

Potentialfreie und potentialgetriebene Adsorptionsprozesse mehrfach protonierter organischer Moleküle an Kohlenstoffelektroden

zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
DISSERTATION

von
M. Sc. Robin Wagner
aus Karlsruhe

Erstgutachter: Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb
Zweitgutachterin: Prof. Dr. Sonja Berensmeier

Tag der mündlichen Prüfung: 17.01.2022



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Nicht kommerziell - Keine Bearbeitungen 4.0 International Lizenz (CC BY-NC-ND 4.0 DE):
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

Danksagung

Insbesondere meinem hochgeschätzten Doktorvater Herr Prof. Dr.-Ing. Matthias Franzreb möchte ich für die Möglichkeit danken, diese interessante Aufgabenstellung in seiner Arbeitsgruppe bearbeiten zu dürfen. Vielen Dank für die wertvolle fachliche Anleitung, die Unterstützung im gesamten Projekt, die Freiheiten, die ich innerhalb meines Projekts genießen durfte und das vertrauensvolle Betreuungsverhältnis.

Bei Frau Prof. Dr. Sonja Berensmeier bedanke ich mich für die Bereitschaft das Koreferat für diese Arbeit zu übernehmen.

Dem Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) danke ich für die finanzielle Unterstützung während meines Auslandsaufenthalts an der University of Birmingham, Birmingham, Großbritannien. In diesem Zuge möchte ich Prof. Dr. Owen Thomas für die Übernahme meiner Betreuung während meines Aufenthalts in Birmingham danken.

Ein besonderer Dank gilt auch M. Sc. Sebastian Winger, M. Sc. Matthias Heusel und M. Sc. Duy Hung Wolfgang Nguyen Ngoc, die durch ihre Abschlussarbeiten und ihren Einsatz als wissenschaftliche Mitarbeiter das Gelingen dieser Arbeit tatkräftig unterstützt haben.

Außerdem bin ich der gesamten Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing Franzreb für die freundliche, offene und stets hilfsbereite Arbeitsatmosphäre zu Dank verpflichtet. Besonders möchte ich mich bei M. Sc. Carsten-René Arlt, M. Sc. Magdalena Lenz und M. Sc. André Tschöpe für die fachlichen Anregungen und konstruktiven Diskussionen bedanken. Bei Dipl.-Ing. Frank Kirschhöfer möchte ich mich für die Unterstützung beim Umgang mit den Analysesystemen, bei Dr. Peter G. Weidler, Marita Heinle und Vanessa Trouillet möchte ich mich für die Unterstützung bei Untersuchungen bedanken. Darüber hinaus bedanke ich mich bei meinen Projektpartnern, die durch den regen Austausch stets für neue Anregungen sorgten.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Eltern, meinen Schwiegereltern, die mich in allen Phasen der Promotion stets motiviert und unterstützt haben.

Vor allem bedanke ich mich bei meiner Frau Annina, die mir durch ihre Liebe, Unterstützung und Geduld bei dieser Arbeit sehr geholfen hat.

Zusammenfassung

Die Aufkonzentrierung gelöster, ionischer Substanzen mittels elektrochemischer Adsorptionsprozesse bietet einige Vorzüge im Vergleich zu anderen chemischen oder thermischen Verfahren. Die Hauptvorteile sind die Unabhängigkeit von Chemikalien zur Elution, die einfache Regeneration der Elektroden nach der Entladung, eine hohe Modularität mit einfacher Skalierbarkeit und der geringe Energieverbrauch. Insbesondere bei der Nutzung von Kohlenstoffmaterialien als Elektroden ergeben sich weitere Vorteile. Unter anderem verfügen Kohlenstoffelektroden über eine hohe Oberfläche bei geringem Gewicht und Volumen, was für die Elektrosorption, die an der Grenzfläche der Elektrode und der sie umgebenden Lösung stattfindet, von Bedeutung ist. Außerdem sind Kohlenstoffmaterialien chemisch stabil, günstig in der Anschaffung und sehr gut leitfähig. Da die Aufkonzentrierung geladener Zielmoleküle in zahlreichen Industriezweigen von Bedeutung ist und in den entsprechenden Produktionsverfahren oftmals einen großen Kostenpunkt darstellt, ist ein stetiger Fortschritt und die Untersuchung von alternativen Prozessen gefragt.

Im Rahmen dieser Arbeit sollte die Anwendbarkeit der Elektrosorption für die Aufkonzentrierung kleiner, mehrfachprotonierter, organischer Säuren untersucht und simuliert werden. Dazu wurde u.a. ein kommerzielles Laborsystem, das für Untersuchungen der Wasserentsalzung entwickelt wurde, verwendet. Zu Beginn der Arbeit wurden die Kohlenstoffelektroden des kommerziellen Systems sowie weitere Kohlenstoffmaterialien, die zur Untersuchung der potentialfreien Adsorption eingesetzt wurden, charakterisiert. Anhand von BET-Messungen konnte für die Kohlenstoffelektroden eine spezifische Oberfläche von $1692 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine mittlere Porenweite von $1,9 \text{ nm}$ gemessen werden, woraufhin die Kohlenstoffelektroden auf Grund der Molekülgröße der untersuchten Zielmoleküle als für die Elektrosorption einsetzbar identifiziert werden konnte. Durch die zyklische Voltammetrie wurde eine elektrische Kapazität der Kohlenstoffelektroden zwischen 45 und 70 F/g bestimmt. Außerdem wurden die Kohlenstoffmaterialien unter anderem anhand einer Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie auf Art und Menge der vorhandenen Oberflächengruppen hin untersucht.

Nachdem die potentialfreie Adsorption als unerwünschter Nebeneffekt für die Elektrosorption organischer Stoffe eine entscheidende Rolle spielt, wurden zur näheren Untersuchung

der potentialfreien Adsorption von Maleinsäure und Phenylalanin, Adsorptionsversuche durchgeführt. Dabei konnte auf Grund der Dissoziation der Zielmoleküle ein enger Zusammenhang zwischen dem eingestellten pH-Wert und der Beladung festgestellt werden. Dieser Zusammenhang konnte durch den Einsatz des Moreau-Modells und die Anpassung der Parameter durch einen selbst entwickelten genetischen Algorithmus mit Bestimmtheitsmaßen von bis zu 0,98 wiedergegeben werden. Durch eine Erweiterung des Moreau-Modells um Massenbilanzen und Reaktionsgleichgewichte konnten außerdem die pH-Wert-Veränderungen, die während der Adsorption auftreten, nachvollzogen werden. Durch die Untersuchung mehrerer Zielmoleküle konnte dabei die Nutzbarkeit des entwickelten experimentellen und numerischen Vorgehens für ungeladene, monovalente, divalente und zwitterionische Moleküle belegt werden.

Zur Auswertung der Elektrosorptionsversuche wurde ein Skript geschrieben, das unter Berücksichtigung der Aktivität der Ionen die Konzentrationen der Spezies unterschiedlicher Ladung der organischen Säure auf Grundlage des pH-Werts, der Leitfähigkeit sowie der bekannten Dissoziationskonstanten errechnet. Der Einfluss der Valenz der Ionen und der potentialfreien Adsorption konnte auf Grundlage mehrerer Versuchsreihen verdeutlicht werden.

Zur Vorhersage essentieller Kenngrößen der Elektrosorption wurde das aus der Literatur bekannte modified Donnan Modell durch die Integration des Moreau-Modells um die pH-Wert-Abhängigkeit und die Anwendbarkeit für mehrprotonige Moleküle erweitert. Außerdem wurde das Modell um die Berücksichtigung parasitärer Redoxreaktionen und weitere, potentialverringende Einflüsse, wie dem Potentialabfall in der Lösung durch den Elektrolytwiderstand, erweitert. Das Modell kann hierdurch auch für die Vorhersage im Fall einer Constant Current Betriebsweise, d.h. dem Betrieb der Elektrosorptionszelle mit konstantem Stromfluss aber kontinuierlich steigendem Zellpotential, eingesetzt werden. Da dieses explizite Modell auf der Basis weniger stoffspezifischer Parameter und ohne Kalibrierung durch Adsorptions-Desorptionsversuche eingesetzt werden kann, ist damit eine schnelle Abschätzung der reversibel adsorbierbaren Stoffmenge, der Stromausbeute sowie kinetischer Parameter, wie der Adsorptionsrate und der Produktivität des Elektrosorptionsprozesses, möglich. Dadurch kann mit geringem Aufwand die Leistungsfähigkeit und ein guter Betriebspunkt für einen Elektrosorptionsprozess ermittelt werden.

Die Qualität dieser Vorhersage wurde durch die Entwicklung eines zweiten, auf der objektorientierten Software OpenModelica beruhenden, dynamischen Modells zur Simulation der Elektrosorption organischer Säuren weiter verbessert. Für dieses Modell wurde für den eingehend untersuchten Fall der Elektrosorption von Maleinsäure eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell ermittelten potentialfreien und potentialgetriebenen Beladungen erzielt. Hierdurch konnten mit Hilfe des Modells unter anderem ganze Ragone-Plots erstellt werden, die eine rasche Ermittlung optimaler Betriebspunkte ermöglichen.

Anhand der experimentell ermittelten Stromausbeute von 25% und der reversiblen potentialgetriebenen Adsorptionsrate von 0,001 mmol/g/min für Maleinsäure auf Kohlenstoffelektroden wurde eine Kostenabschätzung durchgeführt, welche die Elektrosorption von Maleinsäure als Alternative für die Aufkonzentrierung qualifiziert. Dabei wurde unter Berücksichtigung der Betriebs- und Investitionskosten ein Preis von ca. 0,29 €/kg ermittelt.

Abstract

The concentration of dissolved, ionic substances by means of electrochemical adsorption processes offers several advantages compared to other chemical or thermal processes. The main advantages are the independence from chemicals for elution, the easy regeneration of the electrodes after discharge, a high modularity with easy scalability and the low energy consumption. Especially when using carbon materials as electrodes, there are further advantages. Among other beneficial qualities, carbon electrodes have a high surface area with low weight and volume, which is important for the electrosorption that takes place at the interface of the electrode and the surrounding solution. In addition, carbon materials are chemically stable, cheap to purchase and very good conductors. Since concentrating of charged target molecules is an important process in many industries and often represents a major cost factor in the corresponding production processes, constant progress and the investigation of alternative processes is required.

In the context of this work, the applicability of electrosorption for the concentration of small, multiprotonated, organic acids was investigated and simulated. Beside other materials, a commercial laboratory system developed for investigations of water desalination was used. At the beginning of the work, the carbon electrodes of the commercial system as well as other carbon materials used for the investigation of potential-free adsorption were characterised. Based on BET measurements, a specific surface area of $1692 \text{ m}^2/\text{g}$ and a mean pore width of 1.9 nm could be measured for the carbon electrodes, whereupon the carbon electrodes could be identified as applicable for electrosorption based on the molecular size of the investigated target molecules. Cyclic voltammetry was used to determine an electrical capacitance of the carbon electrodes of between 45 and 70 F/g . In addition, among other methods, X-ray photoelectron spectroscopy was used to examine the carbon materials for the type and quantity of present surface groups.

Since potential-free adsorption plays a decisive role as an undesirable side effect for the electrosorption of organic substances, adsorption experiments were carried out to investigate the potential-free adsorption of maleic acid and phenylalanine in more detail. Due to the dissociation of the target molecules, a close correlation between the adjusted pH value and the loading could be determined. This correlation could be reproduced with coefficients of determination of up to 0.98 by using the Moreau model and adjusting the

parameters using a self-developed genetic algorithm. By extending the Moreau model to include mass balances and reaction equilibria, it was also possible to reproduce the pH value changes that occur during adsorption. By investigating several target molecules, the usability of the developed experimental and numerical procedure could be proven for uncharged, monovalent, divalent and zwitterionic molecules.

For the evaluation of the electrosorption experiments, a script was written that calculates the concentrations of the species of different charge of the organic acid on the basis of the pH value, the activity coefficients, the conductivity and the known dissociation constants. The influence of the valence of the ions and the potential-free adsorption could be clarified on the basis of several series of experiments.

To predict essential parameters of electrosorption, the modified Donnan model, known from the literature, was extended by integrating the Moreau model to include pH dependence and applicability for multi-protonated molecules. In addition, the model was extended to take into account parasitic redox reactions and other potential-reducing influences, such as the potential drop in the solution due to the electrolyte resistance. The model can thus also be used for prediction in the case of constant current operation, i.e. operation of the electrosorption cell with constant current flow but continuously increasing cell potential. Since this explicit model can be used on the basis of a few substance-specific parameters and without calibration by adsorption-desorption experiments, it enables a rapid estimation of the reversibly adsorbable substance quantity, the charge efficiency as well as kinetic parameters such as the adsorption rate and the productivity of the electrosorption processes. Thus, the performance and an optimal operating point for an electrosorption process can be determined with little effort.

The quality of this prediction was further improved by the development of a second dynamic model for the simulation of the electrosorption of organic acids based on the object-oriented software OpenModelica. For this model, good agreement was achieved between simulated and experimentally determined potential-free and potential-driven loadings for the case of the electrosorption of maleic acid, which was investigated in detail. One of the opportunities given by this model is to create entire Ragone plots, which enable a rapid determination of an optimal operating point.

Based on the experimentally determined current yield of 25% and the reversible potential-driven adsorption rate of 0.001 mmol/g/min for maleic acid on carbon electrodes, a cost estimate was carried out which qualifies the electrosorption of maleic acid as an alternative for concentration. A price of approx. 0.29 €/kg was determined, taking into account the operating and investment costs.

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Formelverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Potentialfreie Adsorption	5
2.1.1. Thermodynamische Beschreibung der Adsorption	6
2.1.2. Isothermen-Modelle	9
2.1.2.1. Langmuir-Modell	9
2.1.2.2. Kompetitives Multikomponenten Langmuir-Modell	11
2.1.2.3. Teilkompetitives Multikomponenten Langmuir-Modell	11
2.1.2.4. Moreau-Modell	12
2.2. Potentialgetriebene Adsorption	13
2.2.1. Grundlagen elektrochemischer Zellen	14
2.2.2. Ionentransport im elektrochemischen System	16
2.2.3. Elektrochemische Doppelschicht	17
2.2.4. Nebenreaktionen	19
2.3. Systeme zur kapazitiven Deionisation	20
2.3.1. Prozessführung der kapazitiven Deionisation	20
2.3.2. Messverfahren und Kenngrößen der Elektrosorption	22
2.3.2.1. Adsorptionskapazität	22
2.3.2.2. Adsorptionsrate	22
2.3.2.3. Stromausbeute	23
2.3.2.4. Porosität	24
2.3.3. Simulation der kapazitiven Deionisierung	25
2.4. Evolutionärer Algorithmus	28
2.4.1. Rekombination/Crossing-over	29

2.4.2.	Mutation	29
2.4.3.	Selektion und natürliche Selektion	29
2.4.4.	Übertragung auf die Prozessoptimierung	30
3.	Materialien und Methoden	33
3.1.	Chemikalien	33
3.2.	Software	33
3.3.	Verbrauchsmaterialien und Geräte	34
3.4.	Verwendete Modellsubstanzen	34
3.5.	Kohlenstoffcharakterisierung	35
3.5.1.	Bestimmung der spezifischen Oberfläche	35
3.5.2.	Bestimmung der Partikelgrößenverteilung	36
3.5.3.	Rasterelektronenmikroskopie	37
3.5.4.	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie	38
3.5.5.	Untersuchung des Sorbens-induzierten pH-Shifts	38
3.5.6.	Titration	39
3.5.7.	Leaching Versuche	39
3.6.	Potentialfreie Experimente	40
3.6.1.	Batchexperimente	40
3.6.2.	Stufenweise Isothermenbestimmung	41
3.7.	Potentialgesteuerte Experimente	42
3.7.1.	Elektrosorptionsversuche	42
3.7.2.	Zyklische Voltammetrie	45
4.	Auswerte- und Simulationsmodelle	49
4.1.	Berechnung der Konzentration und Speziesverteilung aus pH-Wert und Leitfähigkeit	49
4.1.1.	Dissoziationsgrad	49
4.1.2.	Aktivität nach Davies	52
4.1.3.	Leitfähigkeit	52
4.1.4.	Bestimmung der Konzentration	54
4.2.	Simulation der potentialfreien Adsorption	55
4.2.1.	Parameterbestimmung der Moreau-Isotherme	55
4.2.2.	Simulation der pH-Wert-Verschiebung mit der Moreau-Isotherme	57
4.3.	Vereinfachte Simulation der kapazitiven Adsorption	59
4.4.	Simulation mit Open Modelica	65
4.4.1.	Allgemeiner Aufbau des Modells	67
4.4.2.	Berücksichtigung der Dissoziation und Adsorption mehrfach protonierter Säuren	71
4.4.3.	Kapazitive Adsorption	72

5. Ergebnisse und Diskussion	75
5.1. Charakterisierung der Kohlenstoffmaterialien	75
5.2. Potentialfreie Adsorption	79
5.2.1. Auswahl des Isothermenmodells	79
5.2.2. Potentialfreie Adsorption von Maleinsäure	86
5.2.2.1. Adsorptionskapazität	86
5.2.2.2. pH-Wert-Verschiebung durch die Adsorption von Maleinsäure	88
5.2.3. Potentialfreie Adsorption von Phenylalanin	92
5.2.3.1. Adsorptionskapazität	92
5.2.3.2. pH-Wert-Verschiebung durch die Adsorption von Phenylalanin	94
5.3. Kapazitive Adsorption	97
5.3.1. Elektrosorption starker Elektrolyte	97
5.3.2. Bestimmung der molaren Leitfähigkeiten der Maleinsäureanionen	99
5.3.3. Elektrosorption von Maleinsäure	101
5.3.3.1. Beobachtete Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit des Lösungs-pH-Wertes	101
5.3.3.2. Beobachteter pH-Shift der Ablaflösung	106
5.3.4. Entwicklung eines Vorhersagemodells für die Effizienz der Elektrosorption von organischen Säuren	108
5.3.4.1. Effizienz der Elektrosorption für idealisierte Constant Voltage Versuche	108
5.3.4.2. Effizienz der Elektrosorption für nicht ideale Constant Current Versuche	110
5.3.5. Simulation der Elektrosorption mit Modelica	117
5.3.5.1. Bestimmung der potentialfreien Beladung eines Kohlenstoffmaterials mit Modelica	118
5.3.5.2. Simulation der Elektrosorption mit Modelica	120
5.4. Kostenanalyse	122
6. Fazit und Ausblick	123
Literaturverzeichnis	127
Anhang	141
A. Ergänzung zur Kohlenstoffcharakterisierung	141
B. Verunreinigungen der Kohlenstoffmaterialien	141
C. XPS-Messung der Kohlenstoffmaterialien	142

