mit Umgebungsluft) und der Anlegung eines elektrischen Potentials OH-Radikale ( $H_2O_2$ ) hergestellt, die organischen Stoffe wie Tartrazin zersetzen. Daher wurde eine Reihe von Experimenten ohne Zugabe von Tartrazin durchgeführt, um die mögliche Bildung von  $H_2O_2$  während der FlowCDI-Experimenten unter Belüftung zu untersuchen, insbesondere bei einem höheren Zellpotential von 1,6 V. Leider konnte kein  $H_2O_2$  während der Versuche detektiert werden. Es ist hervorzuheben, dass ein angelegtes Zellpotential von 1,6 V nicht ausreicht, um die Bildung anderer oxidativer Spezies, z. B. aktiver Chlorspezies, auf der

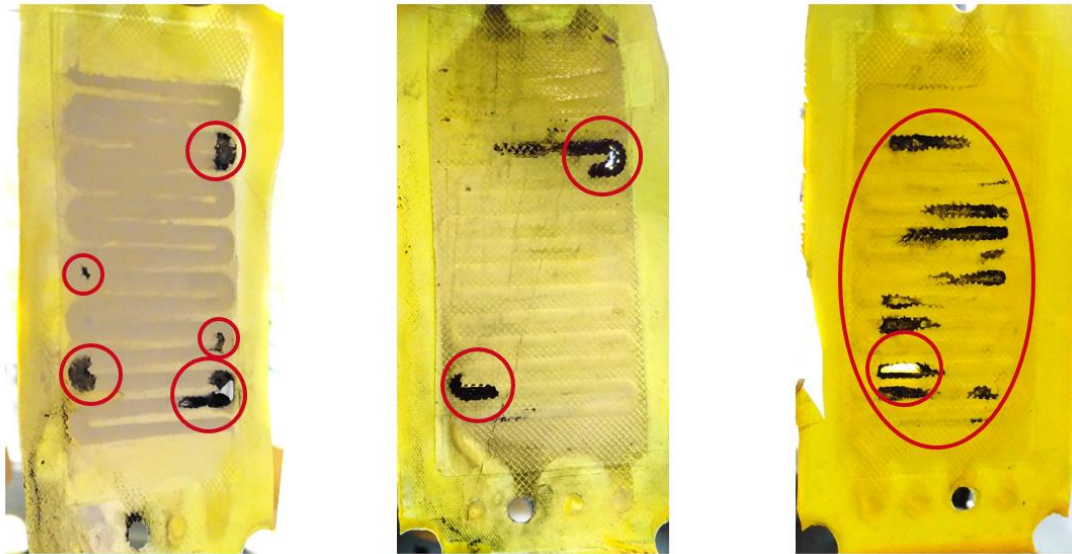


Abbildung 8: Fotos von Mikrofiltrationsmembranen nach FlowCDI-Experimenten, die schwarze Flecken zeigen, die auf die unerwünschte Schädigung der Membran bei längerer Versuchsdauer oder höheren angelegten Zellpotentialen zurückzuführen sind, wodurch die schwarze PAC-haltige Fließelektrode in den benachbarten Kanal übertritt.

Anodenseite zu initiieren, insbesondere bei Verwendung einer Graphitplatte als Stromkollektor ohne Katalysatoren. Daher ist es unerlässlich, ein höheres Zellpotential anzulegen, um die Bildung oxidativer Spezies sowohl in der kathodischen Kammer (z. B.  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) als auch in der anodischen Kammer (z. B. aktive Chlorspezies) zu erleichtern, was für die In-situ-Regeneration verbrauchter PAC-Partikel entscheidend ist. Höhere Zellpotentiale konnten aufgrund der Instabilität der MF-Membran unter dem angelegten elektrischen Feld aber nicht angelegt werden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass mit dem Ein-Zellen-Ansatz zunächst die AEMs durch zwei MF-Membranen ersetzt wurden (MCM-Zelle), um größeren organischen Molekülen wie Tartrazin den Übergang über die Membran zu ermöglichen. Dies führte aber zu einem ungewollten Transfer von Ionen, da die MF-Membranen nun auch für Ionen durchlässig war. Dies führte zu einer Salzübertragungsrate von nur  $0,7\text{-}1\text{ mg/cm}^2/\text{h}$  und einer Faraday-Effizienz von 15%. Nutzt man für die Zelle nur eine AEM und eine MF-Membran, sind Entsalzungsraten von bis zu  $3,5\text{ mg/cm}^2/\text{h}$  und Faraday-Effizienzen von über 90% möglich (ACM-Zelle). In dieser Konfiguration reichert sich der Farbstoff aber an den PAC-Partikeln in der Fließelektrode an und kann dort bei den niedrigen Zellspannungen von max.  $1,6\text{V}$  auch nicht über den Elektro-Fenton-Prozess entfernt werden. Dies würde höhere Spannungen benötigen, was aber gleichzeitig zu einer Zerstörung der MF-Membran führt. Trotzdem zeigt der Ein-Zell-Ansatz, dass grundsätzlich eine Entsalzung bei gleichzeitiger Entfernung von organischen Stoffen möglich ist.

Im Folgenden wird nun der Zwei-Zell-Ansatz verfolgt. Mit diesem Ansatz werden Entsalzung und Dekarbonisierung (Entfernung organischer Stoffe) in je einer separaten Zelle durchgeführt. Damit soll ein nachhaltiger Prozess mit rezyklierbaren Stoffströmen realisiert werden.

### **Zwei-Zell-Ansatz**

Das Vorhandensein von organischen Verbindungen im Abwasser macht eine Anpassung des bestehenden FlowCDI-Systems erforderlich, das nur für die Entfernung von Salzen konzipiert wurde. Da die organischen Verbindungen größer sind als die von FlowCDI entfernten Salze, wurde eine Mikrofiltrationsmembran anstelle einer Anionenaustauschmembran (engl. Anion

exchange membrane, AEM) in das System eingebaut, um einen ordnungsgemäßen Ionentransport zu gewährleisten. Die Mikrofiltrationsmembran hat eine höhere Durchlässigkeit als die AEM und ermöglicht den Transfer von organischen Farbstoffverbindungen in die Fließelektrode. Diese Modifikation wirft jedoch Probleme hinsichtlich der Entsalzungseffizienz und der Stabilität der Membran auf. Daher haben wir die Farbstoffentfernung und die Entsalzung in zwei elektrochemische Zellen aufgeteilt (siehe Abb. 9). Die anodische Oxidation dient als Vorbehandlung, wobei der Farbstoff Tartrazin in der synthetischen Mischung durch Hydroxid zu Carboxylat-Ionen abgebaut wird. In einem anschließenden FlowCDI-Schritt werden die Carboxylate und das Salz im Synthesegemisch kontinuierlich aus dem Syntheseabwasser entfernt.

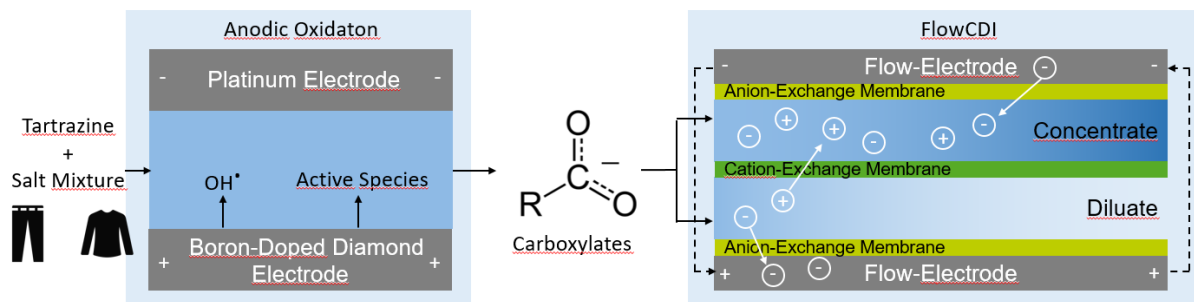


Abbildung 9: Schematische Darstellung des "Zwei-Zellen-Ansatzes" mit einer anodischen Oxidation zum Farbstoffabbau und einem FlowCDI-System zur Entfernung von Carboxylat-Ionen und Salzen aus einem synthetischen Abwassergemisch.

