

---

Name der Forschungsstelle(n)

---

/  
AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

---

Bewilligungszeitraum

## **Schlussbericht für den Zeitraum :**

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

Normalverfahren

Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

---

Ort, Datum

---

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

## Zusammenfassung

Laborversuche zeigten, dass die Verkalkung von BDD-Stacks in harten Wässern durch die Umpolung der Elektroden herabgesetzt wurde, jedoch nicht vollständig vermieden werden konnte.

Es wurde eine Versuchsanlage aufgebaut in der an den BDD-Elektrodenstacks unter praxisnahen Bedingungen Ozon erzeugt wurde. In dieser Versuchsanlage wurden verschiedene Polarisationsroutinen zur Umpolung der Elektroden getestet. Dabei zeigte sich, dass bei kurzen Umpolintervallen von 2 und 4 Minuten höhere Ozonkonzentrationen erzeugt wurden und die Elektroden nicht so stark verkalkten. Damit wurde jedoch auch das Prozesswasser weniger stark enthärtet. Bei langen Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten wurde weniger Ozon erzeugt, das Prozesswasser jedoch stärker enthärtet, da sich mehr Kalk auf den Elektroden ablagerte. Der Kalk, der sich im Elektroden-Stack zwischen den BDD-Elektroden und der Nafion-Membran, die als Festelektrolyt dient, bildete, konnte auch mit Säuren nicht vollständig wieder gelöst werden. Dies belegten unter anderem Impedanzmessungen, die dazu eingesetzt wurden, die Verkalkung eines Stacks online zu verfolgen, ohne dass dieser ausgebaut werden musste. Die Kalkrückstände auf dem BDD-Stack führten dazu, dass die Impedanz, bzw. der Widerstand des Stacks und damit auch die Spannung zwischen den Elektroden bei der Ozonerzeugung anstiegen.

Um eine gleichzeitige Ozonerzeugung und Enthärtung zu realisieren, wurden in der Versuchsanlage BDD-Stacks mit Edelstahl- und Graphit-Kathoden mit und ohne Umpolung getestet. Dabei zeigte sich, dass auch hier die Verkalkung zwischen Kathode und Membran die Ozonerzeugung beeinträchtigte.

Versuche zum Einfluss der Nafion-Membran zeigten, dass ein Austausch verblockter Membranen gegen neue Membranen die Ozonproduktion an einem BDD-Stack deutlich verbesserte. Auch der Anpressdruck und die Ausrichtung der Membranen beim Einbau in den Stack hatten einen großen Einfluss auf die Ozonerzeugung. Wurden zwei Nafion-Membranen zwischen zwei BDD-Elektroden so angeordnet, dass die Sperrschichten der Membranen den Elektroden abgewandt waren, konnte bei niedrigeren Spannungen eine höhere Ozonkonzentration erzielt werden. Die Ergebnisse zeigen, dass eine gleichzeitige Enthärtung und Ozonisierung des Prozesswassers möglich ist, die Kalkabscheidung auf den Elektroden dabei jedoch nicht vollständig verhindert werden kann. Damit wurde das Ziel des Vorhabens teilweise erreicht.

Zur Umsetzung einer kombinierten Enthärtung und Desinfektion an einem BDD-Stack sollte der Desinfektion mit dem BDD-Stack eine Enthärtung vorgeschaltet werden oder eine Alternative zur Nafion-Membran als Festelektrolyt gefunden werden.

Das Forschungsvorhaben (AiF-Nr. 15506 N) wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft der industriellen Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

<b>1</b>	<b>Forschungsthema</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>Forschungsziel</b>	<b>6</b>
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>6</b>
4.1	Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags	6
4.2	Laborversuche zur Untersuchung der Mikrokinetik	9
4.3	Aufbau eines Versuchsstandes zur Ozonproduktion	18
4.4	Entwicklung von Polarisationsroutinen	28
4.5	Hydrodynamische Bedingungen	34
4.6	Elektroden- und Modul-Design	37
4.7	Langzeitversuche	51
4.8	Schlussfolgerungen und Ausblick	60
<b>5</b>	<b>Bedeutung der Ergebnisse für die Praxis</b>	<b>62</b>
5.1	Auswirkungen der Ergebnisse auf den wissenschaftlich technischen Fortschritt und Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)	63
<b>6</b>	<b>Kenntnistransfer</b>	<b>64</b>
6.1	Veröffentlichung der Forschungsergebnisse Publikationen, Vorträge und Poster	64
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>65</b>

# 1 Forschungsthema

Entwicklung eines elektrochemischen Moduls zur kombinierten Wasserdesinfektion und Kalkprävention

## 2 Grundlagen

Für viele technische Prozesse sind Desinfektionssysteme unverzichtbar. Hierzu zählen Kühlwasserkreisläufe, geothermische Anlagen, Prozess- und Grauwassersysteme, wie z.B. Autowaschanlagen, sowie die Wasseraufbereitung von Fisch- und Algenzuchtanlagen. Die Desinfektion kann mit unterschiedlichen Methoden realisiert werden. Neben der Dosierung von Bioziden und der Bestrahlung mit UV-Licht gewinnen vor allem elektrochemische Methoden an Bedeutung. Die wichtigsten Substanzen für die Desinfektion sind Chlor, Chlordioxid und Ozon, wobei Ozon im Gegensatz zu den Chlorverbindungen umweltfreundlich ist, weil keine Chemikalien zugesetzt werden müssen und keine unerwünschten Desinfektionsnebenprodukte entstehen. Ozon kann durch UV-Bestrahlung, im elektrischen Lichtbogen und bei der Elektrolyse von Wasser erzeugt werden. Die elektrolytische Ozonherstellung kann im Gegensatz zu den anderen Herstellungsverfahren in situ im zu behandelnden Wasser erfolgen. In den hier zu untersuchenden Desinfektionsmodulen, die erst seit einigen Jahren auf dem Markt sind, wird zwischen zwei Elektroden eine Ionenaustauscher-Membran montiert (SPE-Technologie, solid polymer electrolyte). Dieser Elektrodenaufbau ermöglicht die Elektrolyse auch in Wässern mit niedriger Leitfähigkeit. Als Elektroden für die Ozonherstellung können dimensionsstabile Anoden (DSA, Titan beschichtet mit Mischoxiden [1]), Bleidioxid [2] oder bordotierte Diamantelektroden (BDD) [3] eingesetzt werden. BDD-Elektroden sind eine Neuentwicklung mit hohem Marktpotenzial, die erst seit etwa fünf Jahren kommerziell erhältlich sind. Diese Elektroden zeichnen sich durch hohe mechanische, thermische, chemische und elektrochemische Stabilität aus. An den BDD-Anoden bildet sich bei hohen Stromdichten Ozon nach Gleichung 1:

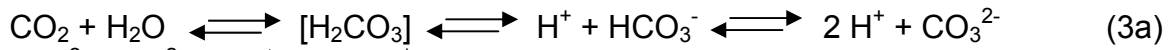


Module zur elektrochemischen Ozonherstellung sind wartungsarm, einfach zu bedienen und stellen geringe Anforderungen an die vorhandene Infrastruktur. Aufgrund dieser Eigenschaften besitzen diese Anlagen nicht nur in Industriestaaten, sondern auch in Schwellen- und Entwicklungsländern ein hohes Marktpotential, insbesondere durch die Möglichkeit, mit Hilfe einer photovoltaischen Stromerzeugung, netzunabhängig zu arbeiten. Auch mobile Anwendungen, z. B. im Zivil- und Katastrophenschutz, sind möglich.

Im Dauerbetrieb in harten Wässern zeigten BDD-Elektroden, die als Kathode geschaltet waren, starke Kalkablagerungen. Die Ursache hierfür ist die lokale Erhöhung des pH-Wertes aufgrund der Wasserstoffentwicklung (Gleichung 2).



Diese pH-Änderung führt zur Verschiebung des Kalk-Kohlensäure-Gleichgewichtes vor der Elektrode (Gleichung 3a) in Richtung der ausfallenden Carbonate (Gleichung 3b; vorwiegend  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{MgCO}_3$ ).



In einigen Fällen mussten die Module nach kurzer Betriebszeit abgeschaltet und mit Säure entkalkt werden. Für den rentablen und wartungsarmen Betrieb dieser Module auch in harten Wässern, z. B. in Kühlwasser, soll deshalb im Rahmen dieses Forschungsprojektes ein Verfahren entwickelt werden, bei dem die Kalkbildung an der Kathode soweit kontrolliert wird, dass eine Abschaltung der Elektroden zur Kalkentfernung nicht mehr erforderlich ist.

Hartes Wasser begünstigt nicht nur die Bildung von Kalkablagerung auf den Elektroden. Hydrogencarbonate und Carbonate vermindern auch die Effizienz der Entkeimung. Die desinfizierende Wirkung von Ozon beruht nur in geringem Maße auf der direkten Reaktion des Ozons mit Wasserinhaltsstoffen (meist unter Bildung von Ozoniden), sondern vor allem auf der Bildung sehr reaktiver Hydroxyl-Radikale, die beim Zerfall von Ozon entstehen.

Hydrogencarbonat- (Gleichung 4a) und Carbonat-Ionen (Gleichung 4b) wirken als Radikalfänger für die Hydroxyl-Radikale und vermindern somit deren Desinfektionsleistung [4].



Eine Verminderung der Carbonat-Härte durch kontrollierte, elektrochemische Kalkausfällung würde somit die Desinfektionsleistung steigern. Die Integration einer elektrochemischen Wasserenthärtung in die bestehenden Desinfektionsmodule würde auch einen zusätzlichen Nutzen des Moduls generieren, z. B. durch Verminderung der Kalkablagerungen auf nachgeschalteten Wärmeaustauschern.

Bei dem beantragten Forschungsvorhaben handelt es sich um eine produktorientierte Aufgabenstellung.

Die in den Desinfektionsmodulen verwendeten bordotierten Diamant-Elektroden (BDD) sind eine Neuentwicklung des Fraunhofer Institutes für Schicht- und Oberflächentechnik in Braunschweig und der École Polytechnique Fédérale de Lausanne. Die Herstellung der einige  $\mu\text{m}$  dicken bordotierten Diamantschichten erfolgt durch einen CVD-Prozess, bei dem metallisches Trägermaterial beschichtet wird [3]. Durch die Bordotierung werden die Diamantschichten elektronisch leitend. Eine Besonderheit dieser Elektroden sind die große Korrosionsbeständigkeit und elektrochemische Stabilität und die hohen kathodischen (-1,2 V vs. SHE) und anodischen Überspannungen (+2,6 V vs. SHE) für die Wasserelektrolyse [5]. Damit besitzen BDD das größte bisher bekannte Potentialfenster in wässrigen Lösungen und bieten sich für eine Vielzahl von Anwendungen, z. B. in der Wasser- und Abwasser-Behandlung, an [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15].



**Abb.1:**  
**Desinfektionsanlage mit BDD-Elektroden**  
**in einem Kühlturm bei Schrobenhausen**  
**(Esau & Hueber GmbH)**

Aufgrund der genannten Eigenschaften sind BDD-Elektroden für den Einsatz beispielsweise in der Desinfektion von Kühlwasserkreisläufen besonders geeignet (Abb.1).

Bei der elektrolytischen Desinfektion in technischen Anlagen wird bei Volumenströmen von 10 bis 2500 m<sup>3</sup>/h an der Anode bei Stromdichten von üblicherweise 80 mA/cm<sup>2</sup> Ozon (und Sauerstoff) gebildet (siehe Gleichung 1). Außerdem entstehen Hydroxyl-Radikale, die eine hohe Reaktivität und somit Desinfektionsaktivität, jedoch nur eine geringe Lebensdauer aufweisen (advanced oxidation process AOP) [16]. Das gebildete Ozon zeigt aufgrund seiner längeren Lebensdauer desinfizierende Wirkung auch in von der Anode entfernten Bereichen. Des weiteren kann sich an der Anode auch Wasserstoffperoxid bilden (Gleichung 5).

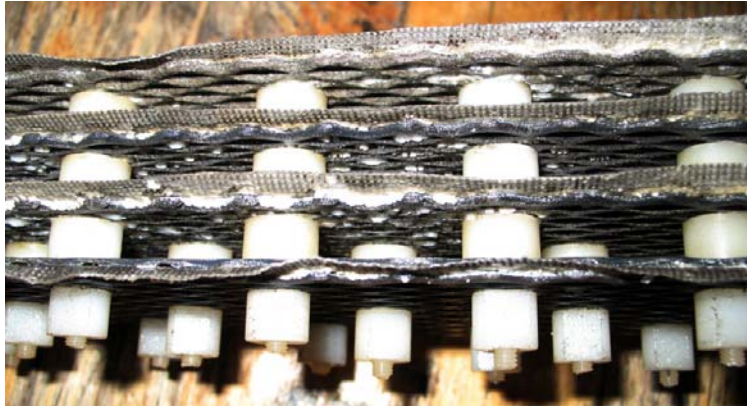


Wasserstoffperoxid und Ozon können unter Bildung von Hydroxylradikalen miteinander reagieren (Gleichung 6) und somit zur Desinfektion im Wasser beitragen.



Der Anteil an gebildeten Hydroxyl-Radikalen, Ozon und Wasserstoffperoxid hängt von der Stromdichte und den hydrodynamischen Bedingungen ab.

Für die elektrolytische Wasserdessinfektion wurde von einigen Anbietern eine Elektrodenanordnung nach der SPE-Technik (solid polymer electrolyte [17]) gewählt. In dieser Bauform sind zwei BDD-beschichtete Streckmetallelektroden, getrennt durch eine Kationenaustauschermembran (z. B. Nafion®), miteinander verschraubt. Dieses System ermöglicht die Elektrolyse ohne Zugabe von Leitsalz auch in Wässern mit geringer Leitfähigkeit und die einfache Zusammenfassung mehrerer Elektrodensysteme zu Zellenstapeln (Stacks). Beim Betrieb dieser Elektrodensysteme in harten Wässern, z. B. Kühlwasser, zeigte sich, dass es auf den Kathoden innerhalb kurzer Zeit zu massiven Kalkablagerungen kommt (Abb.2).



**Abb.2:**  
**Kalkablagerungen auf den Kathoden**  
**eines BDD-Stacks**  
**(4 Anoden und 4 Kathoden jeweils**  
**getrennt durch Nafion-Membranen)**  
**nach dem Einsatz in sehr hartem**  
**Prozesswasser der**  
**Lebensmittelindustrie**  
**(CONDIAS GmbH)**

Durch Umpolen der Elektroden und dem damit verbundenen, lokalen Ansäuern der Lösung vor der zuvor als Kathode geschalteten Elektrode (siehe Gleichung 1) konnte die Kalkschicht teilweise wieder aufgelöst werden. Dies gelingt jedoch nicht in allen Fällen in genügendem Maße. Speziell bei Streckmetallelektroden mit kleiner Maschenweite, verbleibt eine Kalkschicht zwischen der Elektrode und der Ionenaustauscher-Membran, was bereits nach einer Betriebszeit von etwa 90 Minuten zur Verminderung der Elektrolyse-Leistung des Moduls führt. Möglicherweise werden die Kalkablagerungen während des Umpolens nicht vollständig aufgelöst, so dass sie nach der darauf folgenden, erneuten Umpolung wieder als Kristallisationskeime für die weitere Kalkablagerung wirken. Dieser Mechanismus wird für das Umpolen von DSA-Elektroden-Stacks bei der elektrochemischen Hypochlorit-Herstellung beschrieben [18]. Eine systematische Untersuchung zur Lösung dieses Problems wurde bei den neuen Systemen bisher nicht durchgeführt.

### 3 Forschungsziel

In diesem Forschungsprojekt sollte ein elektrochemisches Modul zur Desinfektion und Enthärtung entwickelt werden. In einem bereits bestehenden Modul wurde an bordotierten Diamantelektroden Ozon für die Desinfektion des Wassers erzeugt. Zusätzlich sollte mit diesem Modul eine Enthärtung des Wassers durchgeführt werden. Dabei sollten Kalkablagerungen auf den Elektroden, die zur Verkürzung der Standzeiten führen, vermieden werden.

Dazu wurden folgende Ziele angestrebt:

- Untersuchung der Kalkabscheidung -auflösung in Laborzellen
- Aufbau eines Versuchsstandes
- Entwicklung von Polarisationsroutinen
- Variation des Moduldesigns:  
Anordnung der Membranen sowie Form und Dimension der Elektroden
- Variation der Hydrodynamische Bedingungen
- Durchführung von Langzeitversuchen unter Berücksichtigung von Stagnationszeiten

Die begleitende Analytik erfolgte sowohl auf der Basis von Probenahmen (ex situ) als auch während des Betriebs im Versuchsstand (in situ). Dabei wurde das gebildete Ozon mit einem Ozon-Sensor verfolgt sowie mit UV-Spektroskopie bestimmt und die Wasserhärte mit Leitfähigkeits-Sensoren verfolgt sowie mit Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS) bestimmt. Die Morphologie der Ablagerungen auf den Elektroden und Membranen wurde mit Lichtmikroskopie und Rasterelektronen-Mikroskopie charakterisiert (REM). Die Kristallstruktur der Kalkablagerungen wurde mit Röntgenbeugung (XRD) bestimmt. Die quantitative Bestimmung der Kalkschichten erfolgte nach Auflösen mit Säure durch AAS. Die Kalkschichten auf den Elektroden wurden zusätzlich mit Impedanzspektroskopie (EIS) charakterisiert.

### 4 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.1 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Entsprechend den Zielsetzungen wurden umfangreiche Testreihen durchgeführt. Die folgende Auflistung fasst die durchgeführten Untersuchungen zusammen.

- *Untersuchung der Mikrokinetik*

Es sollte die Mikrokinetik der Kalkabscheidung und der Kalkauflösung auf BDD-Elektroden in Laborzellen systematisch untersucht werden. Dabei sollte neben der Kinetik dieser Prozesse auch die Stromausbeute sowie die Kristallstruktur (Calcit, Aragonit) des elektrochemisch gefällten Kalks bestimmt werden. Diese Untersuchungen sollten mit Frankfurter Stadtwasser (Härtebereich 2-3), das zusätzlich aufgehärtet werden kann, und mit synthetischem Trinkwasser durchgeführt werden.

Im Batch-Versuch wurden BDD gezielt verkalkt, die Kristallstruktur mit XRD bestimmt, der Kalk mit verschiedenen Säuren gelöst und die Menge des gelösten Kalks bestimmt. Zusätzlich wurden die gereinigten BDD und Membranen im REM auf nicht gelöste Kalkrückstände untersucht. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.2 beschrieben.



- *Aufbau eines Versuchsstandes*

Es sollte die Makrokinetik der Kalkbildung und der Kalkauflösung auf BDD-Elektroden-Stacks in Desinfektionsmodulen eingehend untersucht werden. Für diese Messungen sollte eine Versuchsanlage eingesetzt werden.

Die Versuchsanlage wurde von der Forschungsstelle in Absprache mit den KMUs des projektbegleitenden Ausschusses konzipiert. Von den KMUs des projektbegleitenden Ausschusses wurden die benötigten Elektroden-Module zur Verfügung gestellt, die Versuchsanlage an der Forschungsstelle in Betrieb genommen und eine maßgeschneiderte Software zur Steuerung entwickelt. Diese Leistungen wurden von den KMUs kostenfrei in das Projekt eingebracht.

Die Elektroden-Module wurden von der Forschungsstelle modifiziert und mit entsprechenden Sensoren zur on line Messung von Ozongehalt und Wasserhärte ausgestattet. Die Versuchsanlage und BDD-Module sind in Kapitel 4.3 beschrieben.

Im Rahmen der Arbeiten an der Versuchsanlage sollten die Polarisationsroutinen, das Elektroden- und Moduldesign und die Hydrodynamischen Bedingungen variiert werden. Die Kriterien für den Erfolg der verschiedenen Maßnahmen sollten die entwickelte Ozonkonzentration, die Verminderung der Wasserhärte und die Reduktion der Kalkablagerung auf den Elektroden sein. Diese Untersuchungen sollten mit Frankfurter Stadtwasser durchgeführt werden.

- *Entwicklung von Polarisationsroutinen*

Die elektrochemische Enthärtung an der Kathode sollte entweder durch Bildung von Calcium-/Magnesium-Carbonat-Mikrokristallen erfolgen, die im Wasser verbleiben, oder durch Bildung größerer Calcium-/Magnesium-Carbonat-Partikel, die sich als Kathodenschlamm auf dem Boden des Moduls absetzen und in definierten Intervallen zu entnehmen sein sollten. Dabei sollten eventuell auf der Kathode zurückbleibenden Kalkablagerungen die Funktionsfähigkeit des Moduls nicht beeinträchtigen.

Die Enthärtung, d. h. Bildung von Kalkkristallen, bei gleichzeitiger Vermeidung einer irreversiblen Verkalkung der Elektroden sollte durch Umpolen erfolgen. Dies sollte mit Hilfe verschiedener Polarisationsroutinen erreicht werden.

Im Rahmen dieser Untersuchungen soll auch geklärt werden, ob die Belastung durch häufiges Umpolen über längere Zeiträume zu einer Verminderung der elektrochemischen Aktivität von BDD-Elektroden führt.

Es wurden Versuche mit verschiedenen Umpolintervallen durchgeführt und die Leitfähigkeit und der Ozongehalt in der Versuchsanlage verfolgt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.4 beschrieben.

- *Elektroden- und Moduldesign*

Form und Dimension der Elektroden sollten variiert werden und unterschiedliche Membranen getestet werden. Außerdem sollte der Einsatz mechanischer Reinigungsverfahren, z.B. durch Körper aus Kunststoff, Keramik oder Metall geprüft werden.

Es wurden Versuche mit Edelstahl und Kohlenstoff-Kathoden in verschiedenen Anordnungen durchgeführt und die Anordnung und Anzahl der Membranen variiert. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.6 beschrieben.

- *Hydrodynamische Bedingungen*

Der Einfluss hydrodynamischer Bedingungen auf die Kalkbildung sollte untersucht werden. Dabei sollte die Strömungsführung im Modul durch direkte Anströmung der Elektroden oder durch Erzeugung turbulenter Strömungen variiert werden. Außerdem sollte die Wirkung von gepulstem Zustrom oder von Rückspülung eingehend untersucht werden.

Es wurden Versuche mit verschiedenen Durchflussraten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.5 beschrieben.

- *Langzeitversuche*

Mit dem Versuchsstand sollten Langzeitversuche durchgeführt werden, um zu prüfen, wie die entwickelten Polarisationsroutinen, das Elektroden- und Moduldesign und die entsprechenden hydrodynamischen Bedingungen zusammenwirken. Dabei sollte auch untersucht werden, wie sich Stagnationszeiten, in denen kein Ozon gebildet wird, auf die Kalkbildung auf den Elektroden und damit auf die Standzeit des Moduls auswirken.

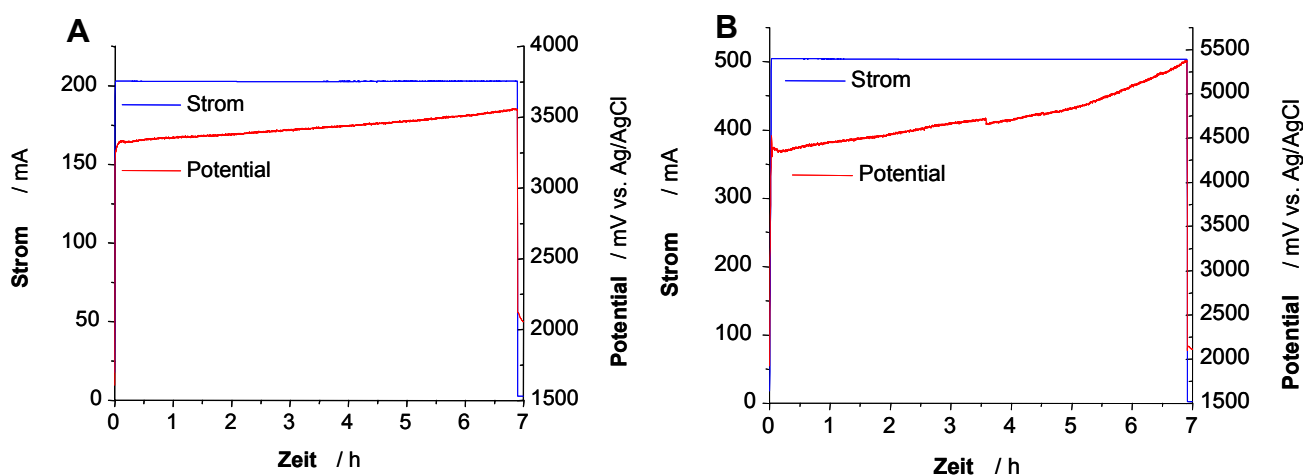
Es wurden Langzeitversuche mit verschiedenen Polarisationsroutinen und Stagnationszeiten durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kapitel 4.7 beschrieben.

## 4.2 Laborversuche zur Untersuchung der Mikrokinetik

Im Labor wurden mit Leitungswasser (Frankfurter Stadtwasser) zunächst Versuche zur gezielten Verkalkung der BDD-Elektroden durchgeführt. Es wurden BDD-Stacks aus 2 BDD Elektroden (Streckmetall) und einer Nafion-Membran im Labormaßstab (Größe 5cm x 3cm) eingesetzt. Der Stack wurde in eine Wanne mit 28l Leitungswasser eingetaucht und das Wasser mit einer Aquariumpumpe umgepumpt.

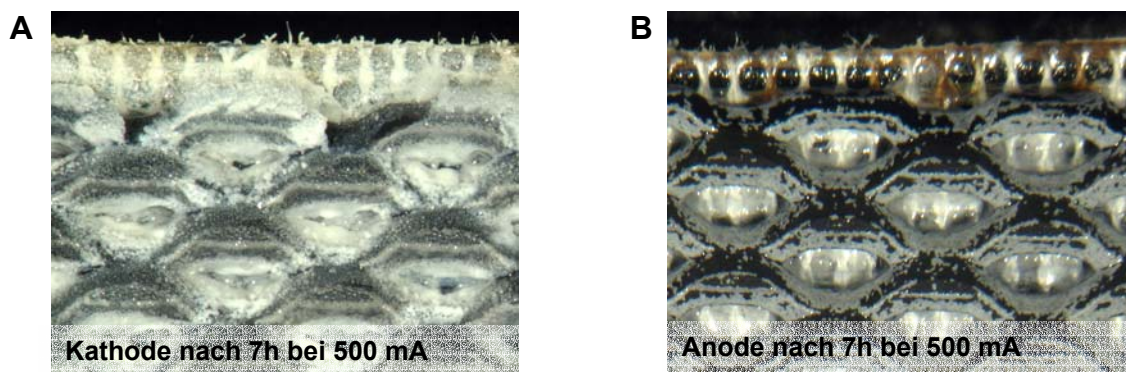
Die Elektroden wurden jeweils 7 Stunden mit 200mA oder 500mA polarisiert ohne umzupolen.

Abb.3A und B zeigt den angelegten Strom und zeitlichen Verlauf der Spannung. Die Spannung (Potential) steigt an der BDD-Anode während der Polarisation mit 500mA stärker an (Abb.3B) als während der Polarisation mit 200mA (Abb.3A). Die Stromausbeute wurde nicht berechnet, da unter den gewählten Bedingungen die Ozonproduktion während des Versuchs nicht quantifiziert werden konnte.



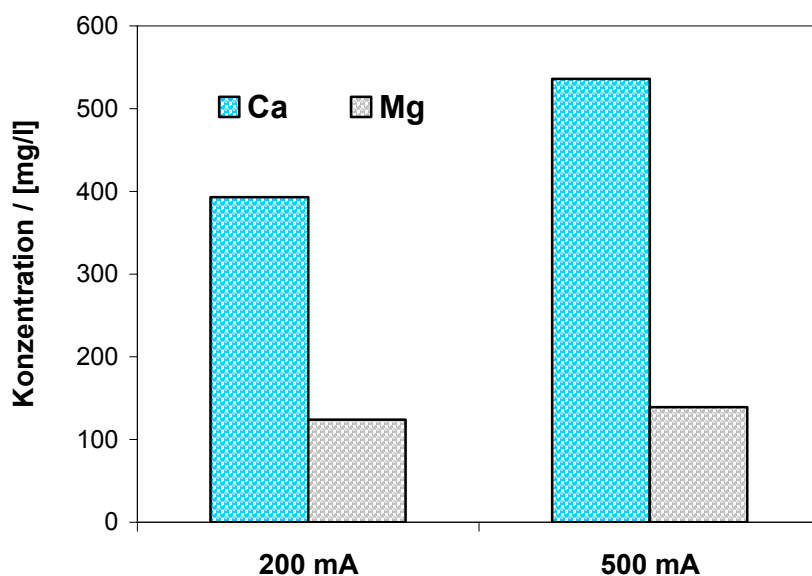
**Abb.3: Anstieg der Spannung (Potential) an der BDD-Anode während der gezielten Verkalkung eines BDD-Stacks im Batch-Versuch mit Leitungswasser ohne Umpolen bei 200mA (A) und 500 mA (B)**

Der Anstieg der Spannung ist auf die Verkalkung der BDD-Kathode zurückzuführen. Nach den Versuchen wurden die BDD-Stacks mit der Stereolupe betrachtet und fotografiert. Bei der Polarisation hat sich auf der Kathode eine Kalkschicht gebildet, während die Anode frei von Kalkablagerungen ist. Abb.4A zeigt die mit Kalk bedeckte Kathode nach der Polarisation mit 500mA und Abb.4B zeigt die kalkfreie Anode.