D.	Vergleich Genetischer Algorithmen	144
D.1.	Matlab interner GA	144
D.2.	Variation der Populationszahl	147
E.	Ergebnisse der BET Messung	148
F.	Ergänzung zu den Isothermenmodellen	149
G.	Adsorption von Maleinsäure am Kohlenstoffmaterial C-ENERGY Super C65	150
H.	pH-Wert-Verschiebung durch das Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11 . . .	152
I.	Elektrosorption	153
I.1.	Molare Leitfähigkeit	153
I.2.	Explizites Vorhersagemodell für die Elektrosorption	153
I.2.1.	Ergänzung zu den Versuchen	153
I.2.2.	Beladung bezogen auf die Stoffmenge	154
I.2.3.	Berechnung der Stromausbeute	155
J.	OpenModelica	160
J.1.	Potentialfreie Adsorption	160
J.2.	Potentialgetriebene Adsorption	161
K.	Rechnung zur Kostenanalyse	162

Publikationen

Tabellenverzeichnis

3.1. Chemikalien	33
3.2. Software	33
3.3. Verbrauchsmaterialien	34
4.1. Kombinationsschema zur Erzeugung neuer Parametersätze	56
4.2. Parameterlimits	57
5.1. Eigenschaften der untersuchten Kohlenstoffmaterialien und CDI-Elektroden	76
5.2. Parameter der Mehrkomponentenmodelle	83
5.3. Moreau-Modell Parameter für die Adsorption von Maleinsäure auf der Kohlenstoffelektrode Ecomite U	88
5.4. Parameter Langmuir Fit SC11	94
B.1. Verunreinigung der Kohlenstoffmaterialien	142
D.2. Matlab GA Einstellungen	146
D.3. Moreau-Modell Parameter (Matlab GA)	146
G.4. Moreau-Modell Parameter für die Adsorption von Maleinsäure auf C- ENERGY Super C65	151
I.5. Molare Leitfähigkeiten der untersuchten Ionen	153
I.6. Vergleich des experimentellen und errechneten Spannungsabfalls	157
I.7. Adsorptionsdauer Constant Current Versuche	158
I.8. Ergebnisse zur Variation der Stromstärke - explizites Modell	159
J.9. Modellparameter zur Adosorption von Maleinsäure mit Modelica	160
J.10. Modellparameter zur Adosorption von Maleinsäure mit Modelica	161
J.11. Ergebnisse zur Variation der Stromstärke - OpenModelica	161
K.12. Parameter Kostenanalyse	162

Abbildungsverzeichnis

1.1. Prinzip der kapazitiven Deionisierung	2
2.1. Aktivitätskoeffizient für einwertige und zweiwertige Ionen	8
2.2. Herleitung der Langmuir-Isotherme	10
2.3. Übersicht der Isothermen-Modelle	13
2.4. Zweielektrodenaufbau einer elektrochemischen Zelle	14
2.5. Stromstärke und Spannung während eines Adsorptionsexperiments	16
2.6. Potentialverlauf in Abhängigkeit zum Abstand einer geladenen Oberfläche	18
2.7. Anordnung der Elektroden in einem CDI-System	21
2.8. Aufbau des Ragone CDI-Plots	23
2.9. Definition der Volumina zur Porositätsbestimmung	25
2.10. Optimierungszyklus eines evolutionären Algorithmus	31
3.1. Schematische Darstellung der Titrations- oder Adsorptionsversuche im Batch-Verfahren	38
3.2. Aufbau der CDI-Zelle Ecomite U	43
3.3. Versuchsaufbau Nr.1 für Elektro Versuche	44
3.4. Versuchsaufbau Nr.2 für kapazitive Versuche	45
3.5. Prinzip der zyklischen Voltammetrie	46
4.1. Schematische Darstellung der Adsorptionsreaktionen	58
4.2. Vergleich der Redoxstromstärken für CV-und CC-Versuche	63
4.3. OpenModelica-Modell für die Elektrosorption von NaCl	68
4.4. Widerstand der Elektrolytlösung in OpenModlica	71
4.5. Darstellung der Dissoziation von Wasser in OpenModelica	71
4.6. Darstellung der Dissoziation zweiwertiger Säuren in OpenModelica	72
4.7. OpenModelica-Modell zur Elektrosorption zweiwertiger Säuren	74
5.1. Zyklisches Voltammogramm der Elektrode Ecomite U	77
5.2. SEM Aufnahme - Ecomite U Elektrode	77
5.3. Vergleich von multikomponenten Langmuir-Modellen	81
5.4. Speziesverteilung auf einem Kohlenstoffmaterial	85
5.5. Moreau Fit der Beladung von Maleinsäure auf den Ecomite U Elektroden	87

5.6. Vorhersage der pH-Wert-Verschiebung und Gleichgewichtskonzentration zur Adsorption von Maleinsäure	90
5.7. Beladung von Phenylalanin auf Carbopal SC11	93
5.8. Vorhersage der pH-Wert-Verschiebung und Gleichgewichtskonzentration zur Adsorption von Phenylalanin	96
5.9. Kapazitive NaCl Adsorption	98
5.10. Kapazitive NaCl Adsorption - Langzeitversuch	98
5.11. Experimentelle und theoretische spezifische Leitfähigkeit von Maleinsäure	100
5.12. Konzentrationsverläufe der Elektrosorption von Maleinsäure bei unterschiedlichen pH-Werten	103
5.13. Repulsion von Maleinsäure bei pH 5,6 und pH 8,08	105
5.14. Repulsion von Maleinsäure bei pH 5,6 und pH 8,08 - Konzentrations- und pH-Wert-Änderung	106
5.15. Stromausbeuten der Elektrosorption von Maleinsäure anhand des erweiterten modified Donnan Modell	110
5.16. Experimentelle und theoretische Reststromstärke von Maleinsäure	112
5.17. Redoxströme und der Ladungsanteil kapazitiver Prozesse	113
5.18. Vergleich experimenteller Adsorptionskapazitäten mit dem erweiterten modified Donnan Modell	114
5.19. Ragone CDI-Plot - Vergleich der Experimente mit dem erweiterten modified Donnan Modell	116
5.20. Simulation der potentialfreien Adsorption mit OpenModelica	119
5.21. Ragone CDI-Plot - Vergleich der Experimente mit OpenModelica	120
A.1. Volumetrische Partikelgrößenverteilung der Kohlenstoffmaterialien	141
C.2. XPS-Messung der verwendeten Kohlenstoffmaterialien	143
C.3. Anteil der Oberflächengruppen auf den Kohlenstoffmaterialien	144
D.4. Anpassung des Moreau-Modells mittels Matlab GA an die Adsorption von Maleinsäure an Carbopal SC11	145
D.5. Einfluss der Populationszahl auf den GA	147
E.6. BET Messung - Kohlenstoffelektroden	148
F.7. Qualität der Beladungsvorhersage der multikomponenten Langmuir-Modelle	149
G.8. Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoffmaterial C-ENERGY Super C65	150
G.9. Beladung der Kohlenstoffe mit Bezug auf die Oberfläche	151
H.10. pH-Wert-Verschiebung während der potentialfreien Adsorption durch Oberflächengruppen	153
I.11. pH-Schwankungen während der Elektrosorption	154
I.12. Molare Adsorptionskapazitäten für Maleinsäure nach dem erweiterten modified Donnan Modell	155

I.13. Vergleich der experimentellen mit den durch das erweiterte modified Donnan Modell berechneten Stromausbeuten	156
J.14. Qualität der Beladungsvorhersage Modelica	160

Formelverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

a	Aktivität	K	Gleichgewichtskonstante
A	Oberfläche (m^2)	K_s	Dissoziationskonstante
A, B	Beispielsubstanzen	K_L	Langmuir-Sorptionskoeffizient ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$)
SAC	Adsorptionskapazität ($\text{meq}\cdot\text{g}^{-1}$)	l	Debye-Länge (m)
$ASAR$	Mittlere Adsorptionsrate ($\text{meq}\cdot(\text{g}\cdot\text{min})^{-1}$)	m_E	Elektrodenmasse (g)
I	Stromstärke (A)	n	Stoffmenge (mol)
I_s	Ionenstärke ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	N	Adsorbierte Stoffmenge (mol)
J	Stoffstromdichte ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$)	N_A	Avogadro-Konstante ($6,022\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$)
c	Konzentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	N_{max}	Maximal adsorbierbare Stoffmenge (mol)
c^*	Gleichgewichts- konzentration ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	PFB	Potentialfreie Beladung ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
C_g	spezifische Kapazität ($\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$)	p	Druck (Pa)
d	Elektrodenabstand (m)	P	Leistung (W)
D	Diffusionskoeffizient ($\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$)	q_{max}	Maximalbeladung ($\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)
e	Elementarladung ($1,602\cdot 10^{-19}\text{ C}$)	Q	elektrische Ladung (As)
E	elektrisches Feld ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$)	q	Beladung ($\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)
E_λ	Extinktion	R	Widerstand (Ω)
f	Austauschstromstärke (A)	R^2	Bestimmtheitsmaß
F	Faraday Konstante ($96485\text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$)	R_g	Ideale Gaskonstante ($8,314\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
g	Konstante der Tafelgleichung (V)	S	Entropie ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\Delta_r G$	freie Reaktionsenthalpie (J)	t	Zeit (s)
$\Delta_r G^0$	Standard-Reaktions- enthalpie (J)	T	Temperatur (K)
dG	totales Differentail der freien Enthalpie ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	U	Spannung (V)
k_B	Boltzmann-Konstante ($1,38\cdot 10^{-23}\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$)	U_0	Gleichgewichtsspannung (V)
		ΔU_{ges}	Spannungsverlust (V)
		U_z	Zellspannung (V)

v_R	Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	V_{solid}	Spezifisches Porenvolumen ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
v_{CV}	Potentialvorschub- geschwindigkeit ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)	V_{int}	Spezifisches Zwischenraumvolumen ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
v_M	Spezifisches Mikroporenvolumen ($\text{m}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	V_{ges}	Spezifisches Gesamtvolumen einer Partikelschüttung ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)
V	Volumen (m^3)	W	Interaktionsparameter (kJ/mol)
\dot{V}	Volumenstrom ($\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$)	Y	Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle (Moreau-Modell)
V_{Pore}	Spezifisches Porenvolumen ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	z	Ladungszahl
V_{ads}	Spezifisches Adsorbensvolumen ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	Z	Systemzustandssumme

Griechische Formelzeichen

α	Dissoziationsgrad	κ	spezifische Leitfähigkeit ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$)
β	Koeffizient der Moreau Isotherme $\frac{1}{k_B\cdot T\cdot N_A}$ ($\text{mol}\cdot\text{kJ}^{-1}$)	λ	Wellenlänge des Lichts (nm)
γ	Aktivitätskoeffizient	Λ	Stromausbeute (%)
ε	Permittivität ($\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$)	ξ	Reaktionslaufzahl
ε_{Elek}	Elektrodenporosität	ρ	Spezifischer Widerstand ($\Omega\cdot\text{cm}$)
ε_{ges}	Gesamtporosität	σ	Ionische Ladungsdichte ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$)
ε_λ	Extinktionskoeffizient ($\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)	Σ	Spezifische übertragene Ladung ($\text{C}\cdot\text{g}^{-1}$)
ε_{Part}	Partikelporosität	φ	Entdimensioniertes Potential
η	Dynamische Viskosität ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	ϕ_D	Donnan Potential (V)
ν	Stöchiometrischer Koeffizient	ϕ_{IHS}	Potential der inneren Helmholtzschicht (V)
ν_s	Strömungsgeschwindigkeit ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	ϕ_K	Potential am Kohlenstoff (V)
v_{CV}	Potentialvorschubgeschwindigkeit ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	ϕ_{El}	Elektrisches Potential (V)
μ	Chemisches Potential ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Θ	Bedeckungsgrad
$\bar{\mu}$	Elektrochemisches Potential ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)		

Abkürzungsverzeichnis

CC	Constant Current
CDI	Kapazitive Deionisation
CV	Constant Voltage
EA	Evolutionärer Algorithmus
EDL	Elektrochemische Doppelschicht
ESEM	Rasterelektronenmikroskop
GA	Genetischer Algorithmus
ICP-OES	Optische Emmissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
PTFE	Polytetrafluorethylen
TOC	Total organic carbon
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

1. Einleitung und Zielsetzung

Die kapazitive Adsorption ist ein elektrochemischer Prozess, der an der Grenzfläche zwischen Elektroden und einer sie umgebenden wässrigen Lösung stattfindet. Üblicherweise wird dafür eine ionische Lösung durch eine elektrochemische Zelle mit mindestens zwei Elektroden geleitet. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, sind die Elektroden in der Regel durch eine wasserdurchlässige Schicht in einem geringen Abstand von ungefähr 100 bis 300 μm voneinander getrennt [1]. In Abbildung 1.1 A ist der Gleichgewichtszustand in einer elektrochemischen Zelle, die hier auch als CDI-Zelle (CDI, engl.: Capacitive deionization) bezeichnet wird, dargestellt. Dabei stellt sich im potentialfreien Zustand, ohne die Wirkung einer externen Spannung, ein Gleichgewicht zwischen dem Kohlenstoffmaterial und der es umgebenden Lösung ein. Die Zulaufkonzentration (c_{ein}) entspricht in diesem Zustand auch der Ablaufkonzentration (c_{aus}). Durch Interaktionen zwischen den Ionen oder geladenen Molekülen und dem Kohlenstoff sammeln sich diese bereits in der Region der elektrochemischen Doppelschicht im Kohlenstoff an. Sobald eine Spannung angelegt wird (Abbildung 1.1 B), werden durch die Elektroden jeweils die Ionen oder Moleküle mit entgegengesetzter Ladung angezogen und in der elektrochemischen Doppelschicht akkumuliert. Gleichzeitig werden die Ionen oder Moleküle gleicher Ladung abgestoßen und gelangen in die Lösung zwischen den Elektroden. Durch die Kombination dieser beiden Vorgänge wird der Ladungstransport im Bereich der elektrochemischen Doppelschicht (EDL) erreicht. Überwiegt die Akkumulation in der EDL, sinkt die Ablaufkonzentration c_{aus} und ist kleiner als c_{ein} , d.h. der Ablauf der CDI-Zelle ist an Ionen angereichert. Dieser Zustand kann solange aufrecht erhalten werden, bis die Kapazität der Elektroden ausgeschöpft ist und keine weiteren Ionen mehr gebunden werden können. Da es sich bei der Elektrosorption um eine reversible Bindung handelt, können die geladenen Moleküle wieder desorbiert werden. Die Desorption kann durch das Umpolen der Elektroden, Herabsetzen der Spannung oder einen Kurzschluss nach der Beladung der Elektroden realisiert werden. Durch die rasche Desorption ist c_{aus} größer als c_{ein} , d.h. der Ablauf ent-

hält ein Konzentrat der zuvor abgetrennten Ionen und die Elektroden werden regeneriert (Abbildung 1.1 C). Durch das Anlegen einer Spannung von 0 V kann die CDI-Zelle so nach einiger Zeit wieder in den ursprünglichen Gleichgewichtszustand gebracht werden.

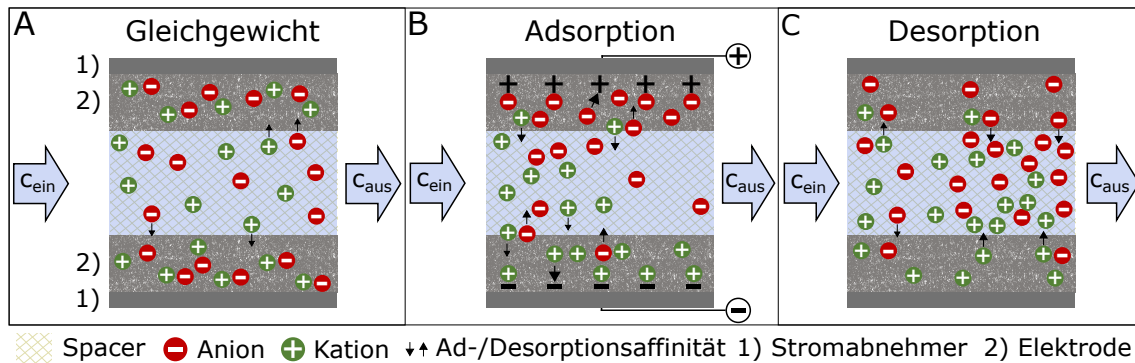


Abbildung 1.1.: Schematische Darstellung der Ionenverteilung in einem CDI-System in verschiedenen Stadien des Prozesses. A: Gleichgewichtszustand ohne extern angelegtes elektrisches Potential; B: Potentialgetriebene Elektrosorption; C: Desorption durch Entfernung des externen Potentials. A: Während der anfänglichen Äquilibrierung reichern sich Kationen und Anionen aufgrund physikalischer Adsorption und der Bedingung der makroskopischen Elektroneutralität in beiden Elektroden gleichermaßen an. B: Durch Anlegen eines externen elektrischen Potentials werden Gegenionen zur entgegengesetzt geladenen Elektrode hingezogen, während die Coionen in die Lösung zurückgedrängt werden. Nach einiger Zeit beginnt die Gegenionenanziehung zu dominieren und die Lösung im mittleren Kanal verarmt an Ionen. C: Wird das Potential ausgeschaltet, kehrt sich der Prozess um, was zu einer hohen Konzentration an desorbierten Ionen im Abfluss führt. Gleichzeitig werden wieder Coionen adsorbiert und das System wird wieder ins Gleichgewicht gebracht.

Kohlenstoffbasierte Materialien, wie z.B. Aktivkohle, sind für diese Anwendung auf Grund ihrer Eigenschaften, wie vergleichsweise niedrige Materialkosten, einer hohen Oberfläche bei geringem Gewicht, der guten Leitfähigkeit und der chemischen Stabilität, die mit Abstand am häufigsten genutzte Materialklasse zur Herstellung der Elektroden. Obwohl für die Elektrosorption nicht die komplette innere Oberfläche genutzt wird, werden mit Kohlenstoffen hohe Beladungen erreicht [2, 3].

Obwohl die kapazitive Adsorption ein vielseitig einsetzbares Verfahren ist, wird sie bislang vor allem für die Entsalzung von Wasser oder die Reinigung von Abwässern genutzt [2–22]. Die Entsalzung von Wasser mittels kapazitiver Adsorption an hochporösen Elektroden wird bereits seit den 1960er Jahren untersucht und ist in der Wissenschaft ein stetig wachsendes Gebiet [2–4, 23–25]. In der Abwasserreinigung kann das Verfahren zum Beispiel zur Entfernung organischer und anorganischer Chemikalien verwendet werden, die in industriellen oder städtischen Abwässern vorkommen [9, 12].

Wichtige Vorteile des Verfahrens sind ein geringer Energieverbrauch und der Verzicht auf Chemikalien für die Desorption der adsorbierten geladenen Moleküle bzw. die Regeneration der Elektroden, was die laufenden Kosten des Prozesses gering hält. Auf Grund dieser vorteilhaften Aspekte handelt es sich bei der elektrochemischen kapazitiven Adsorption

um ein Verfahren, das auch für die Aufreinigung und Aufkonzentrierung von Produkten von Interesse ist [10, 11, 19, 26–29]. Ein weiterer Vorteil elektrochemischer Prozesse im Vergleich zu Verfahren, die auf einem Wechsel chemischer oder thermischer Bedingungen beruhen, ist die gute Skalierbarkeit und Modularität. Zudem kann durch die einfache Regeneration der Moleküle im Vergleich zu Ionenaustauschern der Produktverlust verringert werden [19].