## Anodic Oxidation

Nach 60 Minuten wurde eine Entfernungseffizienz von 48%, 70% und 90% bei einer Stromdichte von 10, 30 bzw. 90 mA/cm<sup>2</sup> erreicht. Die höhere Stromdichte trägt zu einer höheren Produktion von Hydroxylradikalen (•OH) bei, die eine höhere Tartrazin-Entfernungseffizienz gewährleistet. In den ersten 20 Minuten ist der Tartrazinabbau linear und nimmt dann im weiteren Verlauf des Experiments ab. Während des Versuchs wird Tartrazin durch •OH zu Oxidationsnebenprodukten (engl. Oxidation by-products, OBPs) abgebaut. Während des linearen Bereichs ist Tartrazin das wichtigste organische Molekül in der Lösung. Die entstehenden •OH werden hauptsächlich für den Abbau von Tartrazin verwendet. Während des Versuchs nimmt die Konzentration der OBPs zu, so dass Tartrazin und OBPs um die verfügbaren •OH konkurrieren. Die normalisierte Tartrazin-Entfernungsrage nimmt in den letzten 30 Minuten des Versuchs unterschiedlich stark ab. Verglichen mit der normalisierten Tartrazin-Entfernungsrage in den ersten 20 Minuten ist die normalisierte Tartrazin-Entfernungsrage in den letzten 20 Minuten bei einer angelegten Stromdichte von 10, 30 bzw. 90 mA/cm<sup>2</sup> um das 2,1, 1,7 und 2,5-fache niedriger. Interessanterweise ist der Unterschied bei 10 mA/cm<sup>2</sup> größer als bei 30 mA/cm<sup>2</sup>. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in diesem Zeitraum bei einer Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> mehr organischer Kohlenstoff (engl. Total organic carbon, TOC) entfernt wurde (siehe Abbildung 10). Es stehen also mehr •OH für den Abbau von Tartrazin zur Verfügung. Bei einer angelegten Stromdichte von 90 mA/cm<sup>2</sup> müssten ebenfalls mehr •OH zur Verfügung stehen, aber es tritt eine Substratbegrenzung auf.

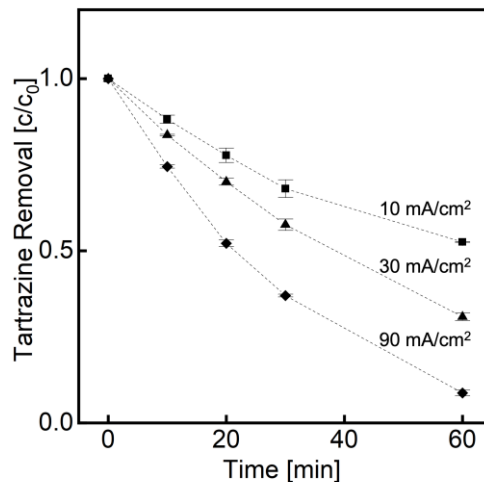


Abbildung 11: Tartrazinabbau über die Versuchszeit für die Stromdichten von 10 mA/cm<sup>2</sup>, 30mA/cm<sup>2</sup> und 90mA/cm<sup>2</sup>.

Abbildung 11 zeigt den TOC-Abbau während der Versuchsdauer bei einer Stromdichte von 10, 30 und 90mA/cm<sup>2</sup>. Es ist zu erkennen, dass die Effizienz der TOC-Entfernung mit steigender Stromdichte zunimmt. Nach 60 Minuten wurde eine TOC-Entfernungseffizienz von 8 %, 47 % und 76 % bei einer Stromdichte von 10, 30 bzw. 90 mA/cm<sup>2</sup> beobachtet. Ähnlich wie bei der Entfernung von Tartrazin hat die höhere Produktion von •OH einen positiven Effekt auf die TOC-Entfernung. Dennoch ist die Effizienz der TOC-Entfernung bei einer Stromdichte von 10, 30 bzw. 90 mA/cm<sup>2</sup> um das 6-fache, 1,5-fache bzw. 1,2-fache niedriger als die Tartrazin-Entfernungseffizienz. Der Unterschied ist bei niedrigen Stromdichten am stärksten ausgeprägt. Bei niedrigeren Stromdichten ist mehr Tartrazin vorhanden und somit ist die Konkurrenz der OBPs, weiter durch •OH abgebaut zu werden, größer. Der TOC-Abbau ist bei 30 mA/cm<sup>2</sup> und 90 mA/cm<sup>2</sup> nahezu linear über die Zeit. Der Knick bei einer angelegten Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> bei 10 min könnte auf Messfehler zurückzuführen sein, insbesondere weil die Fehlerbalken für diesen Datenpunkt hoch sind. Die Linearität lässt sich dadurch erklären, dass zu jedem Zeitpunkt ausreichende •OH-Konzentrationen für die Mineralisierung zur Verfügung stehen. Bei einer angelegten Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> ist die Kurve nicht linear, da die •OH niedrig und die Tartrazin-Konzentration vergleichsweise hoch ist. Daher ist die Konkurrenz der OBPs, weiter abgebaut zu werden, größer.

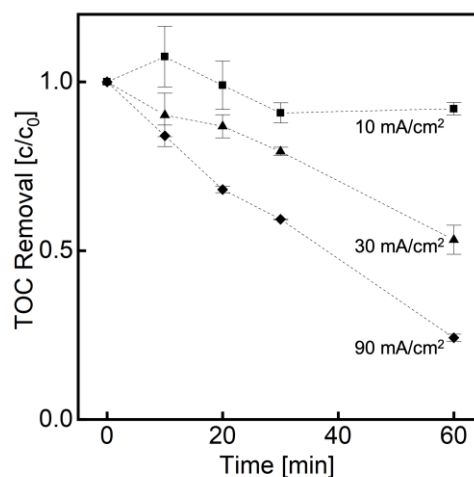


Abbildung 10: Gesamtentfernung von organischem Kohlenstoff über die Versuchsdauer für die Stromdichten 10 mA/cm<sup>2</sup>, 30mA/cm<sup>2</sup> und 90mA/cm<sup>2</sup>.

In einer realen Matrix von Textilabwässern sind neben  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verschiedene Arten von Salzen vorhanden, die den Abbau und die Mineralisierung organischer Moleküle beeinflussen können. In diesem Abschnitt wird die Wirkung einer Salzmischung auf Tartrazin untersucht. Abbildung 12 zeigt den Tartrazinabbau über die Versuchsdauer. Nach 60 Minuten wurde eine Tartrazin-Entfernungseffizienz von 48, 69 und 65 % für die Salzmischungen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$  erzielt. Neben der Wasseroxidation an der Bor-dotierten Diamantanode, bei der Hydroxylradikale ( $\bullet\text{OH}$ ) gebildet werden, reagieren auch die Anionen an der Anode und bilden aktive Spezies.  $\text{SO}_4^{2-}$  wird an der Anodenoberfläche zu Peroxydisulfat ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) oxidiert,  $\text{Cl}^-$  wird zu Hypochlorid ( $\text{OCl}^-$ ) oxidiert, und  $\text{HCO}_3^-$  wird zu Peroxyoxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) oxidiert.  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  hat keinen Einfluss auf die organische Entfernung. Es wurde eine positive Korrelation zwischen der organischen Entfernung und der  $\text{OCl}^-$  Konzentration festgestellt. Das Vorhandensein von  $\text{HCO}_3^-$  führt zu einem Abfangeffekt, da  $\text{HCO}_3^-$  mit  $\bullet\text{OH}$  zu Kohlentrioxid ( $\text{CO}_3$ ) reagiert, das eine geringere Oxidationsstärke als  $\bullet\text{OH}$  hat. Die höhere Tartrazinentfernung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  lässt sich daher dadurch erklären, dass mehr aktive Spezies ( $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{OCl}^-$ ) vorhanden sind, die organische Stoffe abbauen können. Die etwas höhere Tartrazinentfernung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  im Vergleich zu  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$  kann jedoch damit zusammenhängen, dass  $\text{HCO}_3^-$  zu einer Reduzierung von  $\bullet\text{OH}$  führt.

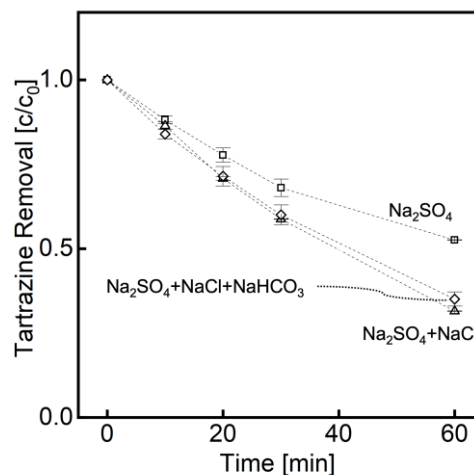


Abbildung 12: Tartrazinentfernung für verschiedene Elektrolytlösungen über die Versuchsdauer.

Abbildung 13 zeigt die TOC-Entfernung für drei verschiedene Trägerelektrolyte über die Dauer des Versuchs. Nach 60 Minuten wurde eine TOC-Entfernungseffizienz von 8 %, 11 % und 0 % für die Lösungen Salzmischungen  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  und  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$  erzielt. Die Mineralisierung von  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$  ist etwas (40 %) höher als die von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , was auf zusätzliche aktive Chlorspezies zurückzuführen ist, die den Abbau und die

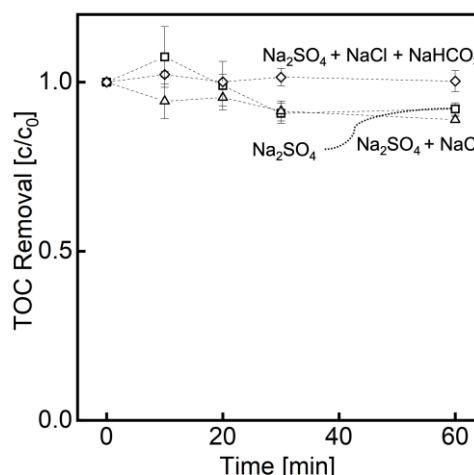


Abbildung 13: Gesamtentfernung von organischem Kohlenstoff für verschiedene Elektrolytlösungen über die Versuchszeit.