**Abb.4: Verkalkte Kathode (A) und kalkfreie Anode (B) nach der gezielten Verkalkung eines BDD-Stacks im Batch-Versuch mit Leitungswasser bei 500 mA**

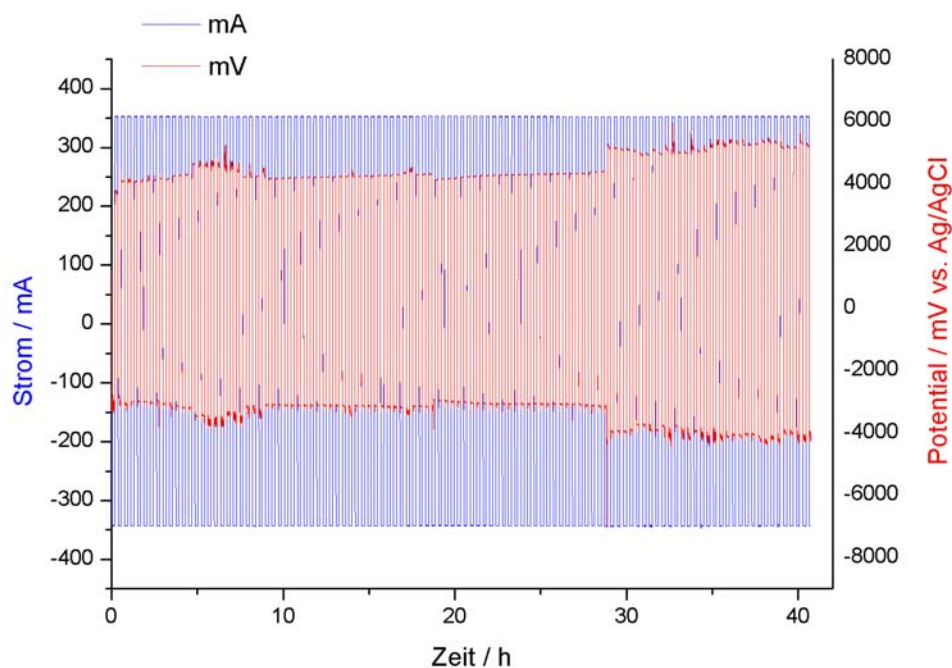
Die verkalkten BDD-Stacks wurden jeweils 12 Stunden bei Raumtemperatur in 100mL 0,5M HCl getaucht, um die Kalkschicht aufzulösen. Danach wurde der Ca- und Mg-Gehalt der Lösung mit AAS bestimmt (Abb.5). Die Ergebnisse in Abb.5 zeigen, dass bei höheren Strömen (500mA) mehr Kalk auf den BDD-Kathoden abgeschieden wurde als bei niedrigeren Strömen (200mA).



**Abb.5: Ca- und Mg-Konzentration in der Reinigungslösung nach der Entkalkung der Elektroden mit 100mL 0,5M HCl (12h bei Raumtemperatur) gemessen mit AAS**

Danach wurde der gereinigte BDD-Stack in dem gleichen Aufbau bei 350mA betrieben, jedoch alle 10 Minuten umgepolt; d.h. die Elektroden abwechselnd anodisch und

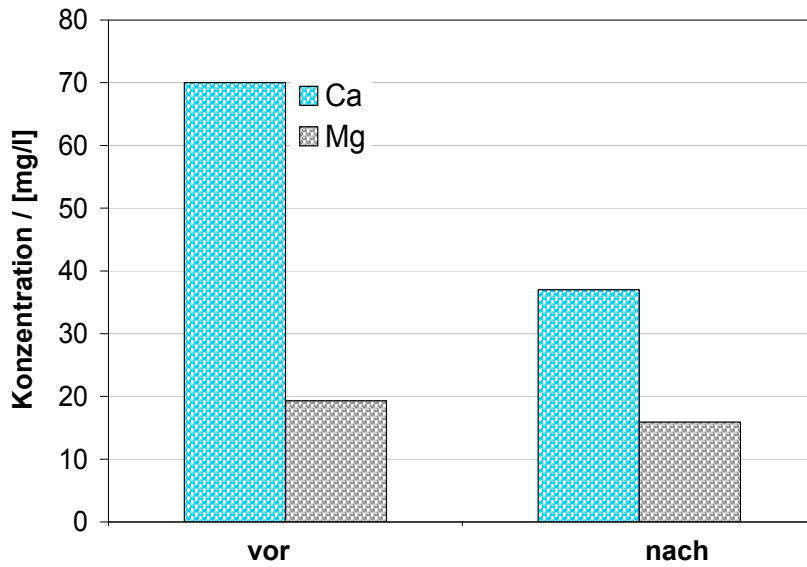
kathodisch polarisiert. Abb.6 zeigt den zeitlichen Verlauf der Spannung während dieses Versuchs. Hier tritt ein merklicher Anstieg der Spannung erst nach etwa 28 Stunden auf. Trotz der Umpolung waren die BDD-Elektroden stark verkalkt; ein großer Teil des Kalkes platze jedoch während des Versuchs von den Elektroden ab und lagerte sich auf dem Boden der Wanne ab.



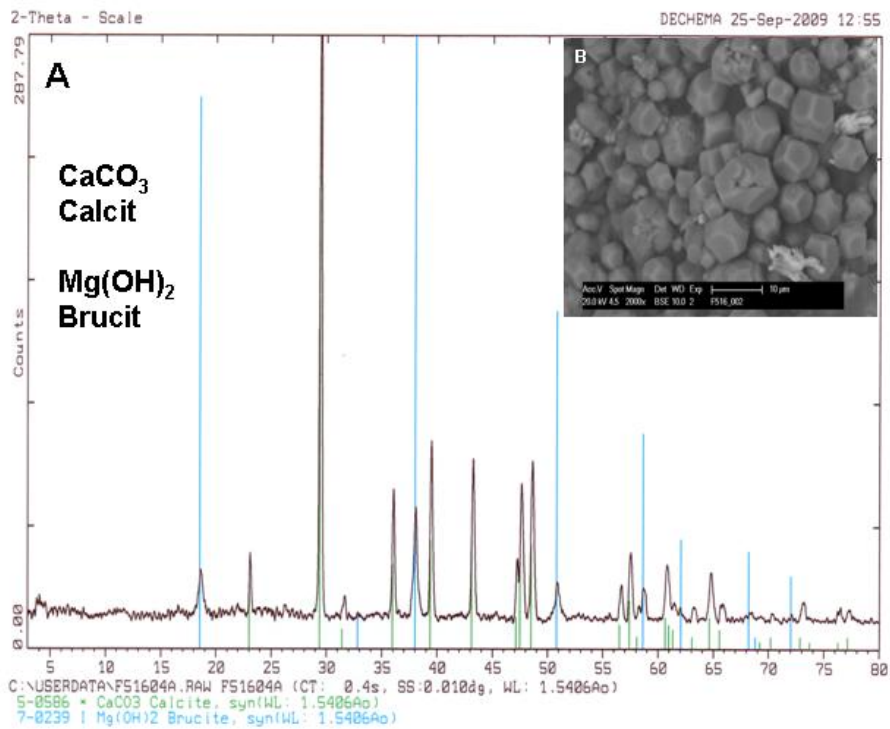
**Abb.6: Anstieg der Spannung an der BDD-Anode während der gezielten Verkalkung eines BDD-Stacks im Batch-Versuch mit Leitungswasser bei +/-350mA mit Umpolen (Umpolintervall: 10 Minuten)**

Abb.7 zeigt die Ca- und Mg-Konzentration in der Versuchs-Lösung, die vor und nach dem Versuch mit AAS bestimmt wurde. Die Ca-Konzentration nahm während des Versuchs um 33 mg/L ab; dies entspricht einer Enthärtung um etwa 4°dH, bzw. von mittelhartem auf weiches Wasser. Die Mg-Konzentration nahm während des Versuches nur geringfügig ab.

Versuche mit synthetischem Trinkwasser wurden nicht durchgeführt, da Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses berichteten, dass die Ergebnisse für synthetische Trinkwässern nur schwer in die Praxis zu übertragen sind und von solchen Versuchen abrieten.



**Abb.7: Abnahme der Ca- und Mg-Konzentration in der Versuchslösung während der gezielten Verkalkung des BDD-Stacks im Batch-Versuch mit Leitungswasser bei +/-350mA mit Umpolen (Umpolintervall: 10 Minuten) nach der Entkalkung**

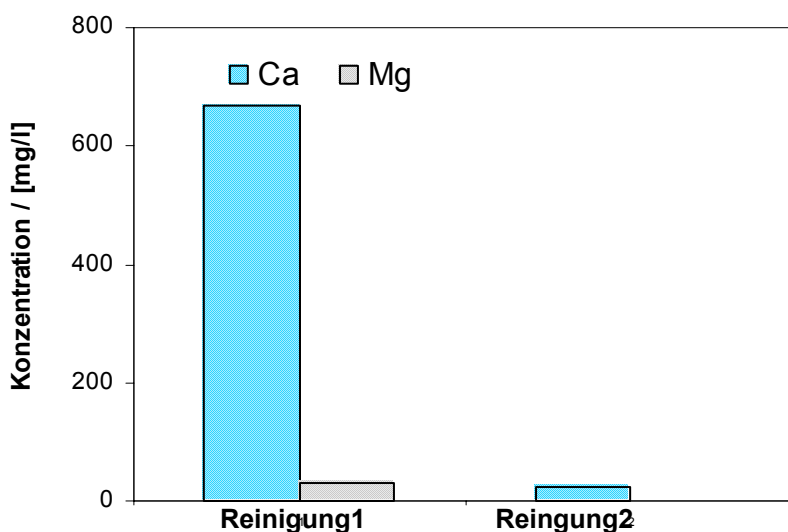


**Abb.8: XRD-Spektrum (A) und REM-Aufnahme (B) des gebildeten Niederschlags**

Der Niederschlag auf dem Wannenboden wurde mit Röntgenbeugung (XRD) untersucht um die Kristallstruktur zu bestimmen. Abb.8A zeigt, dass der Niederschlag hauptsächlich aus der Calciumcarbonat-Modifikation Calcit (grün gekennzeichnete Reflexe) besteht. Daneben wurde auch Magnesiumhydroxyd in der Modifikation Brucit (blau gekennzeichnete Reflexe) gefunden. Abb.8B zeigt eine REM-Aufnahme des Niederschlages vom Wannenboden. Man kann gut die rhombenförmige Struktur der Kristalle erkennen. Zusätzliche Messungen mit EDX bestätigten, dass es sich hauptsächlich um Kristalle handelte, die Ca enthalten. Calcit bildet dichte, zusammenhängende Schichten und ist in Wasser nur sehr schwer löslich. Um diese Ablagerungen zu beseitigen, werden die BDD-Stacks mit Säure gereinigt.

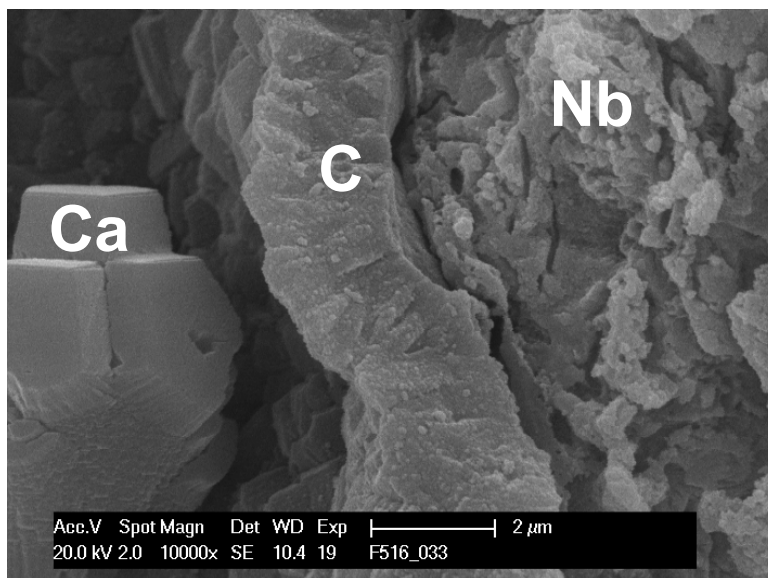
Der während des Versuches mit Umpolen (Abb.6) verkalkte BDD-Stack wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur in 100mL 0,5M HCl getaucht und der Ca- und Mg-Gehalt der Lösung mit AAS bestimmt (Abb.9). Hier zeigte sich, dass im Vergleich zu den Versuchen ohne Umpolen (Abb.5) im Verhältnis zu Ca weniger Mg auf den BDD abgeschieden wurde. Dieses Ergebnis deckt sich mit der geringen Abnahme der Mg-Konzentration in der Lösung während des Versuches mit Umpolen (Abb.7). Ein quantitativer Vergleich der während der Versuche mit und ohne Umpolen abgeschiedenen Beläge ist jedoch nicht möglich, da bei dem Versuch mit Umpolen der Belag nicht vollständig an den BDD haftete, sondern ein großer Teil abplatzte

Zusätzlich wurde die Wirksamkeit der gewählten Reinigungsmethode überprüft, indem der bereits in 100mL 0,5M HCl bei Raumtemperatur gereinigte BDD-Stack nochmal in 100mL 1M HCl bei 60°C eine Stunde lang entkalkt wurde. Abb.8 zeigt, dass bei der zweiten Reinigung (Reinigung2) kaum noch Ca und kein Mg von der Elektrode abgelöst werden.



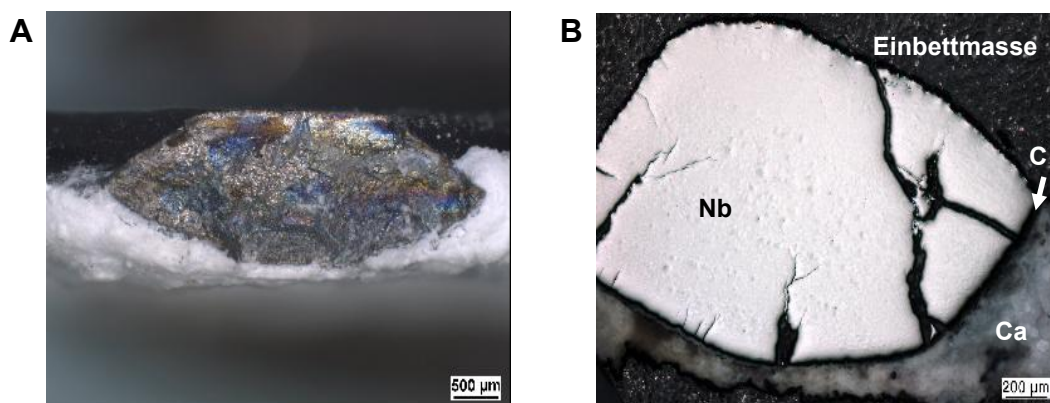
**Abb.9: Ca- und Mg-Konzentration in der Reinigungslösung nach der Entkalkung der Elektroden mit 100mL 0,5M HCl (12h bei Raumtemperatur) (Reinigung1) und mit 100mL 1M HCl (1h bei 60°C) (Reinigung2) gemessen mit AAS**

Zusätzlich zu den Versuchen an BDD-Stacks im Labormaßstab wurden auch BDD-Stacks aus der industriellen Ozonerzeugung, z.B. in der Getränkeindustrie, untersucht. Diese Stacks wiesen starke Kalkablagerungen auf.



**Abb. 10: REM-Aufnahme einer verkalkten BDD-Elektrode (Querschnitt angefertigt durch Brechen der Elektrode)**

Abb.10 zeigt die REM-Aufnahme eines Querschnittes einer BDD-Elektrode, die wegen nachlassender Ozonleistung beim Anwender ausgetauscht wurde. Links im Bild ist ein Calcium enthaltender Kristall auf der Diamantschicht zu erkennen. Rechts im Bild ist das Niob-Substrat zu sehen. Diese Elementverteilung wurde mit EDX-Messungen ermittelt.



**Abb.11: Querschnitt (A) und Querschliff (B) einer verkalkten BDD-Elektrode**

Abb.11A zeigt die Aufnahme eines Querschnittes einer verkalkten BDD-Elektrode unter der Stereolupe und Abb.11B zeigt den metallographischen Querschliff einer verkalkten BDD-Elektrode unter dem Mikroskop.

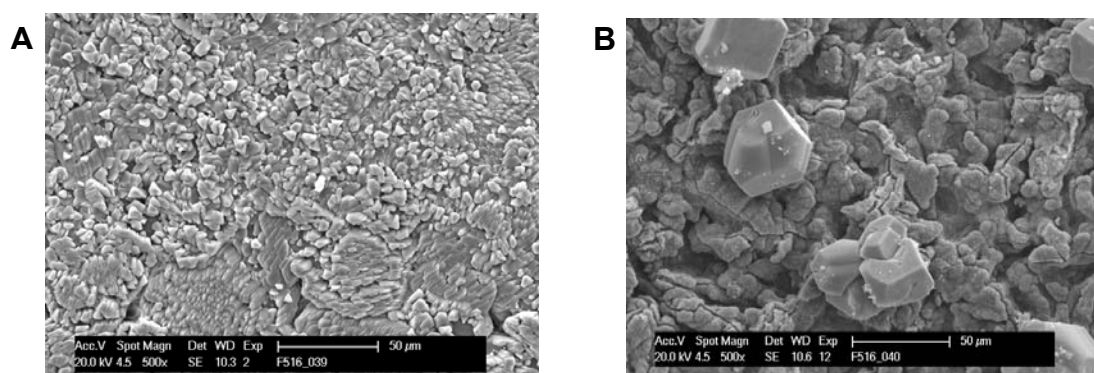


Auf der Seite der BDD-Elektrode, die im Betrieb Kontakt zur Nafion-Membran hatte (Unterseite Abb.11), sind deutlich die Kalkablagerungen zu erkennen, während die Oberseite nahezu kalkfrei ist. Der Querschnitt zeigt, dass das Niob-Substrat der BDD-Elektrode Risse aufweist, die vermutlich auf Wasserstoffversprödung des Materials zurückzuführen sind. Die Wasserstoffversprödung kann auftreten, wenn der Abtransport des an der BDD gebildeten Wasserstoffs durch den Kalkbelag gehemmt wird und der Wasserstoff in das Metall (Niob) eindringen kann.

Mit den bei Anwendern verkalkten BDD-Stacks wurden auch Versuche zur Auflösung der Kalkablagerungen mit verschiedenen Säuren durchgeführt.

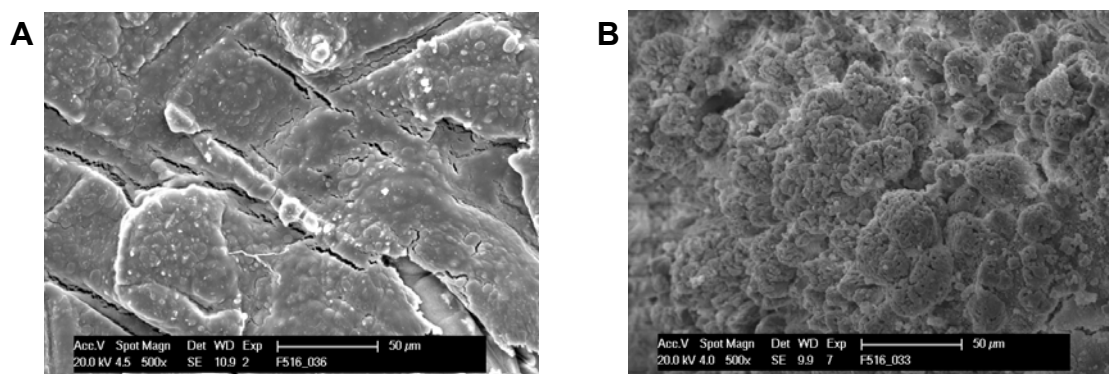
Dazu wurden die BDD-Stacks zerlegt und jeweils eine Probe der BDD-Elektrode und der Nafion-Membran über Nacht bei Raumtemperatur in 1M Salzsäure, 0,3M und 1M Zitronensäure, sowie 1M Essigsäure getaucht.

Die so entkalkten Proben wurden im REM untersucht und mit verkalkten sowie neuen, kalkfreien BDD- und Membran-Proben verglichen.



**Abb.12: REM-Aufnahme einer neuen (A) und einer verkalkten (B) BDD-Elektrode**

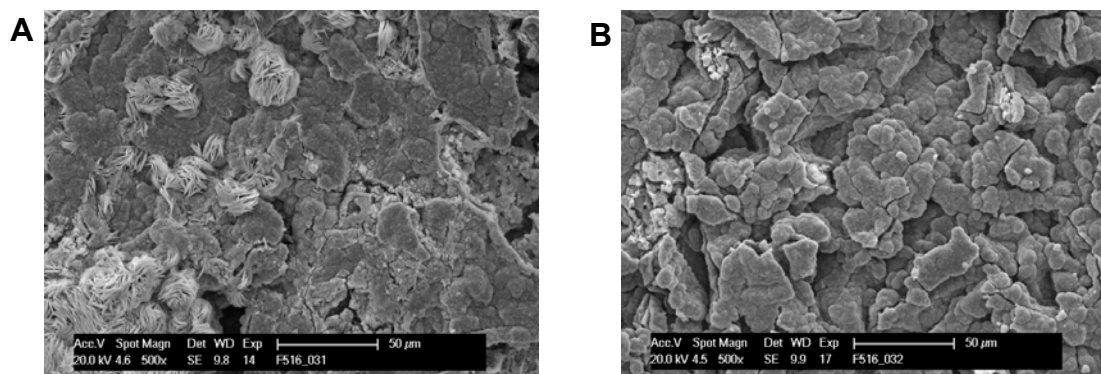
Abb.12 und 13 zeigen neue, kalkfreie (A) BDD- und Membranoberflächen im Vergleich zu verkalkten (B) Oberflächen.



**Abb.13: REM-Aufnahme einer neuen (A) und einer verkalkten (B) Nafion®-Membran**

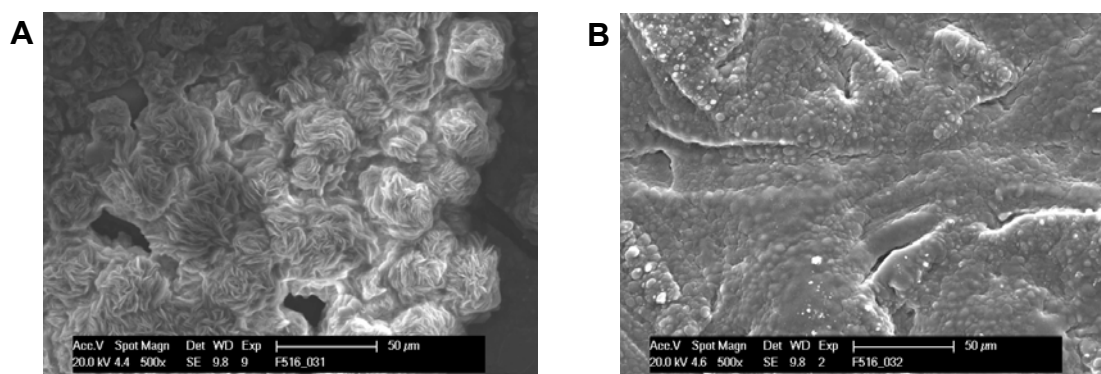
Abb.14 zeigt, dass nach dem Entkalken mit 0,3 M Zitronensäure noch Ablagerungen auf der Oberfläche verbleiben, die jedoch eine andere Struktur aufweisen (A) während nach dem Entkalken mit 1M HCl der Kalk vollständig entfernt wurde.

Vergleicht man die Oberfläche einer gereinigten (Abb.14B) mit der einer neuen (Abb.12A) BDD-Elektrode, erkennt man, dass sich die Struktur der Oberfläche verändert hat. Dies ist jedoch auf die elektrochemische Belastung der BDD-Elektroden im Betrieb und nicht auf die Behandlung mit Säure zurückzuführen.



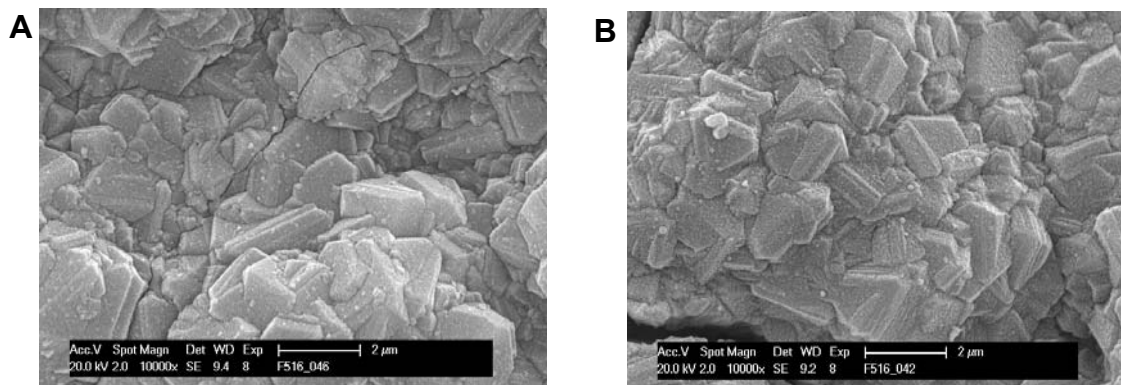
**Abb.14: REM-Aufnahme nach Reinigung einer verkalkten BDD-Elektrode mit 0,3M Zitronensäure (A) und 1M HCl (B)**

Auch bei der Reinigung der verkalkten Membranen mit 0,3M Zitronensäure bleiben Kalkrückstände mit veränderter Struktur (Abb.15A) auf der Membranoberfläche zurück, während die Reinigung mit 1M HCl zum vollständigen Lösen des Kalkbelags führt (Abb.15B).

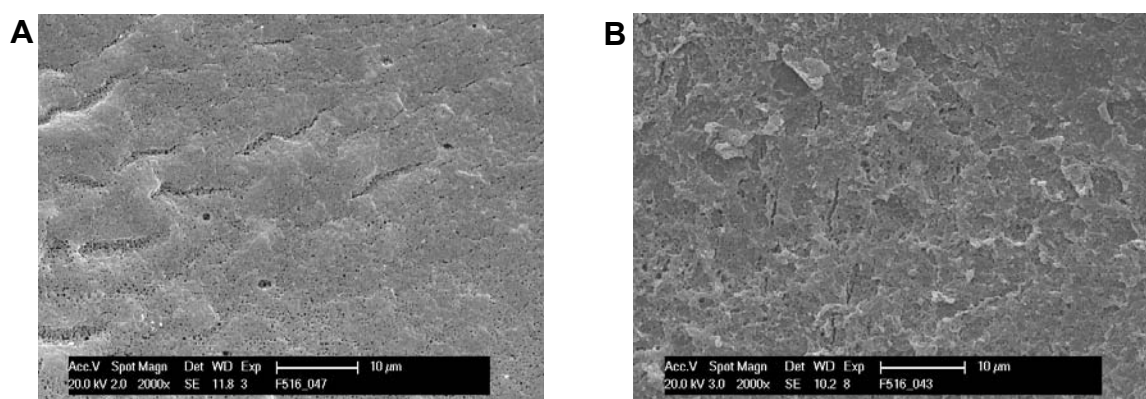


**Abb.15: REM-Aufnahme nach Reinigung einer verkalkten Nafion®-Membran mit 0,3M Zitronensäure (A) und 1M HCl (B)**

Abb.16A und 17A zeigen, dass die höher konzentrierte Zitronensäure den Kalk vollständig von den BDD- und Membran-Oberflächen lösen kann, so wie auch 1M Essigsäure die Kalkbeläge vollständig löst (Abb.16B und 17B).



**Abb.16: REM-Aufnahme nach Reinigung einer verkalkten BDD-Elektrode mit 1 M Zitronensäure (A) und 1 M Essigsäure (B)**



**Abb.17: REM-Aufnahme nach Reinigung einer verkalkten Nafion®-Membran mit 1 M Zitronensäure (A) und 1 M Essigsäure (B)**

Basierend auf diesen Ergebnissen wurden die weiteren Versuche zur Entkalkung der BDD-Stacks mit 1M HCl durchgeführt.

Zur Überprüfung der Stabilität der chemischen Struktur der Nafion-Membranen wurden IR-Spektren von verkalkten, mit 1M HCl gereinigten und von neuen Membran-Proben aufgenommen. Dazu wurden die Membran-Proben zerkleinert und KBr-Presslinge angefertigt. Ein Vergleich der Spektren zeigte jedoch keinen Unterschied zwischen den Membran-Proben.