Ein industriell interessanter, potentieller Einsatzzweck stellt die Nutzung der kapazitiven Adsorption als Teilschritt des Aufreinigungsprozesses kleiner Carbonsäuren dar. Als Beispiel kann hier die Maleinsäure genannt werden, die mit einer jährlichen Produktion von über 1,8 Millionen Tonnen (Stand 2007) [30] und einem entsprechenden Umsatz von ungefähr 2,9 Milliarden €¹ bereits einen großen Markt bietet, der von Jahr zu Jahr noch weiter wächst [31]^{2,3}. Die Herstellung von Maleinsäure basiert aktuell überwiegend auf petrochemischen Prozessen. Da die natürlichen Rohölvorkommnisse begrenzt sind, wird die Herstellung von Maleinsäure auf Basis von erneuerbaren Rohstoffen verstärkt untersucht [32–35]. Durch die niedrigen Produktkonzentrationen und Nebenprodukte, die bei biotechnologischen Fermentationsprozessen entstehen, ist die Aufreinigung aufwändig und kann zwischen 50 und 70% der Produktionskosten ausmachen [36–39]. Im Vergleich zur petrochemischen Herstellung ist die Fermentation deshalb häufig nicht wirtschaftlich [38]. Um den Bedarf der Produkte zu decken und gleichzeitig die Nachhaltigkeit zu verbessern, kann die Reduzierung der Kosten des Downstream Processings daher ein essentieller Schritt sein [40].

Um die Kosten der Aufreinigung mittels der elektrochemischen kapazitiven Adsorption zu minimieren, ist eine Optimierung des Prozesses notwendig, was häufig langwierige und kostenintensive Untersuchungen voraussetzt. Eine Möglichkeit, diese Kosten zu reduzieren, ist die Entwicklung von Modellen und entsprechender Softwareprogramme, die die wichtigsten physikalischen Zusammenhänge des Verfahrens korrekt erfassen. Dafür ist ein grundlegendes Verständnis der ablaufenden Reaktionen notwendig. Eine wichtige Erkenntnis in diesem Zusammenhang ist zum Beispiel, dass sich eine Vorbeladung der Elektroden mit Ionen durch die teilweise Repulsion dieser Ionen nach dem Anlegen einer elektrischen Spannung energetisch nachteilhaft auswirkt und zu einer Verringerung der adsorbierbaren Nettostoffmenge führt [2, 6, 8, 21, 41–45].

Bezüglich der potentialfreien Adsorption organischer kleiner Moleküle gibt es eine Vielzahl an Publikationen [46–52]. Auch die potentialgetriebene Adsorption organischer Moleküle wurde bereits mehrfach experimentell untersucht [26–28, 53]. Allerdings beschränken sich die publizierten Modelle, die eine Elektrosorption an Kohlenstoffelektroden beschreiben

¹<https://www.icis.com/explore/resources/news/2013/04/21/9660668/price-and-market-trends-us-maleic-acid-contracts-dip-and-buyers-see-further-decreases/>, Zugriff: 16.02.2021

²<https://www.industryarc.com/Report/16059/maleic-acid-market.html>, Zugriff: 17.02.2021

³<https://www.pharmiweb.com/article/maleic-anhydride-market-business-analysis-scope-size-overview-and-forecast-2014-2025>, Zugriff: 17.02.2021

[6, 54–58, 58–66], bislang auf die Adsorption anorganischer, starker und meist einfach geladener Elektrolyte.

Ziel dieser Dissertation war es daher, den Elektrosorptionsprozess für kleine, organische, mehrfach protonierte Moleküle zu untersuchen und ein Modell zu erstellen, anhand dessen die Nutzbarkeit des Prozesses für die Produktaufreinigung dieser Moleküle abgeschätzt sowie eine Optimierung des Prozesses erzielt werden kann. Ein wichtiger Aspekt ist hierbei die potentialfreie Adsorption, d.h. die Anlagerung der Moleküle an die Kohlenstoffelektroden bereits ohne Einfluss eines elektrischen Feldes. Daher sollten zunächst die Elektrodenmaterialien detailliert charakterisiert und die Adsorptionsprozesse daran untersucht werden. Da es sich bei den im Fokus stehenden Molekülen, wie z.B. Maleinsäure, um schwache Säuren handelt, war hierbei auch insbesondere der Einfluss des pH-Werts auf den Dissoziationsgrad der Moleküle und die daraus resultierende Veränderung der Molekülinteraktion zu untersuchen.

Das mit Hilfe der experimentellen Daten validierte Modell sollte anschließend genutzt werden, um ein besseres Verständnis der dominierenden thermodynamischen und kinetischen Effekte zu erlangen und eine Optimierung der elektrochemischen Prozesse durchführen zu können. Ausgehend von den Erkenntnissen dieses komplexen, dynamischen Modells, sollte zudem eine Methodik entwickelt werden, mit der anhand weniger Informationen über die verwendeten Materialien und Zielmoleküle, charakteristische Kenngrößen eines Elektrosorptionsprozesses vorhergesagt werden können. Abschließend sollte abgeschätzt werden, ob eine wirtschaftliche Nutzung dieses Prozesses aus diesem Prozess für kleine, organische, mehrfach protonierte Moleküle aussichtsreich erscheint.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Potentialfreie Adsorption

Der Prozess der Anlagerung von Molekülen auf einer Oberfläche an einer Phasengrenze wird als Adsorption bezeichnet [67, 68]. In wässriger Lösung können zwischen dem Adsorptiv, d.h. dem Molekül in der Lösung, und dem Adsorbens, d.h. der Festphase, unterschiedliche Wechselwirkungen auftreten, die zur Adsorption führen [67, 68]. Nach der Adsorption des Moleküls wird das Adsorptiv auch als Adsorpt bezeichnet [69, 70]. Bei den Adsorptionsmechanismen wird zwischen chemischen, elektrostatischen und physikalischen Wechselwirkungen unterschieden [67]. Zu den chemischen Wechselwirkungen zählen neben den kovalenten auch die Wasserstoffbrücken-Bindungen. Findet die Adsorption eines geladenen Moleküls oder eines Ions statt, sind elektrostatische Kräfte ausschlaggebend, was ebenso für Moleküle mit Dipolcharakter gilt. Am Beispiel des Kohlenstoffs können diese Wechselwirkungen zum Beispiel auf ein Elektronenungleichgewicht durch die unvollständige Koordination der äußeren Kohlenstoffatome zurückzuführen, wodurch die Oberfläche eine elektrische Ladung und damit ein elektrisches Potential aufweist [71]. Physikalische Wechselwirkungen sind in der Regel schwächer und treten vor allem bei nicht-ionischen und hydrophoben organischen Stoffen auf. Sie beruhen auf Van der Waals- bzw. London-Dispersions-Kräften, zu welchen u.a. die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zählen [67]. Eine weitere entscheidende Eigenschaft der Adsorption, insbesondere im Falle einer Dominanz physikalischer Wechselwirkungen, ist ihre Reversibilität. Diese ist bei chemischen Wechselwirkungen nicht unbedingt gegeben, da diese zu Veränderungen der Molekülstruktur führen können [72]. Weil die Oberfläche eines Adsorbens als Vielzahl an Bindestellen angesehen werden kann, ist eine große Oberfläche von Vorteil. Da eine Mehrfachbindung pro Bindestelle nicht möglich ist, kann man im Falle der Adsorption von einem kompetitiven Prozess ausgehen [68]. Dementsprechend stellt sich ein Adsorptionsgleichgewicht in Abhängigkeit der verfügbaren Oberfläche des Adsorbens, der Adsorptkonzentration

und der Temperatur ein [73]. Der dann entstehende Gleichgewichtszustand, in dem auf makroskopischer Ebene keine Stoff- oder Energieumsätze mehr stattfinden, kann über die thermodynamischen Zustandsgrößen des betrachteten Systems beschrieben werden [74].

2.1.1. Thermodynamische Beschreibung der Adsorption

Die Adsorption eines Stoffes an eine Kohlenstoffoberfläche kann thermodynamisch als chemische Reaktion angesehen werden, die einen Gleichgewichtszustand im betrachteten System anstrebt [75]. Diese Reaktion läuft so lange ab, bis sich ein Reaktionsgleichgewicht einstellt [70]. Der Adsorptionsprozess kann in Abhängigkeit vom Druck p , der Temperatur T , und der Stoffmenge n (mit $i=1 \dots k$) über die Gibbs'sche Fundamentalgleichung für Mehrstoffsysteme, wie in Gleichung (2.1) beschrieben werden [75–77].

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^k \mu_i dn_i \quad (2.1)$$

Dabei ist dG das totale Differential der molaren freien Enthalpie (J/mol), V das Volumen (m^3), S die Entropie (J/(K·mol)) und μ das chemische Potential (J/mol) der betrachteten ionischen Spezies in der Lösung. Im Folgenden soll dies anhand einer Beispielreaktion, die in Gleichung (2.2) dargestellt ist, veranschaulicht werden [76].



Die Reaktion stellt das Gleichgewicht der Substanzen A und B mit den jeweiligen stöchiometrischen Koeffizienten ν_x ($x=A, B$) dar. Vor Beginn der Reaktion, wenn sich das Gleichgewicht noch nicht eingestellt hat, kann die Reaktionsgeschwindigkeit v_R als die Stoffmenge, die pro Zeiteinheit und Volumen umgesetzt wird, beschrieben werden (Gleichung (2.3)) [78].

$$v_R = -\frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} \quad (2.3)$$

Das Volumen wird in der dargestellten Gleichung durch die Konzentration c einbezogen, welche die Stoffmengen der Stoffe A und B auf das Volumen, in dem sie gelöst sind, bezieht. Entsprechend ist die Maßeinheit der Reaktionsgeschwindigkeit der Quotient der Konzentration zur Zeit und dem Volumen [78]. Des Weiteren kann für die Reaktion eine Reaktionslaufzahl ξ eingeführt werden. Die Reaktionslaufzahl ist durch das Verhältnis der Stoffmenge n , die bei dieser Reaktion von Stoff A zu Stoff B umgesetzt wird, zu dem stöchiometrischen Koeffizienten ν_x definiert (Gleichung (2.4)).

$$\xi = \frac{n_x}{|\nu_x|} \quad (2.4)$$

Die Reaktionslaufzahl ξ gibt den Fortschritt der Reaktion an; zu Beginn einer Reaktion ist sie gleich Null und bei vollem Umsatz entspricht sie dem Wert Eins. Um hierbei eine Unabhängigkeit vom betrachteten Stoff zu erlangen, müssen die stöchiometrischen Koeffizienten der Produkte negativ in die Gleichung eingehen. Ziel hiervon ist es, dass die Abnahme der Stoffmenge, die zu einem negativen Wert für dn führt, ausgeglichen werden kann [76]. Somit gilt Gleichung (2.5):

$$d\xi = \frac{dn_A}{\nu_A} = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (2.5)$$

Findet die Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur statt, fallen die ersten beiden Terme der Gibbs'schen Fundamentalgleichung (2.6) weg und man erhält unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Koeffizienten ν_i und der Reaktionslaufzahl den direkten Zusammenhang zwischen der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_r G$ und den Potentialen. Der treibende Faktor der Reaktion ist also die freie Reaktionsenthalpie, die im Gleichgewichtszustand den Wert Null annimmt [76].

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k \mu_i \nu_i d\xi \quad (2.6)$$

Um das chemische Potential eines Stoffes in einer Lösung zu bestimmen, kann die Abweichung des chemischen Potentials vom chemischen Potential des Reinstoffes über die Aktivität a_i berechnet werden. Diese Abweichung wird in einem realen Gemisch durch Wechselwirkungen zwischen den Ionen bzw. Molekülen und dem Wasser, sowie, im Falle geladener Stoffe, den Coulomb'schen Wechselwirkungen zwischen den Ionen untereinander hervorgerufen [70, 76].

Um diesen Einfluss in Betracht zu ziehen und die Aktivität zu bestimmen, kann der Aktivitätskoeffizient γ_i als Vorfaktor für die Konzentration eines Stoffes eingesetzt werden [78].

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (2.7)$$

Mit steigender Konzentration nimmt die Anzahl der Wechselwirkungen zwischen den Ionen zu, wodurch die freie Beweglichkeit der Ionen und damit auch die thermodynamische Wirksamkeit sinkt [70, 76, 79]. Dementsprechend ist der Aktivitätskoeffizient für niedrige Konzentrationen $c \rightarrow 0$ gleich Eins und sinkt bei steigender Konzentration beziehungsweise steigender Ionenstärke I_s in Anwesenheit unterschiedlicher Ionenarten, wie es in Abbildung 2.1 dargestellt ist [78].

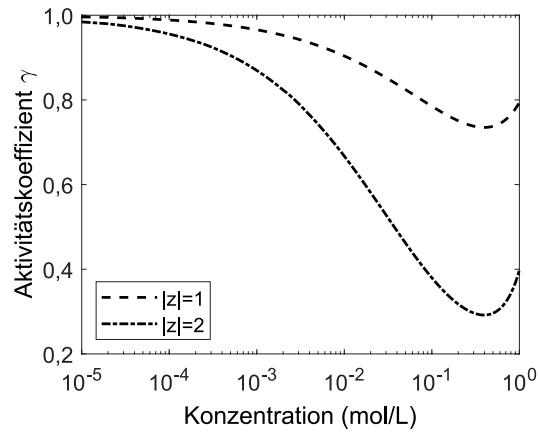


Abbildung 2.1.: Logarithmische Auftragung der Aktivitätskoeffizienten nach Davies für einwertige und zweiwertige Ionen für einen Konzentrationsbereich von 10^{-5} mol/l bis 1 mol/l.

Die Ionenstärke unterscheidet sich von der Konzentration insofern, dass die Ladungszahlen z der Ionen in Betracht gezogen werden. Sie gibt damit nicht die Stoffmenge in einem Volumen, sondern ihre wirksame Ionenladung an (Gleichung (2.8)) [73, 80].

$$I_s = \frac{1}{2} \cdot \sum_{i=1}^n z_i^2 \cdot c_i \quad (2.8)$$

Das chemische Potential wird dann wie in Gleichung (2.9) dargestellt, definiert.

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i) \quad (2.9)$$

Mit dieser Formulierung des chemischen Potentials kann (2.6) zu (2.10) umgeschrieben werden:

$$\begin{aligned} \Delta_r G &= \sum_{i=1}^k \nu_i (\mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i)) = \sum_{i=1}^k \nu_i \mu_i^0 + R \cdot T \sum_{i=1}^k \nu_i \cdot \ln(a_i) \\ &= \Delta_r G^0 + RT \ln(\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

Dabei ist $\Delta_r G^0$ die freie Standard-Reaktionsenthalpie [76]. Für das Gleichgewicht gilt: $\Delta_r G = 0$, woraus für den Gleichgewichtszustand folgt:

$$\Delta_r G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(\prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}) = -R \cdot T \cdot \ln\left(\frac{\prod_P a_i^{\nu_i}}{\prod_E a_i^{\nu_i}}\right) = -R \cdot T \cdot \ln(K) \quad (2.11)$$

Wie in Gleichung (2.11) zu sehen, kann das Argument des Logarithmus, das aus den Aktivitäten der Produkte und Edukte besteht, zu der Gleichgewichtskonstante K der Reaktion zusammengefasst werden [76, 81, 82].

Neben der thermodynamischen Beschreibung über Reaktionsgleichgewichte, wurden mathematische Modelle erstellt, die unter bestimmten Bedingungen die Adsorptionsgleichgewichte widerspiegeln können. Eine Auswahl dieser Isothermen-Modelle wird im Folgenden näher betrachtet.

2.1.2. Isothermen-Modelle

Seit Jahrhunderten wird die Adsorption von Substanzen an Phasengrenzen untersucht. Bereits 1854 wurde die frei werdende Wärme der Adsorption von Favre untersucht [83] und zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde die Adsorption von Gasen beschrieben [84]. Das Interesse an einer theoretischen Beschreibung der Vorgänge wuchs und sogenannte Isothermen-Modelle, die dazu in der Lage sind, den Zusammenhang zwischen der Menge an gebundenem Adsorptiv und dessen Konzentration für eine bestimmte Temperatur zu erfassen, wurden entwickelt [85]. Herbert Freundlich, der seine Theorie zur Adsorption als Erster hauptsächlich auf die Festphase bezog, präsentierte 1907 eine empirische Gleichung, die bereits für einen großen Temperatur- und Druckbereich gute Ergebnisse lieferte. Allerdings war dieser Ansatz weder physikalisch noch thermodynamisch konsistent, woraufhin Michael Polanyi 1916 die Potentialtheorie veröffentlichte. Diese wurde vorerst jedoch nicht angenommen, da sie nicht mit der Theorie intermolekularer Wechselwirkungen auf Grundlage von elektrischen Kräften vereinbar ist. Durch ihre spätere Weiterentwicklung wurde sie dann jedoch zu einem bis heute akzeptierten Modell. Eine weitere, auf einer diskretisierten, molekularen Ansicht beruhende, Theorie wurde von Irving Langmuir 1916 vorgestellt und in den darauf folgenden Jahren weiterentwickelt [84].

2.1.2.1. Langmuir-Modell

Das Langmuir-Modell wurde ursprünglich zur Beschreibung der Adsorption von Gasen auf Festkörpern entwickelt und beruht auf einigen grundlegenden Annahmen. Zum einen wird für dieses Modell angenommen, dass im Gleichgewicht die Stoffmenge an adsorbierendem Adsorptiv der Stoffmenge an desorbierendem Adsorpt entspricht [68, 85]. Zum anderen kann die Adsorption ausschließlich an entsprechenden Bindungsstellen des Sorbens stattfinden, die alle identisch sind und nur einfach belegt werden können [68, 85]. Dementsprechend ist die Bindungsstärke jedes Adsorptivs gleich groß und es finden keine Interaktionen zwischen den adsorbierten Molekülen statt [67, 85, 86]. Die Langmuir Isotherme ergibt sich durch das Gleichsetzen der Kinetiken der Adsorption und der Desorption, wobei der Langmuir-Sorptionskoeffizient K_L das Verhältnis zwischen der Adsorptionsgeschwindigkeit und der Desorptionsgeschwindigkeit (siehe Gleichung (2.3)) ist [73]. Der Bedeckungsgrad Θ des Adsorbens wird auch durch das Verhältnis der aktuellen Beladung q_A (belegte Bindestellen) zur Maximalbeladung q_{max} (Anzahl an Bindestellen) definiert. Alternativ kann Θ auch durch das Verhältnis der adsorbierten Stoffmenge N_A und der maximal adsorbierbaren Stoffmenge N_{max} dargestellt werden (Gleichung (2.12)) [67, 73].