Mineralisierung unterstützen. Der Grund für die mangelnde TOC-Entfernung mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$  könnte darin liegen, dass die Oxidationsstärke der aktiven Bicarbonat-Spezies zu gering ist, um mineralisiert zu werden, und daher dazu neigt, größere Moleküle wie Tartrazin zu oxidieren. Außerdem ist Bicarbonat ein Fänger von  $\bullet\text{OH}$  und verringert somit die Gesamtoxidationsstärke.

Die Vorbehandlung der Tartrazin-Entfernung als industrieller Modellfarbstoff ist zusammenfassend als erfolgreich einzustufen. Durch die anodische Oxidation werden bei höheren Stromdichten höhere Produktionsraten von  $\bullet\text{OH}$ -Radikalen erreicht. Dies führt zu einer Entfernung des gesamten organischen Kohlenstoffs von bis zu 76%. Ändert man die Salzlösung von lediglich  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu einer Salzmischung, wird die Entfernung von Tartrazin noch durch die Entstehung zusätzlicher Spezies verbessert. Die Entfernung des gesamten organischen Kohlenstoffs ist jedoch mit einer komplexeren Salzmischung weniger effizient und erfordert einen höheren Energiebedarf.

Da das Ziel des Projektes aber nicht die vollständige Degradierung von Tartrazin zu  $\text{CO}_2$  ist, was sehr viel energieaufwendiger wäre, fokussieren wir uns nun darauf, das Tartrazin lediglich partiell in kleinere, aber geladene Moleküle zu zerteilen. Dies geschieht in der ersten Zelle mit AO und benötigt deutlich weniger Energie. Die partiell degradierten Tartrazin-Moleküle, im Folgenden Oxalate genannt, werden in der zweiten Zelle, der FlowCDI-Zelle aus dem Hauptstrom entfernt. Zusammenfassend soll also die vollständige Mineralisierung von Tartrazin durch AO durch eine Teilmineralisierung von AO in Kombination mit der gleichzeitigen Entfernung von Salzen und kleinen organischen Molekülen (Carboxylaten) durch FlowCDI ersetzt werden.

### **Entsalzung mit FlowCDI**

In diesem Abschnitt wird der Einfluss von  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$  auf die Entsalzung des synthetischen Abwassers untersucht. Zu diesem Zweck wurden der Zulauf die Salze Magnesiumchlorid ( $\text{MgCl}_2$ ) und Calciumchlorid ( $\text{CaCl}_2$ ) zugesetzt. Während der Versuche wurde jedoch festgestellt, dass die Stromstärke während der Versuche abfällt und sich der Widerstand in der Zelle erhöht. Um zu zeigen, dass der Stromabfall auf Membranscaling, das Ausfallen von Salzen aus der Lösung und das Zusetzen der Membran, zurückzuführen ist, wurde das Modul nach dem Experiment zerlegt. Weiße Scaling-Schichten befanden sich auf

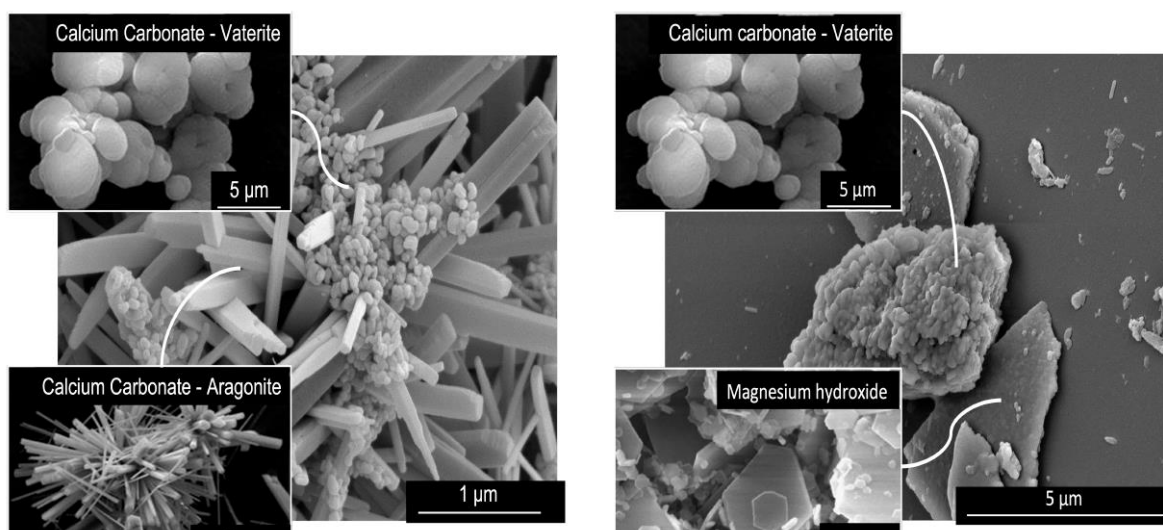
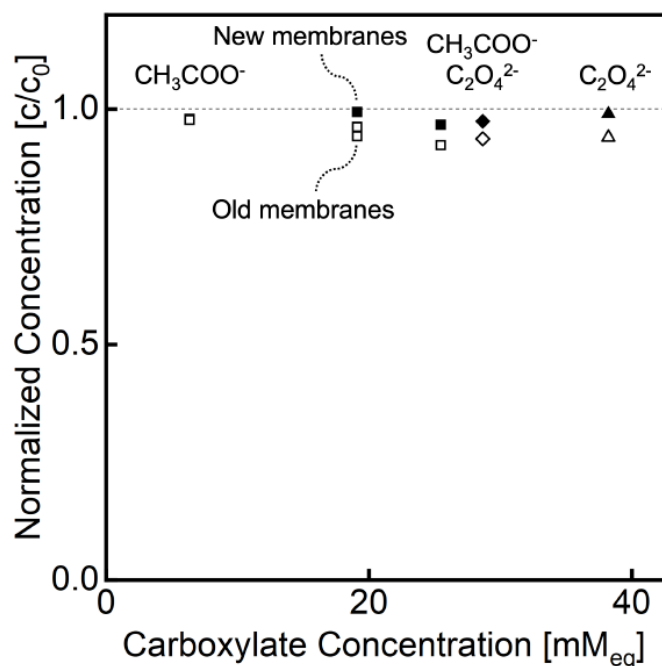


Abbildung 14: Vergleich des FE-SEM-Ergebnisses der CEM auf der Konzentrat- und Diluatseite mit der Literatur. Das Bild von Vaterit und Aragonit stammt aus (R. Ševčík, 2018) und das von Magnesiumhydroxid aus (L. Kumari, 2009).

den IEMs und teilweise auch auf den Spacern. Auf der CEM war deutlich mehr Scaling-Schicht zu sehen als auf den AEMs. Die Scaling-Schicht im Diluatkanal war dünner als im Konzentratkanal. Die Scaling-Schicht wurde vom Moduleinlass zum Auslass hin dicker. Um festzustellen, welche Elemente sich auf den Membranen befanden, wurden FE-SEM-Analysen durchgeführt. Da der größte Teil der Kesselsteinschicht auf der CEM sichtbar war, wird sie sowohl auf der Konzentrat- als auch auf der Verdünnungsseite genauer untersucht. Abbildung 14a zeigt das FE-SEM-Ergebnis der CEM auf der Konzentratseite. Es ist eine Verbindung aus zwei verschiedenen Kristallen zu erkennen. Bei dem rundlichen Kristall könnte es sich um Vaterit handeln, ein Polymorph von  $\text{CaCO}_3$ . Bei dem stabförmigen Kristall könnte es sich um Aragonit handeln, ebenfalls ein Polymorph von  $\text{CaCO}_3$ . Der Grund für den hohen Aragonitanteil liegt darin, dass  $\text{CaCO}_3$  bei hohen  $\text{Mg}^{2+}$ -Konzentrationen zu Aragonit kristallisiert und nicht zu dem stabileren polymorphen Calcit [Meld2001]. Auch für die CEM auf der Diluatseite ist eine Verbindung von zwei verschiedenen Kristallen zu sehen (Abb. 14b). Bei dem stabförmigen Kristall könnte es sich wieder um Vaterit handeln. Der andere Kristall kann mit  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  in Verbindung gebracht werden.  $\text{Mg}^{2+}$  findet sich nur auf der CEM, die der verdünnten Seite zugewandt ist. Der Grund dafür könnte sein, dass die Wasserdissoziation auf der dem Diluatkanal zugewandten Membranseite stattfindet. Die entstandenen  $\text{H}^+$ -Ionen wandern aufgrund ihrer positiven Ladung durch die CEM in den Konzentratkanal. Die Scaling-Schicht aus Hydroxiden im Konzentratkanal kann instabil sein. Durch Scaling erhöht sich der elektrische Widerstand im Inneren des Moduls. Normalisierte Konzentrationen belegen zusätzlich die Beteiligung von Calcium, Magnesium und Bicarbonat am Scaling-Prozess.