Ergänzend wurden nach dem Betrieb (Polarisation mit 1A, Umpolintervall 4 Minuten) eines BDD-Labor-Stacks mit neuer Nafion-Membran Proben der Versuchslösung mit Ionenchromatographie (IC) untersucht und dabei Fluorid-Ionen nachgewiesen. Dies weist auf einen Abbau der Membran hin, verursacht durch die elektrochemische Belastung oder durch elektrochemisch erzeugte Produkte (z. B. Ozon, Wasserstoffperoxid, Hydroxyl-Radikale).

### 4.3 Aufbau eines Versuchsstandes zur Ozonproduktion

Die Versuchsanlage (Abb.18) wurde von der Forschungsstelle in Absprache mit den KMUs des projektbegleitenden Ausschusses geplant, von der Firma Esau & Hueber konzipiert und von der Firma Hüttinger gebaut.



**Abb.18: Versuchsanlage zur elektrochemischen Ozonproduktion**

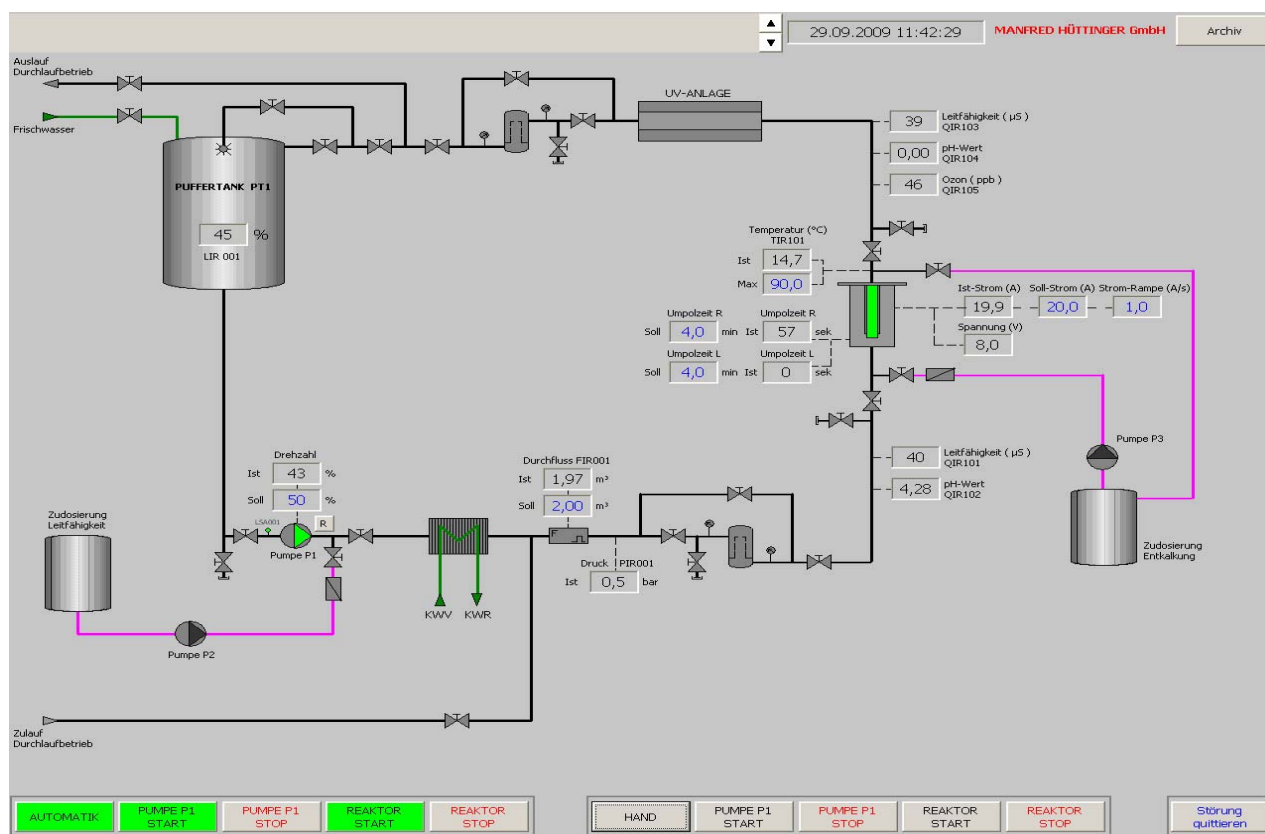
Die Versuchsanlage besteht aus Edelstahl der Güte 1.4401 (V4A), hat ein Fassungsvermögen von ca. 250L und besteht aus folgenden Komponenten:

- Tank (Fassungsvermögen 200 L),
- Membran Dosierpumpe (Grundfos, DMX 221 35-10),
- Plattenwärmetauscher (GEA Ecoflex, NT50M CDS-10) angeschlossen an
- Umlaufkühler (Lauda, WK 2200),
- Ozongenerator (Edelstahlgehäuse, Inliner und BDD-Stack wie in Abb.20 und 21),
- UV-Desinfektionsanlage (Gebrüder Heyl, LE-054),
- Filterkartuschen (Amazon Filters, 6103) mit Filterkerzen (Lehmann&Voss, Alphaclean),
- Schwebekörper-Durchflussmessgerät (Krohne, VA40),
- Multiparameter-Analysator (Thornton, 770MAX),
- Gleichstromquelle (plating electronics, Power Station pe 1028),
- SPS-Steuerung (Siemens).

Die Steuerung der Anlage und die Datenerfassung mit den Sensoren erfolgt über die SPS-Steuerung mit der Software „Simatec Win CC flexible“. Über diese kann auf die Parameter Strom, Umpolintervall und Durchfluss Einfluss genommen werden.

Folgende Parameter werden mit Online-Messtechnik überwacht:

- Ozon (Hach Ultra Analytics, Obisphere 410)
- pH-Wert (Mettler-Toledo Thornton, InPro® 4250, )
- Temperatur (Endress + Hauser, Thermophant® T TTR)
- Leitfähigkeit (Thornton, 230-221)
- Durchfluss (Niezgodka, FKS-141)
- Druck (Endress + Hauser, Ceraphant T PTC)
- Füllstand im Vorratsbehälter (Endress + Hauser, Liquicap T FMI)



**Abb.19: Fließbild der Versuchsanlage mit Steuerung und Datenerfassung**

Abb.19 zeigt das Fließbild der Versuchsanlage mit den Komponenten der Anlage und den Prozessparametern.

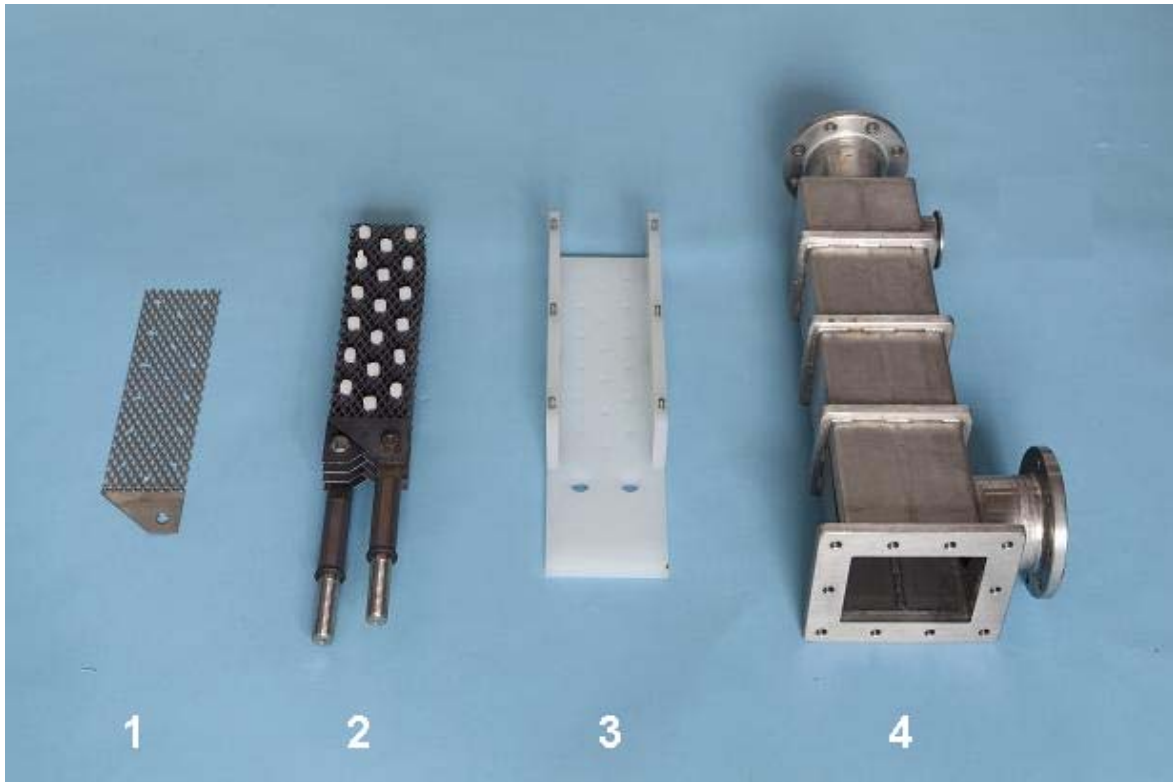
Aus dem Vorratstank wird das Prozesswasser durch eine Kreiselpumpe dem Plattenwärmetauscher zugeführt, der eine konstante Temperatur im Kreislauf gewährleistet. Im nachfolgenden Ozongenerator findet die Elektrolyse an den bordotierten Diamantelektroden statt. Hinter dem Ozongenerator befindet sich eine Entnahmestelle für ozonisiertes Wasser. Um eine Anreicherung von Ozon im Kreislauf zu vermeiden, ist dem Reaktor eine UV-Lampe nachgeschaltet. Die ultraviolette Strahlung mit einer Wellenlänge von 254 nm beschleunigt den Zerfall von Ozon zu Sauerstoff. Das erzeugte Ozon wird so restlos abgebaut und kann sich nicht im Kreislauf aufkonzentrieren. Dann wird das Wasser wieder zurück in den Tank gepumpt. Die im Kreislauf vor dem Reaktor und vor dem Vorratstank eingebauten Filter dienen dazu, Feststoffe wie z.B. Kalkpartikel abzufangen. In regelmäßigen Abständen von etwa zwei Wochen wird die Versuchsanlage saniert, indem ca. 4 Stunden lang Ozon erzeugt wird ohne dass die UV-Lampe eingeschaltet ist. Dadurch kann sich das Ozon im gesamten Kreislauf anreichern und organische Beläge, wie z. B. Biofilme, aufoxidieren. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass es nicht durch organische Verunreinigungen zu einer Ozonzehrung kommt und die Messergebnisse dadurch verfälscht würden.

Der Volumenstrom wird mit einem Durchflussmesser bestimmt und über die Leistung der Pumpe gesteuert. Ein Drucksensor in Fließrichtung nach dem Durchflussmesser misst den Druck im Kreislauf. Vor und nach dem Ozongenerator werden die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert erfasst. An den Elektroden im Reaktor wird ein Strom vorgegeben und die resultierende Spannung erfasst. Am Reaktorausgang werden die Temperatur und die Ozonkonzentration des Prozesswassers erfasst.

Aus Sicherheitsgründen kann der Füllstandsmesser einen akustischen Alarm auslösen. Wird der Alarm ausgelöst, schalten sich das Elektrolysemodul und die Pumpe automatisch ab. Dies tritt ein, wenn der Mindestfüllstand unterschritten wird. Wenn die Anlage trocken läuft, besteht die Gefahr, dass die Elektroden, Sensoren und die UV-Lampe beschädigt werden. Auch bei Überschreitung der zulässigen Höchstspannung von 35V bzw. bei Unterschreitung von 1V an den BDD schaltet sich die Anlage automatisch ab. Bei Überdruck im Kreislauf öffnen sich vier Überdruckventile, um eine Beschädigung im Reaktorkreislauf zu verhindern.

Der Ozongenerator besteht aus einem Reaktorgehäuse aus Edelstahl, einem Inliner aus Kunststoff (PVDF) und dem Elektrodenstack aus BDD-beschichtetem Niobstreckmetall mit Nafion-Membranen und elektrischen Anschlüssen aus Titan.

Der Inliner aus Kunststoff fixiert den Stack im Gehäuse und verhindert den elektrischen Kontakt der Elektroden zum Gehäuse. Abb.20 zeigt die Bestandteile des Ozongenerators. Es wurden Elektrodenstacks mit 1, 2 und 4 Elektrodenpaaren verwendet. Eine Elektrode hat eine geometrische Fläche von 23cm x 6cm. Ein Elektrodenpaar besteht aus einer BDD-Anode und einer BDD-Kathode, die durch eine Nafion-Membran voneinander getrennt sind (SPE Solid-Polymer-Electrolyte-Anordnung). Unter entsprechenden Bedingungen (15 Ah, 10V, 4 $\mu$ S/cm Leitfähigkeit) beträgt die Ozonleistung eines solchen Elektrodenpaares ca. 1 g/h. Damit werden BDD-Stacks mit 1, 2 und 4 Elektrodenpaaren auch gemäß ihrer Nennleistung als 1g-, 2g- oder 4g-Stacks bezeichnet.

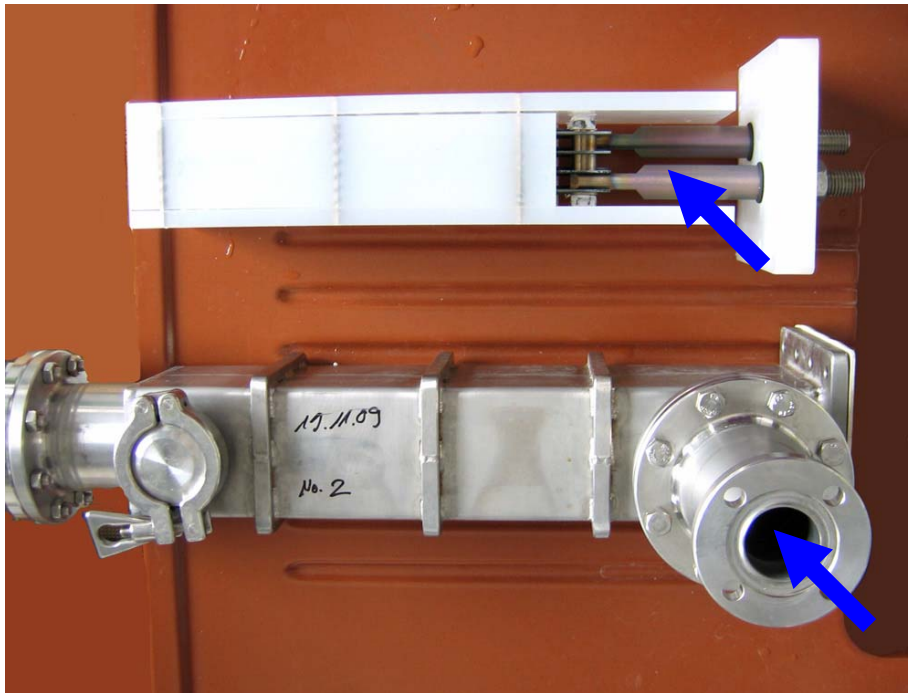


**Abb.20: Bestandteile des Ozongenerators:**

- (1) Edelstahl-Streckmetall mit Anschlussfahne (optional als Kathode)**
- (2) BDD-Stack mit Nafion-Membranen und Titan-Anschlüssen (4g-Stack)**
- (3) Inliner aus Polyvinylidenfluorid (PVDF)**
- (4) Reaktorgehäuse aus Edelstahl**

Die BDD-Elektroden werden in dem Inliner fixiert, der in das Reaktorgehäuse eingesetzt wird. Der Reaktor wird dann in den Kreislauf eingebaut.

Abb.21 zeigt einen 4g-Stack eingebaut in den Inliner. Der Stack mit dem Inliner wird so in das unten abgebildete Reaktorgehäuse geschoben, dass der Stack an der offenen Seite des Inliners die angeströmt wird (blauer Pfeil). Der Inliner soll auch eine gezielte Anströmung der BDD-Elektroden sicherstellen und die Elektroden vor Stößen durch Druckschwankungen schützen.



**Abb.21: 4g-Elektrodenstack im Inliner (oben) und Gehäuse des Ozonreaktors (unten)  
Der blaue Pfeil verdeutlicht die Anströmung des Aufbaus**

Die Ozonproduktion der untersuchten Elektrodenstacks wird mit dem im Folgenden beschriebenen Leistungstest ermittelt:

#### 4.3.1 Leistungstest zur Ermittlung der Ozonproduktion

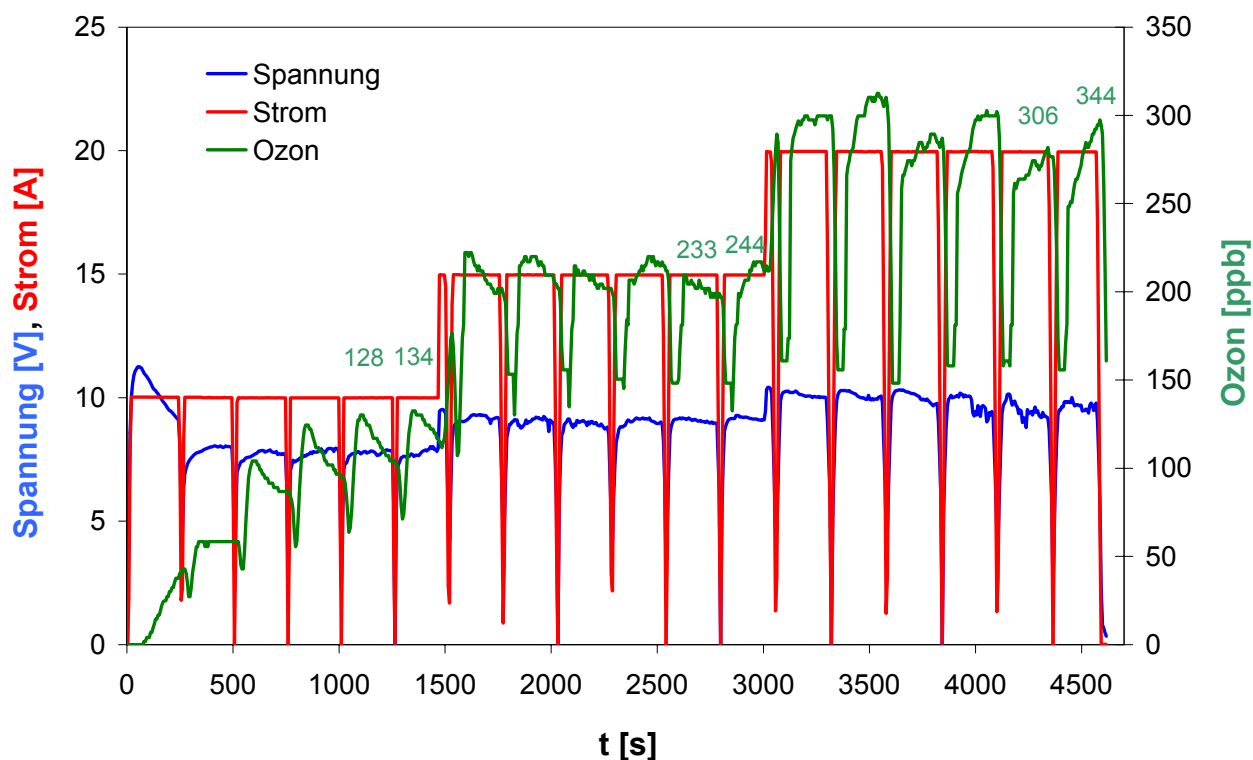
Bei dem Leistungstest wird die Ozonleistung in Abhängigkeit von der angelegten Stromstärke bestimmt. Dazu wird der Elektrodenstack mit Gleichströmen von 10 A, 15 A und 20 A polarisiert und in einem bestimmten Intervall (2, 4, 6, 15 oder 30 Minuten) wird zwischen Anode und Kathode umgepolt, so dass bei jeder Stromstärke sowohl die „rechte“ BDD-Elektrode als auch die „linke“ BDD-Elektrode anodisch polarisiert wird. Dazu erfolgt die Probennahme, in Abhängigkeit vom Umpolintervall, nach 4 Intervallen, am Ende des 5. Intervalls und am Ende des 6. Intervalls. Das bedeutet, dass jede Elektrode vor der Probennahme mindestens zwei Mal als Kathode und zwei Mal als Anode polarisiert wurde. Der Leistungstest erfolgt für beide Elektroden (Anode und Kathode) bzw. Seiten der Elektrodenpaare des BDD-Stacks, d. h. es wird zunächst eine Probe entnommen während die eine („rechte“) Seite des Stack als Anode polarisiert wird. Danach wird umgepolt und es wird eine Probe entnommen, während die andere („linke“) Seite des Stack polarisiert wird.

Die Probennahme erfolgt eine Minute vor dem nächsten Umpolen, 20 Sekunden vor der Probennahme wird der Entnahmehahn geöffnet, um etwas Wasser vorlaufen zu lassen. Die Leistungstests werden bei einem Druck von 0,5 bar gegenüber dem Außendruck, bei



einem Volumenstrom von 2 m<sup>3</sup>/h und bei einer Temperatur von 15 °C sowohl in Leitungswasser als auch in VE-Wasser durchgeführt. Das Wasser wird vor Durchführung 2 h sanitisiert, um eine Ozonzehrung durch organische Wasserinhaltsstoffe zu vermeiden. Die Ozonkonzentration der Proben wird mit der Indigokarmin-Methode (siehe 4.3.2) bestimmt.

Abb.22 zeigt den Verlauf der Spannung und des Stroms der jeweiligen Anode sowie die mit dem Sensor gemessenen Ozonkonzentrationen in der Versuchsanlage während eines Leistungstests. Zusätzlich sind die mit der Indigokarmin-Methode ermittelten Ozonkonzentrationen als Zahlenwerte (grün) eingetragen. Mit zunehmender Stromstärke steigt die Spannung an den BDD-Elektroden und die Ozonkonzentration im Kreislauf an.

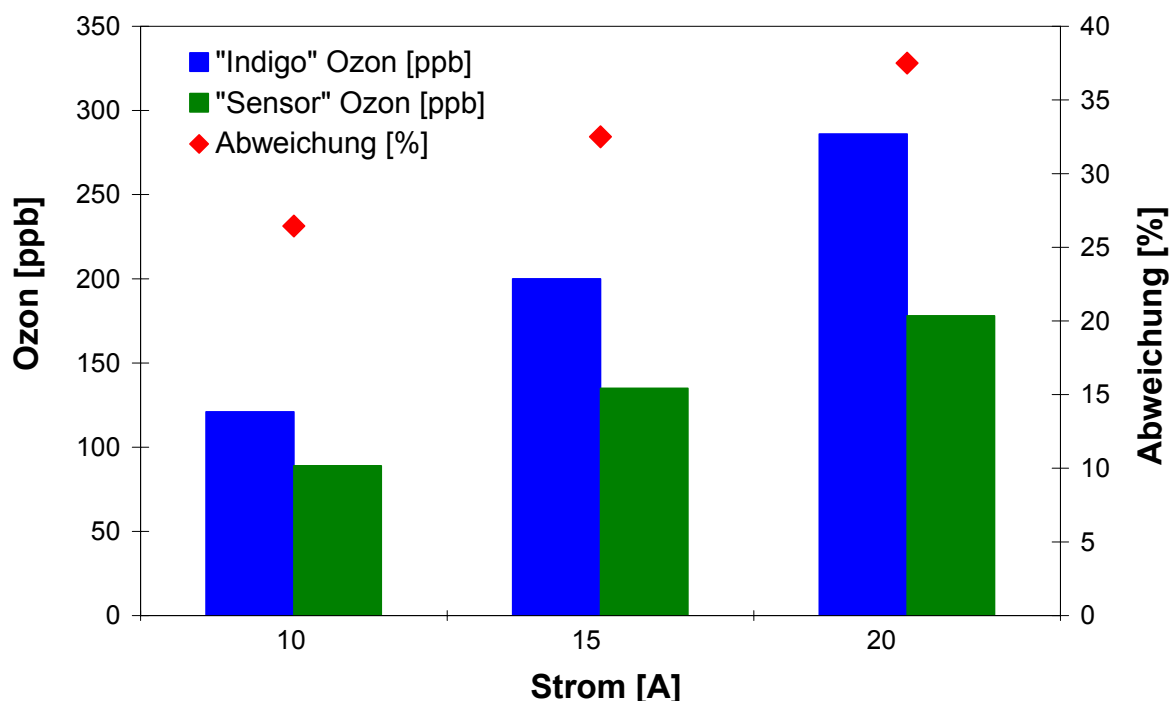


**Abb.22: Potentialverlauf und Ozonkonzentration während eines Leistungstests an zwei Elektrodenpaaren (2g-Stack) in VE-Wasser (13µS/cm) bei 0,5 bar, 15°C und 2 m<sup>3</sup>/h Volumenstrom**

Aus Abb.22 geht hervor, dass die mit dem Sensor gemessenen und die mit der Indigokarmin-Methode ermittelten Ozonkonzentrationen miteinander korrelieren. Um die Zuverlässigkeit des Ozonsensors zu überprüfen, wurden für mehrere Leistungstests die mit dem Sensor aufgezeichneten Ozonkonzentrationen mit den nach der Indigokarmin-Methode ermittelten verglichen. Abb.23 zeigt Ozonkonzentrationen, die bei 18 Leistungstests unter vergleichbaren Bedingungen mit dem Ozonsensor und mit der Indigokarmin-Methode ermittelt wurden.

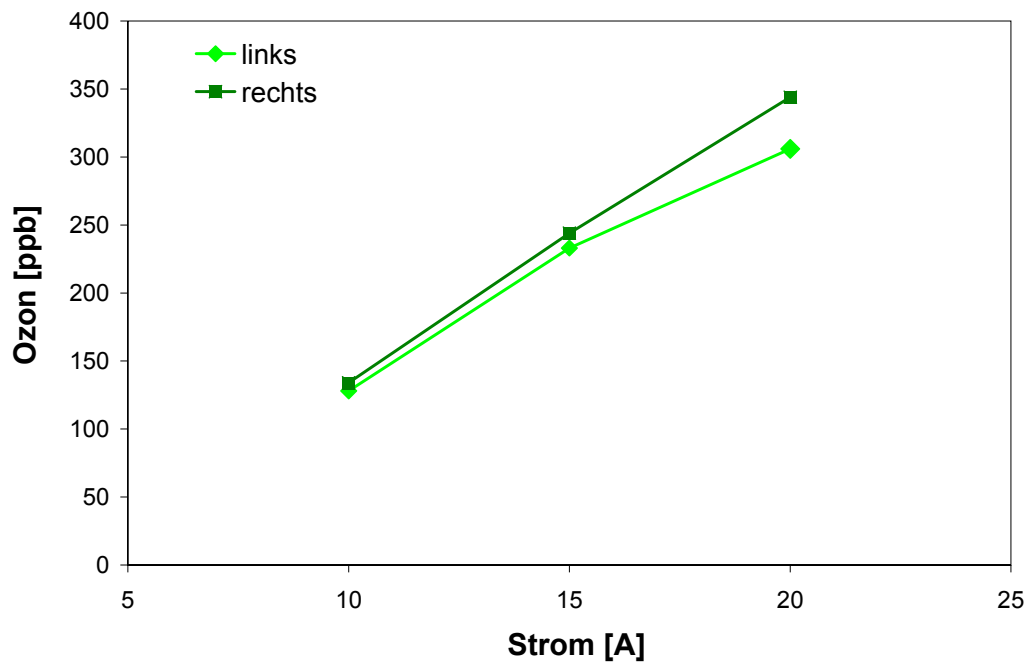
Hier wird deutlich, dass die mit dem Sensor und mit der Indigokarmin-Methode ermittelten Ozonkonzentrationen voneinander abweichen. Die Abweichung der mit dem Sensor ermittelten Ozonkonzentrationen von den mit der Indigokarmin-Methode ermittelten Ozonkonzentrationen steigt mit zunehmender Stromstärke an. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei höheren Strömen neben Ozon auch Nebenprodukte, wie der kathodisch erzeugte Wasserstoff, in höheren Konzentrationen gebildet werden. Diese stören die Ozonmessungen mit dem Sensor. Die mit dem Sensor erfassten Werte sind meist kleiner als die mit der Indigokarmin-Methode ermittelten, da bei der Indigokarmin-Methode der gebildete Wasserstoff nicht stört.

Auf Grund dieser Ergebnisse werden in allen folgenden Experimenten die Ozonkonzentrationen mit der Indigokarmin-Methode bestimmt.



**Abb.23: Mit der Indigokarmin-Methode und mit dem Sensor ermittelte Ozonkonzentrationen aus 18 Leistungstests in VE-Wasser bei 0,5 bar, 15°C und 2 m<sup>3</sup>/h Volumenstrom**

Abb.24 zeigt die Auftragung der mit der Indigokarminmethode ermittelten Ozonkonzentrationen aus einem Leistungstest in Abb.22 für das jeweils „rechte“ und „linke“ Elektrodenpaar. Die Unterschiede bei der Ozonerzeugung mit der „rechten“ oder „linken“ Elektrode eines Elektrodenpaares sind auf die Membran zurückzuführen und werden in Kapitel 4.6 beschrieben. Bei den folgenden Leistungstests wurde die mit dem „rechten“ und „linken“ Elektrodenpaar erzeugte Ozonkonzentration gemittelt.