Die resultierende Langmuir-Isotherme (siehe Abbildung 2.2 A) beschreibt das Verhältnis zwischen der Gleichgewichtskonzentration der Moleküle (A) in Lösung c_A^* und der Beladung des Sorbent q_A .

$$\Theta = \frac{q_A}{q_{max}} = \frac{N_A}{N_{max}} = \frac{K_{L,A} \cdot c_A^*}{1 + K_{L,A} \cdot c_A^*} \quad (2.12)$$

Der Sorptionskoeffizient sowie die Maximalbeladung können auch grafisch bestimmt werden, da die Gleichgewichtskonzentration bei halber Maximalbeladung dem Kehrwert des Sorptionskoeffizienten entspricht, wenn die Beladung über die Gleichgewichtskonzentration aufgetragen wird [84]. Zwischen dem Inversen der Beladung und der Gleichgewichtskonzentration besteht ein lineares Verhältnis [73]. Bestimmt man die zugehörige Geradengleichung, erhält man über den y-Achsenabschnitt das Inverse der Maximalbeladung, wie in Abbildung 2.2 A dargestellt.

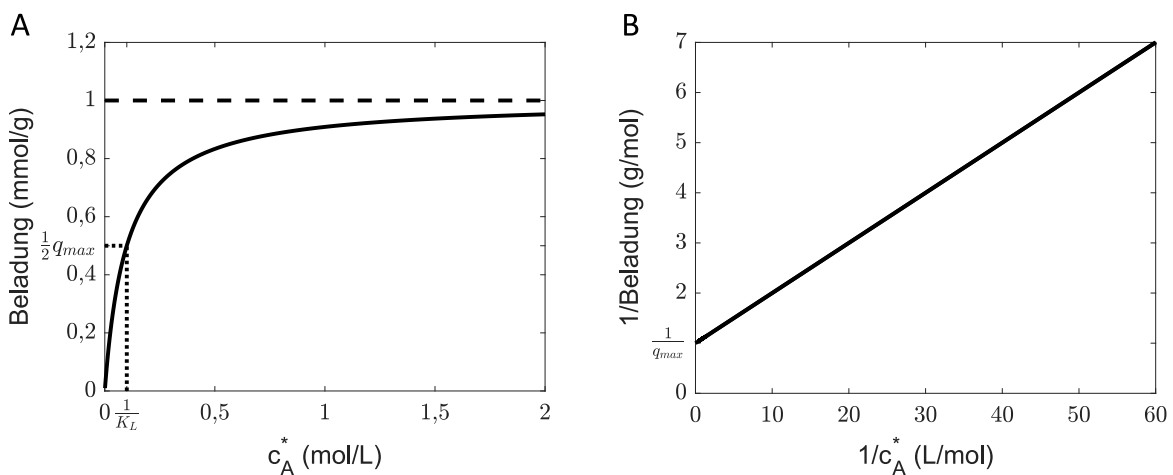


Abbildung 2.2.: A: Bestimmung der Maximalbeladung durch die Auftragung des Inversen der Beladung über der Gleichgewichtskonzentration. B: Darstellung einer typischen Langmuir-Isotherme mit eingezeichnetem q_{max} (gestrichelte Linie) und der grafischen Auswertung für K_L (gepunktete Linien). Die Isotherme wurde mit folgenden Werten erstellt: $K_L = 10 \frac{L}{mol}$, $q_{max} = 1 \frac{mmol}{g}$ und $c_A^* = 0,001$ bis $2 \frac{mol}{L}$

In der praktischen Anwendung weist die Langmuir-Isotherme einige Schwächen auf, die berücksichtigt werden sollten. So beschreibt sie für niedrige Konzentrationen einen linearer Anstieg der Beladung, welcher mit steigender Konzentration in eine Sättigung läuft, bis die Beladung ein Maximum erreicht und alle Bindungsstellen belegt sind. Durch die Annahme einer monomolekularen Adsorption auf dem Adsorbens ist somit keine weitere Erhöhung der Beladung durch eine Steigerung der Gleichgewichtskonzentration möglich, was die Anwendbarkeit des Modells einschränkt [73].

2.1.2.2. Kompetitives Multikomponenten Langmuir-Modell

Eine Weiterentwicklung des Langmuir-Modells ist das Multikomponenten-Modell beziehungsweise auch kompetitives Modell (Gleichung (2.13)) von Butler und Ockrent von 1930 [87–91], das eines der ersten Isothermen-Modelle war, mit dem die Adsorption mehrerer Spezies ($X = A, B$) in einem Stoffsystem betrachtet werden konnte [92]. Auch diese Form der Langmuir-Isotherme kann über die Reaktionskinetiken oder über einen thermodynamischen Ansatz erhalten werden, indem das Minimum der freien Energie im Gleichgewicht im idealen System bestimmt wird, wie Fowler bewies [93–95].

$$\Theta = \frac{N_A}{N_{max}} = \frac{q_A}{q_{max}} = \frac{K_{L,A} \cdot c_A^*}{1 + \sum_X K_{L,X} \cdot c_X^*} \quad (2.13)$$

Da die Bindestellen in diesem Modell alle gleich sind und entsprechend von allen Adsorptiven belegt werden können, wird durch die Adsorption einer Spezies die Anzahl freier Bindestellen für die anderen Spezies reduziert, wodurch das Modell seinen kompetitiven Charakter erhält [49, 84, 88–90, 94]. Auf Grund seiner Einfachheit wird es weiterhin häufig verwendet, obwohl es Einschränkungen aufweist. In diesem Modell wird unabhängig von der Anzahl an Adsorptiven oder der Konzentration der einzelnen Adsorptive ein konstanter Sorptionskoeffizient für jede Spezies angenommen, was nicht immer die Realität widerspiegelt [92].

2.1.2.3. Teilkompetitives Multikomponenten Langmuir-Modell

Unter der Annahme, dass für zwei Komponenten, die unterschiedlich gut adsorbieren, Bindestellen auf der Oberfläche des Adsorbens existieren, die nicht durch beide Komponenten belegt werden können, stellten Jain und Snoeyink 1973 [88] eine Weiterentwicklung des kompetitiven Modells von Butler und Ockrent vor [88–91]. Die exklusive Verfügbarkeit der Bindestellen für ein Adsorptiv wird durch die chemische Natur der Bindestellen des Adsorbens oder durch die Erreichbarkeit der Bindestellen eingeschränkt, falls ein Adsorptiv zu groß ist, um in alle Poren des Adsorbens zu gelangen [90]. Dementsprechend werden für beide Komponenten Maximalbeladungen $q_{max,A}$ und $q_{max,B}$ bestimmt, wobei die Stoffmenge, die ohne kompetitiven Einfluss adsorbiert, der Differenz aus $q_{max,A} - q_{max,B}$ entspricht (für $q_{max,A} > q_{max,B}$) (Gleichung (2.14)) [88–90].

$$q_A = \frac{(q_{max,A} - q_{max,B}) \cdot K_{L,A} \cdot c_A^*}{1 + K_{L,A} \cdot c_A^*} + \frac{q_{max,B} \cdot K_{L,A} \cdot c_A^*}{1 + K_{L,A} \cdot c_A^* + K_{L,B} \cdot c_B^*} \quad (2.14)$$

Der Anteil an $q_{max,A}$, der in Konkurrenz mit Komponente B adsorbiert, entspricht nun der Maximalbeladung $q_{max,B}$ und wird als zweiter Term zu der Beladung addiert. Für Komponente B gilt hingegen eine rein kompetitive Adsorption, wie sie durch Gleichung (2.13) beschrieben wird [88–91]. Obwohl es auf keiner fundierten thermodynamischen Grundlage basiert, liefert das Modell in biologischen Systemen gute Annäherungen [89].

2.1.2.4. Moreau-Modell

Bei diesem Modell wird unter der Annahme identischer Bindestellen davon ausgegangen, dass mehr als ein Adsorptiv pro Bindestelle adsorbiert werden kann. Wenn an einer Bindestelle zwei Moleküle adsorbieren, treten Wechselwirkungen zwischen den Adsorpt auf. Diese können repulsiv oder attraktiv wirken, weshalb es auch als kooperatives Modell bezeichnet wird [84]. Moreau et al. veröffentlichten diesen statistischen Ansatz 1991, der im Fall eines einkomponentigen Adsorptivs, dessen Moleküle nicht miteinander interagieren, auf das einfache Langmuir-Modell zurückgeführt werden kann [96]. Moreau erlangte die Beziehung über die kanonische Zustandssumme, in die der Zustand des adsorbiereten Moleküls der Komponenten A, B (z_X mit $X=A,B$) potenziert mit der Anzahl an adsorbierten Molekülen N_X einfließt (Gleichung (2.15)). Des Weiteren wird die Anzahl der unterscheidbaren Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle $Y(a_{i,j})$ auf den Sorptionsplätzen berücksichtigt und durch einen Boltzmann-Faktor gewichtet, der den Kontakt zwischen der Komponente A und B einbezieht. Y ist hierbei eine Funktion der Stoffmenge $a_{i,j}$, wobei die Indizes i und j für die Komponenten A und B stehen [96, 97].

$$Z = z_A^{N_A} \cdot z_B^{N_B} \sum_{a_{i,j}} Y(a_{i,j}) \cdot e^{-\sum_{i,j} a_{i,j} \cdot W_{i,j} \cdot \beta} \quad (2.15)$$

Den Interaktionen zwischen zwei Molekülen wird je eine Interaktionsenergie (W) zugeordnet, β ist das Inverse des Produkts aus der Boltzmann-Konstante k_B , der Avogadro-Konstante N_A in 1/mol und der Temperatur in Kelvin und ist ein Maß für die durchschnittliche Energie eines Moleküls. Um die Kombination zu bestimmen, in der ein Sorptionsplatz am wahrscheinlichsten besetzt ist, kann man über die Methode der Lagrange-Multiplikatoren die Helmholtz-Funktion, die eine Kombination aus der inneren Energie und der Entropie darstellt, ermitteln und ihr Minimum suchen. Dieser Term muss partiell nach der jeweiligen Komponente bezüglich der Stoffmenge und der Sorptionsplatzbelegung abgeleitet werden, um abschließend die adsorbierte Stoffmenge berechnen zu können [96].

Wird der Fall betrachtet, dass es sich bei den adsorbierenden Molekülen um die gleiche Molekülart handelt und ausschließlich binäre Interaktionen auftreten, kann die Beladung über Gleichung (2.16) bestimmt werden. Die Interaktion wird dabei über den Boltzmann-Faktor $e^{-\beta \cdot W_{XX}}$ einbezogen (Die Indizes XX stehen für eine beliebige Kombination an Molekülen A und B mit W_{AA} als der Interaktionsenergie zwischen dem adsorbierten Molekül A mit einem zweiten Molekül A [84, 96].

$$\Theta = \frac{N_A}{N_{max}} = \frac{q_A}{q_{max}} = \frac{2 \cdot K_A \cdot c_A^* + 2 \cdot K_A^2 \cdot c_A^{*2} \cdot e^{-\beta \cdot W_{AA}}}{1 + 2 \cdot K_A \cdot c_A^* + K_A^2 \cdot c_A^{*2} \cdot e^{-\beta \cdot W_{AA}}} \quad (2.16)$$

Soll die Beladung eines Adsorptivs (A) bestimmt werden, das in Interaktion mit einem weiteren Adsorptiv (B) steht, muss die Gleichung entsprechend erweitert werden (2.17).

$$\Theta = \frac{N_A}{N_{max}} = \frac{q_A}{q_{max}} = \frac{2K_{AC}c_A + 2c_A^2 K_A^2 e^{-\beta W_{AA}}}{1 + 2c_A K_A + c_A^2 K_A^2 e^{-\beta W_{AA}} + 2c_B K_B + c_B^2 K_B^2 e^{-\beta W_{BB}} \dots} \dots$$

$$\dots \frac{+2c_A K_{AC} K_B e^{-\beta W_{AB}}}{\dots + 2c_A K_{AC} K_B e^{-\beta W_{AB}}} \quad (2.17)$$

Die Gesamtbeladung des Adsorptiv kann durch die Addition der beiden Terme für die gesonderte Betrachtung der Stoffe A und B bestimmt werden (2.18).

$$\Theta = \frac{N_A + N_B}{N_{max}} = \frac{q_{ges}}{q_{max}} = \frac{2K_{AC}c_A + 2c_A^2 K_A^2 e^{-\beta W_{AA}} + 4c_A K_{AC} K_B e^{-\beta W_{AB}}}{1 + 2c_A K_A + c_A^2 K_A^2 e^{-\beta W_{AA}} + 2c_B K_B} \dots$$

$$\dots \frac{+2K_B c_B + 2c_B^2 K_B^2 e^{-\beta W_{BB}}}{\dots + c_B^2 K_B^2 e^{-\beta W_{BB}} + 2c_A K_{AC} K_B e^{-\beta W_{AB}}} \quad (2.18)$$

Bei diesem Modell sind negative Interaktionsenergien $W_{XX} < 0$ repräsentativ für attraktiv wirkende Interaktionen und entsprechend positive $W_{XX} > 0$ für repulsive Interaktionen. Entspricht die Interaktionsenergie Null, tritt der zuvor beschriebene Fall ein, dass keine Interaktion stattfindet und sich das Modell auf ein einfaches Langmuir-Modell reduziert [84].

Die vorgestellten Modelle sind noch einmal grafisch in Abbildung 2.3 veranschaulicht.

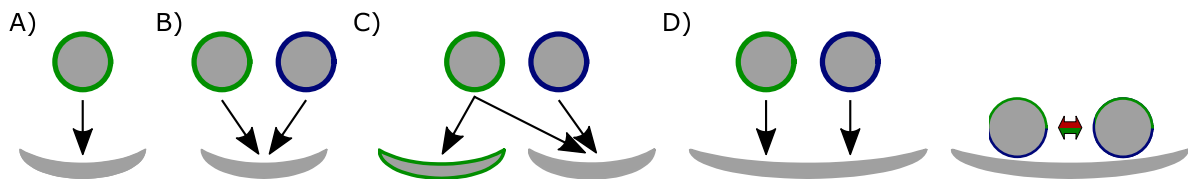


Abbildung 2.3.: Übersicht über die Adsorptionsmechanismen der Isothermen-Modelle (nach [84]). Durch die Kugeln werden Adsorptive und durch die Kulen Bindestellen am Kohlenstoff symbolisiert. Unterschiedliche Farben der Adsorptive stellen unterschiedliche Molekülarten und bei den Bindestellen spezifische Oberflächengruppen dar. Die Pfeile geben die Adsorptionsmöglichkeiten an, wobei an den schmalen Bindestellen lediglich ein Adsorptiv, an den breiten zwei adsorbieren können. Der breite Pfeil bei D) steht für attraktive oder repulsive Wechselwirkungen zwischen den Adsorptiven. A) Langmuir-Modell, B) Kompetitives Multikomponenten Langmuir-Modell, C) Teilkompetitives Multikomponenten Langmuir-Modell, D) Moreau-Modell

2.2. Potentialgetriebene Adsorption

Die potentialgetriebene Adsorption bzw. Elektrosorption von geladenen Molekülen wird in der elektrochemischen Verfahrenstechnik als eine der Grundoperationen zur Trennung von Stoffen auf Grund der wirkenden elektrischen Kräfte eingesetzt [78]. Im Folgenden

soll näher auf die der potentialgetriebenen Adsorption zugrundeliegenden Prozesse der Elektrochemie eingegangen werden.

2.2.1. Grundlagen elektrochemischer Zellen

Elektrochemische Reaktionen können für industrielle Anwendungen oder im experimentellen Maßstab in elektrochemischen Zellen durchgeführt werden. Ein typischer Aufbau für eine elektrochemische Zelle mit zwei Elektroden ist in Abbildung 2.4 dargestellt.

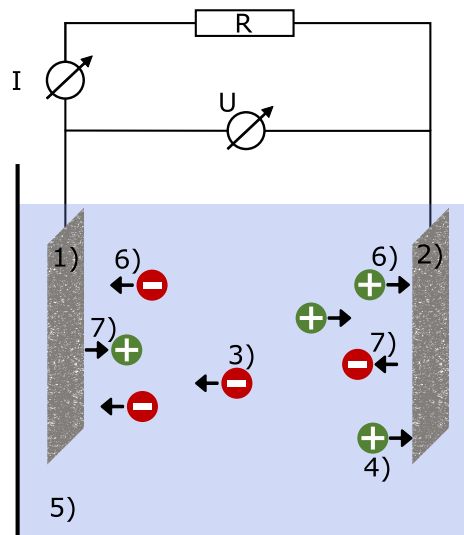


Abbildung 2.4.: Aufbau einer elektrochemischen Zelle im Zweielektrodenaufbau (nach [78, 98]). 1) Anode; 2) Kathode; 3) Anion; 4) Kation; 5) Elektrolyt-Lösung; 6) Adsorption; 7) Repulsion

Eine elektrochemische Zelle besteht aus den Elektroden, der positiv geladenen Anode und der negativ geladenen Kathode, sowie dem Elektrolyt und einer Spannungsquelle. Eine solche elektrochemische Zelle ist über drei Größen mess- und regelbar. Neben der Spannung (U) zwischen den Elektroden, kann der durch die Zelle fließende Strom (I) und der Widerstand des elektrischen Leiterkreises gemessen und beeinflusst werden [78]. Der allgemeine Zusammenhang der drei Messgrößen wird durch das Ohm'sche Gesetz (siehe Gleichung (2.19)) definiert [78, 98, 99].

$$U = R \cdot I \quad (2.19)$$

In einem realen System treten auf Grund der Widerstände Spannungsverluste auf, die unter anderem durch Reaktionswiderstände, wie die elektrochemische Kinetik, Widerstände durch den Elektrolyten, Transporthemmungen und den Stromkreis selbst bedingt sind [78, 98]. Entsprechend des Ohm'schen Gesetzes ist das Ausmaß des Spannungsverlusts eines Systems maßgeblich von der Stromstärke abhängig, wobei der Gesamtspannungsverlust als Summe der einzelnen Verluste bestimmt wird [78].

Da im Elektrolyt im Gegensatz zu den Stromleitern keine Elektronen fließen können, wird der Stromfluss durch den Ionentransport realisiert [78]. Findet kein Ionentransport ($I = 0$) statt, befindet sich das System im Gleichgewicht und die anliegende Spannung wird als Gleichgewichtsspannung U_0 bezeichnet. Die Zellspannung, ist von dem Stromfluss abhängig und weicht dementsprechend von der Gleichgewichtsspannung ab, da der Gesamtspannungsverlust (ΔU_{ges}) berücksichtigt werden muss [78] (2.20).

$$\Delta U_Z(I) = U_0 - \Delta U_{ges} \quad (2.20)$$

Der Gesamtspannungsverlust setzt sich nach dem Ohm'schen Gesetz aus den Spannungsverlusten in den einzelnen Bauteilen des Systems zusammen (2.21).

$$\Delta U_{ges} = \sum_i R_i \cdot I \quad (2.21)$$

Weitere Stromverluste treten durch die Repulsion von potentialfrei adsorbierten Ionen auf, die auf Grund ihrer Ladung von den Elektroden gleicher Ladung abgestoßen werden. Eine Reduzierung der potentialfreien Adsorption ist durch mehrere Ansätze möglich. Unter anderem können die Oberflächen der Kohlenstoffe so modifiziert werden, dass sich die potentialfreie Adsorption verringert [8, 43, 45]. Eine weitere Möglichkeit ist es, Ionenaustauschmembranen zwischen den Elektroden und dem Spacer zu platzieren [100–102]. Allerdings ist diese Methode durch die Größe organischer Moleküle in dieser Arbeit nicht anwendbar. Durch die Variation der Spannung kann bei konstantem Elektrodenabstand d unter anderem die Geschwindigkeit des Ionentransports zu den Elektroden verändert werden, da sie direkten Einfluss auf das elektrische Feld E hat (Gleichung (2.22)) [78]:

$$E = \frac{U}{d} \quad (2.22)$$

Zur Be- und Entladung der Elektroden mit Ionen kann die Stromstärke (Constant Current (CC)) oder die Spannung (Constant Voltage (CV)) auf einen konstanten Wert gesetzt werden. Entsprechend der Verfahrensart ändert sich nach dem Ohm'schen Gesetz (2.19) bei einem CC Versuch die Spannung und umgekehrt. Die für die Verfahrensarten typischen Verläufe der Stromstärke und der Spannung sind in Abbildung 2.5 dargestellt.