In diesem Abschnitt wird die Entfernung der organischen Ionen Acetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) und Oxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) mit FlowCDI getestet. In Abbildung 15 ist die Carboxylatentfernung für verschiedene



Carboxylatkonzentrationen dargestellt. Aus Abbildung 15 ist ersichtlich, dass die Effizienz der Carboxylatentfernung bei allen Lösungen über 92% liegt. Die Effizienz der Carboxylatentfernung nimmt mit steigender  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Konzentration leicht ab. Ein Vergleich der Carboxylat-Entfernungseffizienz von  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  bei  $38 \text{ mM}_{\text{eq}}$  ist höher als die von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  bei  $25 \text{ mM}_{\text{eq}}$ . Dies spiegelt sich auch in der durchschnittlichen Selektivität von  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  wider, die 1,001 höher ist als die von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . IEM und Aktivkohle sind selektiver für Ionen mit höherer Wertigkeit. Auch die Verwendung neuer Membranen führt unter sonst gleichen

Abbildung 15: Carboxylat-Entfernung durch FlowCDI der Carboxylat-Ionen Acetat ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) und Oxalat ( $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) bei unterschiedlichen Einsatzkonzentrationen und Membranbedingungen.

Versuchsbedingungen zu einer höheren Carboxylatentfernung. Dies lässt sich durch die Adsorption von Ionen an den Membranen erklären

Im Nachfolgenden wurde der Einfluss anorganischer Salze auf die Carboxylatentfernung untersucht. In Abbildung 16 ist die normalisierte Konzentration (NC) der organischen Salze und der anorganischen Salze über die Versuchsdauer für beide Wasserkanäle aufgetragen. Es werden fünf verschiedene Experimente mit unterschiedlichen Abbruchzeiten verglichen. Es ist zu erkennen, dass die normalisierte Konzentration von Diluat und Konzentrat mit der Zeit konvergiert. Ähnlich wie bei den Experimenten mit zusätzlichem  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  wurde auch bei den Experimenten mit zusätzlichen anorganischen Salzen ein Stromabfall beobachtet. Im Gegensatz zu den Experimenten mit  $\text{Ca}^{2+}$  und  $\text{Mg}^{2+}$  war nach dem Experiment keine Scalingschicht auf den IEMs sichtbar. Außerdem fällt auf, dass sich die normalisierte Konzentration beider Kanäle sowohl für organische als auch für anorganische Ionen nicht zu zwei summiert und somit die Massenbilanz nicht stimmt. Für anorganische Ionen ist der Unterschied jedoch größer. Im Gegensatz zu Kationen können Anionen in die Fließelektrode gelangen. Eine Möglichkeit, das Fehlen von Ionen zu erklären, ist, dass einige Ionen in der Aktivkohle der Fließelektrode adsorbiert werden. Dies würde die Kapazität zur Speicherung von Ionen in elektrischen Doppelschichten verringern. Eine andere Möglichkeit ist die Adsorption von Ionen an IEMs. Dies würde die Permselectivität der anderen Ionen verringern. Beide Optionen erhöhen den elektrischen Widerstand und verringern somit die Ionenmigration.

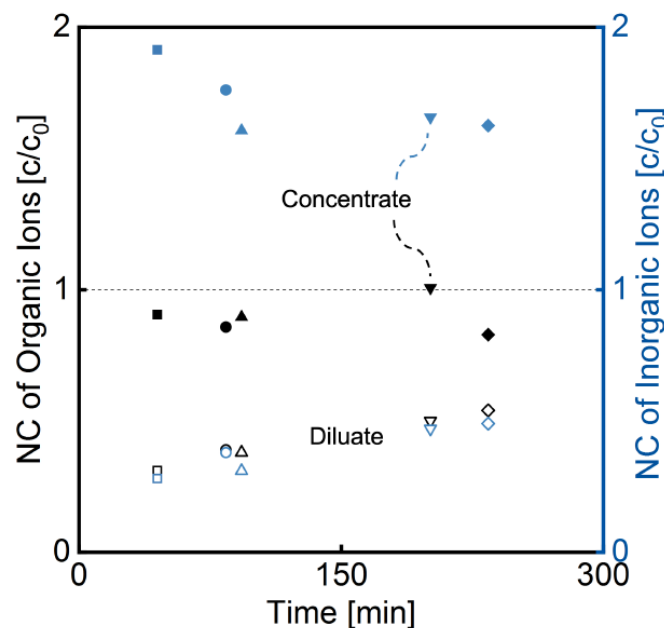


Abbildung 16: Normalisierte Konzentrationen organischer Ionen und anorganischer Ionen des Diluat- und des Konzentratkanals über die Versuchszeit für fünf verschiedene Experimente mit FlowCDI-Versuchen.

Abbildung 17 zeigt die Selektivität der verschiedenen Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ) des Diluat- und Konzentratkanals.  $\text{Na}^+$  ist das einzige Kation in der Stammlösung und die Selektivität von Diluat- und Konzentratkanal ist gleich eins. Daher werden nur die Anionen berücksichtigt. Die Ionenselektivität wird auf die in jedem Kanal vorhandenen Gesamtanionen normiert.  $\text{Cl}^-$  hat die höchste Selektivität in beiden Wasserkanälen, was auf seine geringe Größe und hohe Diffusionsgeschwindigkeit zurückzuführen ist. Außerdem wird  $\text{Cl}^-$  in der Fließelektrode durch andere Ionen ersetzt. Die Selektivität von  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  und  $\text{SO}_4^{2-}$  ist ähnlich, was auf die höhere Wertigkeit zurückzuführen sein könnte. Die Selektivität von  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  ist geringer als die von  $\text{HCO}_3^-$ , was auf die größere Größe der hydratisierten Ionen zurückzuführen sein könnte.

Trotz der erfolgreichen Entfernung der Carboxylat-Ionen wird während der Messungen auch ein Abfall der Spannung detektiert. Zunächst wurde dafür die Adsorptionsfähigkeit von Carboxylaten an PAC-Partikeln getestet.

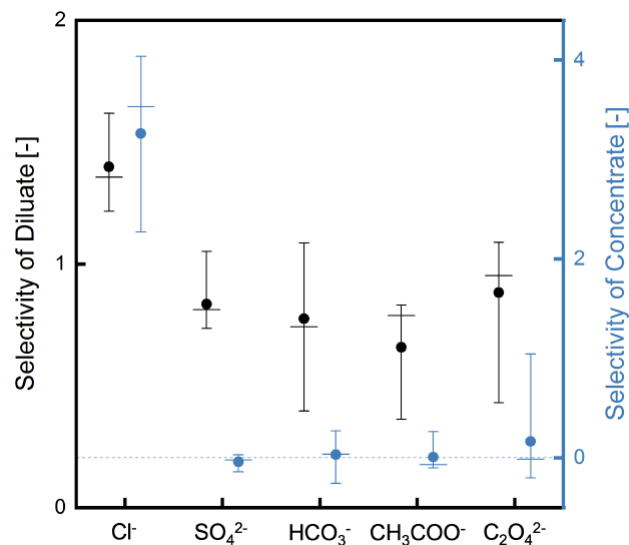


Abbildung 17; Selektivität des Konzentrat- und Diluatkanals für die Anionen Chlorid, Sulfat, Bikarbonat, Acetat und Oxalat bei fünf verschiedenen FlowCDI-Versuchen.

Aktivkohle wurde in einer Elektrolytlösung aus NaCH<sub>3</sub>COO, Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und NaHCO<sub>3</sub> mit einem Magnetrührer gemischt. Anschließend wurden die Konzentrationen der Ionen mit denen der Anfangskonzentrationen der Elektrolytlösung verglichen. Die normalisierte Konzentration von CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> nahm in 91 Stunden um etwa 20 % ab. CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> adsorbiert also mit der Zeit an der Aktivkohle. Bei nicht angelegtem Potenzial ist die Oberfläche der Aktivkohle negativ geladen, da sie bei der Herstellung chemisch mit Schwefelsäure aktiviert wird. Teile von CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> sind teilweise positiv geladen, obwohl das gesamte Molekül eine negative Ladung aufweist. Die Teilladung bezieht sich auf die Trennung der Ladung in einem Molekül. Diese Trennung beruht zum Teil auf der Elektronegativität. Atome, die elektronegativer sind, ziehen Elektronen an, wodurch sie teilweise negativ geladen sind. Atome, die weniger elektronegativer sind, geben Elektronen an das elektronegativer Atom ab, was zu einer teilweise positiven Ladung führt. Bei CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> sind die H-Atome auf der einen Seite des Moleküls teilweise positiv geladen, was eine ionische Bindung zwischen Aktivkohle und CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> möglich macht. Dem gegenüber konnte die Absorption von C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> an PAC-Partikeln nicht nachgewiesen werden. Die Absorption von Carboxylaten an PAC-Partikeln verringert den Ionentransfer und ist unsere Erklärung für den Stromabfall während der Experimente.