**Abb.24: Mit der Indigokarmin-Methode ermittelte Ozonkonzentrationen aus einem Leistungstest an zwei Elektrodenpaaren (2g-Stack) in VE-Wasser bei 0,5 bar, 15°C und 2 m<sup>3</sup>/h Volumenstrom**

#### 4.3.2 Bestimmung der Ozonkonzentration mit der Indigokarmin-Methode

Nach der Indigokarmin-Methode wurde die Ozonkonzentration photometrisch mit einem „Merck Spectroquant® NOVA 400“ Photometer durchgeführt. Indigokarmin ist ein Derivat des Indigos und wird auf Grund seiner gesundheitlichen Unbedenklichkeit als Lebensmittelfarbstoff verwendet. Der Farbstoff ist blau, sehr empfindlich gegenüber Oxidationsmitteln und gut wasserlöslich. Das Absorptionsmaximum von Indigokarmin liegt bei 609nm (Abb.25).

Die Messungen wurden nach folgendem Protokoll durchgeführt:

Vor Versuchsbeginn werden in einem 100mL Messkolben 1mL einer 1mM Indigokarmin-Lösung und 10mL einer verdünnten Phosphorsäure (0,35M) vorgelegt. Der Kolben wird bis zur Eichmarke mit VE-Wasser oder Wasser aus dem Kreislauf, das kein Ozon enthält, gefüllt. Anschließend wird die Extinktion der Lösung photometrisch bei 609nm in einer 50mm Glasküvette gemessen. Diese Messung der Extinktion dient als Blindwert zur Berechnung der Ozonkonzentration.

Vor der Probennahme wird ebenfalls 1mL einer 1mM Indigokarmin-Lösung und 10mL einer verdünnten Phosphorsäure (0,35M) in die, für die Probennahme vorgesehenen, 100mL Messkolben vorgelegt und in dem Kolben gewogen.

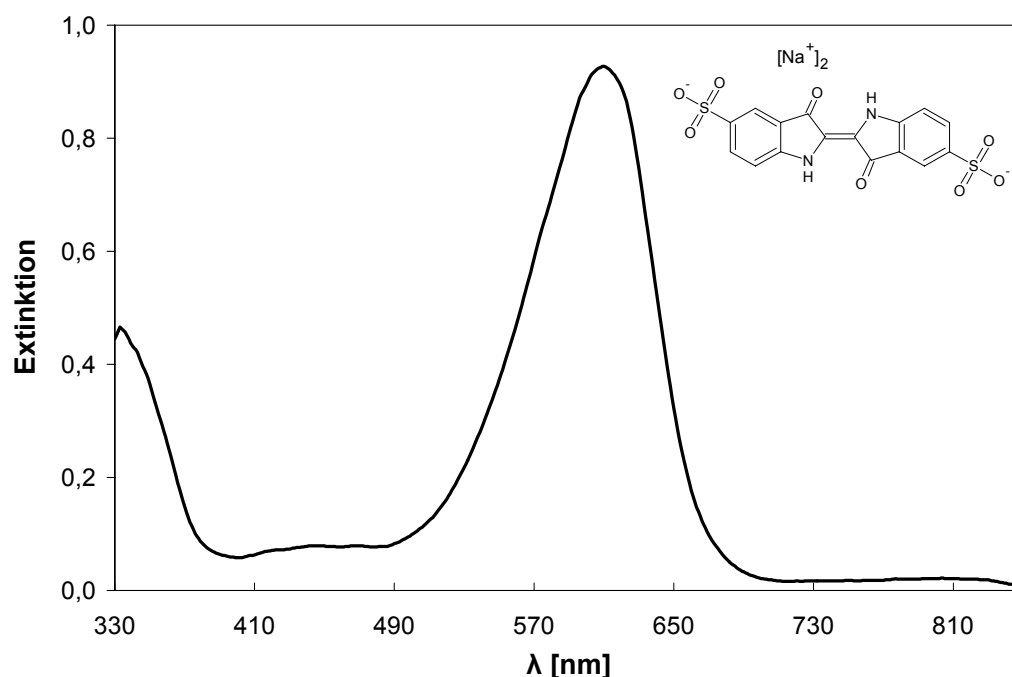
Bei der Probennahme werden ca. 80mL Wasser aus dem Kreislauf in den Kolben abgefüllt. Anschließend wird der Kolben wieder gewogen und dann mit VE-Wasser bis zur Eichmarke aufgefüllt. Die Ozonkonzentration wurde nach folgender Gleichung berechnet:

$$\text{Ozon [ppb]} = \frac{\Delta E * 54857}{\Delta m}$$

$\Delta E$  = Differenz der Extinktion zwischen Blindwert und Probe

$\Delta m$  = Gewicht der Probe (Differenz des Gewichtes des Kolbens vor und nach der Probennahme) in [g]

Der Faktor 54857 enthält den Extinktionskoeffizienten und die Schichtdicke der Küvette. Er wurde vom Hersteller der BDD-Elektroden (Condias) experimentell ermittelt.



**Abb.25: UV/VIS-Spektrum und Strukturformel von Indigokarmin**

Abb.26 zeigt die Reaktion des Indigokarmins mit Ozon. Das Ozon greift das Indigokarmin an der Doppelbindung an (a), bildet ein Primärozonid (b) und reagiert über Zwischenprodukte mit sehr kurzer Lebensdauer (c) zu farblosen bis gelben Endprodukten (d) ab.

Die Reaktion führt zu zwei Produkten, von denen eines ein Keton und das zweite ein Säureanhydrid ist. Über die Extinktionsminderung der Indigokarmin-Lösung kann auf die Konzentration des Ozons im Wasser geschlossen werden.

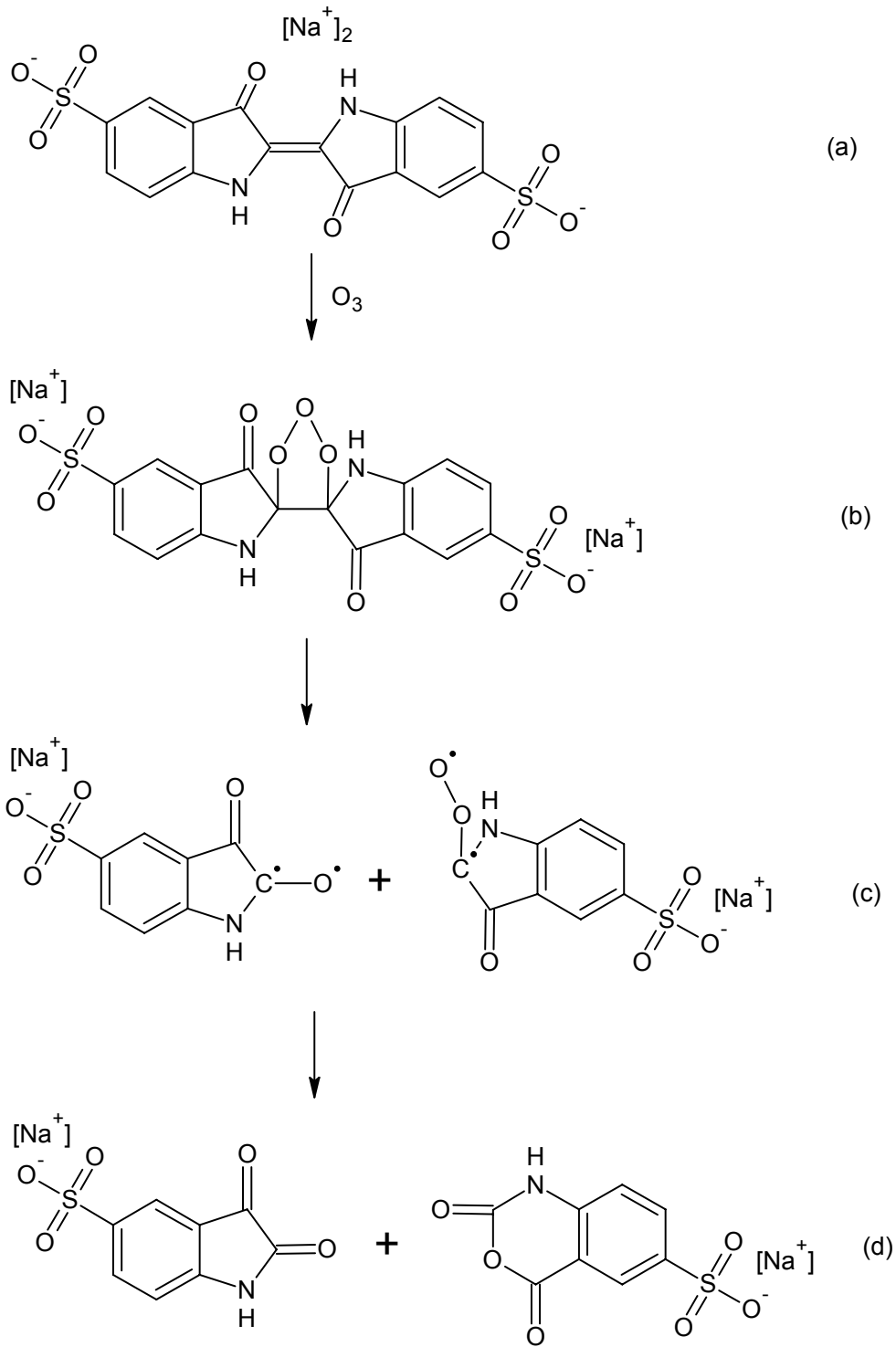
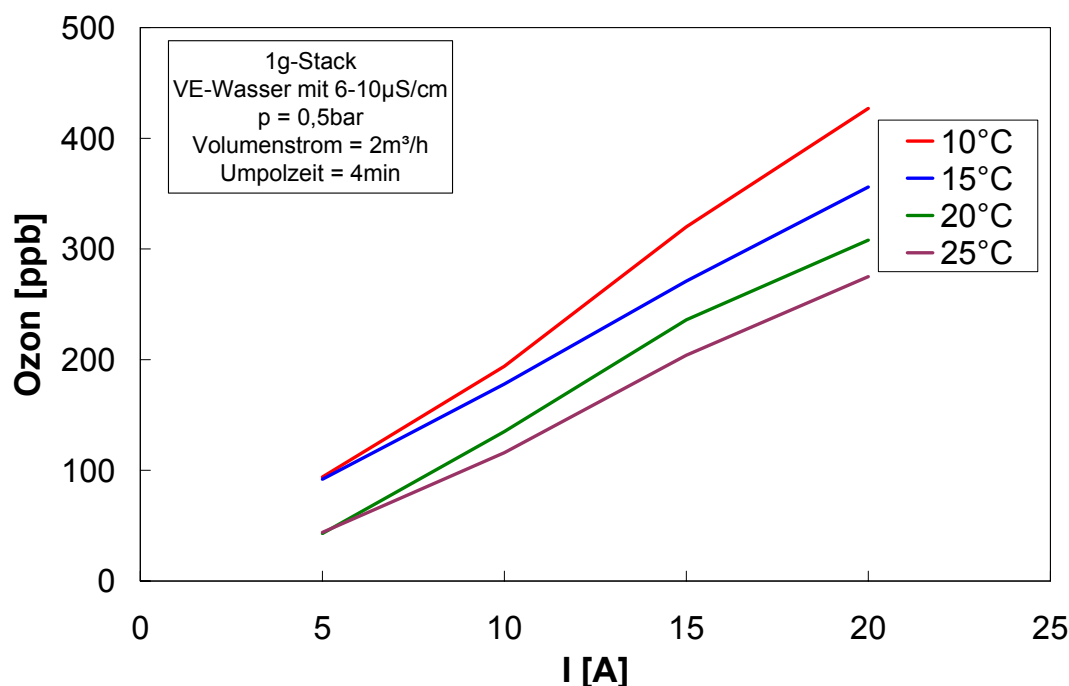


Abb.26: Reaktion von Ozon mit Indigokarmin

#### 4.4 Entwicklung von Polarisationsroutinen

Zunächst wurden grundlegende Versuche durchgeführt, um den Einfluss verschiedener Parameter, wie Temperatur und Druck, auf die Ozonerzeugung zu untersuchen.

Der Einfluss der Temperatur auf die Ozonproduktion wurde anhand von Leistungstests mit einem 1g-Stack bei Temperaturen von 10°C bis 25°C überprüft.

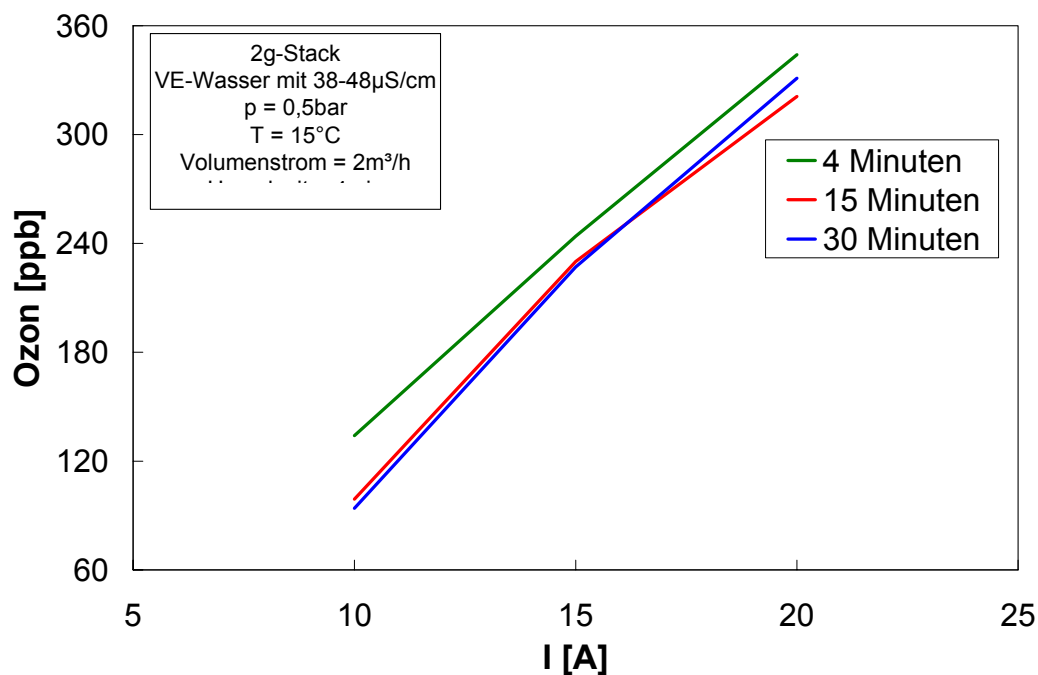


**Abb.27: Leistungstest an einem 1g-Stack in VE-Wasser bei verschiedenen Temperaturen**

Abb.27 zeigt, dass die Ozonproduktion im Wasser mit abnehmender Temperatur zunimmt. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Löslichkeit von Ozon in Wasser (wie bei allen Gasen) mit zunehmender Temperatur abnimmt. Für technische Anwendungen ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass eine höhere Wassertemperatur auch eine erhöhte Reaktivität des Ozons zur Folge hat.

Bei den Versuchen zum Einfluss des Druckes in der Versuchsanlage auf die Ozonerzeugung wurde erwartet, dass höhere Drücke zu einer höheren Ozonkonzentration führen, da die Ozonlöslichkeit im Wasser mit zunehmendem Druck zunimmt. Es wurden Leistungstests bei Druckdifferenzen von 0,5 bar und 0,2 bar gegenüber dem Aussendruck durchgeführt. Dabei wurde jedoch keine Beeinflussung der Ozonkonzentration festgestellt. Dies ist auf die geringe Differenz der ausgewählten Drücke zurückzuführen. Die Auswahl war aus sicherheitstechnischen Gründen eingeschränkt. Die Überdruckventile an der Versuchsanlage öffnen bei höheren Drücken.

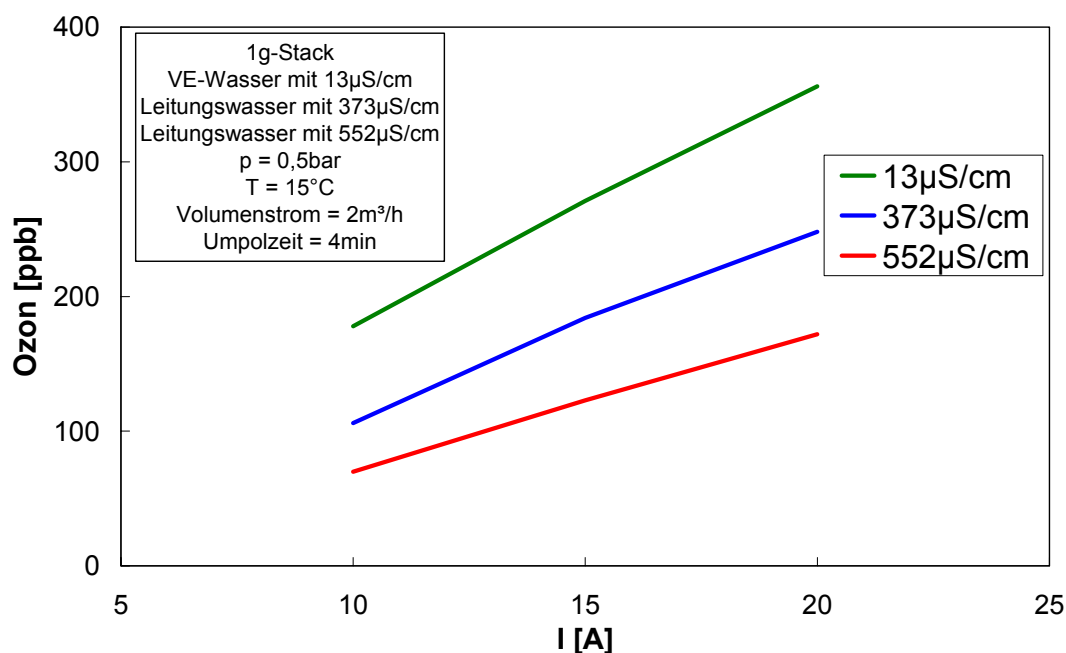
Der Einfluss der gewählten Umpolintervalle auf die Ozonproduktion wurde anhand von Leistungstests mit einem 1g-Stack bei Umpolintervallen von 4, 15 und 30 Minuten überprüft.



**Abb.28: Leistungstest an einem 1g-Stack in VE-Wasser bei verschiedenen Umpolintervallen**

Abb.28 zeigt, dass die Ozonproduktion bei kurzen Umpolintervallen (4 Minuten) größer ist, als bei längeren Umpolintervallen. Die bei Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten gemessenen Ozonkonzentrationen sind nahezu gleich groß. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass direkt nach jeder Umpolung zunächst eine höhere Überspannung an den Elektroden anliegt, die wenige Sekunden nach dem Umpolen wieder absinkt. Die kurzzeitig höhere Spannung führt zu einer höheren Ozonproduktion. Dies macht sich bei häufigem Umschalten mit kurzen Umpolintervallen von 4 Minuten bemerkbar, wirkt sich jedoch bei längeren Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten nicht mehr auf die Ozonproduktion aus. Eine Verkürzung des Umpolintervalls hat aber auch eine Auswirkung auf die Lebensdauer der BDD-Elektroden, da diese in der praktischen Anwendung nach ca. 10000 Umpolintervallen an Leistungsfähigkeit verlieren.

Der Einfluss der Elektrolytleitfähigkeit auf die Ozonproduktion wurde durch Versuche mit einem 1g-Stack in Wässern unterschiedlicher Leitfähigkeit ermittelt.



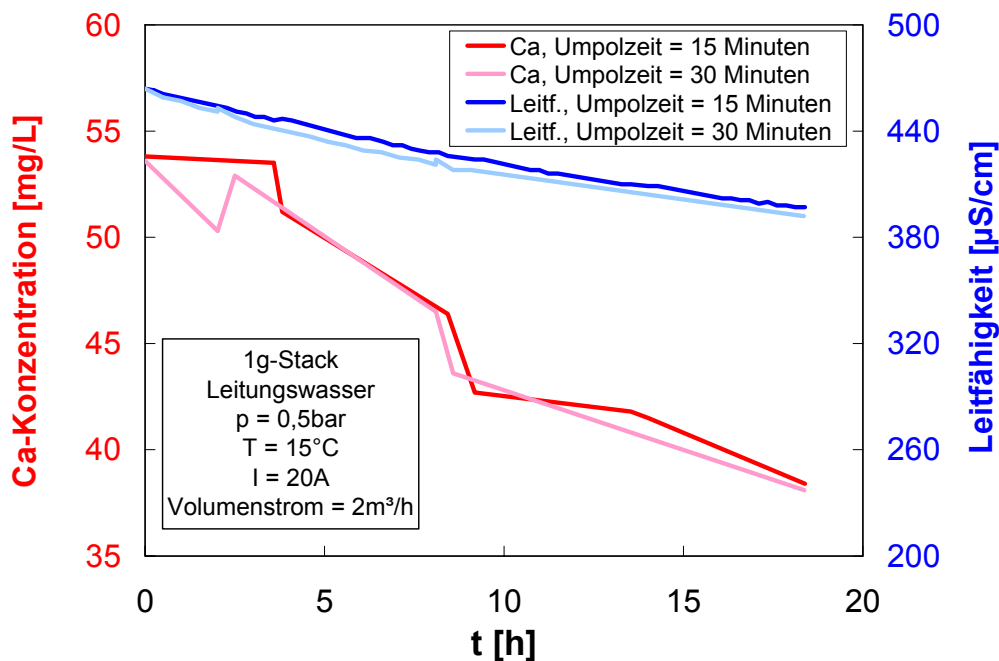
**Abb.29 Leistungstest an einem 1g-Stack in Wässern bei verschiedener Leitfähigkeit**

Abb.29 zeigt, dass die Ozonproduktion mit zunehmender Leitfähigkeit abnimmt. Die Ursache für die höhere Ozonkonzentration in demineralisiertem bzw. vollentsalztem (VE) Wasser gegenüber Leitungswasser liegt darin, dass in entionisiertem Wasser neben der Wasserelektrolyse keine anderen Konkurrenzreaktionen zur Ozonproduktion ablaufen. In Leitungswasser sind, aufgrund der dort enthaltenen Ionen wie z. B. Sulfat, oder Nitrat, viele Nebenreaktionen möglich. Diese stehen in Konkurrenz zur Ozonproduktion. Zusätzlich kann bereits gebildetes Ozon mit diesen Stoffen Reaktionen eingehen und es kommt so zu einer weiteren Verminderung der Ozonkonzentration. Des Weiteren liegt in entionisiertem Wasser aufgrund der geringen Leitfähigkeit eine höhere Überspannung an den Elektroden an. Dies führt ebenfalls zu einer höheren Ozonkonzentration.

Der Einfluss der Umpolintervalle auf die Kalkabscheidung, bzw. Enthärtung des Wassers wurden in Versuchen mit einem 1g-Stack bei Umpolintervallen von 15 Minuten und 30 Minuten untersucht.

Kürzere Umpolintervalle sollen die Verkalkung der Elektroden verringern, daher wurde erwartet, dass bei Umpolintervallen von 30 Minuten die Elektroden stärker verkalken, bzw. die Leitfähigkeit im Kreislauf stärker abnimmt als bei Umpolintervallen von 15 Minuten.





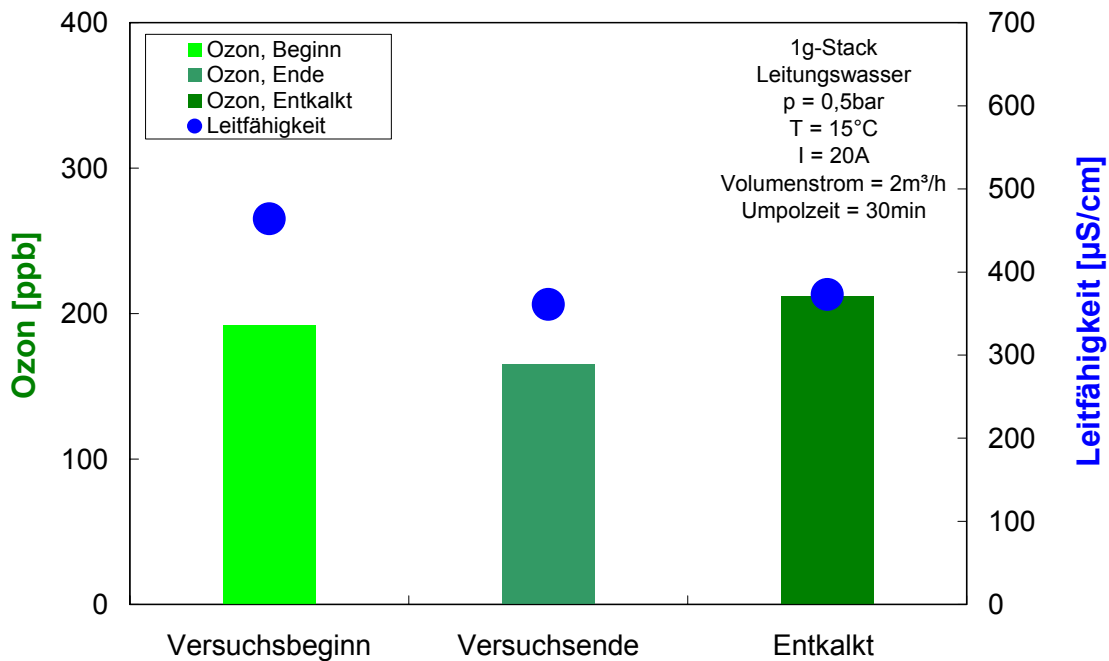
**Abb.30: Abnahme der Leitfähigkeit und Calciumkonzentration im Versuchskreislauf während des Betriebes mit Umpolintervallen von 15 oder 30 Minuten**

Abb.30 zeigt die Abnahme der Leitfähigkeit und Ca-Konzentration im Kreislauf während des Betriebes eines 1g-Stacks mit 20 A in Leitungswasser über 19 Stunden. Die Leitfähigkeit wurde online mit dem Sensor ermittelt. Zur Bestimmung der Ca-Konzentration wurden Proben genommen und der Ca-Gehalt mit AAS (Atomabsorptionsspektroskopie) ermittelt. Aus Abb.30 geht hervor, dass die Leitfähigkeit und die Calcium-Konzentration bei Intervallen von 15 und 30 Minuten in vergleichbarem Maße abnehmen. Daraus lässt sich schließen, dass, wie die Ozonerzeugung, auch die Kalkabscheidung bei langen Umpolintervallen unabhängig von dem eingestellten Umpolintervall ist.

Zum Entkalken wurden bei beiden Versuchen die Elektroden nach Versuchsende aus dem Gehäuse und Inliner ausgebaut und zwei Stunden lang bei Raumtemperatur in 1M HCl-Lösung getaucht.

AAS-Messungen des Calciumgehaltes an den Elektroden nach dem Entkalken bestätigten, dass sich bei Umpolintervallen von 15 und 30 Minuten vergleichbare Mengen Kalk an der BDD abgelagert hatten.

Um die Auswirkungen der gezielten Verkalkung und anschließenden Entkalkung auf die Ozonproduktion zu untersuchen, wurde die Ozonproduktion des 1g-Stacks vor und nach der ersten, gezielten Verkalkung (19h, 20A, Umpolintervall 30 Minuten) und nach der Entkalkung (2h, 1M HCl) mit der Indigokarmin-Methode ermittelt und verglichen. Vor diesem Versuch wurde dieser 1g-Stack ausschließlich in VE-Wasser betrieben, d.h. es ist davon auszugehen, dass sich auf dem Stack noch keine Kalkablagerungen gebildet haben.