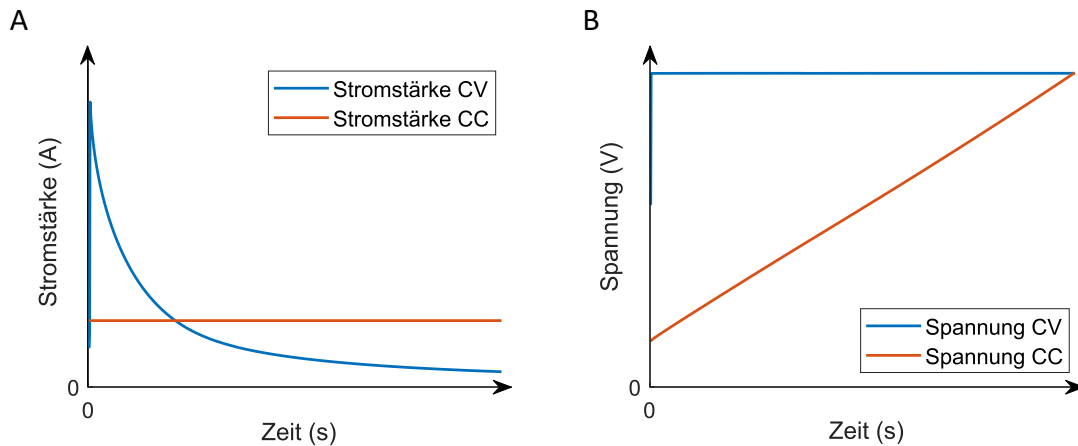


Abbildung 2.5.: Veranschaulichung des Verlaufs der Spannung und der Stromstärke während eines Adsorptionsexperiments (nach [2]).

Für den Adsorptionsvorgang liefern die beiden Betriebsarten unterschiedliche Vor- bzw. Nachteile. Im CC-Verfahren ist der Energieverbrauch pro Mol adsorbierter Ionen geringer als im CV-Modus, da im CV-Modus die Stromstärke zu Beginn der Adsorption sehr hoch ist und der Anteil der Leistung P , der durch Dissipation verloren geht, quadratisch mit der Stromstärke steigt. Außerdem kann im CC-Modus theoretisch eine konstante Adsorptionsrate erzielt und durch den kurzen Zeitraum, in dem die höchsten Spannungen auftreten, unerwünschte Redoxreaktionen minimiert und die Elektroden geschont werden. [7, 103]

2.2.2. Ionentransport im elektrochemischen System

Ein elektrisches Feld bedingt die Akkumulation von Ionen in der diffusen Schicht. Der Vorgang der Bewegung der Ionen dorthin wird ebenfalls durch das elektrische Feld beeinflusst und wird auch als Migration bezeichnet [104–106]. Eine der gebräuchlichsten Gleichungen zur Bestimmung der resultierende Stoffstromdichte J ist die Nernst-Planck Gleichung (2.23) [104–108]. Sie wurde unter der Annahme hergeleitet, dass die Ausprägung der Stoffstromdichte eines Ions proportional zum elektrochemischen Potential ist, wobei das verwendete Lösemittel berücksichtigt werden muss [105].

$$J_i = -D_i \cdot (\nabla c_i + \frac{z_i e c_i}{k_B T} \cdot \nabla \phi) + c_i v_s \quad (2.23)$$

Dabei sind die Diffusionskoeffizienten D_i , die Konzentrationen c_i , den Ladungszahlen z_i - jeweils bezogen auf die Komponente i -, die Elementarladung eines Ions e , die Boltzmannkonstante k_B , die Temperatur T und die Strömungsgeschwindigkeit v_s . Die Nernst-Planck Gleichung kann in drei Terme aufgeteilt werden, die jeweils spezielle Einflüsse auf die Stoffstromdichte darstellen. Hierbei ist die Konvektion durch den Term $c_i v_s$ berücksichtigt, die Diffusion anhand des Fick'schen Gesetzes $-D_i \cdot \nabla c_i$ und die Migration bzw. die Bewegung der Ionen im elektrischen Feld über $-D_i \frac{z_i e c_i}{k_B T} \cdot \nabla \phi$. [104, 105, 108, 109]

2.2.3. Elektrochemische Doppelschicht

Erreichen die durch die Lösung migrierten Ionen die geladene Oberfläche der Elektroden, kommt es zu einer Akkumulation der gegenüber dem Elektrodenpotential entgegengesetzt geladenen Ionen (der Gegenionen) im Bereich der Oberfläche. Eine Besonderheit dieser elektrochemischen Adsorption ist, dass kein direkter Kontakt zwischen dem Adsorptiv und dem Adsorbens besteht. Wie bei einem Kondensator wird der Großteil der adsorbierten Ionen in einer elektrochemischen Doppelschicht (EDL) gespeichert [2, 78, 104, 110]. Diese EDL wird beim Aufeinandertreffen zweier Phasen ausgebildet [71, 78], welche in diesem Fall die Aktivkohle und die Versuchslösung sind. Um die Ladung der unter Potentialeinfluss stehenden Elektrodenoberfläche zu kompensieren und ein Gleichgewicht zwischen den zwei Phasen auszubilden, sammeln sich Ionen entgegengesetzter Ladung aus der angrenzenden Lösung in der Nähe der Kohlenstoffoberfläche [71, 78]. Dieser Prozess wird bei der Elektrosorption ausgenutzt, um die Konzentration geladener Spezies in Lösungen zu reduzieren.

Im letzten Jahrhundert wurden dazu mehrere Theorien entwickelt, um diese elektrochemische Doppelschicht und den damit verbundenen Potentialverlauf im Bereich der Oberfläche bestimmen zu können. Eine Theorie wurde von Helmholtz im 19. Jahrhundert entwickelt [111], der annahm, dass der Potentialausgleich durch die Adsorption der Gegenionen direkt an der Oberfläche mit dem Abstand der Hydrathülle des Ions stattfindet. Außerdem nahm er an, dass für jedes Elektron, das von einer zur anderen Elektrode transportiert wird, ein Kation an der Kathode und ein Anion an der Anode adsorbiert. Das wiederum würde in einem 1:1 Elektrolyt eine Stromausbeute von 100% entsprechen, was in der Realität bisher nicht umgesetzt werden konnte. Außerdem kann durch die Kondensation von Gegenionen keine Ausbildung einer Doppelschicht erklärt werden. Das Gouy-Chapman-Modell [112, 113] hingegen beschreibt die Ausbildung einer diffusen Doppelschicht durch den Potentialausgleich durch Gegenionen, die zwar in der Nähe der Elektrodenoberfläche sind, jedoch diffus verteilt vorliegen. Im Gegensatz zur Helmholtz-Theorie gibt es bei der Gouy-Chapman-Theorie eine zweite Möglichkeit, einen Potentialausgleich zu erlangen. Neben der Adsorption von Gegenionen in der EDL, führt auch das Abstoßen von Coionen zu einer Verringerung des Potentials. Dieser Effekt übt sich negativ auf die Stromausbeute der kapazitiven Adsorption aus und senkt die mögliche Stromausbeute auf 60 bis 80%. [2] Im Gleichgewichtszustand kann die Ionenverteilung durch die Boltzmann-Verteilung angenähert werden. Dafür muss angenommen werden, dass die Ionen dimensionslose, punktuelle Ladungen sind, die Oberflächenladung gleichmäßig verteilt ist und die Elektrolytlösung eine konstante Dielektrizitätszahl hat. Dann erklärt sie den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Potential und der Ionendichte [114–116]. Eine Erweiterung beziehungsweise eine Kombination der beiden Modelle ist die Gouy-Chapman-Stern Theorie, die beide Modelle vereint und sowohl von der Ausbildung einer Schicht an Gegenionen an der Elektrodenoberfläche, als auch einer diffusen Schicht

ausgeht [10, 117, 118]. Eine entsprechende Darstellung ist für eine flache Elektrode in Abbildung 2.6 aufgeführt. Die diffuse Schicht ist durch eine an der Kohlenstoffoberfläche angrenzende Schicht, die Stern- oder innere Helmholtz-Schicht (IHS), getrennt. Im Gegensatz zur diffusen Schicht enthält die Stern-Schicht keine Ladung. Der Potentialabfall innerhalb dieser Schicht kann bis zu 80% betragen [2], fällt mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche linear ab und erstreckt sich über eine Entfernung von der halben Hydrathülle der Ionen [2, 78, 119]. Dieser Potentialabfall bedeutet allerdings nicht, dass entsprechend viel Energie verloren geht, da sie beim Desorptionsvorgang teilweise wieder freigesetzt wird [120–122]. Auf Grund des Potentialunterschieds und der damit verbundenen Anziehung der Ionen, sammeln sich in der näheren Umgebung der Oberfläche weitere Ionen an, die dem Potentialausgleich dienen und die Überschussladung kompensieren, bis das Potential hinter der Ionenschicht dem Potential der Elektrolytlösung entspricht [78]. Die Reichweite der diffusen Doppelschicht in den Elektrolyten ist jedoch nicht konkret definiert, weshalb als Maß dieser Schicht das Absinken des Potentials auf das $\frac{1}{e}$ -fache definiert wird. Dieser Abstand ist das Ende der sogenannten äußeren Helmholtz-Schicht (ÄHS) [71, 78].

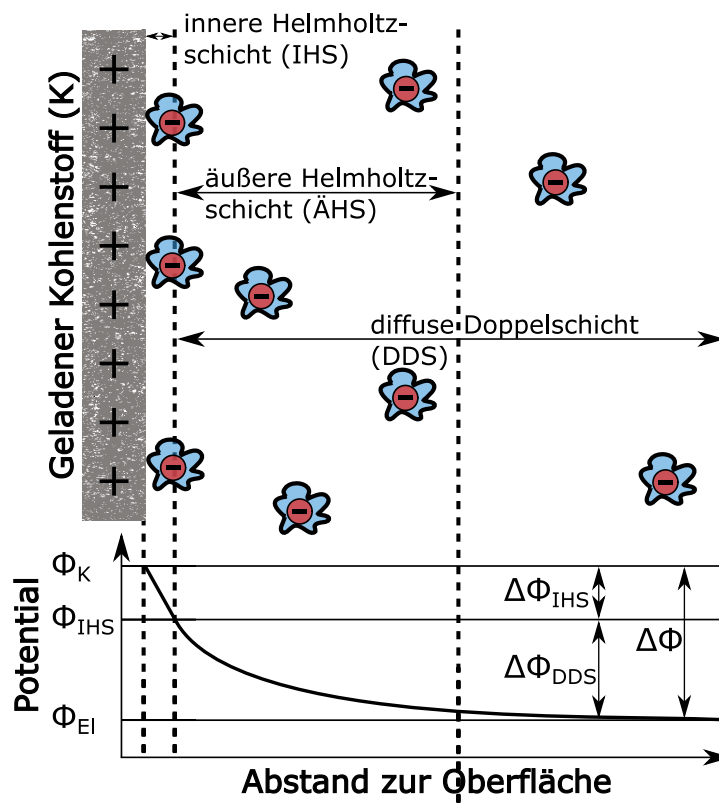


Abbildung 2.6.: Schematische Darstellung der Ausbildung der diffusen Doppelschicht beim Phasenübergang von Kohlenstoff zu einem Elektrolyt und die entsprechende Abnahme des Potentials mit zunehmendem Abstand zur Kohlenstoffoberfläche. Dabei wird zwischen (ϕ_K), dem Potential an der Kohlenstoffoberfläche, dem Potential der inneren Helmholtzschicht (ϕ_{IHS}) und dem Potential des Elektrolyten (ϕ_{EI}) unterschieden. (Nach [78])

Die Ausdehnung der äußeren Helmholtz-Schicht ist über die Debye-Länge l definiert (Gleichung (2.24)), die von der Konzentration des Elektrolyten, der Permittivität ε , der Ionenstärke (Gleichung (2.8)) und der Temperatur abhängig ist [123].

$$l = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2F^2 I_s}} \quad (2.24)$$

Im Gegensatz zur Darstellung in Abbildung 2.6 sind die Mikroporen zahlreicher kohlenstoffbasierter Materialien mit Durchmessern von ungefähr 2 nm jedoch sehr klein, so dass die Elektrodenoberfläche keinen ausreichenden Abstand zur gegenüberliegenden Fläche hat, um die diffuse Schicht vollkommen auszubilden.

Die elektrische Ladung Q (As), die in der elektrochemischen Doppelschicht gespeichert werden kann, wird entsprechend der Kondensatorgleichung als das Produkt aus der Stoffmenge n (mol), der elektrischen Ladungszahl und der Faraday-Konstanten F (96485 C/mol) definiert, wobei die Faraday-Konstante der Ladungsmenge eines Mols Elektronen entspricht [78]. Aus dem Quotienten der Ladung und der Spannung kann damit die Kapazität C_g berechnet werden (Gleichung (2.25)) [78].

$$C = \frac{Q}{U} \quad (2.25)$$

Eine hohe Kapazität des Materials kann auf eine gute Elektrosorptionskapazität hindeuten, was wiederum für die Aufkonzentrierung essentiell ist. Die Kapazität ist also von der Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht auf der für Ionen zugänglichen Oberfläche des Elektrodenmaterials, deren Überlappung in den Mikroporen und somit von der Mikroporengröße abhängig. Dadurch wird der Einfluss des Elektrodenmaterials auf den Prozess deutlich ersichtlich.

2.2.4. Nebenreaktionen

In einer elektrochemischen Zelle können beim Anlegen eines Potentials neben der gewünschten Adsorption weitere Prozesse parallel dazu ablaufen, welche zu Energieverlusten und damit geringen Effizienzen oder zu langfristigen Schäden an den Elektroden führen können [124, 125]. Dabei wird zwischen zwei Kategorien unterschieden, den Faraday'schen und den nicht Faraday'schen Prozessen [2, 126, 127].

Zu den nicht Faraday'schen Prozessen gehören die gewünschte Adsorption und Desorption von Ionen, in der elektrochemischen Doppelschicht [61, 123, 127], sowie die Interaktion der Ionen mit Oberflächengruppen auf dem Kohlenstoff [2]. Allgemein beschreiben diese Prozesse die Speicherung der Ladung, das heißt die Elektronen passieren die Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolyt nicht [123, 126, 128]. Die Anhäufung der Ladung hat jedoch ihre Grenzen in Form der Kapazität der Elektrode, welche die maximal adsorbierbare

Menge an Ionen pro Gramm Elektrodenmaterial beschreibt. Aus diesem Grund werden diese Vorgänge auch als kapazitive Prozesse bezeichnet [126].

Faraday'sche Nebenreaktionen treten vorwiegend bei hohen Potentialen auf und können als Redoxreaktion beschrieben werden. Diese führen zum Beispiel zur Wasserelektrolyse, reversiblen Reaktionen der Oberflächengruppen des Kohlenstoffs oder irreversiblen Oberflächenreaktionen, wie der Oxidation der Kohlenstoffelektroden durch die Reduktion des Sauerstoffs aus der Lösung [2, 61, 124]. Bei Faraday'schen Reaktionen wird die Phasengrenze von den Elektronen überschritten und sie führen zu einer strukturellen Veränderung des beteiligten Moleküls. Teilweise ist die Redoxreaktion mit einem Phasenwechsel verbunden, so dass ein Gas oder im Fall der Abscheidung von Metallen ein Feststoff entsteht. Da somit keine Kapazität ausgeschöpft wird, kann dieser Prozess so lange ablaufen, bis kein Edukt mehr verfügbar ist [126]. Man kann allerdings viele Faraday'sche Reaktionen vermeiden, indem man die anliegende Spannung gering hält, zum Beispiel unter 1,23 V, um die Hydrolyse von Wasser zu vermeiden [1, 2, 129, 130]. Mit manchen Elektroden ist es möglich, für kleine Potentialbereiche ohne das Auftreten von Faraday'schen Reaktionen zu arbeiten, diese werden auch als ideal polarisierbare Elektroden bezeichnet [127].

2.3. Systeme zur kapazitiven Deionisation

Die kapazitive Adsorption von geladenen Ionen ist eine zunehmend auch kommerziell genutzte Methode, deren bekannteste Anwendung die Deionisierung/Entsalzung von Wasser ist [131]. Die ersten Untersuchungen hierzu wurden bereits in den 1960er Jahren durchgeführt. Diese Technologie wurde in den letzten 60 Jahren stark weiterentwickelt und ist inzwischen zu der kosten- und energieeffizientesten Methode geworden, um Wasser mit Salzgehalten von unter 10 g/L zu entsalzen [1, 2, 120]. Weitere Vorteile dieser Methode sind, dass sie bei Raumtemperatur durchgeführt werden kann, keine hohen Drücke aufgebracht werden müssen, niedrige Potentiale ausreichen [1, 131] und eine Desorption ohne den Zusatz von Chemikalien möglich ist [1].

2.3.1. Prozessführung der kapazitiven Deionisation

Um das Prinzip der kapazitiven Entsalzung bzw. der kapazitiven Adsorption zu optimieren, wurden mehrere Ansätze verfolgt, wie die Veränderung der Anordnung der Elektroden, der Prozessführung und der Elektroden. Eine Auswahl an entwickelten Elektrodenanordnungen ist in Abbildung 2.7 dargestellt.