Um die Adsorption von Ionen an den PAC-Partikeln zu vermeiden und die angelegte Spannung lediglich für die Entfernung von Ionen aus dem Diluat zu nutzen, wurde der Membranaufbau im FlowCDI-Modul ein weiteres Mal verändert. Vom vorherigen AEM-CEM-AEM Aufbau wurde nun auf einen CEM-AEM-CEM Aufbau gewechselt. Dadurch ist es nicht mehr möglich, dass Anionen in die Fließelektrode gelangen. Es ist zu erkennen, dass der Strom bei AEM-CEM-AEM zu Beginn höher ist als bei CEM - AEM - CEM, was wahrscheinlich auf die höhere Diffusionsrate der Anionen im Vergleich zum Kation Na<sup>+</sup> zurückzuführen ist. Die Abnahme des Stroms bei der AEM-CEM-AEM-Anordnung ist exponentiell, bei der CEM-AEM-CEM-Anordnung ist sie nicht mehr exponentiell (siehe Abb. 18). In beiden Systemen nimmt zwar der elektrische Widerstand zu, aber der Anstieg ist bei der CEM-AEM-CEM-Anordnung größer. Dies liegt daran, dass CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> und HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> im AEM-CEM-AEM-Aufbau die IEMs und die Fließelektroden beeinflussen können. Bei der CEM-AEM-CEM-Anordnung wird der Einfluss auf die Fließelektroden unterdrückt.

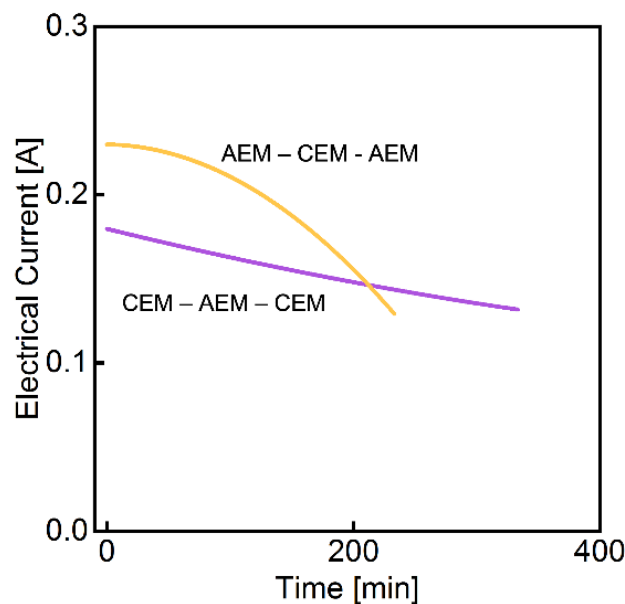


Abbildung 18: Elektrischer Strom über die Zeit bei FlowCDI-Experimenten mit zwei verschiedenen Membranaufbauten. Alter Membranaufbau: AEM – CEM AEM. Neuer Membranaufbau: CEM - AEM - CEM.

#### **WP1.4 Benchscale FlowCDI experiments – industrial water**

Aufgrund der nötigen Anpassung des Zelldesigns mit den synthetischen Abwassern, wurden die Experimente mit den industriellen Abwassern erst nach Abschluss der Zelloptimierung durchgeführt. Daher ist das WP 1.4 erst am Ende des Projektberichtes aufgeführt.

#### **Kombination von AO und FlowCDI - Performance**

Für diese Experimente wurden verschiedene synthetische und reale Abwasserlösungen zunächst in einer elektrochemischen Zelle zur anodischen Oxidation behandelt und anschließend in einem FlowCDI-Prozess entsalzt.

Die anodischen Oxidationsexperimente wurden in einem elektrochemischen Durchflussmodul (Flex-E-Cell, FXC Engineering GmbH) durchgeführt, in dem ein mit Pt beschichtetes Titan-Streckmetall (25 cm<sup>2</sup>, Magneto) und ein mit Bor dotierter Diamant (BDD, 11 cm<sup>2</sup>, Condias) als Kathode bzw. Anode dienen. Die Experimente wurden im Single-Pass-Modus (kontinuierlich) bei verschiedenen Stromdichten (basierend auf der Anodenoberfläche) und einer Flussrate von 2,5 mL/min durchgeführt. Es wurden fünf verschiedene synthetische und reale Abwasserlösungen getestet:

1. Eine Lösung, die 0,5 g/L Tartrazin als Modell-Farbstoffverbindung und 6,9 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Mode-Elektrolyt enthält
2. Eine Lösung, die 0,5 g/L Tartrazin als Modellfarbstoff und 6,9 g/L einer Salzmischung (2,1 g/L NaCl, 1,8 g/L NaHCO<sub>3</sub> und 3 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) enthält, basierend auf den Informationen aus realen Abwassereigenschaften (von indischen Partnern)
3. Eine Lösung, die fünf verschiedene, aus Indien erhaltene Farbstoffe (jeweils 0,1 g/L) und 6,9 g/L der oben genannten Salzmischung enthält (Synthetische Abwasser).
4. Echtes Abwasser aus Indien (500 mL), verdünnt mit 500 mL DI-Wasser (echtes Abwasser + deionisiertes Wasser)

- Echtes Abwasser aus Indien (500 mL), verdünnt mit 500 mL der oben genannten Salzmischung (echtes Abwasser + Salzmischung)

Nach der anodischen Oxidation wurde die behandelte Lösung zur Entsalzung mittels FlowCDI-Verfahren gesammelt. Diese Experimente wurden in einem üblichen FlowCDI-Modul durchgeführt, und das behandelte Abwasser nach der anodischen Oxidation wurde als Diluat in einem Batch-Modus mit einer Durchflussrate von 1,7 mL/min geflogen. Der Konzentratstrom enthielt 8 g/L NaCl und wurde in einem kontinuierlichen Modus mit der gleichen Durchflussrate durch den Konzentratkanal geleitet. Durchflusselektroden mit einem Volumen von 125 mL und einer Konzentration von 8 g/L NaCl wurden während der Experimente mit einer Durchflussrate von 200 mL/min umgewälzt. Für die Entsalzungsexperimente wurde ein Potenzial von 1,2 V angelegt. Entsalzungsexperimente wurden für alle Lösungen durchgeführt, außer für die erste, die 0,5 g/L Tatrazin und 6,9 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthielt.

#### Einfluss der Current density:

Abbildung 19 zeigt die Tatrazin-Entfernungseffizienz (A) und die entsprechende TOC-Entfernungseffizienz (B) unter Verwendung von Lösung 1 (Tartrazin + Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

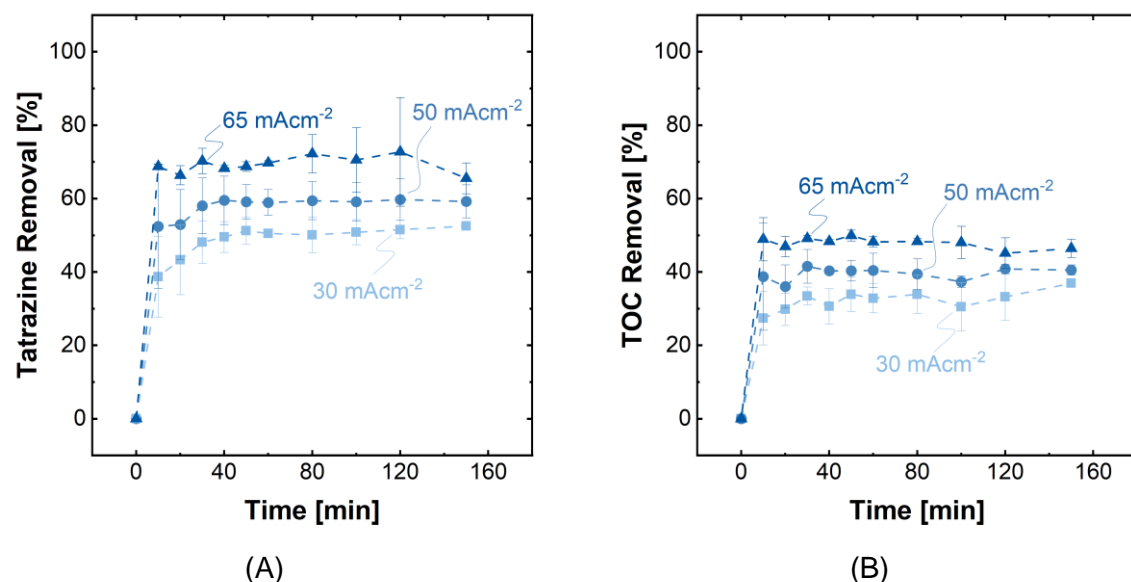
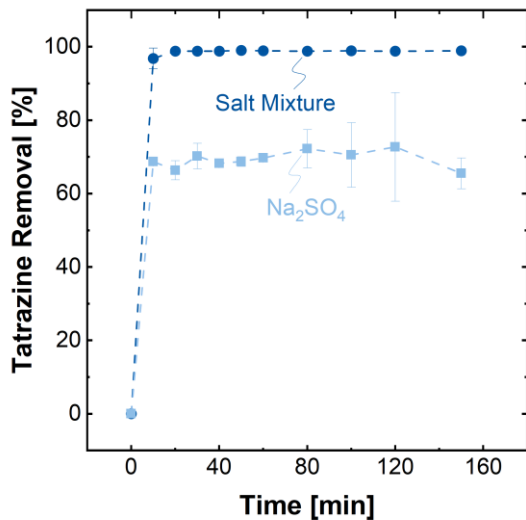


Abbildung 19: Tatrazin- (A) und TOC-Entfernung (B) über die Zeit bei der Behandlung einer Lösung, die 0,5 g/L Tartrazin und 6,9 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, in einem kontinuierlichen Modus bei 2,5 mL/min.