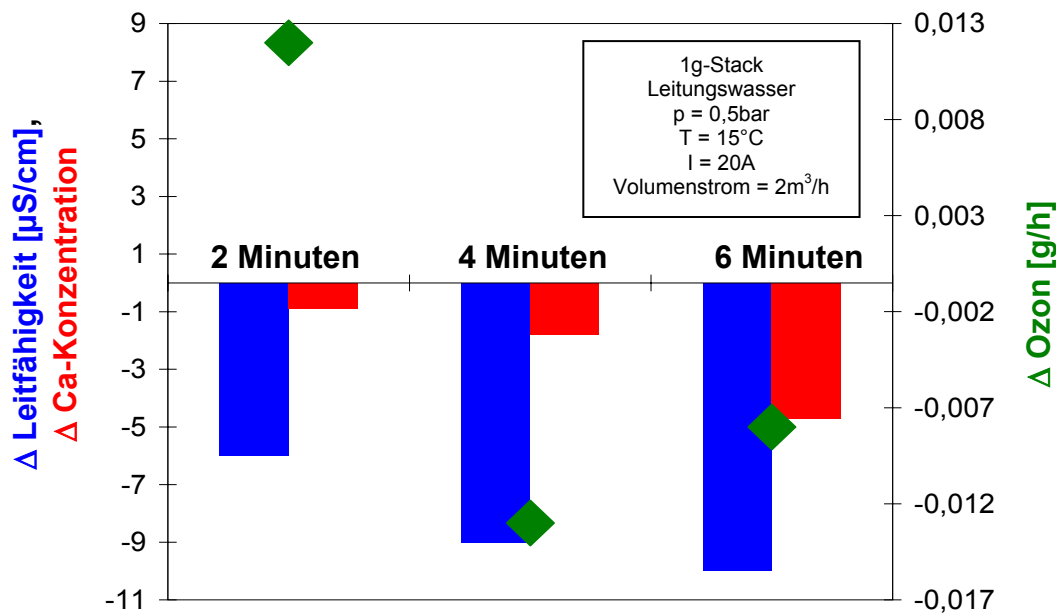


**Abb.31: Ozonproduktion und Leitfähigkeit vor der Verkalkung eines 1g-Stacks, nach der Verkalkung (19h, 20A, Umpolintervall 30 Minuten) und nach der Entkalkung (2h, 1M HCl, bei Raumtempertur)**

Abb.31 zeigt, dass die Ozonproduktion und die Leitfähigkeit des Wassers im Kreislauf durch die Verkalkung der Elektroden abnehmen. Zum Entkalken wurden die Elektroden aus dem Gehäuse und Inliner ausgebaut und zwei Stunden lang bei Raumtemperatur in eine 1M HCl-Lösung getaucht. Nach dem Entkalken des Stackes steigt die Ozonproduktion wieder an. Die geringe Erhöhung der Leitfähigkeit des Wassers im Kreislauf nach dem Versuchsende ist darauf zurückzuführen, dass der verkalkte Stack vor der Entkalkung noch 3 Tage im Kreislauf verblieb. So konnte sich ein Teil des Kalkbelags wieder auflösen. Nach dem Entkalken scheint die Ozonproduktion größer zu sein als zu Versuchsbeginn. Dies ist jedoch zum Einen darauf zurückzuführen, dass das Wasser im Kreislauf beim zu Versuchsbeginn eine höhere Leitfähigkeit hatte als nach Versuchsende und die Ozonproduktion mit zunehmender Leitfähigkeit des Wassers abnimmt (vgl. Abb.29). Zum anderen könnte die Entkalkung mit 1M HCl eine Aktivierung der BDD-Oberfläche und Nafion-Membran bewirken.

Es wurden weitere Versuche mit dem 1g-Stack bei kürzeren Umpolintervallen durchgeführt. Dabei wurde die Änderung der Leitfähigkeit im Kreislauf online mit einem Sensor verfolgt und zu Beginn und am Ende des Versuchs Proben genommen und die Ozonkonzentration mit der Indigokarmin-Methode sowie die Ca-Konzentration mit AAS bestimmt.

Nach jedem Versuch wurden die Elektroden aus dem Gehäuse und Inliner ausgebaut und zwei Stunden lang bei Raumtemperatur in 1M HCl-Lösung entkalkt.



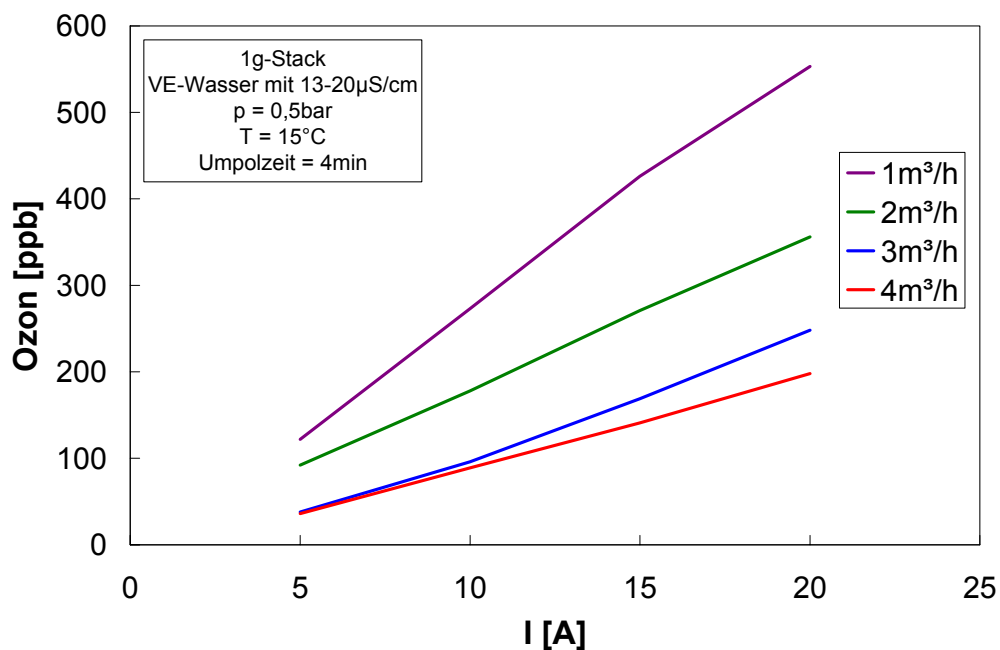
**Abb.32: Änderung der Leitfähigkeit, Ca-Konzentration und Ozonleistung im Versuchskreislauf während 2 Betriebsstunden bei verschiedenen Umpolintervallen**

Abb.32 zeigt die die Änderung der Leitfähigkeit, Ca-Konzentration und Ozonleistung während der Versuche mit Umpolintervallen von 2, 4 und 6 Minuten. Die Leitfähigkeit und die Ca-Konzentration im Kreislauf nehmen bei längeren Umpolintervallen stärker ab. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich bei längeren Umpolintervallen mehr Kalk auf der Elektrode abgelagert, der bei einer geringeren Anzahl an Umpolungen nicht mehr abgelöst werden kann. Die Änderung der Ozonleistung ist nur gering. Bei längeren Umpolintervallen von 4 Minuten und 6 Minuten nimmt die Ozonleistung durch die stärkere Verkalkung der Elektroden etwas ab. Bei kürzeren Umpolintervallen von 2 Minuten scheint die Ozonleistung zuzunehmen. Die ist jedoch zum Einen direkt auf das kurze Umpolintervall (vgl. Abb.28) und zum Anderen auf die auf die Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung (vgl. Abb.29) zurückzuführen. Der BDD-Stack ist aufgrund der geringeren Abnahme der Ca-Konzentration im Kreislauf weniger stark verkalkt als bei Versuchen mit längeren Umpolintervallen, so dass hier die Einflüsse des kurzen Umpolintervalls und der Abnahme der Leitfähigkeit der Lösung auf die Ozonleistung stärker zum Tragen kommen als die Verkalkung des Stacks.

#### 4.5 Hydrodynamische Bedingungen

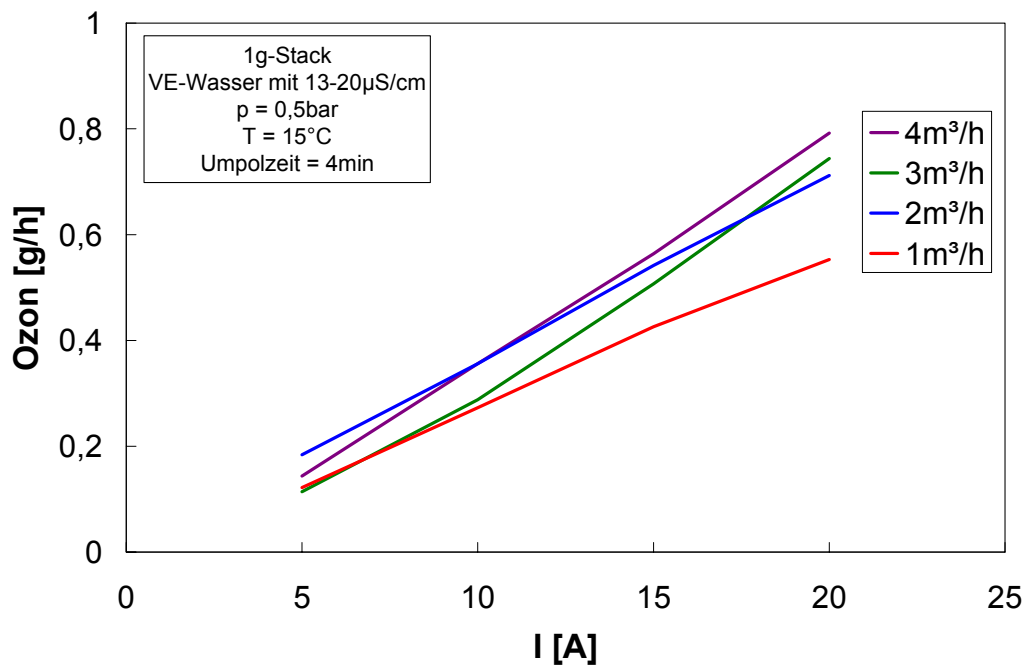
Der Einfluss des Volumenstroms auf die Ozonproduktion wurde anhand von Leistungstests mit einem 1g-Stack bei Volumenströmen von  $1\text{m}^3\text{h}^{-1}$  bis  $4\text{m}^3\text{h}^{-1}$  überprüft.

Durch die Fließgeschwindigkeit kann Einfluss auf die Kalkabscheidung genommen werden, da die Abscheidung von Kalk auf Oberflächen ein transportkontrollierter Vorgang ist. Durch Messungen bei verschiedenen Volumenströmen wurde zunächst ermittelt, wie sich die Änderung der Fließgeschwindigkeit auf die Ozonproduktion auswirkt.



**Abb.33: Ozonkonzentration bei Leistungstests an einem 1g-Stack in VE-Wasser mit verschiedenen Volumenströmen**

Nach Abb.33 scheint die Ozonkonzentration im Wasser mit zunehmendem Volumenstrom abzunehmen. Bei verschiedenen Volumenströmen ist jedoch der Vergleich der Ozonkonzentrationen zur Beurteilung der Ozonproduktion irreführend, da das gebildete Ozon bei höheren Volumenströmen schneller abtransportiert wird.

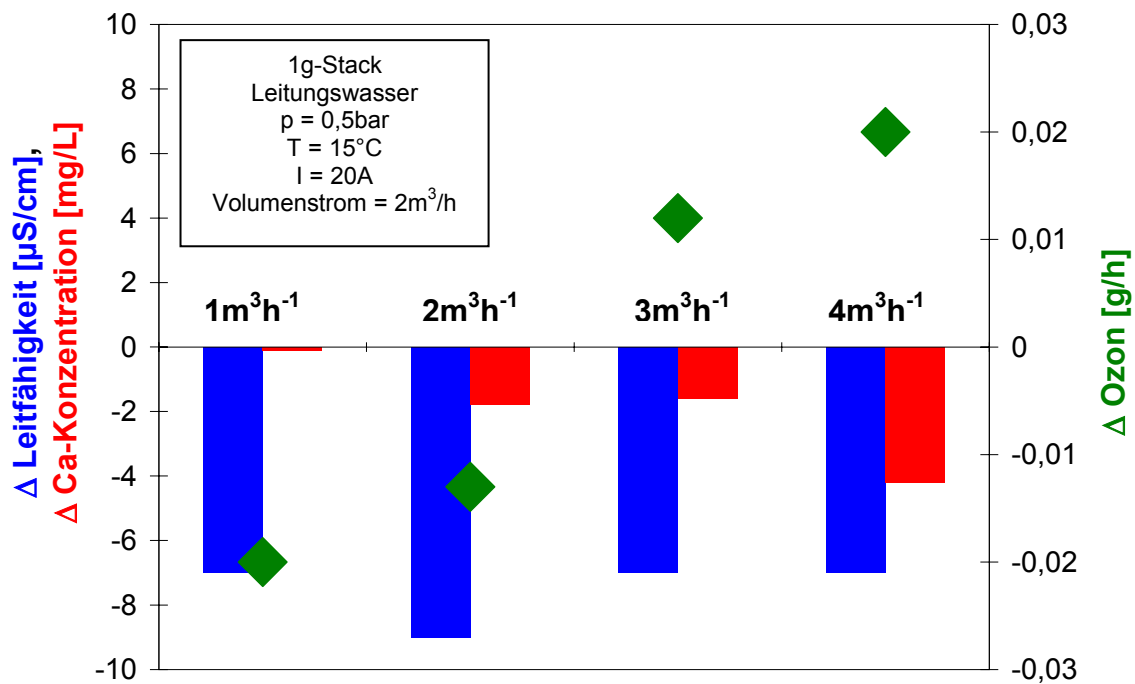


**Abb.34: Ozonleistung bei Leistungstest an einem 1g-Stack in VE-Wasser mit verschiedenen Volumenströmen**

Um die Ozonproduktion im Kreislauf bei verschiedenen Volumenströmen vergleichen zu können, wird aus der Ozonkonzentration und dem Volumenstrom die Ozonleistung wie folgt errechnet:

$$\text{Ozon [g/h]} = \text{Ozon [g/m}^3\text{]} * \text{Volumenstrom [m}^3\text{/h]}$$

Abb.34 zeigt, dass die Ozonleistung mit steigendem Volumenstrom zunimmt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten das Ozon schneller von der Elektrode weg transportiert wird und so an den aktiven Zentren der Elektrodenoberfläche weiteres Ozon gebildet werden kann. Zudem kommt es bei höheren Volumenströmen zu einer besseren Durchmischung des Wassers und damit zu einer höheren Stoßwahrscheinlichkeit der Hydroxylradikale mit Wassermolekülen.



**Abb.35: Änderung der Leitfähigkeit, Ca-Konzentration und Ozonleistung im Versuchskreislauf während 2 Betriebsstunden bei verschiedenen Volumenströmen**

Abb.35 zeigt die die Änderung der Leitfähigkeit, Ca-Konzentration und Ozonleistung während der Versuche mit Volumenströmen von  $1\text{m}^3\text{h}^{-1}$  bis  $4\text{m}^3\text{h}^{-1}$ . Die mit AAS ermittelte Ca-Konzentration im Kreislauf nimmt mit zunehmendem Volumenstrom ab während die online-Messung mit dem Sensor keine Abnahme der Leitfähigkeit zeigt. Dies könnte auf eine Beeinflussung des Sensors durch die unterschiedliche Fließgeschwindigkeiten im Kreislauf zurückzuführen sein.

Die Ozonleistung nimmt auch hier (wie in Abb.34) mit steigendem Volumenstrom zu.

Die Wirkung von gepulstem Zustrom oder Rückspülungen, sowie direkte Anströmung der Elektroden mit turbulenten Strömungen wurde nicht getestet, da hierbei Beschädigungen des Moduls, bzw. der BDD-Stacks auftreten können. Da vorangegangene Untersuchungen (Abb.11A) gezeigt haben, dass sich der Kalk hauptsächlich in den Zwischenräumen zwischen den Elektroden und der Nafion-Membran abscheidet und dieser Bereich nicht direkt angeströmt werden kann, ist jedoch davon auszugehen, dass eine Änderung der Anströmung des BDD-Stacks die Verkalkung kaum verringert oder verhindert.

#### 4.6 Elektroden- und Modul-Design

Bei den Versuchen zum Elektroden- und Moduldesign wurde zunächst der Einfluss der Nafion-Membran auf die Ozonerzeugung und Verkalkung des Moduls untersucht. Vorangegangene Versuche haben gezeigt, dass die Kalkablagerungen an den BDD-Stacks auch in den Zwischenräumen zwischen BDD und Membran auftreten und von dort nur schwer entfernt werden können.

##### Entkalkung und Membranwechsel

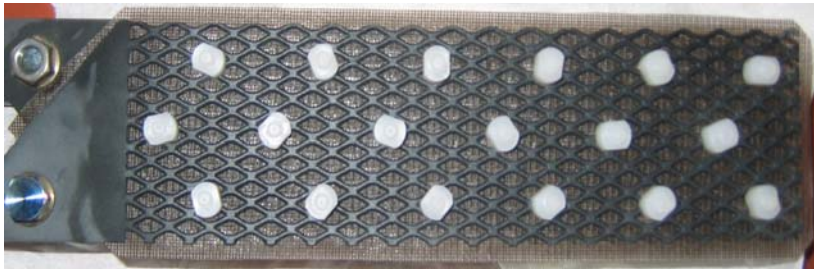
Es wurde die Ozonproduktion eines, während des Betriebes in hartem Wasser bei einem Anwender verkalkten, 4g-Stacks vor und nach der Reinigung mit Säure und nach einem Austausch der Membranen untersucht.

Zum Entkalken wurden die Elektroden aus dem Gehäuse und Inliner ausgebaut und 4 Stunden lang bei Raumtemperatur in 1M HCl-Lösung getaucht. Zusätzlich wurden alle 4 Membranen des 4g-Stacks gegen neue Membranen ausgetauscht. Abb.36 zeigt, dass die stark verkalkte Elektrode (A) nach der Reinigung und dem Austausch der Membranen (B) optisch kaum noch von einem neuen BDD-Stack zu unterscheiden ist.

**A**

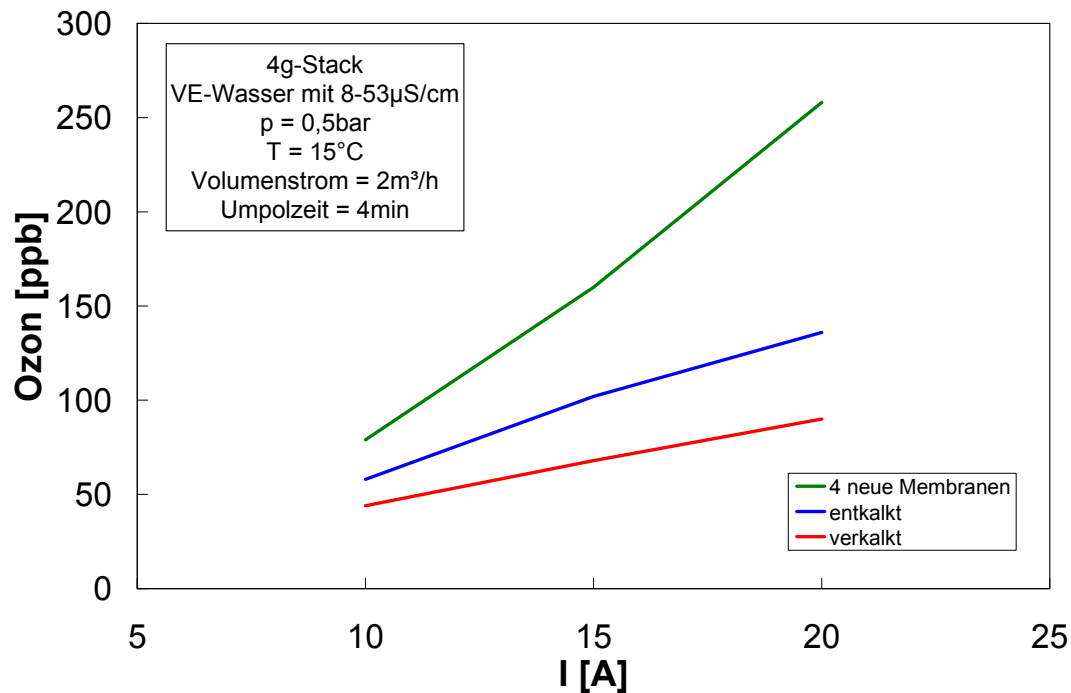


**B**



**Abb.36: 4g-Stack der während des Betriebs in hartem Wasser stark verkalkte (A) nach der Reinigung in 1M HCl und nach dem Austausch der Membranen (B)**

Vor und nach der Entkalkung und nach dem Austausch der Membranen wurden Leistungstests durchgeführt.



**Abb.37: Ozonproduktion an einem verkalkten 4g-Stack vor und nach der Entkalkung und nach dem Austausch aller 4 Membranen**

Abb.37 zeigt, dass die Ozonproduktion des verkalkten Stacks niedriger ist, als die des entkalkten Stacks. Durch die Reinigung mit Säure kann auch ein stark verkalkter Stack wieder entkalkt werden und die Ozonproduktion des Stacks wieder gesteigert werden (vgl. Abb.31). Der Austausch der Membranen gegen neue Membranen führt zu einer weiteren deutlichen Steigerung der Ozonproduktion. Durch den Austausch der Nafion-Membranen steigt die Ozonproduktion stärker an als durch die Entkalkung mit Salzsäure. Diese Ergebnisse zeigen, dass die Nafion-Membranen durch die Reinigung mit HCl nicht vollständig entkalkt bzw. wieder reaktiviert werden können. Daraus kann man folgern, dass eine Verblockung und Alterung der Nafion-Membranen die Ozonproduktion eines BDD-Stacks stark herabsetzen kann.

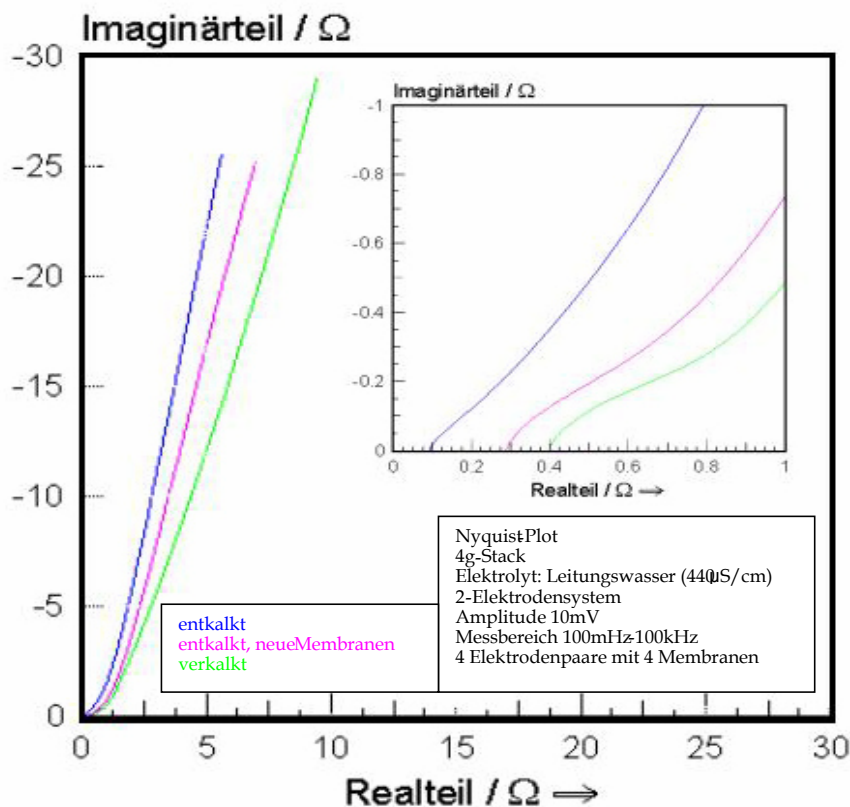
### Impedanz-Messungen

Um eine Methode zu finden, die geeignet ist, eine Verkalkung oder erfolgreiche Entkalkung der Elektrodenstacks anzuzeigen, ohne dass der Stack aus dem Reaktor, bzw. Kreislauf ausgebaut werden muss, wurden elektrochemische Impedanzmessungen an verkalkten und entkalkten Stacks durchgeführt.



Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Methode zur Charakterisierung von elektrochemischen Systemen.

Mit einem Potentiostaten wird eine Wechselspannung mit kleiner Amplitude (10mV) an die BDD-Elektroden (2-Elektrodenanordnung) angelegt und in einem bestimmten Frequenzbereich (100 mHz bis 100 kHz) der Wechselstrom gemessen und der Wechselstromwiderstand  $Z$  (Impedanz) berechnet. Der Realteil der Impedanz  $[\Omega]$  wird in einem so genannten Nyquist Diagramm gegen den Imaginärteil  $[\Omega]$  aufgetragen (Abb.38).



**Abb.38: Impedanzmessung 4g-Stack verkalkt, entkalkt und nach Membranwechsel**

Abb.38 zeigt, dass die Impedanz, bzw. sowohl der kapazitive Widerstand des Stacks (Abb.38 links) als auch der ohmsche Widerstand (Ausschnittsvergrößerung in Abb.38 rechts) nach dem Entkalken gesunken ist. Nach dem Austausch der vier Membranen ist der Widerstand jedoch wieder etwas angestiegen. Dieser Anstieg kann darauf zurückgeführt werden, dass nach dem Wechseln der Membranen der Kontakt zwischen den BDD und den Membranen nicht mehr so gut war wie zuvor. Da die Membranen zur Erhöhung der Ionenleitfähigkeit zwischen Anode und Kathode dienen, wirkt sich dies auf den Widerstand des Stacks aus. Die Ergebnisse zeigen auch, dass Impedanzmessungen dazu geeignet sind die Verkalkung eines BDD-Stacks anzuzeigen, ohne dass dieser aus dem Reaktorgehäuse ausgebaut werden muss.

Die bisher erzielten Ergebnisse haben gezeigt, dass die Nafion-Membran einen großen Einfluss auf die Ozonproduktion an den BDD-Stacks hat. Daher wurden Versuche durchgeführt, die den Einfluss der Nafion-Membranen auf die Ozon-Erzeugung verdeutlichen sollten.

Nafion-Membranen werden als solid polymer electrolyte (SPE) zwischen den BDD-Elektroden angeordnet, um die Ozonerzeugung in schlecht leitfähigen Wässern zu gewährleisten. Dabei dient die Membran als Festphasenelektrolyt und ersetzt die Ionen, die in Wässern mit hohen elektrischen Leitfähigkeiten den Ladungstransport übernehmen. Wird die Membran in ein elektrisches Feld eingebracht, übernehmen die Protonen der Sulfonsäuregruppen den Ladungstransport zur Kathode. Durch die hohe Azidität der Sulfonsäuregruppen wird ein Ladungstransport bei einer niedrigen Spannung ermöglicht. Die negative Ladung der Membran vermindert außerdem den Transport von Anionen durch die Membran zur Anode.

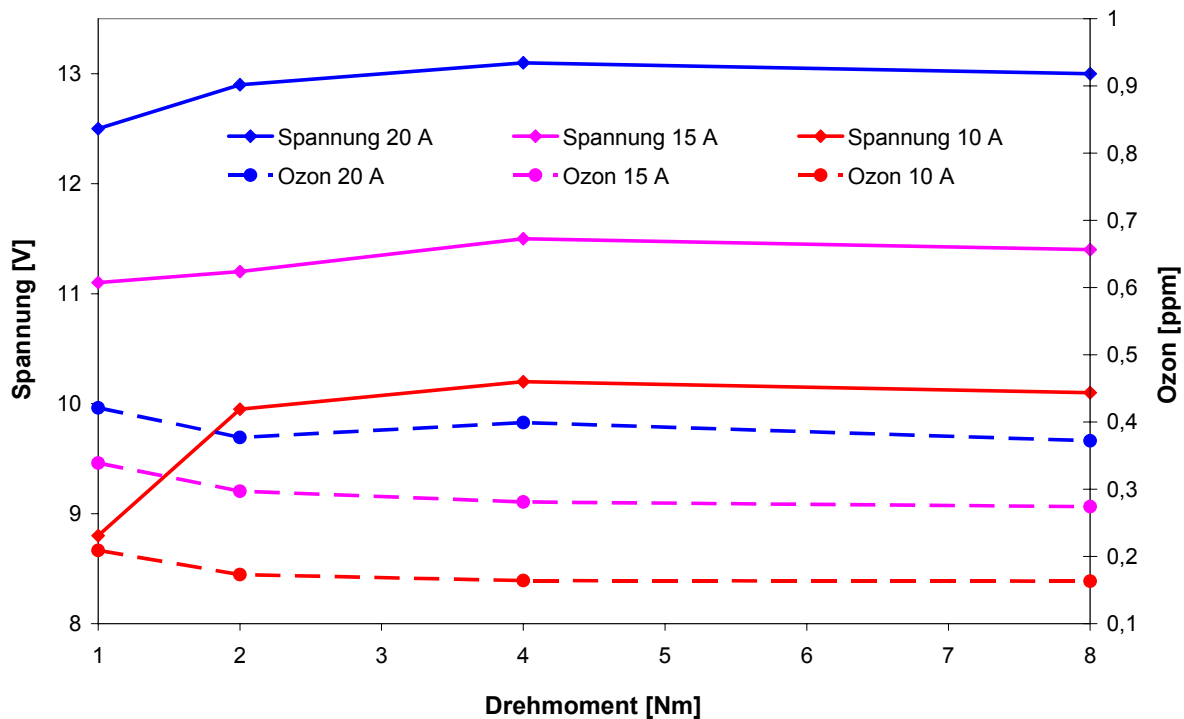
Die BDD-Stacks sind mit Nafion-Membranen vom Typ „Nafion N-324“ der Firma DuPont ausgestattet. Diese Membranen werden hauptsächlich in der Chloralkali-Elektrolyse eingesetzt. Die Membranen bestehen aus Polytetrafluorethylen (PTFE), das mit einem Stützgewebe verstärkt und mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert ist. Eine Seite der Membran ist stärker mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert. Diese Seite wird im Folgenden als „Sperrschicht“ bezeichnet. Durch die stärkere Funktionalisierung soll bei der Chloralkali-Elektrolyse die Anionenwanderung durch die Membran in den Anodenraum verhindert werden. Die Sperrschicht ist für die Anwendung von BDD-Elektroden nicht notwendig, wird vom Hersteller jedoch zum Einsatz in der Chloralkali-Elektrolyse aufgebracht. Die Membran „Nafion N-324“ sollte gegenüber oxidativen Einflüssen beständig sein und es sollte kein signifikanter Abbau durch Ozon stattfinden.