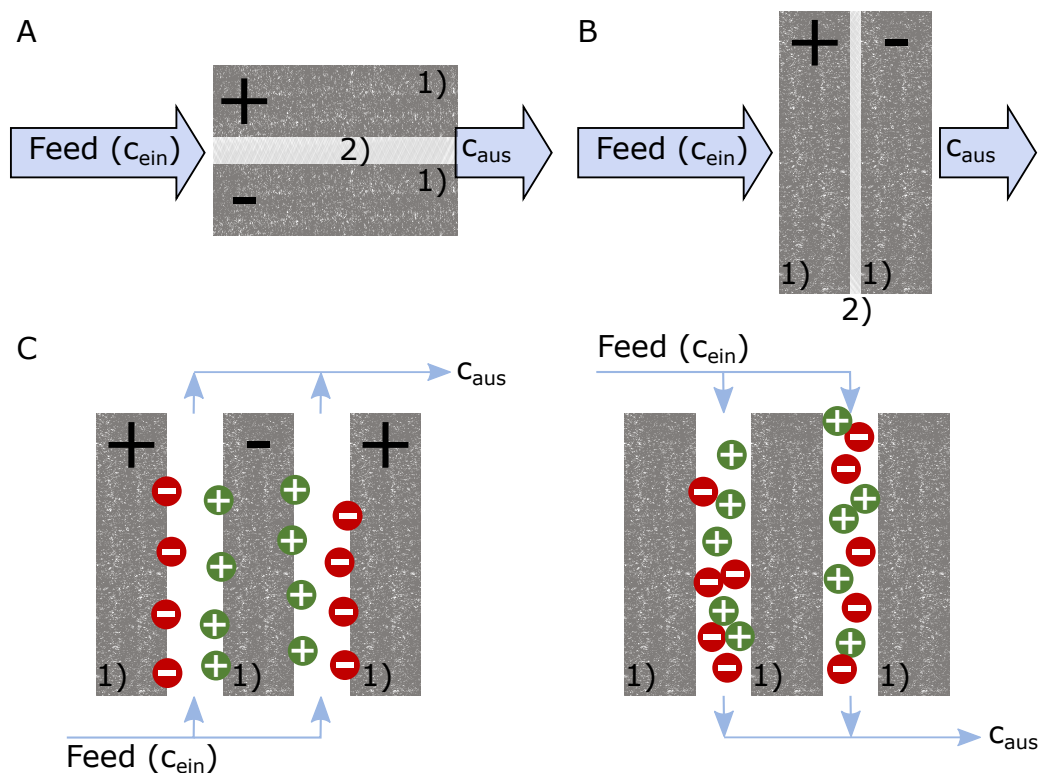


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der Anordnungsmöglichkeiten von Elektroden in CDI-Systemen. A: Flow between CDI, B: Flow through CDI, C: Elektrostatische Ionenpumpe (nach [1, 2]), 1: Elektrodenmaterial, 2: Spacer zur Trennung der Elektroden

Beim ersten Prozesstyp (Abbildung 2.7 A) fließt der Feedstrom zwischen zwei Elektroden hindurch, welche entweder in ausreichendem Abstand zueinander fixiert sind oder durch eine poröse Trennschicht, d.h. einen Separator, voneinander ferngehalten werden. Der Anspruch an einen Separator ist, dass er durchlässig für die Feedlösung ist, nicht leitfähig, da er einen Kurzschluss zwischen den Elektroden vermeiden soll und möglichst dünn, da sonst die Diffusion einen größeren Einfluss auf die Adsorptionsgeschwindigkeit des Systems hat und der Zellwiderstand steigt. Eine weitere Art der Prozessführung erfolgt nach dem Flow through Prinzip (Abbildung 2.7 B), wobei der Feedstrom direkt durch die porösen Elektroden hindurch gepumpt wird. Durch diesen Aufbau findet keine Limitierung durch die Diffusion innerhalb der Makroporen statt und deutlich höhere Adsorptionsraten konnten realisiert werden [1, 2]. Die elektrostatische Ionenpumpe (siehe Abbildung 2.7 C) ist eine semikontinuierliche Methode bei der zwei Zuläufe zum Inneren der CDI-Zelle führen, in der senkrecht zu den Zulaufkanälen ein Elektrodenstapel fixiert ist. Die Volumenströme der Zuläufe sind getrennt voneinander ansteuerbar, was es ermöglicht, die Feedlösung auf unterschiedlichen Wegen zwischen den Elektroden hindurch zu leiten. Als Ablauf wird jeweils das diagonal gegenüberliegende Ventil des Zulaufs geöffnet. Legt man während des Prozesses ein Potential an den Elektroden an, wird entsalztes Wasser produziert, das am Ende eines Zulaufkanals durch das offene Ventil ausgelassen werden kann. Anschließend werden dieses Ventile verschlossen und die anderen geöffnet. Beim

Ausschalten der Spannung wird ein Konzentrat erzeugt, das über das zweite Ventil am Auslauf entnommen werden kann [1, 2, 132].

2.3.2. Messverfahren und Kenngrößen der Elektrosorption

Um Experimente, die unter unterschiedlichen Bedingungen oder mit unterschiedlichen Materialien durchgeführt wurden, zu vergleichen, werden unterschiedliche Kenngrößen genutzt. Einige dieser Kenngrößen werden im Folgenden näher erläutert.

2.3.2.1. Adsorptionskapazität

Das wichtigste Merkmal eines elektrosorptiven Trennungsprozesses ist der Rückhalt von Ionen oder geladenen Molekülen, um diese in einem Konzentrat zu gewinnen oder das Lösungsmittel zu reinigen. Für kapazitive Prozesse ist diese Eigenschaft, wie bereits in Kapitel 2.2.3 beschrieben, von dem Material und von der Ausbildung der elektrochemischen Doppelschicht sowie deren Kapazität abhängig. Ein Parameter, der einen Prozess im Hinblick darauf charakterisiert, ist die Adsorptionskapazität (*SAC*, engl.: „Salt adsorption capacity“). Hierbei wird die adsorbierte Masse oder die mit der Valenz gewichtete Stoffmenge des Adsorptivs ins Verhältnis zur eingesetzten Kohlenstoffmenge gesetzt.

Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität in einem kontinuierlichen System mit konstanten Zulaufkonzentrationen c_0 und sich ändernden Konzentrationen c_{aus} am Auslass, einer beliebigen Anzahl an betrachteten Komponenten (i) mit individuellen Valenzen z_i , muss die Adsorptionskapazität über das Integral der Konzentrationsdifferenz berechnet werden (2.26).

$$SAC = \frac{\sum_i \int_0^t z_i (c_{0,i} - c_{aus,i}) \cdot \dot{V} dt}{m_E} \quad (2.26)$$

Außerdem wird hier der Volumenstrom \dot{V} der Feedlösung, die Dauer der Adsorption t und die Elektrodenmasse m_E einbezogen [130, 131].

Neben dem Einfluss der verwendeten Elektroden, der Adsorptionszeit und der Desorptionsphase, wird die SAC unter anderem auch davon beeinflusst, ob die Adsorption im CC- oder CV-Modus durchgeführt wird. Die höchsten Adsorptionskapazitäten können erzielt werden, wenn eine konstante Spannung angelegt wird und die Adsorption erst endet, wenn sich ein Gleichgewicht eingestellt hat [131].

2.3.2.2. Adsorptionsrate

Neben der Adsorptionskapazität wird häufig auch die mittlere Adsorptionsrate (*ASAR*, engl.: „Average salt adsorption capacity“) zur Charakterisierung kapazitiver Prozesse eingesetzt. Hierbei wird betrachtet, welche Stoffmenge des Adsorptivs im Durchschnitt pro Minute und Gramm Elektrodenmaterial während der Adsorptionsphase adsorbiert

wurde. Dementsprechend wird die Adsorptionskapazität zur Bestimmung der Adsorptionsgeschwindigkeit durch die Adsorptionsdauer dividiert [122, 130]. Nachdem die Berechnungen in direktem Zusammenhang stehen, ist es sinnvoll, beide zusammen zu betrachten [122, 133]. Zum Beispiel kann die Adsorptionskapazität gesteigert werden, indem der Adsorptionsprozess bei konstanter Spannung bis zum vollständigen Erreichen des Gleichgewichts fortgeführt wird. Dafür wäre jedoch viel Zeit nötig und die Adsorption würde gegen Ende des Prozesses nicht mehr effizient laufen, wodurch die Adsorptionsrate sinken würde [103]. Darum wurde von Kim und Yoon zur Evaluierung der Ergebnisse der Ragone Plot, wie in Abbildung 2.8 für eine CDI-Zelle mit Ionenaustauschmembranen (MCDI) dargestellt, etabliert. Bei dem Ragone Plot werden die Adsorptionsrate und die Adsorptionskapazität logarithmisch gegeneinander aufgetragen [122, 129].

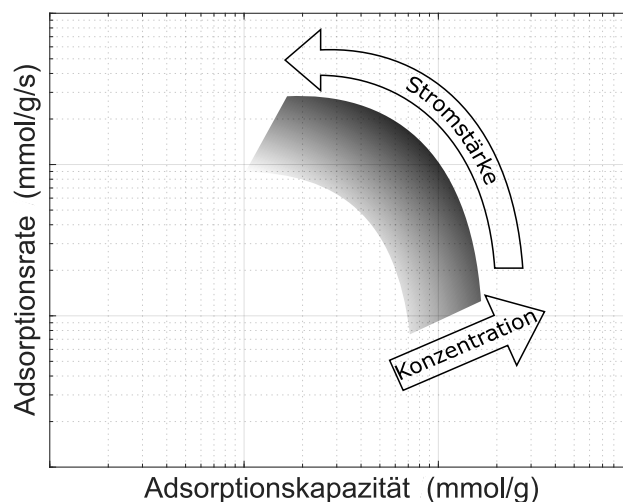


Abbildung 2.8.: Im Ragone-Plot wird die Adsorptionsrate über die Adsorptionskapazität aufgetragen. Dargestellt ist ein schematischer Verlauf für CDI-Zellen mit Ionenaustauschmembranen. Die variierende Konzentration ist durch den Graustufenverlauf symbolisiert, wobei eine intensivere Färbung einer höheren Konzentration entspricht. Die Variation der Stromstärke führt zu dem typischen Kurvenverlauf mit niedrigen Adsorptionsraten und hohen Kapazitäten bei niedrigen Stromstärken und niedrigen Kapazitäten bei hohen Adsorptionsraten für hohe Stromstärken (nach [122]).

Zur Erstellung des Ragone-Plots dienen in der Regel Versuchsreihen mit variierenden Stromstärken unter ansonsten konstanten Bedingungen. Durch die Darstellung von mehrerer Versuchsreihen mit z.B. variierender Zulaufkonzentration kann ein optimaler Betriebspunkt ermittelt werden [130].

2.3.2.3. Stromausbeute

Um die Stromausbeute eines kapazitiven Systems zu untersuchen, muss ein Zusammenhang zwischen adsorbierter Stoffmenge und dem geflossenen Strom hergestellt werden.

Hierfür kann das Gesetz von Faraday (Gleichung (2.27)) verwendet werden [78, 99, 123, 134].

$$Q_{min} = n \cdot z \cdot F \quad (2.27)$$

Mit der Faradaykonstanten F , der Stoffmenge des adsorbierten Stoffes n und der Ladungszahl z des Ions kann somit die minimal notwendige Ladung Q_{min} bestimmt werden, die für die Elektrosorption benötigt wird. Zur Bestimmung der Stromausbeute wird dann die minimal notwendige Ladungsmenge durch die tatsächlich verbrauchte Ladungsmenge dividiert. Die real verbrauchte Ladungsmenge berechnet sich dabei aus dem Integral des über die Adsorptionsdauer fließenden Stroms (Gleichung (2.28)).

$$Q_{exp} = \int_0^t I dt \quad (2.28)$$

Wie bei der Adsorptionskapazität sind demnach mehrere zeitabhängige Größen bei der Bestimmung der Stromausbeute im kontinuierlichen System zu berücksichtigen. Entsprechend ergibt sich die Stromausbeute in Prozent wie folgt:

$$\Lambda = \frac{\sum_i \int_0^t z_i (c_{0,i} - c_{e,i}) \cdot \dot{V} dt \cdot F}{\int_0^t I dt} \cdot 100 \quad (2.29)$$

Auch hier hat die Betriebsart der CDI-Zelle einen großen Einfluss auf das Ergebnis, da der Betrieb bei konstanter Spannung im Vergleich zum Betrieb bei konstanter Stromstärke höhere Verlustströme mit sich bringt [7]. Allerdings kann auch beim Anlegen der konstanten Stromstärke eine deutliche Verbesserung erzielt werden, indem ein geringes Potential bei der Desorption aufrecht erhalten wird, um eine potentialfreie Adsorption während der Desorption zu vermeiden [5, 42].

2.3.2.4. Porosität

Die Porosität ist ein wichtiger Parameter zur Charakterisierung poröser Materialien. Sie steht in direktem Zusammenhang mit der Oberfläche des Adsorbens, wobei häufig mit steigender Porosität das Verhältnis der Oberfläche zum Materialgewicht steigt [135]. Da die Adsorption an der Phasengrenze zwischen dem Elektrolyt und dem Kohlenstoffmaterial stattfindet, ist eine hohe Porosität für den Einsatz als Adsorbens vorteilhaft.

Zur Beschreibung der Porosität wird zwischen den spezifischen Volumina des gesamten Partikels V_{ads} , des Hohlraums des Partikels V_{pore} , des Feststoffs des Partikels V_{solid} und dem Volumen zwischen den Partikeln V_{int} bei einer Partikelschüttung, sowie dem Gesamtvolumen der Partikelschüttung V_{ges} unterschieden (Abbildung 2.9) [69, 136, 137].

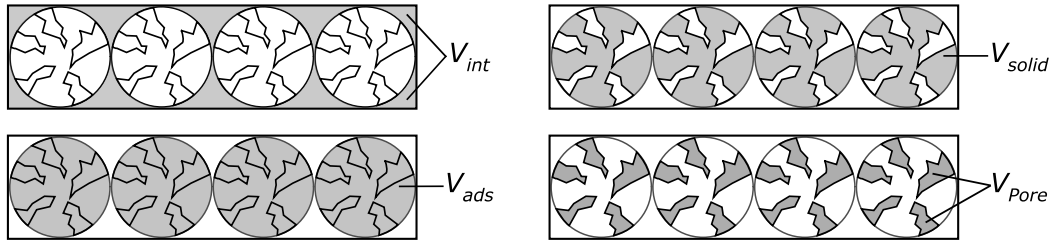


Abbildung 2.9.: Betrachtete Volumina zur Bestimmung der Porosität mit V_{int} als Volumen zwischen den Partikeln, dem Volumen der Festphase des Partikels V_{solid} , dem Porenvolumen V_{Pore} und dem Volumen des Adsorbens V_{ads} (nach [69]).

Die innere Porosität eines Kohlenstoffpartikels ergibt sich aus dem Verhältnis zwischen dem Porenvolumen und dem Partikelvolumen (2.30).

$$\epsilon_{Part} = \frac{V_{Pore}}{V_{ads}} \quad (2.30)$$

Außerdem kann eine äußere Porosität für die gesamte Elektrode bestimmt werden, bei der die Hohlräume zwischen den einzelnen Partikeln berücksichtigt werden (2.31).

$$\epsilon_{Elek} = \frac{V_{int}}{V_{ads} + V_{int}} \quad (2.31)$$

Abschließend kann die Gesamtporosität der Elektrode aus der Kombination der inneren und der äußeren Porosität berechnet werden (siehe Gleichung (2.32)) [69, 136, 137].

$$\epsilon_{ges} = \epsilon_{Elek} + \epsilon_{Part} \cdot (1 - \epsilon_{Elek}) \quad (2.32)$$

Da die spezifischen Volumina dem Inversen der Dichte der Materialien entsprechen, sofern die Füllung der Hohlräume nicht zur Masse des Materials beiträgt, kann die Porosität auch über die Dichte bestimmt werden [137, 138].

2.3.3. Simulation der kapazitiven Deionisierung

Mit der Entwicklung der kapazitiven Deionisierung wurden zunehmend Modelle erarbeitet, die zur Darstellung der ablaufenden Prozesse genutzt werden können. Während einige Modelle auf der Nutzung von Ersatzschaltbildern als Kombination aus Widerständen und Kondensatoren aufbauen [7, 64, 139, 140], wurden ebenso Modelle entwickelt, die auf einer Beschreibung der elektrochemischen Doppelschicht aufbauen, um die maximale Beladung der Elektroden zu bestimmen. Dabei muss zwischen einer möglichst genauen Darstellung der physikalischen Phänomene und der sinnvollen Anwendbarkeit des Modells in größeren Systemen abgewogen werden. Eines der Modelle, die gut für eine Implementierung in einem größeren System genutzt und für eine Beschreibung der elektrochemischen

Doppelschicht genutzt werden kann, ist das Gouy-Chapman-Modell, das in mehreren Publikationen verwendet wurde [6, 54, 55]. Allerdings ist es lediglich für die Nutzung für Elektroden ausgelegt, deren Porenoberfläche einen im Verhältnis zur Debye-Länge großen Abstand zur gegenüber liegenden Oberfläche aufweist [2]. Die untersuchten CDI-Zellen mussten also Elektroden mit großen Porendurchmessern aufweisen. Als Grenzfall der komplexen Poisson-Boltzmann-Theorie für sich stark überlappende Doppelschichten wurde die Donnan-Theorie eingeführt, die vom Porenvolumen abhängig ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich der Potentialunterschied zwischen der Elektrodenoberfläche und der Lösung mit sinkendem Abstand zwischen den Elektroden verringert, bis ein nahezu konstantes Potential vorliegt [141]. Durch die sich überlappenden elektrochemischen Doppelschichten in Elektroden mit geringen Porendurchmessern unter 2 nm und damit geringem Abstand zwischen den Elektrodenoberflächen, kann der Potentialunterschied zwischen den Mikro- und Makroporen als konstant angenommen werden [2, 59, 131]. Die Form der Poren und die Oberfläche haben bei der Donnan-Theorie hingegen keinen Einfluss mehr auf das Potential. Das modified Donnan-Modell enthält zusätzlich die Sternschicht, die einen Potentialabfall verursacht. Eine weitere Größe ist μ_{att} , welche eine chemische Anziehungskraft zwischen der Kohlenstoffoberfläche und den Adsorptiven repräsentiert und so eine potentialfreie Beladung des Kohlenstoffs einbezieht, die für Anionen, wie Kationen gleichgesetzt wird [2, 57, 65]. Dabei entspricht μ_{att} der Differenz der freien Enthalpien der gelösten und der adsorbierten Ionen. Da in Kohlenstoffelektroden häufig kleine Porenweiten vorliegen, ist die Annahme einer Überlappung des Potentials sinnvoll, weshalb das modified Donnan-Modell für die Untersuchung elektrochemischer Adsorptionen mit Kohlenstoffelektroden besser geeignet ist. Hierbei ist aber zu beachten, dass das Modell für hohe Ionenstärken nur bedingt nutzbar ist, da die Debye-Länge von der Konzentration abhängig ist und für hohe Konzentrationen entsprechend sinkt [2]. Die folgende Beschreibung des Modells ist für ein Elektrolyt mit zwei monovalenten Ionenarten i .

Das Verhältnis zwischen der Ionenkonzentration in den Mikroporen ($c_{i,Mi}$) und der Zulaufkonzentration, die der Konzentration in den Makroporen ($c_{i,Ma}$) gleicht, wird im Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung berechnet.

$$c_{i,Mi} = c_{i,Ma} \cdot \exp(-z_i \cdot \varphi_D + \mu_{att}) \quad (2.33)$$

Wobei die Valenz der Elektronen z_i und φ_D der entdimensionierten Spannung, die durch die Normalisierung der Donnanspannung $\Delta\phi_D$ durch den Faktor $R \cdot T / F$ bestimmt werden kann, entspricht. Die Donnanspannung ist ein Potential, das aus der Poisson-Boltzmann-Theorie durch die Molekularfeldtheorie angenähert werden kann. Durch die Zuordnung der chemischen Anziehungskraft zu diesem Term, kann ihr eine elektrostatische Wechselwirkung zugeschrieben werden.