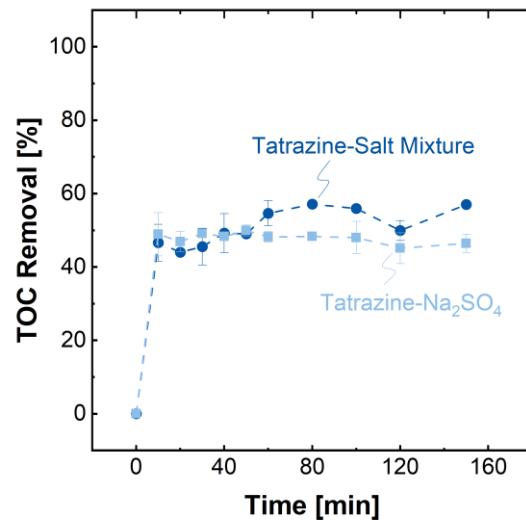
Bei diesen Experimenten wurde nach zehn Minuten ein Gleichgewichtszustand erreicht. Dementsprechend steigen sowohl die Tatrazin- als auch die TOC-Entfernungseffizienz, wenn die Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> auf 65 mA/cm<sup>2</sup> erhöht wird, da die Produktion von OH-Radikalen auf der BDD-Oberfläche von der angelegten Stromdichte abhängt. Die Tatrazin-Entfernung im stationären Zustand steigt von etwa 50 % bei 30 mA/cm<sup>2</sup> auf etwa 70 % bei 65 mA/cm<sup>2</sup>. Der TOC-Abbau, der die vollständige Mineralisierung organischer Stoffe zu CO<sub>2</sub> widerspiegelt, erreicht jedoch bei Stromdichten von 30 mA/cm<sup>2</sup>, 50 mA/cm<sup>2</sup> bzw. 65 mA/cm<sup>2</sup> einen stationären Wert von etwa 30 %, 40 % bzw. 50 %.

#### Einfluss der Zusammensetzung des Salzes:

Abbildung 20 zeigt die Tatrazin- (A) und TOC-Entfernungseffizienz (B) für Lösungen, die nur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthalten, und für die Lösung, die das Salzgemisch enthält.



(A)



(B)

Abbildung 20: Tartrazin- (A) und TOC-Entfernung (B) über die Zeit bei der Behandlung einer Lösung, die 0,5 g/L Tartrazin und 6,9 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> enthält, in einem kontinuierlichen Modus bei 2,5 ml/min.

Aus Abbildung 20 (A) geht hervor, dass die Tatrazin-Entfernung in der Lösung, die neben Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auch NaCl und NaHCO<sub>3</sub> enthält, fast 100 % Effizienz erreicht. Eine glaubwürdige Erklärung dafür ist die Bildung anderer reaktiver Spezies, insbesondere Chlorspezies und Carbonatradikale. Diese zusätzlichen Oxidationsmittel können die Tatrazinentfernung unter ähnlichen Versuchsbedingungen verstärken. Dennoch tragen diese zusätzlichen reaktiven Spezies nicht zur Effizienz der TOC-Entfernung bei, und die TOC-Entfernung in einer Salzmischung ist geringfügig höher als die von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Abb. 20 (B)). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Anwesenheit anderer Salze im Abwasser zwar zu einer schnelleren organischen Entfernung führen kann, die TOC-Entfernung jedoch in hohem Maße von der Bildung unselektiver oxidativer Spezies, z. B. OH-Radikale, abhängt.

#### Einzelfarbstoff mit Farbstoffgemisch (synthetisches Abwasser):

Die Lösung mit den fünf verschiedenen Farbstoffen ähnelt der Zusammensetzung des realen Abwassers, das unter ähnlichen Versuchsbedingungen (65 mA/cm<sup>2</sup>) zum Vergleich mit der Einzelfarbstofflösung (Tatrazin) getestet wurde. Da das Farbstoffgemisch mit der UV-VIS-Technik nicht quantitativ messbar war, werden in Abbildung 21 nur die TOC-Ergebnisse

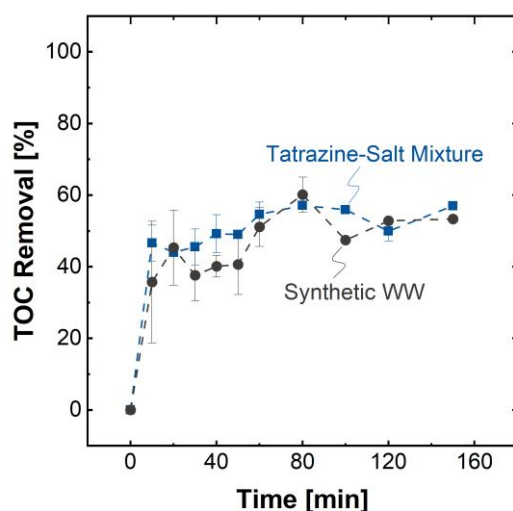


Abbildung 21: TOC-Entfernung über die Zeit für Tartrazin und synthetisches Abwasser (WW) bei 65 mA/cm<sup>2</sup> in einem kontinuierlichen Modus.

verglichen. Der anfängliche TOC-Wert für das synthetische Abwasser beträgt 104 mg/L, während der Wert für die Einzelfarbstofflösung (Tatrazin) 146 mg/L erreicht, was den geringeren organischen Kohlenstoffgehalt des Farbstoffgemischs im Vergleich zur Modellfarbstoffverbindung Tatrazin zeigt. Wie aus Abb. 21 hervorgeht, ist die TOC-Entfernung bei synthetischem Abwässern ähnlich wie bei Tartrazin. Daraus lässt sich schließen, dass das Vorhandensein verschiedener Farbstoffe in der Lösung keine wesentliche Rolle bei der TOC-Entfernung spielt.

#### Synthetische Abwasser vs. Reale Abwasser:

Das aus Indien nach Deutschland gelieferte reale Abwasser (1 L) wurde verdünnt, um es in zwei Experimenten zu untersuchen. Zunächst wurden 500 ml reales Abwasser mit 500 ml DI-Wasser gemischt, und anschließend wurden 500 ml echtes Abwasser mit 500 ml der Salzmischung verdünnt. Beide Lösungen wurden in der gleichen elektrochemischen Zelle und unter den gleichen Versuchsbedingungen behandelt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 22 (A) dargestellt und mit denen des synthetischen Wassers verglichen. Demnach zeigt die TOC-Entfernung für reale Abwasser-Lösungen einen ähnlichen Trend, der etwas geringer ist als der von synthetischen Abwässern. Ein Grund dafür könnte die komplexere Wassermatrix von echten Abwässern im Vergleich zu synthetischem Abwasser sein.

Für die reale Abwasserlösung wurde zusätzlich eine Analyse des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) durchgeführt, die ein typischer Test in Kläranlagen ist; die Ergebnisse sind in Abbildung 22 (B) dargestellt. Interessant ist, dass trotz des Rückgangs der TOC-Konzentration nach der anodischen Oxidation ein Anstieg des CSB von etwa 20 mg/L auf etwa 60 mg/L nach der Behandlung zu beobachten ist. Dieser Anstieg des CSB kann auf die Bildung anorganischer oxidierbarer Verbindungen, z. B.  $\text{NH}_3$  und  $\text{NO}_2$ , die Bildung von Oxidationsnebenprodukten oder eine Kombination aus beidem zurückgeführt werden. Bei der anodischen Oxidation können sich anorganische Verbindungen wie  $\text{NH}_3$  bilden, die zum Anstieg des CSB beitragen können, da sie oxidierbar sind. Außerdem können bei der anodischen Oxidation lange Moleküle in kleinere Moleküle zerlegt werden, die leicht oxidierbar sind und bei der CSB-Messung oxidiert werden.

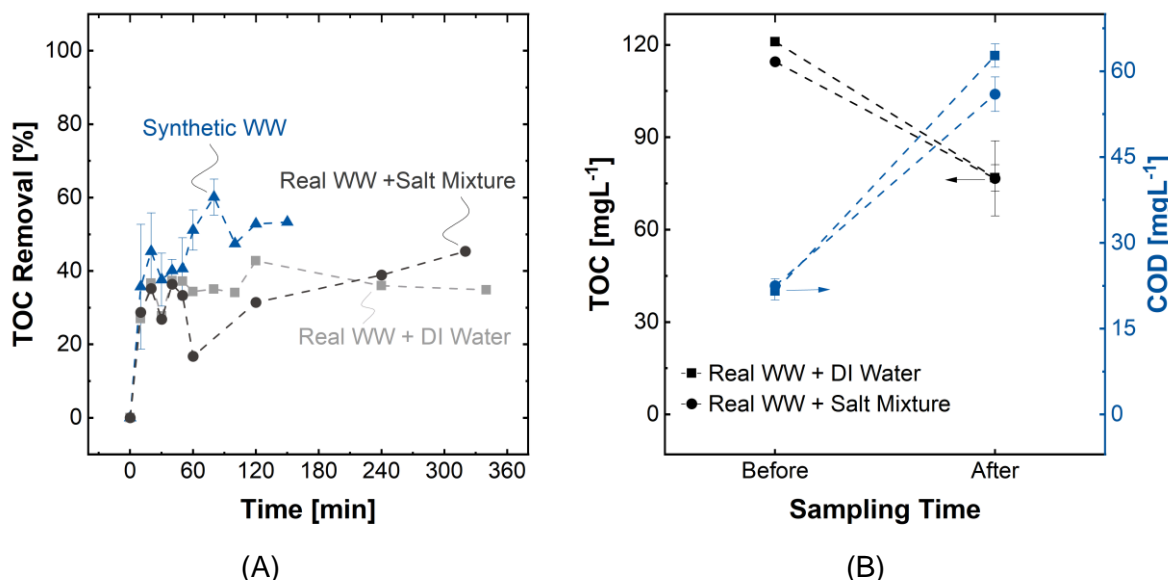


Abbildung 21: TOC-Entfernungseffizienz über die Zeit (A) und CSB- und TOC-Konzentration vor und nach der anodischen Oxidation (B) für reale Wastewater-Lösungen in einem kontinuierlichen Modus bei 2,5 ml/min.