#### Anpressdruck der BDD-Elektroden auf die Nafion-Membran

Um den Einfluss des Kontakts zwischen den BDD-Elektroden und der Membran auf die Ozonerzeugung zu ermitteln, wurde der Anpressdruck, mit dem beim Zusammenbau der BDD-Stacks die BDD-Elektroden auf die Membran gepresst werden, variiert.

Dazu wurden mit einem entkalkten 1g-Stack mit einer neuen Nafion-Membran Leistungstests in VE-Wasser bei verschiedenen Anpressdrücken durchgeführt. Der Anpressdruck wurde mit einem kalibrierten Drehmomentschlüssel („DremoMeter MINI“ von Gedore) auf 1, 2, 4 oder 8Nm eingestellt. Der Anpressdruck der Elektroden auf die Membran wurde durch eine Erhöhung des Stelldruckes der Verschraubung, die Elektroden und Membran verbindet, eingestellt. Dabei wurde mit einem geringen Drehmoment begonnen, um eine Schädigung der Membran zu vermeiden, und dann der Anpressdruck erhöht.

Abb.39 zeigt die der Spannung und Ozonkonzentration in Abhängigkeit vom Anpressdruck der BDD-Elektroden auf die Membran. Bei 4Nm tritt für alle Stromstärken ein Spannungsmaximum auf. Bei einer weiteren Erhöhung des Drehmomentes sinkt die Spannung wieder, bis bei Drehmomenten über 8Nm eine Beschädigung der Membran auftritt, die zum Kurzschluss zwischen den BDD-Elektroden führt.



**Abb.39: Spannung und Ozonkonzentration in Abhängigkeit vom Anpressdruck (Drehmomente von 1, 2, 4 oder 8Nm) der BDD-Elektroden auf die Membran 1g-Stack, VE-Wasser, 15°C, 2m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>**

Der Spannungsanstieg bis zu dem Maximum bei einem Drehmoment von 4Nm lässt sich auf die zunehmende Abschirmung der BDD-Elektroden durch die Membran, in die sie eingepresst werden, zurückführen. Mit steigendem Anpressdruck verringert sich der Abstand der beiden BDD-Elektroden zueinander. Dabei wird die Membran zunehmend fester auf die Elektroden gepresst und ein größerer Bereich der BDD-Elektroden bedeckt, bzw. die aktiven Zentren der BDD-Elektrode stärker abgeschirmt. Der Ladungstransport durch Stofftransport an der Grenzfläche zwischen Elektrodenoberfläche und Nafion-Membran wird dadurch gehemmt, so dass die Spannung ansteigt.

Bei Drehmomenten über 4Nm überwiegt der Einfluss des geringen Abstands der Elektroden zueinander den Einfluss der Abschirmung durch die Membran und die Spannung nimmt wieder ab.

Die in Abhängigkeit vom Drehmoment ermittelte Ozonkonzentration durchläuft kein Maximum und nimmt mit steigendem Anpressdruck ab.

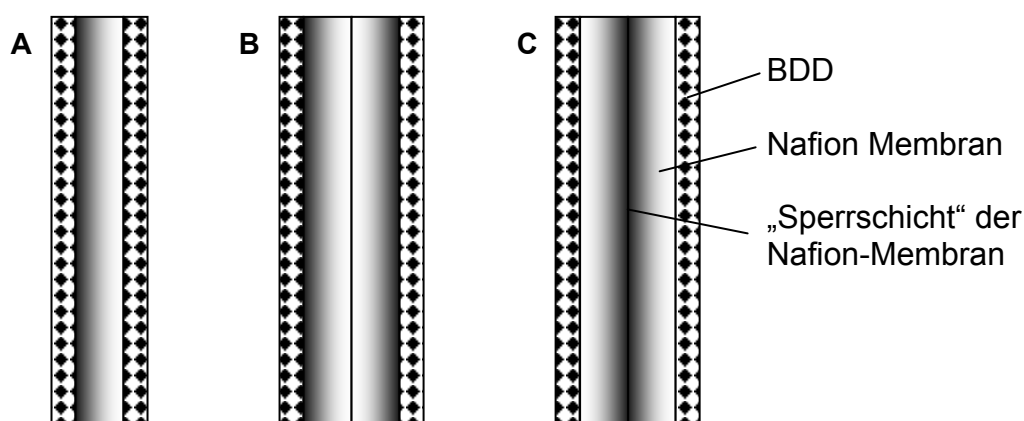
Dies ist ebenfalls die zunehmende Abschirmung der aktiven Zentren der BDD-Elektroden zurückzuführen. Wenn die Elektroden stärker auf die Membran gedrückt werden, wird ein größerer Bereich der BDD-Elektrode von der Membran bedeckt und es stehen weniger aktive Zentren zur Ozonerzeugung zur Verfügung.

Zusätzlich kann der zunehmende Anpressdruck der BDD-Elektroden die Porosität der Membran bzw. die Durchlässigkeit der Kanäle innerhalb der Membran verringern, und damit den Eigenwiderstand der Membran erhöhen. Dies hemmt den Ladungstransport, so dass mit zunehmendem Drehmoment die Ozonproduktion sinkt, obwohl die Spannung ansteigt.

Diese Ergebnisse wurden in einer weiteren Versuchsreihe reproduziert und bestätigt.

#### Ausrichtung von einer und zwei Membranen zwischen den BDD-Elektroden

Es wurden Leistungstests in VE-Wasser mit einer und zwei Membranen in unterschiedlichen Ausrichtungen zwischen den BDD-Elektroden durchgeführt. In Abb.40 sind die möglichen Ausrichtungen der Membran schematisch dargestellt.



**Abb.40: Aufbau eines 1g-BDD-Stacks mit einer (A) oder zwei Nafion-Membranen (B, C) mit Ausrichtung der „Sperrschichten“ zu den Elektroden (B) und zueinander (C)**

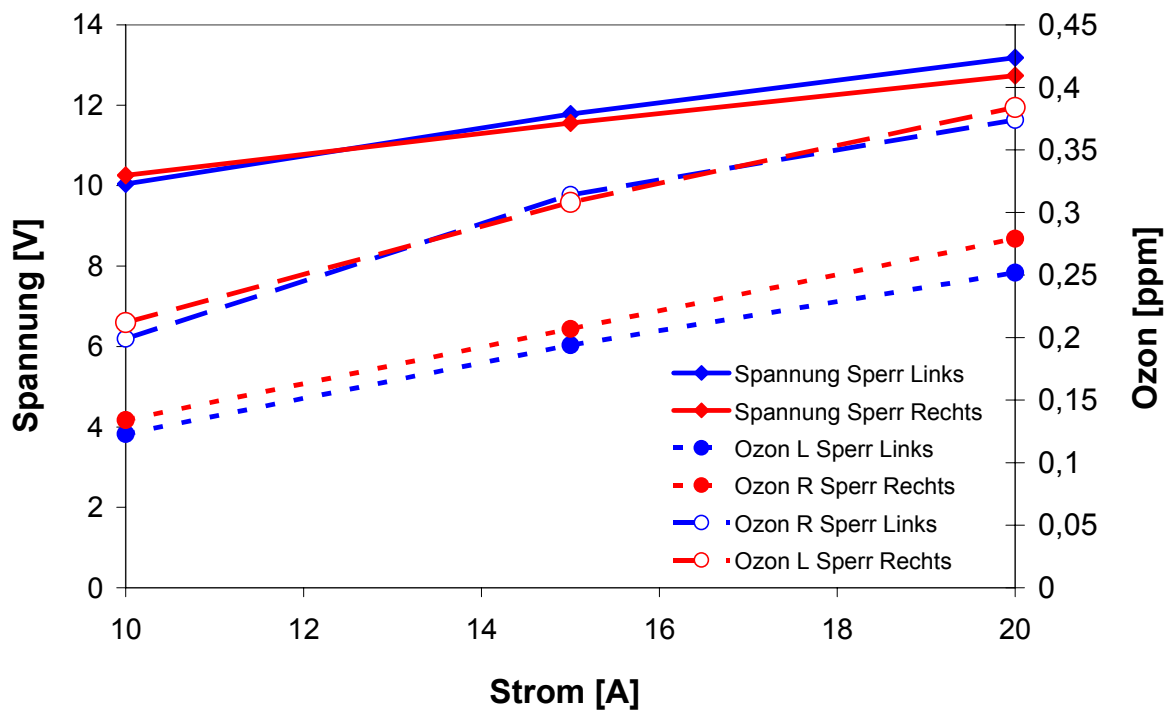
Bei den Versuchen mit einer Membran (Abb.40A) wurde die Membran einmal zur „linken“ BDD-Elektrode und einmal zur „rechten“ BDD-Elektrode ausgerichtet, um sicherzustellen, dass Unterschiede zwischen den BDD-Elektroden mit erfasst werden.

Bei den Versuchen mit zwei Membranen wurden die Membranen so ausgerichtet, dass die „Sperrschichten“ der Membranen den BDD-Elektroden zugewandt waren (Abb.40B) oder zueinander zugewandt waren (Abb.40C).

Der Stack mit den verschiedenen Membrananordnungen wurde mit einem Anpressdruck von 1Nm zusammengebaut.

Abb.41 zeigt die Spannung und die Ozonproduktion während den Leistungstests an dem 1g-Stack mit einer Membran.

Die an der „linken“ (Kathode) und „rechten“ BDD-Elektrode (Anode) gemessenen Spannungen wurden gemittelt, da die Spannung zwischen beiden Elektroden anliegt. Die Spannung zwischen den BDD-Elektroden ist nahezu unabhängig von der Ausrichtung der „Sperrschicht“ der Membran („Spannung Sperr Links“ und „Spannung Sperr Rechts“ in Abb.41).



**Abb.41: Spannung und Ozonkonzentration während des Leistungstest an einem 1g-Stack mit einer Membran bei unterschiedlicher Ausrichtung der „Sperrschicht“ (VE-Wasser, 15°C, 2m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>)**

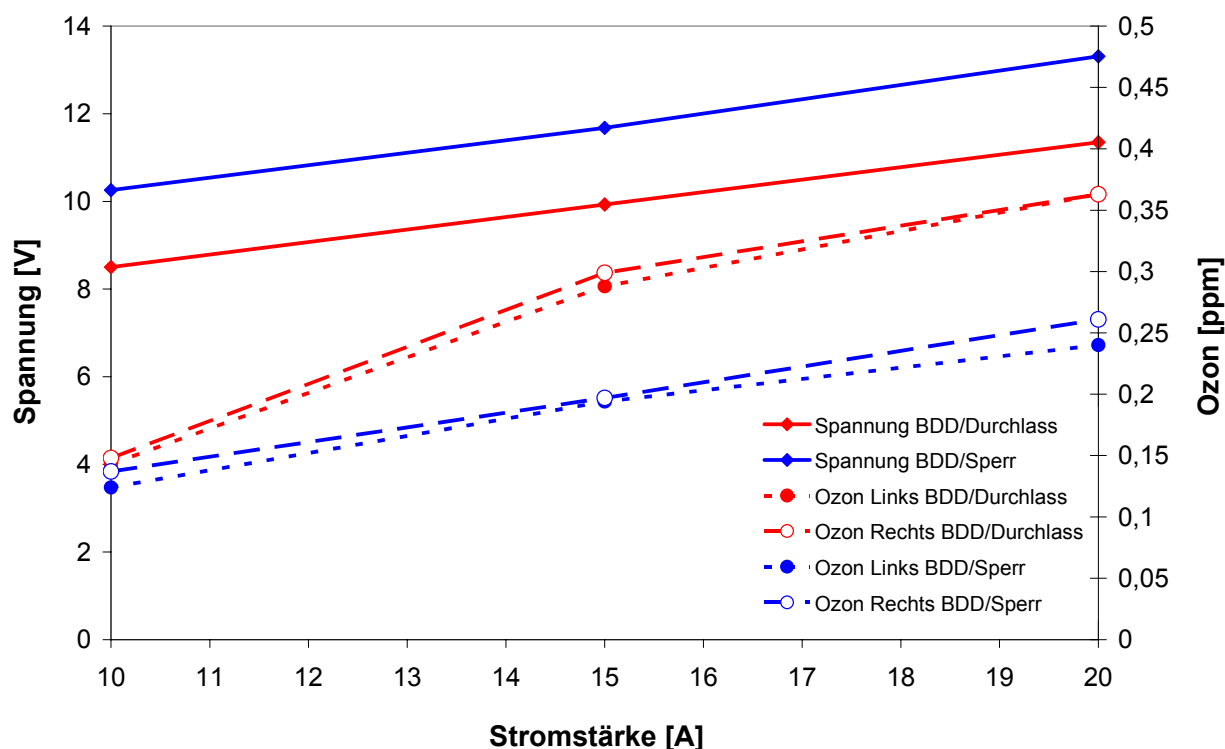
Die Ozonproduktion wurde sowohl für die „linke“ als auch für die „rechte“ BDD-Elektrode (Anode) ermittelt.

Ist die „Sperrschicht“ der Membran der als Anode geschalteten BDD-Elektrode abgewandt („Ozon R Sperr Links“ und „Ozon L Sperr Rechts“ in Abb.41), ist die Ozonkonzentration höher, als wenn die Sperrschicht der Membran der Anode zugewandt ist („Ozon R Sperr Rechts“ und „Ozon L Sperr Links“ in Abb.41).

Bei gleicher Ausrichtung zur Sperrschicht der Membran zeigen die beiden BDD-Elektroden eine vergleichbare Ozonproduktion. D.h., dass im Folgenden die Unterschiede in der Ozonkonzentration auf die Ausrichtung der Membran und nicht auf die BDD-Elektroden selbst zurückzuführen sind.

Die geringere Ozonproduktion an der BDD-Elektrode, die der Sperrschicht zugewandt ist, kann auf eine Hemmung des Ladungstransports in der Sperrschicht durch die stärkere Funktionalisierung mit Sulfonsäuregruppen zurückgeführt werden. Dadurch wird an der Grenzfläche zwischen Sperrschicht und BDD-Oberfläche weniger Ozon erzeugt.

Abb.42 zeigt die Spannung und die Ozonproduktion während den Leistungstests an dem 1g-Stack mit zwei Membranen deren „Sperrschichten“ den BDD-Elektroden zugewandt waren (Abb.40B), in Abb.42 als „BDD/Sperr“ bezeichnet, oder abgewandt waren, (Abb.40C) in Abb.41 als „BDD/Durchlass“ bezeichnet. Wie in Abb.41 wurden die zwischen der „linken“ und „rechten“ BDD-Elektrode (Anode) gemessenen Spannungen gemittelt.



**Abb.42: Spannung und Ozonkonzentration während des Leistungstest an einem 1g-Stack mit zwei Membranen bei unterschiedlicher Ausrichtung der „Sperrschichten“ (VE-Wasser, 15°C, 2m<sup>3</sup>h<sup>-1</sup>)**

Beim Einsatz von 2 Membranen wird die Spannung zwischen den BDD-Elektroden von der Ausrichtung der beiden Membranen deutlich beeinflusst. Die Spannung zwischen den BDD-Elektroden ist deutlich höher, wenn die Sperrschichten der Membranen den Elektroden zugewandt sind („Spannung BDD/Sperr“ in Abb.42) als wenn die Sperrschichten den Elektroden abgewandt sind („Spannung BDD/Durchlass“ in Abb.42). Ist die Sperrschicht der Membran der Elektrode zugewandt, ist der Ladungstransport durch Ionenwanderung in unmittelbarer Nähe zur Elektrode gehemmt und eine höhere Spannung ist notwendig, um den Strom aufrecht zu erhalten. Ist die Sperrschicht von der Elektrode abgewandt, ist eine einfachere Diffusion der Ladungsträger durch die Membran zur Elektrode möglich.

Formal gesehen muss ein Ladungsträger bei beiden Doppelmembran Konfigurationen die gleiche Strecke durch die Sperrschichten zurücklegen, allerdings ist bei der Ausrichtung „Sperrschicht zur Elektrode“ der Eintritt des Ladungsträgers in die Sperrschicht der Membran, als der geschwindigkeitsbestimmende Schritt an der Anode und an der Kathode nötig. Die Spannung ist demnach höher, um den Strom aufrecht zu erhalten.

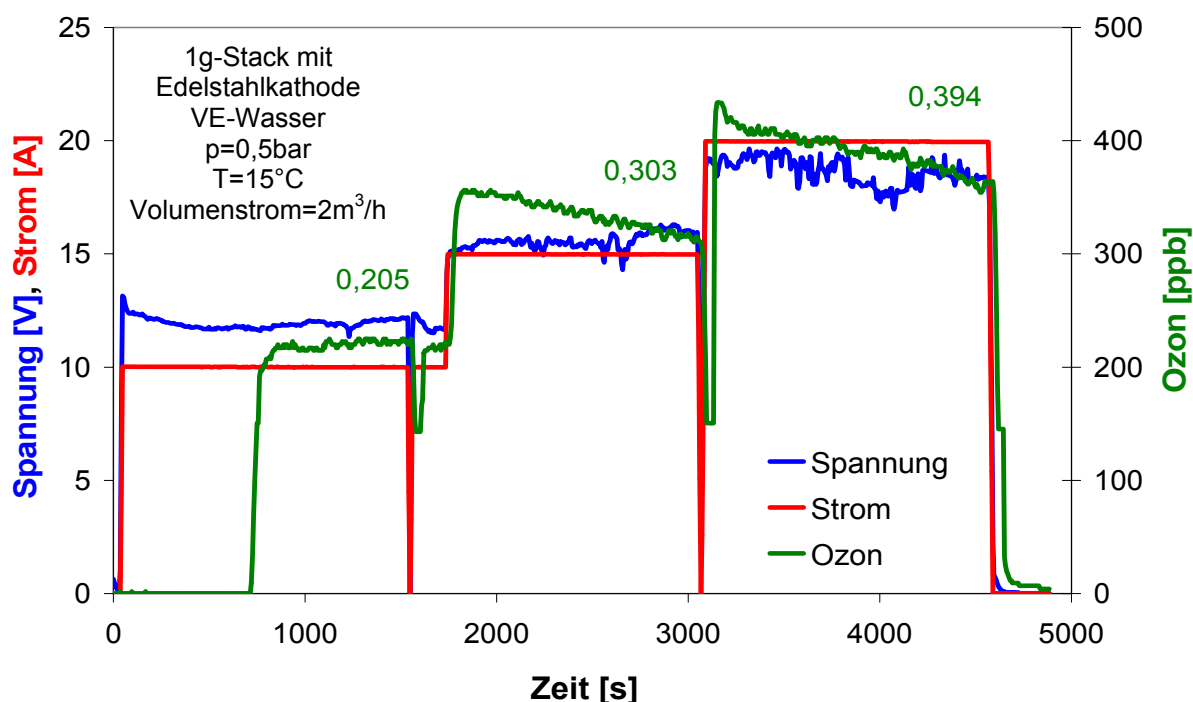
Die Ozonkonzentrationen in sind höher, wenn die „Sperrschichten“ den Elektroden abgewandt sind („Ozon Links BDD/Durchlass“ und „Ozon Rechts BDD/Durchlass“ in Abb.42) als wenn die „Sperrschichten“ den Elektroden zugewandt sind („Ozon Links BDD/Sperr“ und „Ozon Rechts BDD/Sperr“ in Abb.42).

Damit kann an dem Aufbau mit zwei Membranen, je nach Ausrichtung der Sperrschichten, bei einer niedrigeren Spannung mehr Ozon gebildet werden als bei einer größeren Spannung.

Weiter kann man daraus schließen, dass bei einem Betrieb ohne Umpolung die Sperrschicht der Nafion-Membran der Kathode zugewandt sein sollte, um eine höhere Ozonleistung zu erzielen.

### Versuche mit Edelmetalkathoden

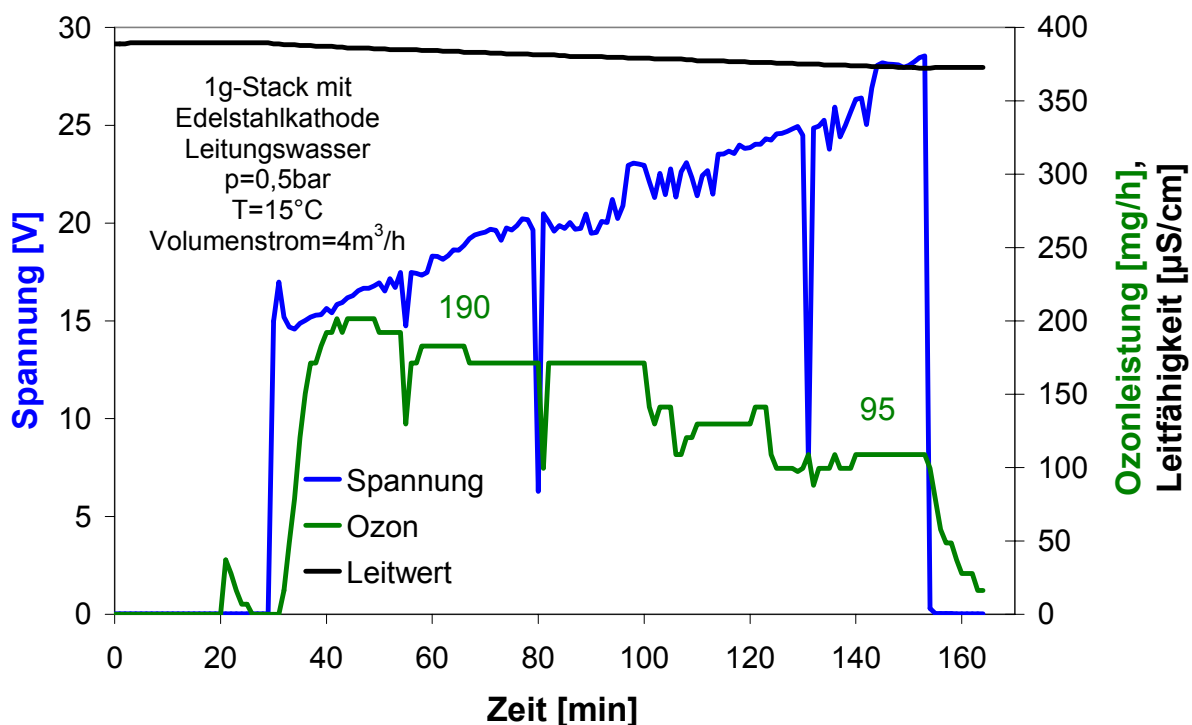
Zur kontinuierlichen Ozonerzeugung an einer BDD-Anode und der kathodischen Enthärtung des Wassers wurde an einem 1g-Stack eine BDD-Elektrode durch eine Edelstahl-Elektrode (V4A) mit der gleichen Geometrie des Streckmetalls ausgetauscht. Zur Bestimmung der Ozonleistung des modifizierten 1g-Stacks wurde ein Leistungstest ohne Umpolung in VE-Wasser durchgeführt. Abb.43 zeigt den Potentialverlauf und die Ozonkonzentration während des Leistungstests.



**Abb.43: Potentialverlauf und Ozonkonzentration bei einem Leistungstest mit Edelstahlkathode in VE-Wasser ohne Umpolung, Ozonkonzentration mit Indigokarminmethode und Sensor**

Die Ozonproduktion an dem Stack mit Edelstahlkathode in Abb.43 ist mit der an einem 1g-Stack mit BDD-Anode und BDD-Kathode vergleichbar (vgl. Abb.33). Die Spannung ist aufgrund des Widerstandes der Edelstahlkathode höher.

Der 1g-Stack mit Edelstahlkathode wurde ohne Umpolung bei 20A in Leitungswasser bei einem Volumenstrom von  $4\text{m}^3\text{h}^{-1}$  betrieben. Durch den hohen Volumenstrom sollte eine mechanische Ablösung der auf der Kathode gebildeten Kalkbeläge bewirkt werden und die Ozonleistung der BDD-Anode verbessert werden. Nach 160 Minuten wurde der Versuch abgebrochen, da die Spannung zwischen den Elektroden zu stark anstieg.



**Abb.44: Verlauf der Spannung, Ozonleistung und Leitfähigkeit während der Enthärtung von Leitungswasser mit einem 1g-Stack mit Edelstahlkathode bei 20A ohne Umpolung, Ozonkonzentration mit Indigokarminmethode und Sensor**

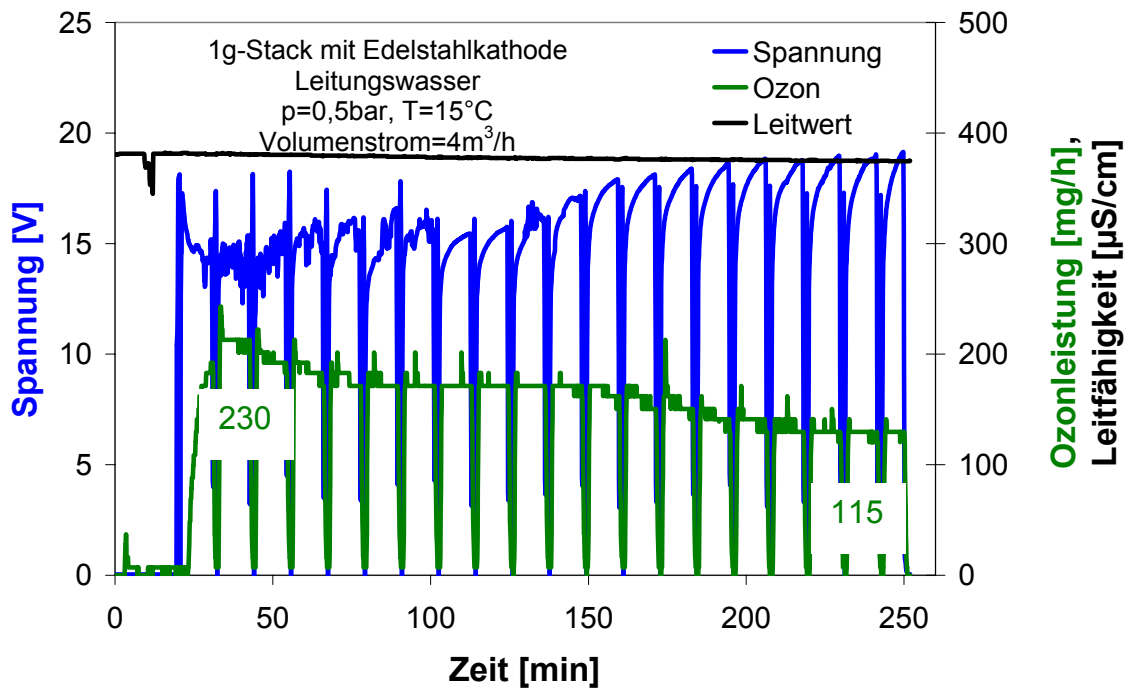
Abb.44 zeigt den Verlauf der Spannung, Ozonleistung und Leitfähigkeit während des Versuchs. Die Ozonproduktion und die Leitfähigkeit nehmen ab, während die Spannung stark ansteigt. Nach Ausbau des Stacks wurde eine massive Verkalkung zwischen der Kathode der Membran festgestellt. Dort findet keine Ablösung der Kalkschicht statt, da die Kathode membranseitig nicht angeströmt wird. Der Anstieg der Spannung in Abb.44 ist auf diese starke Verblockung zurückzuführen, die den Stromfluss zwischen Anode und Kathode hemmt. Eine Ablösung der Kalkschicht durch die hohe Strömung kann nur auf der membranabgewandten Seite der Kathode stattfinden.

Die Ozonleistung nimmt in Abb.44 trotz steigender Spannung ab. Dies ist ebenfalls auf die Hemmung des Stromflusses zwischen Anode und Kathode zurückzuführen.

Nach Entkalkung des Stacks in 1M HCl wurde die Ca-Konzentration im Säurebad mit AAS ermittelt. Es wurde eine Gesamtmenge von 0,5 g Calcium auf dem Stack gefunden. Eine vergleichbare Verkalkung trat beim Betrieb eines 1g-Stacks mit 2 BDD-Elektroden bei 20A und einem Umpolintervall von 30 Minuten erst nach 20 Stunden auf.

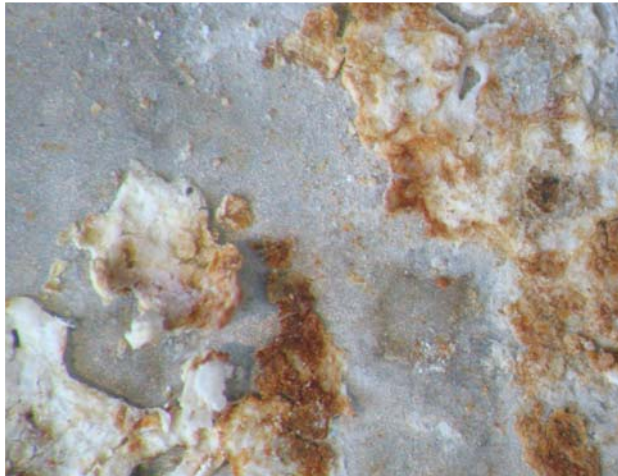


Um die Verkalkung der Edelstahlkathode zu verringern, bzw. den gebildeten Kalk abzulösen, wurde der modifizierte 1g-Stack mit einem kurzen Umpolintervall von einer Minute alle 10 Minuten als Anode polarisiert. Somit wurde die Edelstahl-Elektrode 10 Minuten lang als Kathode und 1 Minute lang als Anode polarisiert.