In den Makroporen wird Elektroneutralität angenommen, wodurch die Konzentration der monovalenten Anionen und der Kationen gleich sein muss. Dadurch kann die Ionenkonzentration in den Mikroporen direkt bestimmt werden. Ersetzt man die Konzentrationen durch (2.33) und die Konzentration der einzelnen Spezies i durch die allgemeine Makroporenkonzentration kann die Ladungsdichte auch gekürzt dargestellt werden.

$$c_{Ionen,mi} = c_{Kation,mi} + c_{Anion,mi} = 2 \cdot c_{i,Ma} \cdot \exp(\mu_{att}) \cdot \cosh(\Delta\varphi_D) \quad (2.34)$$

Die ionische Ladungsdichte in den Mikroporen in mol/m³ ($\sigma_{Ionen,mi}$) ergibt sich wiederum, wie in Gleichung (2.36) dargestellt, aus der Differenz der Ionenkonzentrationen in den Elektroden.

$$\sigma_{mi} = c_{Kation,mi} - c_{Anion,mi} = -2 \cdot c_{i,Ma} \cdot \exp(\mu_{att}) \cdot \sinh(\Delta\varphi_D) \quad (2.35)$$

Zwischen der ionischen Ladungsdichte und dem Sternpotential $\Delta\varphi_{St}$ ist mit der volumetrischen Sternschichtkapazität $C_{St,vol}$ in F/m³ ein Zusammenhang nach Gleichung gegeben.

$$\sigma_{mi} \cdot F = C_{St,vol} \cdot \Delta\varphi_{St} \cdot R \cdot T / F \quad (2.36)$$

Durch die Sternschicht kann eine zusätzliche Ladungsspeicherung erfolgen, die unabhängig von der Adsorption oder der Repulsion von Ionen stattfindet, wodurch die Stromausbeute zusätzlich verringert wird [2]. Damit kann die Stromausbeute aus der gesamten Ionenkonzentration in den Mikroporen abzüglich der Mikroporenkonzentration im potentialfreien Zustand $c_{Ionen,mi}^0$ relativ zur Ladungsdichte der Poren bestimmt werden.

$$\Lambda = \frac{c_{Ionen,mi} - c_{Ionen,mi}^0}{\sigma_{mi}} = \tanh \frac{\Delta\varphi_D}{2} \quad (2.37)$$

Für eine symmetrische CDI-Zelle, deren Elektroden die gleiche Masse haben, kann die SAC mit dem spezifischen Mikroporenvolumen v_M durch Gleichung (2.38) bestimmt werden.

$$SAC = \frac{1}{2} \cdot v_M \cdot (c_{Ionen,mi} - c_{Ionen,mi}^0) \quad (2.38)$$

Außerdem kann die insgesamt übertragene Ladung Σ über Gleichung (2.39) berechnet werden.

$$\Sigma = -\frac{1}{2} \cdot F \cdot v_M \cdot \sigma_{mi} \quad (2.39)$$

Anhand des Quotienten aus der SAC und Σ kann wieder die Stromausbeute Λ errechnet werden. Eine weitere Voraussetzung, die neben der Symmetrie der Elektroden für die Anwendbarkeit der Gleichungen (2.38) und (2.39) erfüllt sein muss, ist die gleiche Vorbeladung von Anionen und Kationen. Die angelegte Zellspannung ergibt sich für dieses Modell aus dem Donnanpotential und dem Sternpotential durch $V_Z/(2 \cdot R \cdot T/F) = |\Delta\phi_D + \Delta\phi_{St}|$ [2].

2.4. Evolutionärer Algorithmus

Da in allen Bereichen der Wirtschaft und Forschung immer wieder Optimierungsprobleme auftreten, wurden zu ihrer Lösung unterschiedliche Ansätze entwickelt. Einer dieser Ansätze wurde 1956 von Friedmann [142] genutzt, um Schaltkreise zu entwickeln [143]. Dafür empfand er die natürliche Selektion in biologischen Systemen nach, weshalb das Gebiet unter der Bezeichnung evolutionärer Algorithmus EA bekannt wurde. Wie es der Name erahnen lässt, wurde er nach dem Vorbild der evolutionären Entwicklung biologischer Populationen, wie sie in der Genetik vorzufinden sind, kreiert [143]. Der Grundstein für das Teilgebiet der genetischen Algorithmen, mit denen komplexe Probleme gelöst werden können, wurde 1969 von John Holland [144] mit seiner mathematischen Analyse selbstanpassender, adaptiver Systeme gelegt [143, 145]. Zur Funktionsanpassung wurde der genetische Algorithmus erstmals 1975 von De Jong [146] eingesetzt [143, 145, 147, 148]. Allgemein beruht ein GA auf dem Prinzip, dass wiederholt mehrere Lösungen einer Problemstellung verglichen und durch Selektion, Rekombination und Mutationen neue Lösungen generiert werden [147, 149–152]. Der Zusammenhang zur Natur kann vereinfacht dargestellt durch die Merkmale einer Population beschrieben werden, die an das Genom, also das Erbgut gekoppelt sind. Die Untereinheiten des Genoms werden als Chromosome bezeichnet, die eine Vielzahl an Genen enthalten, welche wiederum zur Ausbildung unterschiedlicher Merkmale führen können. Dabei wird ein einzelnes Merkmal als Allel bezeichnet und alle Allele führen zusammen zu einer Merkmalkombination, dem Phänotyp. Als Individuum wird letztlich das Chromosom und der zugehörige Phänotyp bezeichnet. Bei der Fortpflanzung wirken Evolutionsmechanismen auf den genetischen Code ein, so dass die Chromosome verändert werden können und zu Individuen mit unterschiedlichen Phänotypen in einer Gruppe von Individuen (Population) führen, welche in ihrer Häufigkeit variieren können [143]. Im Algorithmus entspricht das Chromosom dem Variablensatz, mit dem eine zu optimierende Gleichung gelöst werden kann und die Gene den einzelnen Variablen, die zur Anpassung der Gleichung an vorgegebene Daten dienen. Die zu optimierende Gleichung führt dann abschließend zur Umsetzung des Variablensatzes zu einer Lösung, die dem Phänotypen in der Evolution entspricht [151, 153]. Eine Auswahl an Evolutionsfaktoren und deren Übertragung auf die Lösung von Optimierungsproblemen wird im Folgenden näher erläutert.

2.4.1. Rekombination/Crossing-over

Eine Rekombination der Gene findet bei der sexuellen Fortpflanzung statt. Für den Nachwuchs stehen zwei vollständige Genome der Eltern zur Verfügung, aus denen ein Genom mit der einfachen Chromosomenzahl gebildet wird. Die Auswahl, welche Chromosome von welchem Elternteil vererbt werden, ist hier zufällig [143]. Als Crossing-Over wird ein Rekombinationsvorgang auf kleinerer Ebene bezeichnet, bei dem Genabschnitte zwischen zwei Chromosomen bei der Reifeteilung ausgetauscht werden [143, 151]. Bei diesen Evolutionsfaktoren werden die Chromosome nicht verändert, weshalb es zu keiner Ausbildung neuer Merkmale kommt. Dafür entstehen neue Kombinationen der bestehenden Merkmale [143]. Zur Analogie der Übertragung von biologischen Prozessen auf den genetischen Algorithmus passt das Crossing-over hier besser, allerdings wird in der Literatur der übergeordnete Begriff Rekombination häufig als Synonym verwendet [143, 151]. Bei dem Crossing-over können die Variablen (Gene) von zwei Variablensätzen genutzt werden, um einen neuen Variablensatz mit ähnlichen Eigenschaften (Merkmalen) zu erzeugen [143, 148, 151, 153]. Das Crossing-over wird mit unterschiedlichen Elternkombinationen durchgeführt, bis die nachfolgende Generation an Variablensätzen den gleichen Umfang der vorherigen angenommen hat [143, 153].

2.4.2. Mutation

Für die Zellteilung eines Organismus wird das Genom vervielfältigt, wobei in den einzelnen Gensequenzen Fehler auftreten können, deren Auswirkungen verschwindend gering, aber auch groß sein können [143]. Da für die Erzeugung der Keimzellen für einen Nachkommen ebenfalls die Zellteilung vollzogen wird, können die Nachkommen eine Abweichung der Merkmale aufweisen. Durch die Mutationen wird so für die Diversität einer Population gesorgt. Übertragen auf den genetischen Algorithmus werden die Variablen nach dem Crossing-over mit einer variablen oder festgesetzten Wahrscheinlichkeit durch zufällig generierte Zahlen ersetzt (mutiert). Dazu werden Zahlenbereiche definiert, in denen die Parameter der anzupassenden Funktion erwartet werden. Die Zufallszahlen werden so generiert, dass sie in dem definierten Bereich liegen müssen [143]. Durch die Mutation wird gewährleistet, dass alle Punkte im Suchraum überprüft werden können und somit die Wahrscheinlichkeit, ein lokales Optimum des Suchraums als Ergebnis auszugeben vermindert [148, 149].

2.4.3. Selektion und natürliche Selektion

In der Natur kann eine Selektion zum Beispiel auf Grund der Überlebenschancen der Individuen oder ihrem Durchsetzungsvermögen gegenüber ihren Konkurrenten erfolgen. Entsprechend wird der Fitnesswert eines Individuums als Quotient aus der Anzahl seiner Nachkommen geteilt durch die Anzahl des Individuums mit den meisten Nachkommen

bestimmt. Der Wert sagt also aus, wie gut sich das Individuum an die vorliegenden Bedingungen angepasst hat [143]. Auf Grund der natürlichen Selektion pflanzen sich nicht alle Individuen aus einer Population fort, da diejenigen, deren Genotyp unpassend ist, vorzeitig ausscheiden [145, 150]. Im Fall des GA wird mit allen Variablensätzen die zu optimierende Gleichung gelöst und die Ergebnisse mit einer Objekt- oder Bewertungsfunktion qualitativ eingeordnet, wobei die Qualität der Fitness des Variablensatzes entspricht [143, 149, 152]. Im Hinblick auf den GA wird auch von der Fitnessfunktion gesprochen, wenn die Bewertungsfunktion auf einen Wertebereich von 0 bis 1 normalisiert ist [150]. Der Variablensatz mit der höchsten Qualität wird anschließend am häufigsten für die Generierung der neuen Variablensätze verwendet, während Variablensätze, die sich als unpassend erwiesen haben, gelöscht werden [145, 148, 150].

2.4.4. Übertragung auf die Prozessoptimierung

Der Ablauf eines Optimierungsprozesses mit einem genetischen Algorithmus kann gut in einem Kreisdiagramm veranschaulicht werden, da es sich um ein iteratives Verfahren handelt. Schematisch ist dies in Abbildung 2.10 dargestellt. Zu Beginn der Lösungsfindung wird die erste Generation an Variablensätzen vorgegeben und direkt durch die Objektfunktion bewertet [143, 148, 150–153]. Falls ein Abbruchkriterium genutzt wird und einer der Variablensätze dieses direkt erfüllt, wird das Ergebnis ausgegeben [143, 150]. Andernfalls werden entsprechend der Fitness der Variablensätze die besten ausgewählt und durch Crossing-over neue Variablensätze erzeugt [143, 149, 151–153]. Diese können zusätzlich durch die darauf folgende Mutation verändert werden. Alternativ können Variablensätze auch rein durch Mutation erstellt werden [143] oder direkt ohne Veränderung in die nächste Generation übernommen werden [143, 148, 151–153]. Abschließend folgt die Bewertung der neuen Generation und der Kreislauf beginnt von Neuem, bis ein Abbruchkriterium erfüllt ist [143, 150–153].

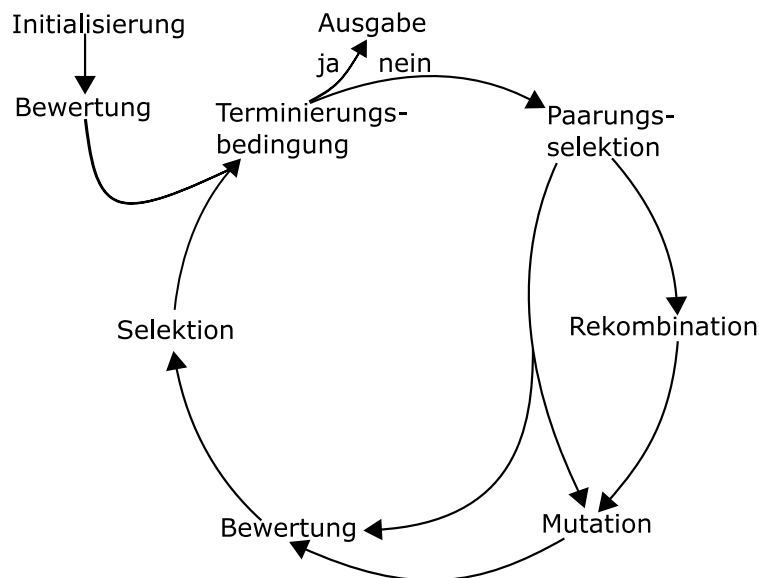


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung des Optimierungszyklus eines evolutionären Algorithmus (nach [143]). Neben den üblichen Wegen der Rekombination sind weitere Möglichkeiten, wie die direkte Mutation der ausgewählten Elterngeneration oder die unveränderte Übernahme eines Parametersatzes in den nächsten Iterationszyklus möglich.

Der genetische Algorithmus ist eine Form des evolutionären Algorithmus, der hauptsächlich das Crossing-over als Suchoperator nutzt. Um möglichst schnell ein gutes Ergebnis zu erlangen, wird die Auswahl der Eltern entsprechend ihrer Fitness durchgeführt, um passende Variablensätze für den nächsten Iterationsschritt zu erzeugen. Die Mutationswahrscheinlichkeit hingegen wird häufig gering gehalten und sorgt lediglich dafür, den kompletten Suchraum absuchen zu können [143]. Unterschieden wird zwischen dem Standard-GA, bei dem die Variablensätze nach jedem iterativen Schritt komplett ersetzt werden und dem Steady-State-GA, bei dem nur ein Teil der Variablensätze durch rekombinierte ersetzt werden [143, 148, 153]. In der Regel ist ein Steady-State-GA allerdings effektiver und effizienter [148].

3. Materialien und Methoden

3.1. Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien und die jeweiligen Hersteller sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Tabelle 3.1.: Auflistung der verwendeten Chemikalien.

Chemikalien	Hersteller
Chlorwasserstoff, 1M	Merck
L- α -Phenylalanine	Merck
Maleinsäure	Merck
Natriumchlorid	Merck
Natriumhydroxid, 2M	Merck

3.2. Software

In Tabelle 3.2 ist die Software aufgelistet, die zur Durchführung der Elektrosorptionsversuche und für die Simulationsrechnungen verwendet wurde.

Tabelle 3.2.: Auflistung der verwendeten Software.

Software	Entwickler
Gamry Framework 6.33.4707	Gamry
Matlab 2020b	The MathWorks, Inc.
Unicorn 5.3	GE Healthcare
OpenModelica OMEdit v1.12.0	Open Source Modelica Consortium (OSMC)
RedLab E 1608	Meilhaus Electronics

3.3. Verbrauchsmaterialien und Geräte

In Tabelle 3.3 sind die Verbrauchsmaterialien und Geräte sowie deren Hersteller aufgelistet, die für die Versuche verwendet wurden.

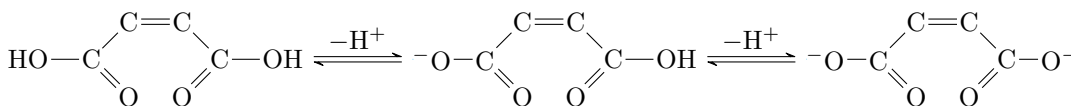
Tabelle 3.3.: Auflistung der verwendeten Verbrauchsmaterialien und Geräte mit den entsprechenden Herstellern.

Geräte Laborzubehör und Software	Hersteller
Ag/AgCl Referenzelektrode	ALS Co., Ltd
Tokyo Japan Äkta Purifier UPC 10	GE Healthcare
Bechergläser	Schott
BET-Messung - Gemini VII	Micromeritics Instrument Corp.
BET-Messung - Autosorb-6	Quatachrome Instruments
CDI-Einheit - Ecomite U	Pure Echem Ltd.
Einmalspritzen Injekt® Solo 5 mL, 2-teilig	B. Braun
Environmental Scanning Electron Microscope XL30 ESEM-FEG	Philips
ICP-OES Messung - Optima 8300DV	Perkin Elmer
Partikelanalysator CL100-S	Ankersmid
Fittings 1/8", PEEK	CS Chromatographie
pH-Elektrode - InLab Micro	Mettler Toledo
pH-Elektrode - SJ 114	VWR
K-Alpha+ XPS Spektrometer	ThermoFisher
Konduktometer - Konduktometer 703	Knick
Kohlenstoffpartikel - Carbopal SC11	Donau Carbon
Leitfähigkeitssensor - CDC-314	Radiometer Copenhagen
Magnetrührer - IKA RH basic 2	IKA
Peristaltikpumpe - Masterflex L/S	Cole-Parmer
pH-Meter - pH-Meter 766 Calimatic	Knick
Pipetten - Research, diverse Größen	Eppendorf
Pipettenspitzen	Eppendorf
Potentiostat - Reference 600	Gamry Instruments
Reaktionsgefäße (2 mL) - Eppendorf Tubes LLG-Micro Tubes	Eppendorf Lab Logistics Group
Reinstwasseranlage -Water Purifier MPure Q2 Arium pro	Millipore Sartorius
Spritzenvorsatzfilter SPHEROS, PTFE, 13 mm	LLG
ThermoMixer® comfort	Eppendorf
TOC-Messung - Sievers M9	GE Instruments
UV-Platten - 96 Well UV-Star® Microplatte	greiner bio-one
UV-vis-Spektrometer - Multimode Plate Reader Enspire	Perkin Elmer
Waage - Analysewaage Adventurer	OHAUS

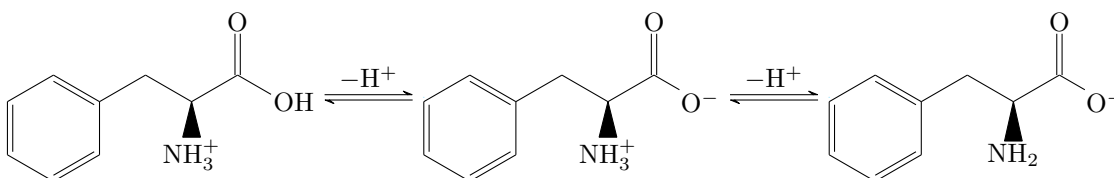
3.4. Verwendete Modellsubstanzen

Als Modellsubstanzen wurden zwei wirtschaftlich relevante Moleküle gewählt, die in drei Protonierungsstufen vorliegen können. Zum einen wurde Maleinsäure untersucht, die zu den Dicarbonsäuren zählt und mit einer Molaren Masse von 116.1 g/mol zu den kleinen organischen, zweifach protonierten Molekülen gehört [154]. Wie der Reaktionsgleichung zu entnehmen ist, liegt Maleinsäure im sauren Milieu ungeladen mit zwei Carboxygruppen vor. Die erste Säurekonstante (pK_{S1}) von Maleinsäure liegt bei 1,92, was nach ihrer Definition

bedeutet, dass bei einem pH-Wert von 1,92 bereits jeweils 50% der Maleinsäuremoleküle ungeladen bzw. einfach negativ geladen vorliegen. Entsprechendes gilt für die zweite Carboxygruppe, deren Säurekonstante (pK_{S2}) bei 6,23 liegt [154].