Abbildung 22 zeigt ein Foto der echten (A) und der synthetischen (B) Wastewater-Lösung vor und nach der anodischen Oxidation. Wie auf dem Bild zu sehen ist, kann die anodische Oxidation mit BDD die Lösung in beiden Fällen stark entfärben, was die Durchführbarkeit dieser Technik zur Entfernung von organischen Stoffen, insbesondere von

Farbstoffverbindungen, belegt. Außerdem ist zu erkennen, dass die mit der Salzmischung verdünnte Lösung von echtem Wastewater eine klarere Lösung aufweist als die mit DI-Wasser verdünnte (Abb. 22 (A)), was auf das Vorhandensein anderer oxidativer Spezies, z. B. Chlor, hinweist, wie es bei der Tatrazinlösung und der Salzmischung beobachtet wurde.

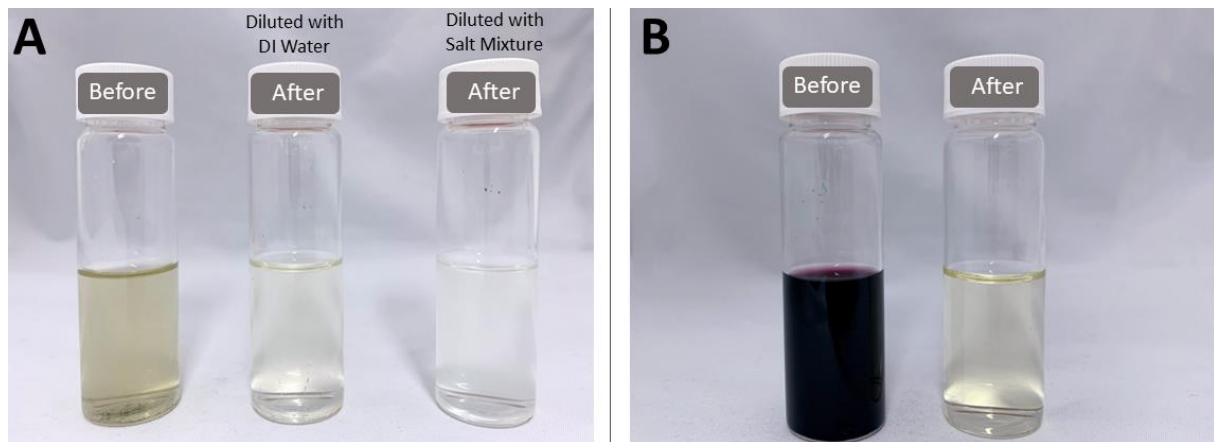


Abbildung 22: Foto von echtem (A) und synthetischem (B) Abwasser vor und nach der anodischen Oxidation im kontinuierlichen Modus.

### Entsalzung mit FlowCDI:

Wie bereits erwähnt, wurden alle Lösungen mit Ausnahme derjenigen mit Tatrazin und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  gesammelt und in einem FlowCDI-Modul entsalzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 23 dargestellt, die den zeitlichen Verlauf der Leitfähigkeit der Lösungen in einem Batch-Modus zeigt.

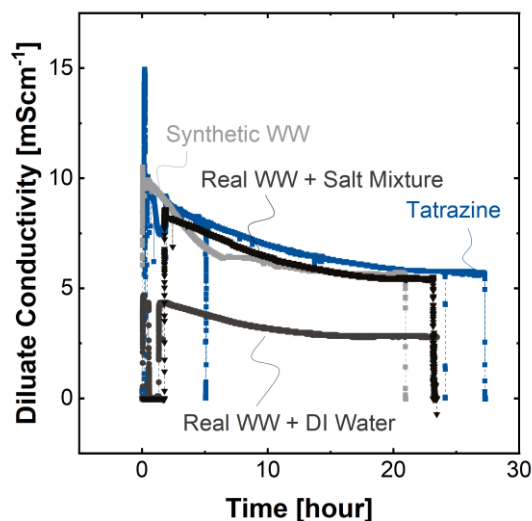


Abbildung 23: Die Leitfähigkeit der behandelten Lösungen nach anodischer Oxidation (Diluat) im Laufe der Zeit während der FlowCDI-Entsalzung im Batch-Modus.

Nach Abbildung 23 beginnt die Leitfähigkeit in allen Fällen mit Ausnahme von "Real Wastewater + DI-Wasser" bei etwa 10 mS/cm und sinkt auf etwa 5,5 mS/cm. Die Anfangsleitfähigkeit von "Real Wastewater + DI-Wasser" ist aufgrund der Verdünnung mit DI-Wasser fast halb so hoch wie die der anderen Lösungen. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Entsalzungseffizienz der Lösungen nach der anodischen Oxidation nicht von der Zusammensetzung der Lösung abhängt und keine signifikanten Unterschiede zwischen synthetischem und echtem Abwasser bestehen.

### **WP3: Case study and technology evaluation**

Im Rahmen des Arbeitspaketes 3 war die RWTH zur Konstruktion und zum Aufbau der FixedCDI Pilot-Anlage beim Kooperationspartner TWIC beratend tätig. Zum Erfahrungsaustausch bezüglich FixedCDI-Anlagen wurde ein Forschungsaufenthalt eines indischen Projektpartners des IITM für 4 Wochen in unseren Laboren realisiert.

### **Verwertung der Forschungsergebnisse und Veröffentlichungen**

Auf Seite der AVT.CVT wurde ein EXIST-Forschungstransfer Antrag gestellt, der die Optimierung und Kommerzialisierung der FlowCDI-Technologie beinhaltet. Im Rahmen des Antrags soll das Start-up „Amovion“ ausgegründet werden. Die Ausgründung soll im Jahr 2025 erfolgen. Das Start-up könnte als Partner oder Zulieferer in möglichen Folgeprojekten auftreten. Des Weiteren wurden die Forschungsergebnisse in diesem Projekt bezüglich WP1.3 zur gleichzeitigen Salz- und Farbstoffentfernung in der Fachzeitschrift „Journal of Water Process Engineering“ veröffentlicht. (DOI: 10.1016/j.jwpe.2024.104954)

Eine weitere Veröffentlichung der Ergebnisse zum Zwei-Zell-Ansatz ist derzeit geplant.

### **Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Für die Durchführung von FlowCDI-Experimenten wurde ein neues Versuchssystem bestehend aus Magnetrührern zum Mischen der Fließelektroden, Pumpen für Fließelektroden, Diluat- und Konzentratströme sowie eines Potentiostaten zum Erzeugen eines elektrischen Feldes aufgesetzt. Die genannten Geräte wurden über Position F0850 finanziert. Die restlichen Bestandteile des Setups wie Schläuche, Membranen, Aktivkohle, usw. wurden als Verbrauchsmaterial über F0838 finanziert. Während des Projektes konnte ein Austausch eines Gastwissenschaftlers des IITM für 4 Wochen an der RWTH im Umgang mit FixedCDI unterwiesen werden, welcher über F0842 finanziert wurde. Der Besuch der indischen Partner in Chennai im Rahmen eines Eco-Toxikologie-Workshops und die Einweihung der FixedCDI-Pilotanlage des Projektpartners TWIC in Tirupur wurde über die Kostenstelle F0845 finanziert. Die Personalmittel aus Position F0812 wurden für die Finanzierung eines Doktoranten verwendet, welcher die Arbeiten Seitens der RWTH AVT.CVT für dieses Projekt durchgeführt und beaufsichtigt hat.

### **Fortschritt auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen**

Die Kombination aus FlowCDI und elektrochemischem Abbau von organischen Schadstoffen mittels Bor-dotierten Diamantelektroden, die zum Zwei-Zellen-Ansatz führte, basiert auf 2022 veröffentlichten Ergebnissen einer Forschungsgruppe aus Seoul, Korea (<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586621020396>).