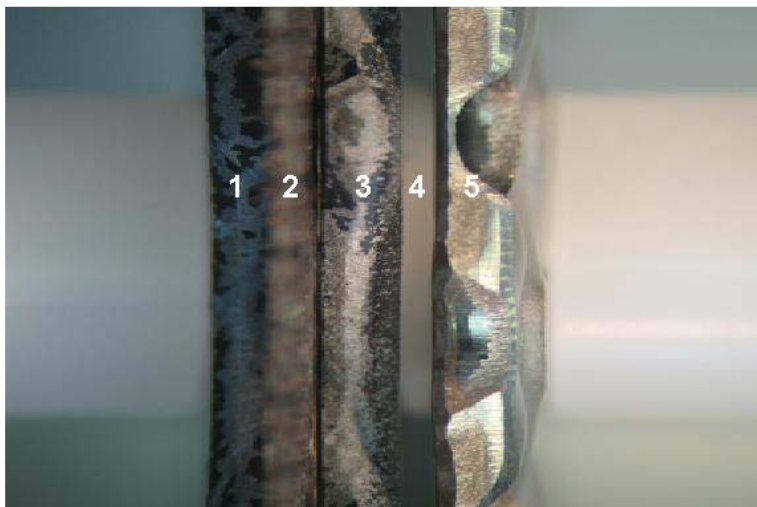
**Abb.45: Verlauf der Spannung, Ozonleistung und Leitfähigkeit während der Enthärtung von Leitungswasser mit einem 1g-Stack mit Edelstahlkathode bei 20A mit Umpolung, Ozonkonzentration mit Indigokarminmethode und Sensor**

Die Abnahme der Ozonleistung und der Anstieg der Spannung in Abb.45 sind beim Betrieb mit Umpolung weniger stark als beim Betrieb ohne Umpolung (Abb.44). Bei der Untersuchung der Elektroden nach zeigte sich eine geringere Verkalkung der Kathode, jedoch wurden auch Korrosionsprodukte (Abb.46), die durch die anodische Auflösung der Elektrode während der Umpolung entstanden sind, gefunden. Die kurze anodische Polarisation der Edelstahlelektrode führt zwar zu einer Verringerung der Verblockung, jedoch auch zur anodischen Auflösung der Elektrode und damit einer Kontamination der Membran und Anlage mit den Korrosionsprodukten.



**Abb.46: Kalk- und Rost-Rückstände nach dem Versuch an einem 1g-Stack mit Edelstahlkathode bei 20A mit Umpolung Aufnahme durch die Stereolupe (2,6-fache Vergrößerung)**

Um eine stärkere Umströmung der Kathode und damit eine bessere Ablösung der Kalkschicht zu bewirken, wurden Abstandshalter zwischen der Membran und der Edelstahlkathode eingebaut.



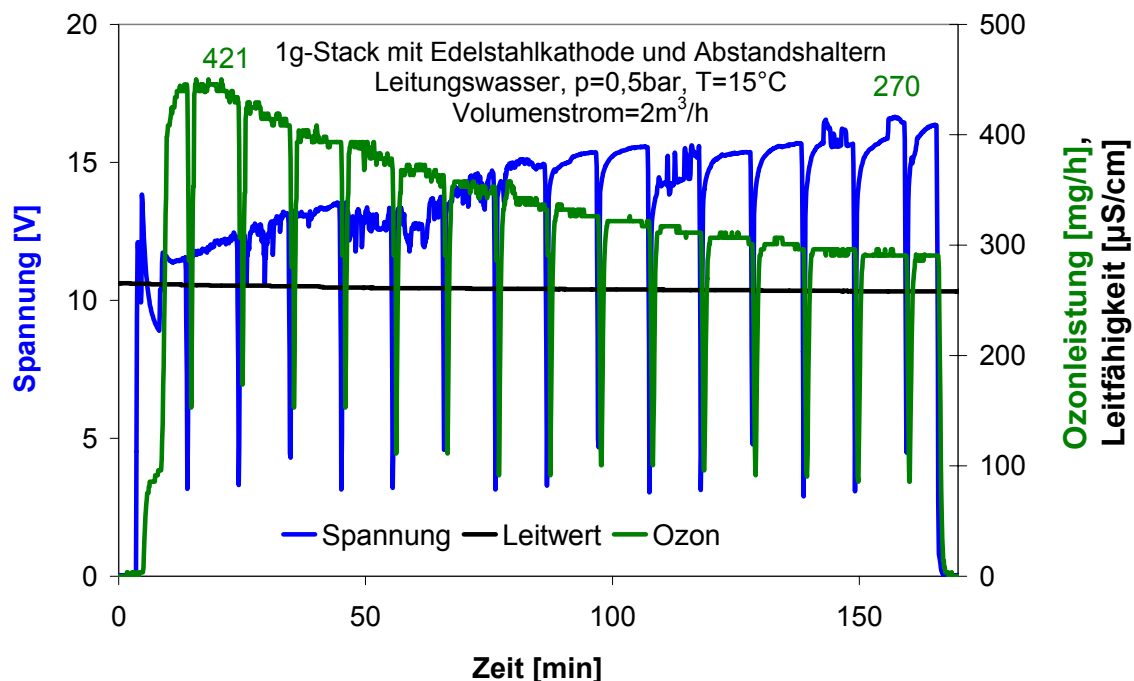
**Abb.47: Aufbau eines 1g-Stacks mit Edelstahlkathode und Abstandshaltern Aufnahme durch die Stereolupe (2,6-fache Vergrößerung)**  
**1 = BDD-Anode, 2 = Nafion-Membran,**  
**3 = weitere BDD-Elektrode nicht kontaktiert („Blind“) oder als zweite Anode,**  
**4 = Unterlegscheiben aus PVDF, 5 = Edelstahlkathode**

Die zweite BDD-Elektrode diente in dem in Abb.47 gezeigten Aufbau dazu, einen guten Kontakt zwischen der BDD-Anode und der Membran zu gewährleisten. Vorversuche ohne Membran haben gezeigt, dass in VE-Wasser und Leitungswasser aufgrund der geringen Leitfähigkeit zwischen Anode und Kathode kein Ozon entsteht.

Die zweite BDD-Elektrode wurde in einem Versuch als zweite Anode polarisiert. Dabei traten hohe Spannungen zwischen den BDD-Anoden und der Edelstahlkathode auf, es wurde jedoch kaum Ozon produziert. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die BDD-Anode (Abb.47, 1) durch die Membran von der Kathode abgeschirmt war und die gemessene Spannung zwischen der zweiten BDD-Anode (Abb.47, 3) und der Edelstahlkathode anlag.

In einem zweiten Versuch wurde die zweite BDD-Elektrode nicht polarisiert und diente nur als zusätzlicher Abstandshalter. Dabei wurde auch dieser modifizierte 1g-Stack mit einem kurzen Umpolintervall von einer Minute alle 10 Minuten als Anode polarisiert.

Abb.48 zeigt, dass mit diesem Aufbau zunächst hohe Ozonleistungen bei niedrigen Spannungen erzielt werden können. Auch hier nehmen jedoch nach kurzer Zeit die Ozonleistung ab und die Spannung zu.



**Abb.48: Verlauf der Spannung, Ozonleistung und Leitfähigkeit während der Enthärtung von Leitungswasser mit einem 1g-Stack mit Edelstahlkathode und Abstandshaltern bei 20A mit Umpolung, Ozonkonzentration mit Indigokarminmethode und Sensor**

Nach dem Versuch wurde der Stack ausgebaut und an der Edelstahlkathode nur eine geringe Verkalkung festgestellt. Die, elektrisch nicht mit der Stromquelle verbundene BDD-Elektrode, die als Abstandshalter diente, war jedoch membranseitig stark verkalkt. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die nicht kontaktierte BDD-Elektrode durch das elektrische Feld zwischen Anode und Kathode polarisiert wird und so als zweite Kathode fungiert. Diese kathodische Polarisation wird durch den geringen Abstand zur Anode und den direkten Kontakt mit der gut leitfähigen Membran begünstigt und ist vermutlich auch für die niedrigere Ausgangsspannung verantwortlich (vgl. Abb.44 und 45). Auch bei diesem Versuch korrodierte die Edelstahlkathode.

Zu den Versuchen mit Edelstahlkathoden konnten keine reproduzierbaren Impedanzspektren aufgenommen werden, da die Kathode korrodierte und dadurch die Impedanz des Stacks stark beeinflusste.

### Versuche mit Graphitkathoden

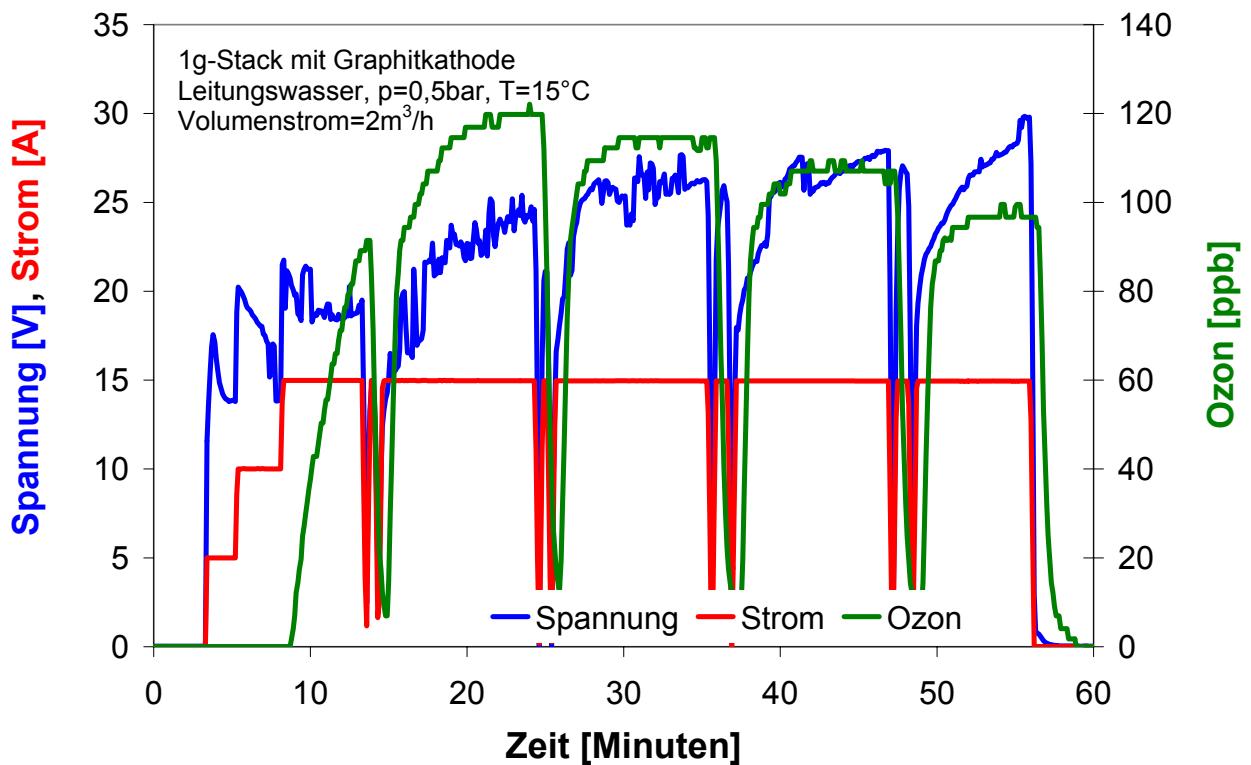
Um die Bildung von Korrosionsprodukten zu vermeiden, wurden Versuche mit Graphitkathoden durchgeführt.

Dazu wurde an einem 1g-Stack eine BDD-Elektrode durch eine Graphit-Elektrode (Elektrografit HE60) mit der gleichen geometrischen Fläche der BDD-Elektrode ausgetauscht. Der so modifizierte 1g-Stack wurde mit einem kurzen Umpolintervall von einer Minute alle 20 Minuten als Anode polarisiert. Somit wurde die Graphit-Elektrode 20 Minuten lang als Kathode und 1 Minute lang als Anode polarisiert. Die anodische Polarisation der Graphit-Elektrode sollte ein Abplatzen der Kalkbeläge durch das Abbrennen des Graphits bewirken.

Abb.49 zeigt den Verlauf der Spannung und der Ozonkonzentration während des Versuchs. Im Vergleich zu den Versuchen mit der Edelstahlkathode ist die Spannung sehr hoch, die Ozonproduktion jedoch nur gering (vgl. Abb.45).

Die hohe Spannung ist auf den hohen Widerstandes der Graphitkathode zurückzuführen. Der Versuch wurde nach 60 Minuten abgebrochen, da die Spannung zwischen den Elektroden zu stark anstieg. Auch hier wurden nach Ausbau des Stacks Kalkbeläge zwischen der Kathode der Membran gefunden.

Bei weiteren Versuchen, in denen die Graphitkathode mit Abstandshaltern von der Membran getrennt wurde, konnte kein Ozon erzeugt werden.



**Abb.49: Verlauf der Spannung und Ozonkonzentration während der Enthärtung von Leitungswasser mit einem 1g-Stack mit Graphitkathode bei 15A mit Umpolung**

Mechanische Reinigungsverfahren wurden nicht getestet, da hierbei Beschädigungen des Moduls, bzw. der BDD-Stacks auftreten können. Die vorangegangenen Untersuchungen haben gezeigt, dass sich der Kalk hauptsächlich in den Zwischenräumen zwischen den Elektroden und der Nafion-Membran abscheidet. Es ist davon auszugehen, dass dort eine mechanische Reinigung ohne Ausbau der Membran nicht möglich ist.

#### 4.7 Langzeitversuche

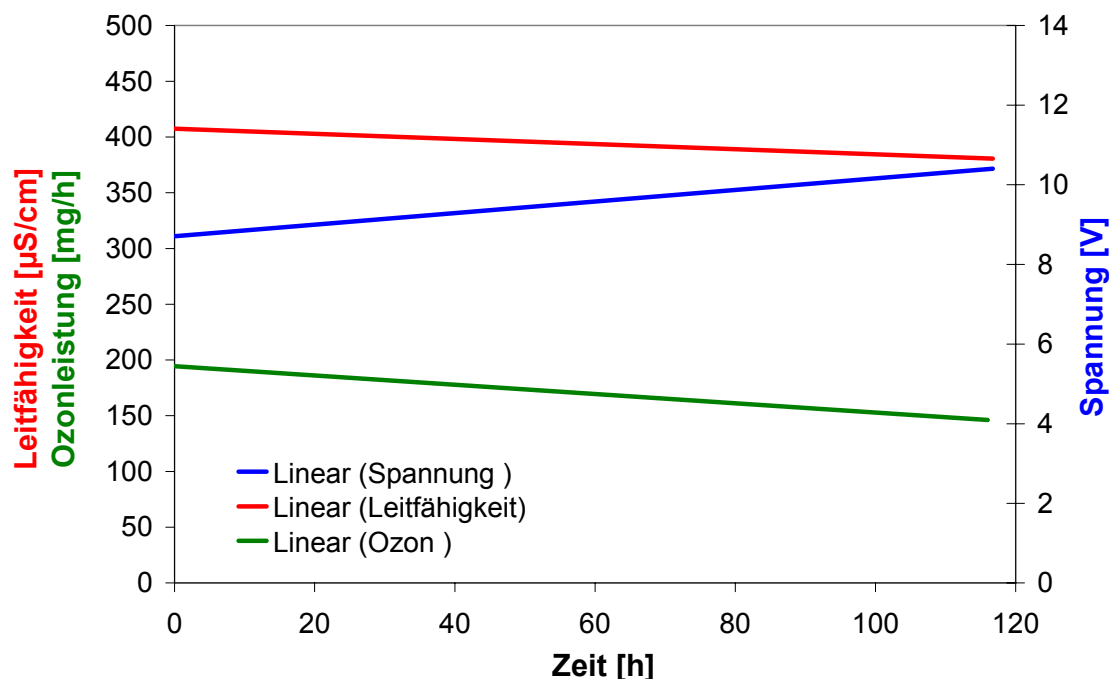
Enthärtung mit einem 2g-Stack

In einer Versuchsreihe wurde ein 2g-Stack durch Langzeitversuche in Leitungswasser bei 20A und einem Umpolintervall von 30 Minuten gezielt verkalkt und die Auswirkung von Strömungsgeschwindigkeit und Stagnationszeit auf die Verkalkung untersucht. Die Ozonleistung wurde durch Leistungstests bestimmt und die Verkalkung der BDD-Elektroden wurde mit Impedanzspektroskopie untersucht. Die verkalkten Stacks wurden mit 1M HCl gereinigt.

## Versuch 1

Bei einem Durchfluss von  $2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  wurde zunächst 60 Stunden lang Ozon erzeugt und dann die Anlage 60 Stunden lang stillgelegt. Danach wurde weitere 60 Stunden lang Ozon erzeugt.

Abb.50 zeigt lineare Regressionsgeraden der während des Versuchs online gemessenen Leitfähigkeit des Wassers und der Spannung zwischen den BDD-Elektroden, sowie die Ozonleistung vor und nach dem Versuch.



**Abb.50: Leitfähigkeit, Spannung und Ozonleistung für Versuch 1, Stagnationszeit 60h ( $2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ ,  $15^\circ\text{C}$ ,  $0,5\text{bar}$ ,  $20\text{A}$ , Umpolintervall 30 Minuten, 2g-Stack)**

Abb.50 zeigt, dass die Leitfähigkeit und die Ozonleistung während des Versuchs abnehmen und die Spannung zwischen den BDD-Elektoden ansteigt.

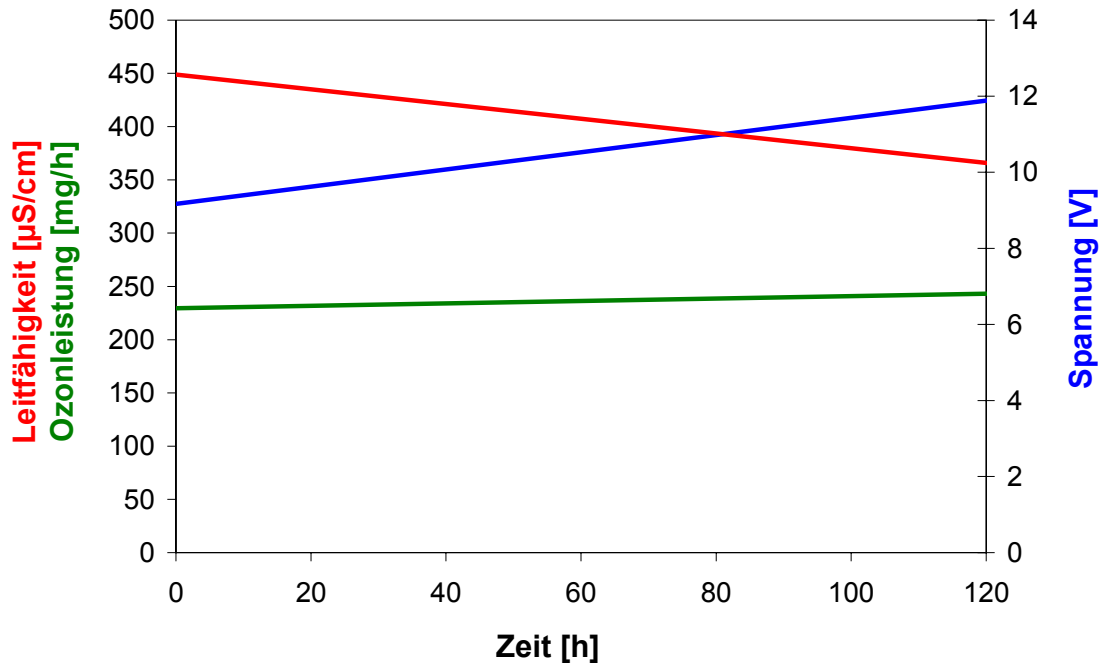
Der Anstieg der Spannung während des Versuchs ist auf die Verkalkung des Stacks sowie auf die Abnahme der Leitfähigkeit des Wassers zurückzuführen.

Nach Ende des Versuchs war der Stack augenscheinlich nur gering verkalkt (siehe Abb.53 und 54).

## Versuch 2

Bei einem Durchfluss von  $2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  wurde 120 Stunden lang ohne Unterbrechung Ozon erzeugt.

Abb.51 zeigt lineare Regressionsgeraden der während des Versuchs online gemessenen Leitfähigkeit des Wassers und der Spannung zwischen den BDD-Elektroden, sowie die Ozonleistung vor und nach dem Versuch.



**Abb.51: Leitfähigkeit, Spannung und Ozonleistung für Versuch 2**  
( $2\text{m}^3\text{h}^{-1}$ ,  $15^\circ\text{C}$ ,  $0,5\text{bar}$ ,  $20\text{A}$ , Umpolintervall 30 Minuten, 2g-Stack)

Abb.51 zeigt eine stärkere Abnahme der Leitfähigkeit und einen stärkeren Anstieg der Spannung als bei Versuch 1 (Abb.50). Die Ozonleistung nimmt im Gegensatz zu Versuch 1 bei Versuch 2 sogar zu.

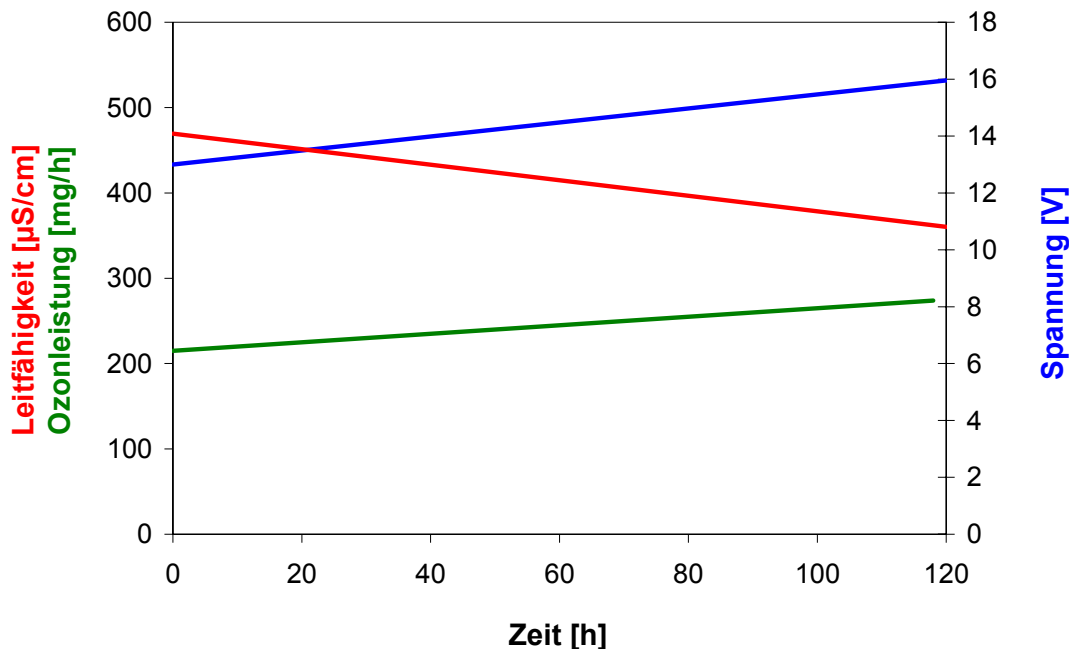
Der Anstieg der Spannung während des Versuchs ist auch hier auf die Verkalkung des Stacks sowie auf die Abnahme der Leitfähigkeit des Wassers zurückzuführen.

Die Abnahme der Leitfähigkeit und der Anstieg der Spannung sind bei Versuch 2 so groß, dass sie trotz der Verkalkung der Elektroden zu einem Anstieg der Ozonleistung führen (vgl. Abb.29). Zusätzlich könnte der Anstieg der Ozonleistung auch auf einen Anstieg der lokalen Stromdichte an den BDD durch die Bedeckung der Elektrode mit Kalk und damit Verkleinerung der aktiven Fläche der BDD-Elektrode zurückzuführen sein. Nach Ende des Versuchs war der Stack augenscheinlich stärker verkalkt als nach Versuch 1 (vgl. Abb.54).

### Versuch 3

Bei einem Durchfluss von  $4 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$  wurde 120 Stunden lang ohne Unterbrechung Ozon erzeugt.

Abb.52 zeigt lineare Regressionsgeraden der während des Versuchs online gemessenen Leitfähigkeit des Wassers und der Spannung zwischen den BDD-Elektroden, sowie die Ozonleistung vor und nach dem Versuch.



**Abb.52: Leitfähigkeit, Spannung und Ozonleistung für Versuch 3**  
( $4\text{m}^3\text{h}^{-1}$ ,  $15^\circ\text{C}$ ,  $0,5\text{bar}$ ,  $20\text{A}$ , Umpolintervall 30 Minuten, 2g-Stack)

Abb.52 zeigt, wie bei Versuch 2 (Abb.51), eine stärkere Abnahme der Leitfähigkeit und einen stärkeren Anstieg der Spannung als bei Versuch 1 (Abb.50). Die Ozonleistung nimmt hier sogar noch stärker zu als bei Versuch 2. Dies ist neben der Abnahme der Leitfähigkeit und dem Anstieg der Spannung auch auf die höhere Strömungsgeschwindigkeit zurückzuführen (vgl. Abb.34).

Die höhere Strömungsgeschwindigkeit bewirkt auch, dass an der Kathode mehr Wasserstoff gebildet wird und dadurch der pH-Wert stärker absinkt. Dies führt zu einer stärkeren Ausfällung von Kalk. Nach Ende des Versuchs waren die BDD-Elektroden vollständig mit Kalk bedeckt.

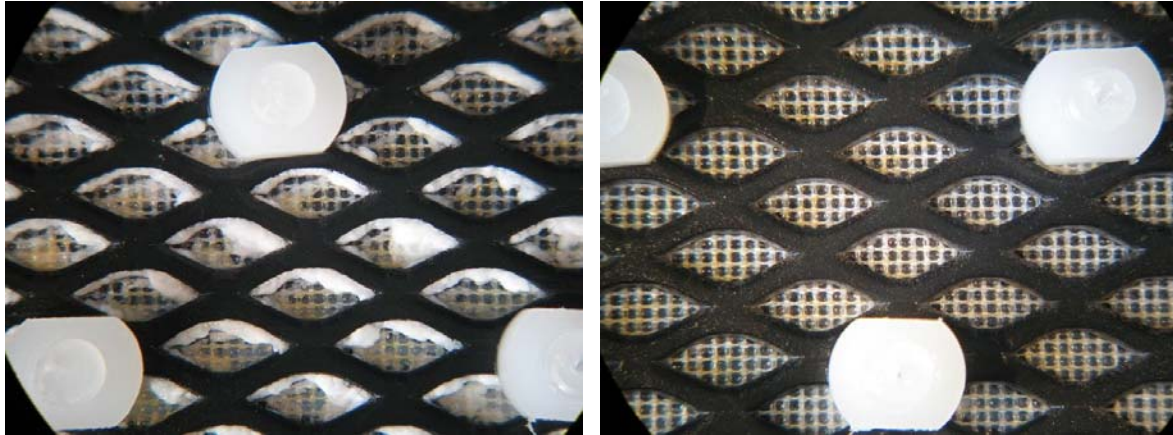
Aus diesen Ergebnissen kann man folgern, dass sich während der Stagnationszeit in Versuch 1 ein Teil des gebildeten Kalks wieder auflösen kann.

Der Anstieg der Ozonleistung in Versuch 2 und 3 ist darauf zurückzuführen, dass die gewählte Versuchsdauer noch zu kurz war und die Ergebnisse nur das Anfangsstadium des Verkalkungsprozesses zeigen. In dieser Phase der Verkalkung nimmt die Ozonleistung aus den genannten Gründen zu. Bei einer längeren Laufzeit sollte die Ozonleistung bedingt durch die Verkalkung abnehmen.



## Entkalkung

Der Elektrodenstack und das Reaktorgehäuse wurden getrennt voneinander mit 1M HCl entkalkt. Der Stack wurde 1 Stunde lang bei Raumtemperatur unter Rühren entkalkt, während das Gehäuse nur für 30 Minuten mit der Säure befüllt wurde, um eine Beschädigung zu vermeiden. Die Ca-Konzentration in den Reinigungslösungen wurde danach mit AAS bestimmt.

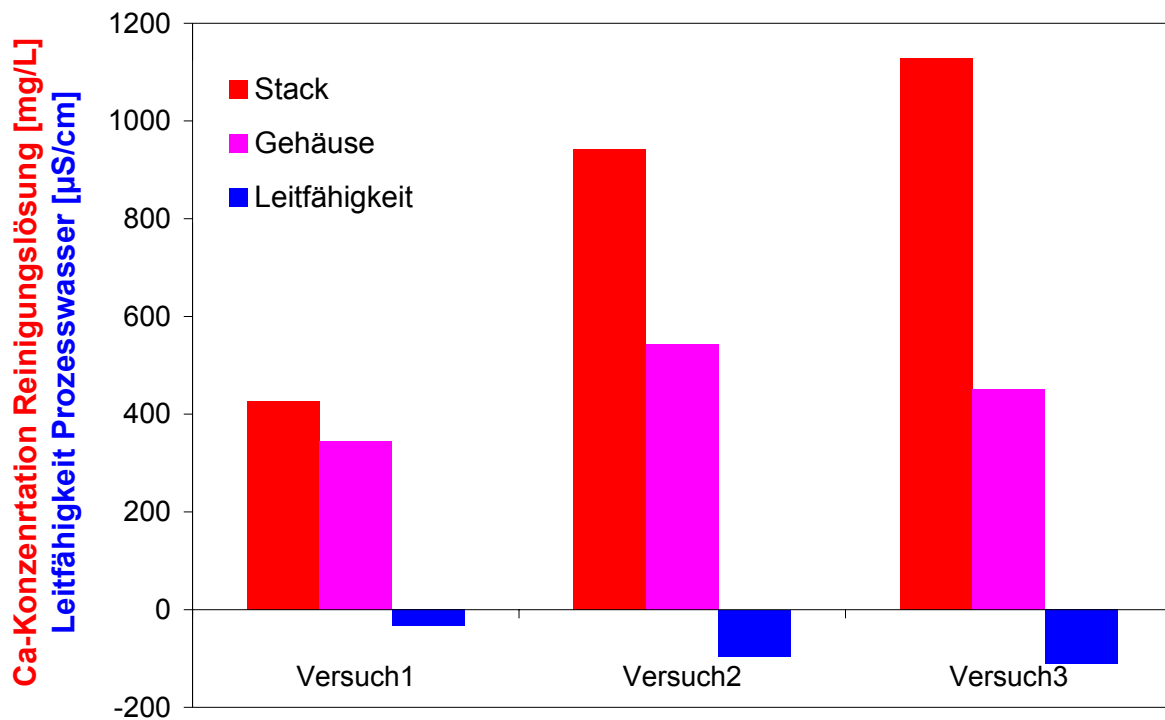


**Abb.53: 2g-Stack aus Versuch 1 vor (links) und nach (rechts) der Reinigung mit 1M HCl (2,6-fache Vergrößerung)**

Abb.53 zeigt, dass sich der Kalk zunächst in den Winkeln des Streckmetalls und hauptsächlich zwischen BDD und Membran abgeschieden hat. Augenscheinlich kann der Kalk durch die Reinigung mit 1M HCl gelöst werden.

Nach den Versuchen wurden auch Kalkpartikel im Vorratsbehälter gefunden. Das weist darauf hin, dass der gebildete Kalk nicht vollständig an den Elektroden und dem Gehäuse haftet, sondern als Elektrodenschlamm in den Kreislauf gespült wird.

Abb.54 zeigt die Ca-Konzentrationen aus den Reinigungslösungen mit denen der BDD-Stack und das Gehäuse entkalkt wurden sowie die Abnahme der Leitfähigkeit des Prozesswassers während der Versuche 1 bis 3.



**Abb.54: Calciumkonzentrationen nach der Entkalkung von Stack und Reaktorgehäuse in der Reinigungslösung und Abnahme der Leitfähigkeit im Prozesswasser bei den Versuchen 1 bis 3**

Die Abnahme der Leitfähigkeit im Prozesswasser und die Ca-Konzentration in den Reinigungslösungen korrelieren gut miteinander. Je mehr Kalk hat sich auf den Elektroden und dem Gehäuse abgeschieden hat, desto stärker ist die Leitfähigkeit im Wasser während des Versuches durch die Enthärtung gesunken.

Während Versuch 1 hat sich weniger Kalk auf den Elektroden abgeschieden und die Leitfähigkeit ist weniger gesunken als während Versuch 2. Daraus kann man schließen, dass sich ein Teil des abgeschiedenen Kalks während der Stagnationszeit von 60h wieder aufgelöst hat.

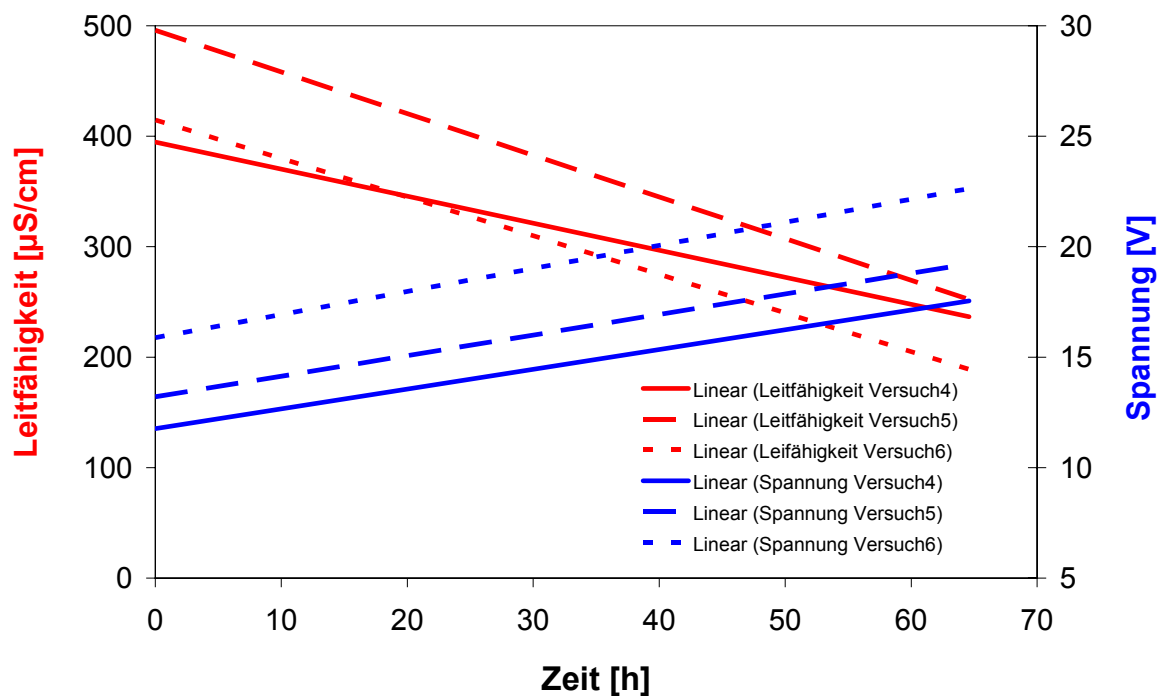
Bei Versuch 3 wurde insgesamt mehr Kalk abgeschieden und die Leitfähigkeit ist stärker gesunken als bei Versuch 2. Dies ist auf die höhere Strömungsgeschwindigkeit in Versuch 3 zurückzuführen. Weiter zeigt sich, dass bei Versuch 3 auf dem BDD-Stack mehr, in dem Gehäuse jedoch weniger Kalk abgeschieden wurde als bei Versuch 2. Dies zeigt, dass die Verkalkung der Elektroden nicht durch eine stärkere Anströmung verringert werden kann, sondern im Gegenteil noch verstärkt wird, während das Reaktorgehäuse, das nicht direkt polarisiert wird, bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten weniger stark verkalkt.

## Enthärtung mit einem 4g-Stack

Mit einem 4g-Stack wurden 3 weitere Versuche unter gleichen Versuchsbedingungen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Enthärtung zu überprüfen. Dazu wurde der 4g-Stack jeweils 65 h in Leitungswasser bei 20A und einem Umpolintervall von 30 Minuten betrieben.

Die Ozonleistung wurde durch Leistungstests bestimmt und die Verkalkung der BDD-Elektroden wurde mit Impedanzspektroskopie untersucht.

Die verkalkten Stacks wurden mit 1M HCl gereinigt.



**Abb.55: Leitfähigkeit und Spannung für Versuche 4 bis 6**  
( $2\text{m}^3\text{h}^{-1}$ ,  $15^\circ\text{C}$ , 0,5bar, 20A, Umpolintervall 30 Minuten, 4g-Stack)

Abb.55 zeigt lineare Regressionsgeraden der während des Versuchs online gemessenen Leitfähigkeit des Prozesswassers und der Spannung zwischen den BDD-Elektroden. Bei allen 3 Versuchen nimmt die Leitfähigkeit des Wassers durch die Enthärtung ab und die Spannung durch die Verkalkung der Elektroden und die Abnahme der Leitfähigkeit zu. Weiterhin wird deutlich, dass die Spannung auch von Versuch zu Versuch ansteigt. Dies zeigt sich auch beim Vergleich der Spannungen zwischen den BDD-Elektroden in den Versuchen 1 bis 3 und ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass bei der Reinigung der Kalk nicht vollständig vom BDD-Stack entfernt werden kann.

Die Ozonleistung wurde für die Versuche 4 bis 6 bestimmt, wird jedoch hier nicht dargestellt, da die Bestimmung der Ozonkonzentration mit der Indigokarminmethode durch Hypochlorit gestört wurde. Die Elektrodenoberfläche des 4g-Stacks ist für den an der Versuchsanlage einstellbaren Strom von maximal 20A zu groß und damit die Stromdichte an den BDD-Elektroden zu gering. Dies führt dazu, dass neben Ozon auch Nebenprodukte wie Hypochlorit in höheren Konzentrationen erzeugt wurden. Die Hypochloritionen wurden mit Ionenchromatographie nachgewiesen und stören die Ozonbestimmung mit Indigokarmin, indem sie durch elektrophile Addition an die Doppelbindung des Indigokarmins den Farbstoff ebenfalls entfärben. Die Entfärbung des Indigokarmins durch Hypochlorit dauert wesentlich länger als die durch Ozon und durch rasches Vermessen der Proben kann die Störung minimiert werden. Da bei dieser Versuchsreihe jedoch die Reproduzierbarkeit der Langzeitversuche im Vordergrund stand, wird die Ozonleistung nicht dargestellt.

Nach jedem Versuch wurde der BDD-Stack in 1M HCl bei Raumtemperatur entkalkt. Vor und nach der Entkalkung wurden Impedanzspektren an den Stacks aufgenommen. Nach Versuch 4 wurde der BDD-Stack 1h mit 1M HCl gereinigt, danach ein Impedanzspektrum aufgenommen und der 4g-Stack zusätzlich auseinandergelöst und auf Kalkrückstände untersucht. Dabei wurde Kalk zwischen den BDD-Elektroden und Membranen gefunden. Dies zeigt, dass die Säure bei der Reinigung nicht ausreichend in den Zwischenräumen einwirken konnte und der Kalk nicht vollständig entfernt wurde. Daher wurde in den Versuchen 5 und 6 die Einwirkzeit der Säure auf 1,5h erhöht.

Abb.56 zeigt die Impedanzspektren, die vor und nach der Entkalkung des 4g-Stacks in den Versuchen 4 bis 6 aufgenommen wurden. Hier zeigt sich, dass bei jedem Versuch durch die Entkalkung der Widerstand des Stacks abnimmt (vgl. Abb.38). Insgesamt nimmt jedoch der Widerstand des Stacks trotz der Entkalkung von Versuch zu Versuch zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der Reinigung der Kalk nicht vollständig von den Elektroden entfernt wird. Die verbleibenden Kalkrückstände summieren sich von Versuch zu Versuch und tragen so zusätzlich zum Widerstand des Stacks bei. Dies führt zur Erhöhung der Spannung zwischen den Elektroden von Versuch zu Versuch (Abb.55). Auch nach der Verlängerung der Einwirkzeit der Säure bei der Entkalkung wird bei der Entkalkung in Versuch 6 nicht mehr der Widerstand erreicht, der nach der Entkalkung in Versuch 5 gemessen wurde. Zusätzlich kann die Zunahme des Widerstands, bzw. der Spannung von Versuch zu Versuch auch auf die Alterung der Membran und der BDD-Elektroden zurückgeführt werden.

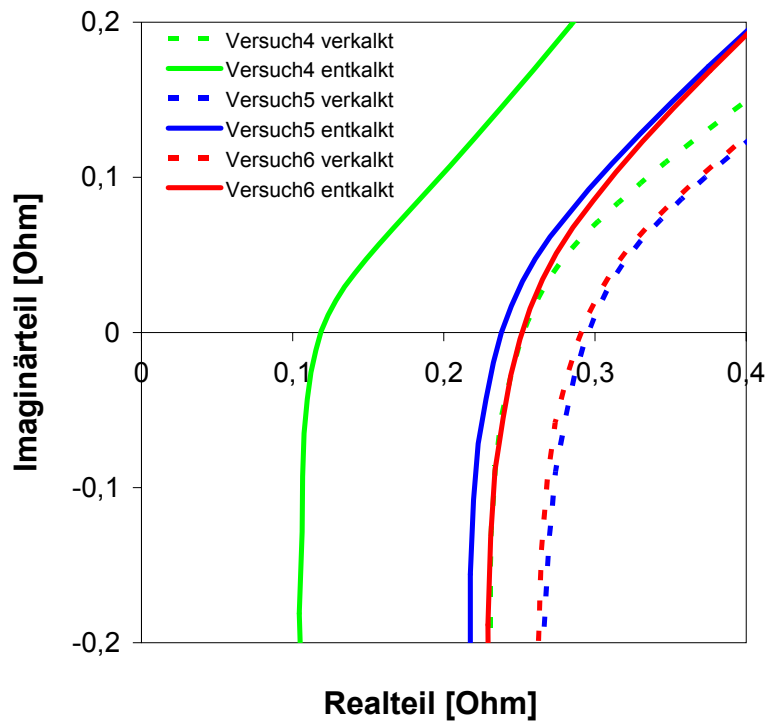


Abb.56: Impedanzspektren eines 4g-Stacks vor und nach der Entkalkung mit 1M HCl

#### 4.8 Schlussfolgerungen und Ausblick

Die gezeigten Ergebnisse belegen, dass eine gleichzeitige Enthärtung und Ozonisierung des Prozesswassers möglich ist, die Kalkabscheidung auf den Elektroden dabei jedoch nicht verhindert werden kann. Der Kalk, der sich zwischen den BDD-Elektroden und der Nafion-Membran bildet, kann weder durch Umpolung noch durch Säuren vollständig gelöst werden. Dieses Problem bleibt auch bestehen, wenn im Stack eine BDD-Elektrode durch eine Edelstahl- oder Graphit-Kathode ersetzt wird.

Daraus lässt sich schließen, dass zur Umsetzung einer kombinierten Enthärtung und Desinfektion an einem BDD-Stack mit Nafion-Membranen als Festelektrolyt, die Enthärtung der Desinfektion getrennt werden müssen, d.h. der Desinfektion mit dem BDD-Stack sollte eine Enthärtung vorgeschaltet werden, um die Verkalkung der Nafion-Membran zu verhindern.

Wenn beide Prozesse an einem BDD-Stack stattfinden sollen, müssen bei einem Aufbau in SPE-Technik alternative Festelektrolyten zum Ersatz der Nafion-Membran gefunden werden.

Damit die Elektroden nicht verkalken, sollten sie vollständig umspült werden. Dabei muss die Leitfähigkeit zwischen den Elektroden jedoch hoch genug sein, um Ozon erzeugen zu können. Dies lässt sich möglicherweise realisieren, indem die Ionenaustauschermembran durch Ionenaustauscherharz ersetzt wird. Das Ionenaustauscherharz könnte als Wirbelbett zwischen den Elektroden die notwendige Leitfähigkeit gewährleisten und gleichzeitig für eine mechanische Reinigung der Elektrodenoberfläche sorgen. Zusätzlich könnte auch das Ionenaustauscherharz zur Enthärtung beitragen und würde im laufenden Prozess durch die an der Anode gebildeten Protonen regeneriert. Erste Vorversuche im Labor haben gezeigt, dass nach diesem Konzept an BDD-Elektroden in einem Ionenaustauscherharz-Wirbelbett Ozon erzeugt werden kann. In weiteren Versuchen sollte jedoch die Stabilität des Ionenaustauschers in den gebildeten Oxidationsmitteln geklärt werden und ein neues Elektrodenmodul entwickelt werden.

Die oben beschriebenen Arbeiten und Untersuchungen waren notwendig.

Das beantragte Personal wurde bestimmungsgemäß eingesetzt.

Die beantragten Geräte waren für die Untersuchungen notwendig und wurden bestimmungsgemäß eingesetzt.

Die Gleichstromquelle Typ Power Station pe 1028 wurde bei der Firma plating electronics GmbH gekauft. Diese Gleichstromquelle wurde zur Erzeugung hoher Spannungen und Ströme bei der Ozonerzeugung an Bordotierten Diamantelektroden (BDDE) benötigt. Mit den, in der Arbeitsgruppe Elektrochemie vorhandenen, Potentiostaten konnten die erforderlichen Spannungen und Ströme nicht erzeugt werden.

Die Gleichstromquelle der Firma plating electronics GmbH entsprach in idealer Weise den Anforderungen, die sowohl bei Laborversuchen als auch bei Technikums-Versuchen an eine Gleichstromquelle zum Betrieb der BDDE gestellt werden. Das Gerät wurde vom Hersteller zum Betrieb der BDDE empfohlen und auch dort bei Labor- und Technikums-Versuchen mit den Elektroden eingesetzt. So konnte sichergestellt werden, dass die Versuchsaufbauten mit den BDDE an der Forschungsstelle störungsfrei funktionieren und mit den in der Praxis eingesetzten Systemen kompatibel sind. Dadurch wurde eine Übertragbarkeit der Forschungsergebnisse in die Praxis gewährleistet.

Das Multi-Sensor- und Messwertaufnehmer-System zur Online Qualitätsmessung wurde bei der Firma Esau&Hueber GmbH gekauft.

Dieses Sensor-System wurde zur Verfolgung und Erfassung der Parameter Temperatur, Druck, Durchfluss, pH-Wert sowie Ozonkonzentration bei der Ozonerzeugung an Bordotierten Diamantelektroden (BDDE) eingesetzt und entsprach in idealer Weise den Anforderungen, die sowohl bei Laborversuchen als auch bei Technikums-Versuchen an ein solches Sensor-System für online Messungen an den BDD-Elektroden im Hinblick auf Messwerterfassung und Datenauswertung gestellt werden.

Die Versuchsanlage zur Ozonerzeugung und Wasserenthärtung wurde bei der Firma Hüttinger GmbH gekauft. Diese Versuchsanlage wurde zum Betrieb der BDD-Elektroden in praxisnahen Technikums-Versuchen benötigt.

Die Versuchsanlage wurde der Firma Esau&Hueber geplant und von der Firma Hüttinger gebaut. Die Versuchsanlage zur Ozonerzeugung erfüllt in idealer Weise die speziellen Anforderungen z.B. im Hinblick auf Variabilität für die im Forschungsprojekt geplanten Untersuchungen.

Die Planung sowie die Inbetriebnahme der Versuchsanlage erfolgte von der Firma Esau&Hueber in Eigenleistung (ausgewiesener Anteil an vorhabenbezogenen Aufwendungen der Wirtschaft 9400 Euro). Diese Leistungen konnten von der Firma Esau&Hueber nur in Zusammenhang mit einem Bau der Anlage durch die Firma Hüttinger erbracht werden und hätten bei einem anderen Anlagenhersteller zusätzliche Kosten verursacht.

## 5 Bedeutung der Ergebnisse für die Praxis

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass beim Betrieb in harten Wässern eine Verkalkung der BDD-Elektroden kaum zu vermeiden ist, wenn man mit den Modulen neben der Desinfektion auch eine Wasserenthärtung durchführt. Langfristig sollte die Verkalkung der BDD-Elektroden dazu führen, dass mit dem Modul weniger Ozon erzeugt wird. Mittelfristig, bzw. während der im Rahmen dieses Projektes durchgeführten Versuchsreihen stieg die Spannung an den BDD-Elektroden während der Verkalkung an und damit auch die Ozonproduktion. Die Abnahme der Leitfähigkeit in den enthärteten Wässern führte ebenfalls zu einem Spannungsanstieg an den BDD-Elektroden und somit zu einem Anstieg der Ozonproduktion, so dass in vielen Versuchsreihen die Enthärtung des Wassers und die Verkalkung des Moduls zunächst zu einer höheren Ozonerzeugung führte. Die Verkalkung der Elektroden konnte mit Impedanz-Spektroskopie verfolgt werden.

Die Kalkablagerungen auf den Elektroden ließen sich gut mit Säuren lösen. Aus den schwer zugänglichen Bereichen zwischen den BDD-Elektroden und der Nafion-Membran konnte der Kalk jedoch nicht mehr vollständig herausgelöst werden. Erst ein Austausch der Nafion-Membranen führte zu einer deutlichen Steigerung der Ozonleistung.

Daraus konnte gefolgert werden, dass die BDD-Elektroden durch die Verkalkung nicht irreversibel geschädigt wurden, sondern dass die Verblockung der Membran die Ursache für die nachlassende Ozonleistung der Module war.

Weitere Versuche belegten, dass sich die Ozonproduktion bei entsprechender Anzahl und Anordnung der Membranen im Modul deutlich steigern lässt.

Versuche mit Edelstahl- und Kohle-Kathoden zeigten, dass auch hier die Verkalkung der Membran auf der Kathodenseite die Ozonerzeugung beeinträchtigte.

Somit konnte an den untersuchten Modulen mit SPE-Anordnung der BDD-Elektroden keine gleichzeitige Desinfektion und Enthärtung erreicht werden, ohne dass sich in den Zwischenräumen zwischen BDD und Membran Kalkablagerungen bildeten, die mit den hier angewandten Methoden nicht vollständig herausgelöst werden konnten.

Für eine bessere Umsetzung einer gleichzeitigen Desinfektion und Enthärtung mit Diamantelektroden werden aufgrund der Erkenntnisse aus diesem Projekt folgende Maßnahmen vorgeschlagen (Kap.4.8):

- Die Enthärtung könnte in einem vorgeschalteten Modul an Edelstahl- oder Kohlekathoden erfolgen
- Die Membranen könnten durch leitfähige Schüttungen (Wirbelbett) ersetzt werden



## **5.1 Auswirkungen der Ergebnisse auf den wissenschaftlich technischen Fortschritt und Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)**

Das beantragte Forschungsprojekt diene der Weiterentwicklung eines Produkts. Dabei sollte das bestehende Modul zur Desinfektion von Wasser so verbessert werden, dass die derzeit unbefriedigenden Standzeiten in harten Wässern deutlich verlängert werden, und solche Module auch unter diesen Bedingungen rentabel betrieben werden können. Darüber hinaus sollte eine elektrochemische Enthärtung als zusätzliche Funktion in das bestehende Desinfektions-Modul integriert werden. Ein derart multifunktionales Modul hätte hohe Erfolgsaussichten am Markt. Die Entwicklung birgt das Risiko, dass die Enthärtung und Desinfektion in einem Modul nicht zufriedenstellend vereint werden können. Deshalb soll in diesem Forschungsprojekt an Modellsystemen die Machbarkeit dieser Multifunktionalität geprüft werden. Auf Basis dieser Erkenntnisse können die interessierten KMU anschließend marktreife Module entwickeln.

Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums in Kühlwasserkreisläufen, geothermischen Anlagen, Prozess- und Grauwassersystemen sowie in der Wasseraufbereitung von Fisch- und Algenzuchtanlagen sind die Forschungsergebnisse für eine Vielzahl von Unternehmen von Interesse, insbesondere auch für Anwender dieses Verfahrens, z. B. in der Lebensmittelindustrie und Medizintechnik, die mit dem Einsatz dieser neuen Technologie einen Wettbewerbsvorsprung am Markt erringen können. Die angestrebte, prozessintegrierte Entkalkung in den Desinfektionsmodulen würde nicht nur deren Standzeiten in harten Wässern erheblich verbessern, sondern auch einen Zusatznutzen dieser Systeme mit erheblichem Marktpotential generieren. In industriellen Prozessen stellt die unerwünschte Kalkbildung nach wie vor ein erhebliches Problem dar. Eine erfolgreiche Kalkprävention könnte die Attraktivität des Desinfektionsmoduls für potentielle Anwender deutlich steigern, sowohl im Hinblick auf die Standzeit, als auch im Hinblick auf den zusätzlichen Nutzen durch die integrierte Enthärtung. Dieser Mehrwert des Produktes würde die Marktposition der Anbieter entsprechender Systemlösungen, wie auch der Hersteller von Modulen und BDD-Elektroden stärken, weil sich dadurch neue Anwendungsfelder bei der Behandlung harter Wässer erschließen.

Vor allem kleine und mittlere Unternehmen aus dem Bereich der Hersteller von Membranen und Membranmodulen könnten von diesem Projekt profitieren und aufbauend auf den beschriebenen Ergebnissen, die noch anstehenden Entwicklungsschritte (Kapitel 4.8) angehen.

*Das Forschungsvorhaben (AiF-Nr. 15506 N) wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft der industriellen Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.*

## 6 Kenntnistransfer

### 6.1 Veröffentlichung der Forschungsergebnisse Publikationen, Vorträge und Poster

- “Bekämpfung von Mikroorganismen und Biofilmen mit Elektrochemie“,  
DVGW Energie / Wasser-Praxis, 2009, 60 (11), 31-35.
- Japan meets Condias  
„Development of an electrochemical module for combined water disinfection and softening“ (Poster),  
Itzehoe, September 2009
- CHISA / ECCE 7  
“Development of a boron doped diamond module for combined water disinfection and softening” (Poster)  
CHISA / ECCE, Prag, August 2010
- GDCh: Electrochemistry 2010  
„Combined water disinfection and softening with boron doped diamond electrodes”  
(Poster)  
Bochum, September 2010
- ISE; International Society of Electrochemistry, 61th Annual Meeting  
“Boron Doped Diamond Electrodes for Combined Water Disinfection and Softening”  
(Poster)  
Nizza, September 2010
- Jahreskolloquien des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V.:  
„Development of an electrochemical module for combined water disinfection and softening“ (Poster),  
Frankfurt am Main, November 2008, 2009, 2010
- Der projektbegleitende Ausschuss traf sich während der Projektlaufzeit dreimal in bei der DECHEMA e.V. in Frankfurt (Juni 2008, Oktober 2009, Juli 2010).
- Der aktuelle Stand der Arbeiten ist auf der Homepage der Forschungsstelle veröffentlicht:  
<http://kwi.dechema.de/Chemische+Technik/Elektrochemie/Projekte-p-3238.html>

---

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] S.-A. Cheng, K.-Y. Chan,  
Electrochem. Solid-State Lett. 7 (2004) D4-D6.
- [2] S. Stucki, H. Baumann, H.J.C. Kötz,  
J. Appl. Electrochem. 17 (1987) 773-778.
- [3] M. Fryda, A. Dietz, T. Matthée, L. Schäfer, C.-P. Klages,  
Nachr. Chem. Tech. Lab. 45 (1997) 379.
- [4] J. Hoigné, H. Bader, Vom Wasser 48 (1977) 283.
- [5] H.B. Martin, A. Argoitia, U. Landau, A.B. Anderson, J.C. Angus,  
J. Electrochem. Soc. 6 (1996) L133.
- [6] I. Tröster, L. Schäfer, M. Fryda,  
New Diamond and Frontier Carbon Technology 12 (2002) 89.
- [7] W. Haenni, J. Gobet, A. Perret, L. Pupunat, P. Rychen, C. Comninellis, B. Correa,  
New Diamond and Frontier Carbon Technology 12 (2002) 83.
- [8] H.J. Förster, W. Thiele, D. Fassler, K. Günther,  
New Diamond and Frontier Carbon Technology 12 (2002) 99.
- [9] M. Fryda, Th. Mathee, M. Höfer, L. Schäfer, I. Tröster,  
The Electrochemical Society Interface 1 (2003) 40.
- [10] P. Rychen, L. Pupunat, W. Haenni, E. Santoli,  
New Diamond and Frontier Carbon Technology 13 (2003) 109.
- [11] J.-F. Zhi, H.-B. Wang, T. Nakashima, T.N. Rao, A. Fujishima,  
J. Phys. Chem. B 107 (2003) 13389.
- [12] Y. Einaga, R. Sato, H. Olivia, D. Shin, T.A. Ivandidni, A. Fujishima,  
Electrochimica Acta 49 (2004) 3989.
- [13] E. Brillas, B. Boye, I. Sires, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P.-L. Cabot,  
C. Comninellis, Electrochimica Acta 49 (2004) 4487.
- [14] M. Panizza, G. Cerisola, Electrochimica Acta 51 (2005) 191.
- [15] V. Linke-Wienemann, M. Baune, J. Thöming, Vom Wasser 104 (2006) 7.
- [16] B. Marselli, J. Garcia-Gomez, P.-A. Michaud, M.A. Rodrigo, C. Comninellis,  
Journal of The Electrochemical Society 150 (2003) D79.
- [17] J. Jörissen, Electrochim. Acta 41 (1996) 553.
- [18] A. Kraft, M. Blaschke, D. Kreysig, B. Sandt, F. Schröder, J. Rennau,  
J. Appl. Electrochem. 29 (1999) 895.