# Kurzbericht

---

**Zuwendungsempfänger:** Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

---

**Förderkennzeichen:** 01DQ20010B

---

**Vorhabenbezeichnung:** EfectroH2O - Effekt-basiertes Monitoring demonstriert die Effizienz von elektrisch betriebenen Wasser-Aufbereitungsprozessen zur Entfernung von Salzen und organischen Spurenstoffen aus Prozesswasser

---

**Laufzeit des Vorhabens:** 01.08.2020 – 31.03.2024

---

**Berichtszeitraum:** 01.08.2020 – 31.03.2024

---

Im Rahmen des IGSTC 2+2 Programmes „EfectroH2O“ lag die Aufgabenstellung für die RWTH Aachen University in der Etablierung einer Technologie zur kontinuierlichen Entfernung von Salzen und Mikroschadstoffen, um die Wasserverschmutzung von industriellen Abwässern am Fallbeispiel indischer Textilindustrie zu reduzieren. Dazu wurde die neue FlowCDI-Technologie unseres Institutes zunächst angepasst, um eine möglichst hohe Entsalzung zu erzielen. Bei FlowCDI werden im Gegensatz zur herkömmlichen FixedCDI Fließelektroden aus Aktivkohlepartikeln zur kontinuierlichen Entfernung von Ionen aus einem Feed-Strom eingesetzt. Im Rahmen des Projektes ist zudem eine FixedCDI-Pilotanlage beim indischen Projektpartner **TWIC** aufgebaut worden. Die Erfahrungen unseres Instituts mit FixedCDI wurden den indischen Projektpartnern des **IITM** im Rahmen eines 4-wöchigen Besuchs in unseren Laboren geteilt.

## WP1.3: Benchscale FlowCDI – Selektivität verbessern:

Zunächst wurden Salzlösungen mit NaCl getestet, anschließend wurden auch Salzmischungen (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, NaHCO<sub>3</sub>) getestet. Danach wurde noch Tartrazin als Modellfarbstoff der Azofarbstoffe hinzugefügt, welcher ebenfalls häufig Anwendung in der Textilindustrie findet. Das FlowCDI-Modul beinhaltete eine Anionentauschermembran (AEM), eine Kationentauschermembran (CEM) und eine Mikrofiltrationmembran (MF). Das so konstruierte Modul erwies sich als wirksam bei der Behandlung von einzelnen Salzen (NaCl), dem Salzmischung (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl, NaHCO<sub>3</sub>) und dem synthetischen Abwasser mit 2,1 g/L Tartrazin und der Salzmischung. Bei einer Verdünnung von 0,41mL/min konnte der Farbstoff Tartrazin zu mehr als 80% entfernt und das Abwasser zu 70% entsalzt werden. Bei Verwendung höherer Farbstoffkonzentrationen (10g/L Tartrazin) wurde der Farbstoff immer noch zu mehr als 80% entfernt, aber die Salz Entfernung wurde auf 57% reduziert. Daher scheint das Verfahren am besten für Abwasser mit nur mäßiger organischer Verunreinigung geeignet zu sein. Mehr als 95% der Salze und Farbstoffe konnten, zudem aus den synthetischen Abwässern entfernt werden, wenn die Flussrate auf 0,08mL/min gesenkt wurde. So konnte ein verschmutztes Brackwasser, wie es für die Textilindustrie typisch ist, behandelt werden, um ein zufriedenstellend sauberes Abwasser mit einer Salzkonzentration von weniger als 0,3g/L und einer Tartrazinkonzentration von weniger als 50 mg/L zu erhalten. Ein solcher Diluatstrom ließe sich in der Textilfabrik wiederverwenden, wodurch der Süßwasserbedarf gesenkt werden würde.

Die Aktivkohle-Durchflusselektroden wiesen eine hohe Adsorptionskapazität für Tartrazin auf. Diese Adsorption ermöglichte nicht nur die Reinigung eines synthetischen Abwasserstroms, sondern auch die Trennung der entfernten Bestandteile in eine organische und eine anorganische Fraktion. Die Salze können in den Konzentratstrom transportiert werden, wodurch ein salzhaltiges Wasser entsteht, das durch Kristallisation behandelt werden kann. Die organischen Bestandteile reichern sich in der Fließelektrode an, wo sie oxidiert werden können.

## WP1.5: Anpassung FlowCDI – Degradierung und Entfernung organischer Substanzen + Entsalzung

Zur Kombination von Degradierung organischer Substanzen mittels advanced oxidation (AO) und Entfernung von Salzen und degradierten organischen Stoffen wird ein Zwei-Zell-Ansatz verfolgt, da aufgrund der Verwendung einer MF-Membran die Membran instabil wird und die Entsalzungseffizienz absinkt. So soll die erste Zelle für die anodische Oxidation und die Degradierung der organischen Substanzen verantwortlich sein, während die zweite Zelle für die Entsalzung und Entfernung der Schadstoffe mittels FlowCDI zuständig ist.

In den AO-Experimenten mit 2127mg/L Tartrazin wurden innerhalb von 60 Minuten bei einer Stromdichte von 10 mA/cm<sup>2</sup> eine Tartrazin-Entfernungseffizienz von 48% und eine TOC-Entfernungseffizienz von 8% erreicht. Die Abscheidegrade wurden durch die Anwendung höherer Stromdichten erhöht. Durch die Zugabe von NaCl zum Trägerelektrolyten bei gleicher Leitfähigkeit wurden sowohl die Tartrazin- als auch die TOC-Entfernungseffizienz um das 1,4-fache erhöht. Die Oxalatproduktion (Abbauprodukt von Tartrazin) während der AO wurde überprüft. Bei einer Durchflussrate von 1,6 mL/min und einer Zufuhr von 100 mM NaCl wurde ein Entsalzungsgrad von 70 % erreicht. Die Zugabe der Anionen Sulfat und Bicarbonat bei gleicher Leitfähigkeit führte zu einem Entsalzungsgrad von 68 %. Die Zugabe der Kationen Magnesium und Calcium führte zu Ablagerungen auf den Ionenaustauschermembranen, die den elektrischen Widerstand erhöhten. Es wurde die Bildung der Salze Magnesiumhydroxid und Calciumcarbonat festgestellt.

Modelllösung aus 10 mM Acetat und Oxalat, die eine 40 %ige Umwandlung von Tartrazin in Carboxylate initiiert, wurde mit der FlowCDI bei einer Flussrate von 1,6 mL/min zu 96 % entfernt. Durch Zugabe der anorganischen Salze aus dem Textilabwasser und damit Erhöhung der Salzkonzentration auf 139 mM wurde eine durchschnittliche Entfernungseffizienz von 68 % erreicht. Chlorid wies die höchste Selektivität auf, gefolgt von Oxalat, Sulfat, Bicarbonat und Acetat. Bicarbonat und Acetat adsorbieren an der Aktivkohle der Durchflusselektrode, was zu einem Anstieg des elektrischen Widerstands führt. Durch eine Änderung des Membranaufbaus (AEM-CEM-AEM zu CEM-AEM-CEM) und den dadurch bedingten Ausschluss der Anionen von der Durchflusselektrode wurde der Stromabfall deutlich verringert. Außerdem zeigten Rückspannungs- und Pulsexperimente die Möglichkeit, adsorbierte Ionen teilweise wieder zu desorbieren.

Durch die Verwendung eines echten AO-Abwassers als Feed für FlowCDI kann eine TOC-Entfernungseffizienz von 12 % erreicht werden. Diese ist niedriger als die der Modelllösung, was auf anderer und größerer Oxidationsnebenprodukte zusätzlich zu den Carboxylaten im realen Abwasser zurückzuführen ist. Es wurde gezeigt, dass die TOC-Entfernung mit FlowCDI deutlich energieeffizienter ist als die TOC-Entfernung mit AO. Trotz einer fünfmal geringeren Stromdichte und einer achtmal größeren TOC-Entfernung ist für die TOC-Entfernung mit FlowCDI siebenmal weniger Energie erforderlich als mit AO, da die organischen Stoffe nicht weiter degradiert werden, sondern lediglich ein geladenes Teilmolekül entsteht.

#### WP1.4: Benchscale FlowCDI – Industrielle Abwasser

Zum Abschluss wurden mit dem etablierten Zwei-Zellen-Ansatz Entsalzung und Degradationsversuche mit industriellen Abwässern durchgeführt. Die industriellen Abwässer wurden vom indischen Industriepartner **TWIC** zur Verfügung gestellt. Bei der Degradation mittels AO konnten TOC-Entfernungsraten von bis zu 45% nach 300min erreicht werden. Viel entscheidender als die TOC-Entfernung in der AO-Zelle ist jedoch die Entfernung der Abbauprodukte in der FlowCDI-Zelle. Dort konnten bei Leitfähigkeitsmessungen, die ein Indikator für die Konzentration an Salzen in der Lösung ist, ein sehr ähnlicher Verlauf der Leitfähigkeit bei synthetischen, wie bei echten Abwässern inkl. Salzen beobachtet werden. Dies zeigt, dass zum einen die Nutzung von synthetischen Abwässern valide war und zum anderen, dass auch mit industriellen Abwässern die Kombination aus AO und FlowCDI im Zwei-Zell-Ansatz grundsätzlich funktioniert. Des Weiteren wurde gezeigt, dass lediglich eine partielle Degradierung der organischen Stoffe mittels der energie-intensiven AO notwendig ist. Durch die partielle Degradierung werden ionische Abbauprodukte gebildet, die mittels FlowCDI energie-effizienter aus den Abwässern entfernt werden können. Die behandelten Abwässer wurden zum Projektpartner nach **Frankfurt** für weitere Eco-Toxizitäts-Test gebracht.