Als zweites Molekül wurde die Aminosäure L-Phenylalanin gewählt, die mit einer Molaren Masse von 165,2 g/mol, einem Benzolring und einer Kohlenstoffkette aus drei Kohlenstoffen deutlich größer als Maleinsäure ist. Auf Grund der basischen und sauren Eigenschaften von Aminosäuren, liegt Phenylalanin, wie im folgenden Reaktionsschema dargestellt, im sauren Milieu durch die basische Aminogruppe einfach positiv geladen vor. Der pK_S -Wert der sauren Carboxygruppe liegt bei 2,20 und hat zur Folge, dass die Carboxygruppe bei pH-Werten über dem pK_S negativ geladen vorliegt, während die Aminogruppe positiv geladen bleibt [154]. Die Ladungen der Aminosäure gleichen sich also aus, wodurch das Molekül in Ladungsbilanzen einem ungeladenen Molekül gleichzusetzen ist. Da gleichzeitig positive und negative Ladungen auftreten, werden Aminosäuren auch als Zwitterionen bezeichnet [155]. Bei höheren pH-Werten als $pK_B=9,31$ wird die basische Aminogruppe deprotoniert und liegt ungeladen vor, weshalb Phenylalanin insgesamt durch die Carboxygruppe negativ geladen ist [154].



3.5. Kohlenstoffcharakterisierung

Die für Adsorptionsversuche verwendeten Kohlenstoffmaterialien wurden auf ausgewählte systemrelevante Parameter hin untersucht. Durch die charakteristischen Eigenschaften der Kohlenstoffe lassen sich Unterschiede im Adsorptionsverhalten erklären.

3.5.1. Bestimmung der spezifischen Oberfläche

Für Adsorptionsprozesse ist die Oberfläche des Adsorbens ein entscheidender Faktor, unabhängig davon, ob die Adsorption durch ein angelegtes elektrisches Potential verursacht wird oder nicht. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Kohlenstoffen kann über die nach Brunauer, Emmett und Teller benannte BET-Messung erfolgen [156]. Hierfür wird die Adsorptionsisotherme von einem nicht reaktiven Gas, wie Stickstoff oder Argon, auf dem Probenmaterial bei einer Temperatur von 87 K bestimmt [157]. Die Materialprobe wird hierfür unter Vakuum und erhöhter Temperatur entgast, um bereits adsorbierte Moleküle von der Kohlenstoffoberfläche zu entfernen. Zuerst wird der Sättigungsdruck

bestimmt, also der Druck, bei dem kein weiteres Gas an der Probe adsorbiert wird. Als Referenz, um potentielle Temperaturgradienten im Stickstoffbad auszugleichen, wird in einen identischen Probenbehälter der gleiche Druck eingestellt. Um einen Punkt auf der Isotherme zu messen, wird nun in beiden Probenbehältern der gewünschte Druck eingestellt. Der Druck wird in der Regel als das Verhältnis zwischen dem aufgebrauchten Druck in Relation zu dem Sättigungsdruck angegeben. Da das Gas von der Probe adsorbiert wird, wird die Gaszufuhr in diesen Probenbehälter so eingestellt, dass das zuströmende Gas die Adsorptionsrate ausgleicht. Der Zustrom wird erst gestoppt, wenn das eingestellte Verhältnis zwischen dem Gleichgewichtsdruck und dem Sättigungsdruck im Probenbehälter konstant bleibt [158]. Die Adsorptionsisotherme kann anschließend linearisiert und die Beladung für die Monolage bestimmt werden [157, 158]. Über eine Anpassung eines DFT-Modells (engl.: Density Functional Theory) kann neben der Oberfläche auch das Porenvolumen und der Porendurchmesser bestimmt werden [158].

Die Messung der BET-Isothermen der verwendeten Kohlenstoffpulver wurde in einem Gemini VII (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA) mit Stickstoff durchgeführt. Zur Auswertung wurde eine Neun-Punkt-Isotherme mit relativen Drücken von 0,05; 0,075; ...; 0,25 erstellt. Die Untersuchung der Kohlenstoffelektrode einer Ecomite U CDI-Einheit (Pure Echem Ltd., Chungcheongbuk-do, South Korea) wurde mit Argon mit dem Autosorb-6 (Quatachrome Instruments, Boynton Beach, Florida, USA) durchgeführt. Um die leitende Schicht der Elektrode nicht in die Messung einzubeziehen, wurde die poröse Kohlenstoffschicht davon getrennt. Hierbei wurden zehn Punkte von relativen Drücken von 0,05 bis 0,275 vermessen. Der Kohlenstoff wurde bei einer Temperatur von 95 °C für 24 Stunden entgast.

Mit dem Porenvolumen kann mit Gleichung (2.30) die Partikelporosität bestimmt werden. Hierfür wurde angenommen, dass das Volumen der Festphase anhand der Dichte von Graphit von 2,26 g/cm³ [159] bestimmt werden kann. Das Volumen des Adsorbens setzt sich somit aus dem Porenvolumen und dem Volumen der Festphase zusammen. Für die verwendeten Elektroden kann zusätzlich die Elektrodenporosität (2.31) und die Gesamtporosität (2.32) bestimmt werden.

3.5.2. Bestimmung der Partikelgrößenverteilung

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung wurde mit einem optischen Analysegerät (CIS 100-S, Ankersmid, Nijverdal, Niederlande) durchgeführt. Bei diesem Gerät wird die Partikelgröße über einen schnell rotierenden Helium-Neon-Laserstrahl mit einer Wellenlänge von 660 nm gemessen. Die Rotation des Laserstrahls wird dabei durch ein rotierendes Prisma erreicht. Der Laserstrahl durchtritt hinter dem Prisma eine Küvette, in der die zu untersuchenden Partikel suspendiert vorliegen und hinter der Küvette auf einen CCD-Detektor (Charged Coupled Device) projiziert. Durch die suspendierten Partikel wird der rotierende Laserstrahl für kurze Zeit unterbrochen, wenn er sie passiert. Mit dem

CCD-Detektor kann die Verweilzeit der Partikel im Laserstrahl erfasst und in Kombination mit der Bewegungsgeschwindigkeit des Laserstrahls, der Partikeldurchmesser berechnet werden. Über dieses Partikelgrößenmessgerät können Partikel mit einer Partikelgröße von 0,5 bis 1000 μm untersucht werden [160, 161].

Bei der Messung wird die Partikelgröße der Probe untersucht und als Verteilungssumme ausgegeben. Das bedeutet, dass für jeden Partikeldurchmesser der Mengenanteil der Partikel angegeben wird, die einen kleinen Partikeldurchmesser haben, als der betrachtete. Entsprechend startet der Mengenanteil bei Null und endet bei einem Wert von Eins, wenn keine größeren Partikel in der Suspension vorzufinden sind. Der Mengenanteil kann auf verschiedene Arten bestimmt werden. Neben der Anzahlverteilung der Partikel wird häufig auch die Längen-, die Oberflächen- oder Volumenverteilung betrachtet. Die Volumenverteilung entspricht auch der Massenverteilung, falls die Dichte des Materials unabhängig von der Partikelgröße ist [136, 162]. In diesem Fall wurde die Partikelgrößenverteilung bezogen auf das Volumen zur Bestimmung der Partikelgrößenverteilung verwendet.

Für die Messung wurde eine Spatelspitze des Kohlenstoffpulvers in Reinstwasser suspendiert und 1 mL davon in die Küvette des Messgeräts pipettiert. Um eine homogene Suspendierung der Partikel aufrechtzuerhalten, wurde die Suspension kontinuierlich mit einer Pipette aufgezogen und wieder in die Küvette pipettiert. Das Instrument führt drei Messungen von einer Dauer von 60 s durch und bestimmt hierbei die Partikelgrößenverteilung, sowie den mittleren Partikeldurchmesser.

3.5.3. Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (ESEM, engl.: "Environmental Scanning Electron Microscopy") wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der durch Magnetspulen auf einen spezifischen Punkt der Probe zentriert und gebündelt wird [163]. Durch das Auftreffen der Elektronen auf dem Probenmaterial treten mehrere Interaktionen auf, die generell als Streueignisse ("scattering events") bezeichnet werden. Hauptsächlich findet eine Energieabgabe im Probenmaterial, sowie eine Richtungsänderung der zuvor gerichteten Elektronen statt. Dabei werden Elektronen reflektiert, Licht- und Röntgenquanten emittiert, die Informationen über die Probenoberfläche enthalten und durch Detektoren interpretiert werden können [164, 165]. Da die Untersuchung punktwise durchgeführt wird, werden die Proben Zeile für Zeile abgescannt und aus den Punkten ein vollständiges Bild zusammengesetzt [163], wobei eine Fokussierung der Elektronen auf einen Punkt von 50 bis 200 \AA Durchmesser möglich ist [164]. Um Interaktionen und die damit einhergehende Streuung der emittierten Spezies durch Moleküle in der Luft zu minimieren, wird die Untersuchung im Ultrahochvakuum (10^{-8} mbar) durchgeführt [165]. Für die Aufnahmen wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV angelegt.

3.5.4. Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Bei der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS, engl.: "X-ray photoelectron spectroscopy") handelt es sich um eine oberflächensensitive Analysemethode, bei der Wechselwirkungen zwischen monochromer Röntgenstrahlung und den Elektronen der Probe untersucht werden. Die auftretenden Wechselwirkungen werden auch als der photoelektrische Effekt bezeichnet. Durch das Auftreffen des Photons auf ein Atom der Probe, wird die Energie des Photons auf ein Elektron des Atoms übertragen, wodurch dieses die Probe als Photoelektron verlassen kann. Die Bindungsenergie kann anhand der kinetischen Energie bestimmt werden, nachdem Einstein den Zusammenhang feststellte, dass die Summe der kinetischen Energie und der Bindungsenergie des Elektrons im Atom der Energie des Photons entspricht. Die Bindungsenergie hängt von der Abschirmung der Kernladung und somit von der Elektronenkonfiguration des Elements in dessen elementaren Zustand ab. Ein weiterer Faktor, der die Bindungsenergie des Elektrons beeinflusst, ist die chemische Bindung des Atoms mit anderen Atomen. Somit ist es möglich, verschiedene Bindungen eines Elements zu unterscheiden. Da die Photoelektronen mit Molekülen im Gas interagieren können und die Probenoberfläche teilweise belegt werden kann, wird auch diese Untersuchung im Ultrahochvakuum durchgeführt [166].

Die Messung wurde mit einem K-Alpha+ XPS Spektrometer (ThermoFisher, East Grinstead, UK) durchgeführt. Die Datenerfassung und -verarbeitung mit der Thermo Advantage-Software ist an anderer Stelle beschrieben. Alle Proben wurden mit einer mikrofokussierten, monochromatischen Al K α -Röntgenquelle (400 μ m Fokussierung) analysiert. Während der Analyse wurde das K-Alpha+ Ladungskompensationssystem eingesetzt, das Elektronen mit einer Energie von 8 eV und Argon-Ionen mit niedriger Energie verwendet, um eine lokale Ladungsanreicherung zu verhindern. Die Spektren wurden mit einem oder mehreren Voigt-Profilen gefittet (BE-Unsicherheit: +0,2 eV) und Scofield-Empfindlichkeitsfaktoren zur Quantifizierung angewendet [167]. Alle Spektren wurden auf den C 1s-Peak (sp²) bei 284,4 eV Bindungsenergie bezogen, der mit Hilfe der bekannten Photoelektronenpeaks von metallischem Cu, Ag bzw. Au kontrolliert wurde.

3.5.5. Untersuchung des Sorbens-induzierten pH-Shifts

Für die Bestimmung des allein durch die Kontaktierung einer Versuchslösung mit den Sorbenspartikeln induzierten pH-Shifts wurden Titrationsversuche im Batch durchgeführt. Der Ablauf dieser Versuche ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

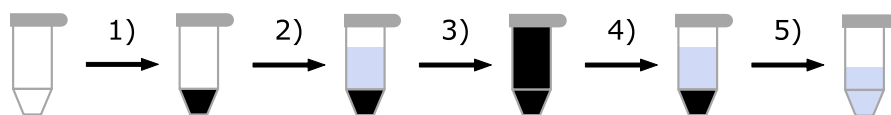


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Durchführung eines Titrations- oder Adsorptionsversuchs im Batch-Verfahren. 1) Zugabe des Kohlenstoffs in das Reaktionsgefäß; 2) Zugabe der Testlösung; 3) Inkubation; 4) Zentrifugation; 5) Filtration

Für die Versuche wurden wässrige Lösungen eines bestimmten pH-Werts durch die Zugabe von NaOH ((2M, Titripur[®], Merck, Darmstadt, Deutschland) oder HCl (1 M, Titripur[®] Reag. Ph Eur, Reag. USP, Merck, Darmstadt, Deutschland)) angesetzt. Der pH-Wert wurde mit einer SJ 114 pH-Elektrode (VWR, Radnor Pennsylvania, USA) in Kombination mit einem 766 Calimatic pH-Meter (Knick, Berlin, Deutschland) gemessen. Anschließend wurden jeweils 1,5 mL der Lösung mit einer Masse von 20 mg des Kohlenstoffmaterials, die mit einer Analysewaage Adventurer (OHAUS, Nänikon, Schweiz) abgewogen wurden, in einem 2 mL Eppendorf Reaktionsgefäß gemischt. Das Gemisch wurde 24 Stunden lang bei Raumtemperatur in einem Thermomixer bei 1000 rpm inkubiert. Anschließend wurden die Proben bei 8000 rpm für eine Minute zentrifugiert und der Überstand mit einer Spritze aufgenommen. Anschließend wurde die Lösung mit einem 0,45 µm Spritzenvorsatzfilter aus PTFE filtriert und der resultierende pH-Wert der Lösung bestimmt. Für die Bestimmung des pH-Werts von Volumina unter 2 mL wurde eine InLab Micro (Mettler Toledo, Columbus Ohio, USA) pH-Elektrode verwendet.

3.5.6. Titration

Die Bestimmung der molaren Leitfähigkeiten von Maleinsäure wurde über den pH-Wertbereich zwischen 2 und 10 durchgeführt. Dazu wurden Lösungen mit einem Volumen von 1 L und Konzentrationen von 5, 10, 20 und 50 mmol/L hergestellt. Durch die Auflösung der Maleinsäure in Reinstwasser stellten sich dabei automatisch pH-Werte von ungefähr 2 ein. Für die Durchmischung der Lösung wurde mit einem Magnetrührer (Basic 2, IKA, Staufen im Breisgau, Deutschland) gesorgt, während durch den Titrator (702 SM Titrino, Metrohm, Schweiz) schrittweise eine 2M NaOH-Lösung zutitriert wurde. Die Maleinsäure-Lösung wurde durch eine Peristaltikpumpe (Masterflex L/S, Cole Parmer, Illinois, USA) mit einer Flussrate von 15 mL/min durch die Leitfähigkeits- und die pH-Messzelle gepumpt, um die Veränderung der Leitfähigkeit und des pH-Werts online zu erfassen. Zur Bestimmung des pH-Werts und der Leitfähigkeit wurden ein pH-Meter von Knick (Typ 766 Calimatic, Knick, Berlin, Deutschland) mit einer pH-Sonde (SJ 114, Avantor, Pennsylvania, Vereinigte Staaten) und ein Konduktometer von Knick (Typ Konduktometer 703, Knick, Berlin, Deutschland) mit einer Leitfähigkeitsmesszelle von Radiometer Copenhagen (Typ: CDC-314, Kopenhagen, Dänemark) verwendet. Die Titrationslösung wurde bei der Maleinsäurekonzentration mit 5 mmol/L mit einem Volumenstrom von 0,05 mmol/min und bei den restlichen Lösungen mit 0,5 mL/min zugegeben.

3.5.7. Leaching Versuche

Auf Grund des Herstellungsprozesses von Aktivkohle aus kohlenstoffhaltigen Rohstoffen durch Pyrolyse können neben dem Kohlenstoff andere Atome im Aktivkohlepulver enthalten sein [168]. Mit diesen Versuchen sollte bestimmt werden, welche Mengen welcher

Kationen auf dem Kohlenstoffmaterial gebunden sind und bei Versuchen, neben den Testsubstanzen, in der Lösung vorzufinden sein könnten.

Ein analytisches Verfahren, das hierfür genutzt werden kann, ist die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) (engl.: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry). Hierbei wird die Probelösung mit einer Peristaltikpumpe in die Zerstäuberkammer gepumpt, wo sie zu einem Aerosol zerstäubt wird. Die feinen Tröpfchen werden anschließend in das Plasma transportiert. Durch das Plasma werden Elektronen aus dem Normalzustand angeregt und auf ein höheres Energieniveau angehoben. Sobald die Elektronen auf ihren Ausgangszustand zurückfallen, werden Photonen emittiert, die für jedes Element charakteristisch sind [169]. Die Plasmabetrachtung erfolgte sowohl radial als auch axial und wurde mit einem Monochromator durchgeführt, der aus 2 SCD Detektoren (engl.: segmented-array charge-coupled device) besteht, deren Echelle-Optik stickstoffgespült ist. Diese haben eine Auflösung von ≤ 6 pm bei 200 nm [170].

Von den Kohlenstoffpartikeln wurden jeweils ca. 160 mg abgewogen und in 10 mL Reinstwasser suspendiert und für 48 Stunden inkubiert. Als Referenz wurde ein Reaktionsgefäß ausschließlich mit Wasser befüllt. Die Überstände wurden auf die Anwesenheit von Aluminium, Calcium, Eisen, Kalium, Magnesium, Natrium, Schwefel, Silizium und Phosphor untersucht. Die Analyse der Kationen wurde mittels ICP-OES mit einem Optima 8300DV Spektrometer (Perkin Elmer Waltham, Massachusetts, USA) durchgeführt.

3.6. Potentialfreie Experimente

3.6.1. Batchexperimente

Die Durchführung der potentialfreien Experimente wurde nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten und in Kapitel 3.5.5 beschriebenen Schema durchgeführt. Von den zu untersuchenden Lösungen wurden jeweils 30 mL hergestellt. Dazu wurde die entsprechende Menge der Testsubstanz mit einer Analysewaage abgewogen und in einen Messzylinder überführt. Der Messzylinder wurde mit Reinstwasser auf 28 mL aufgefüllt, die Testsubstanz darin aufgelöst und der pH-Wert mit NaOH oder HCl eingestellt. Anschließend wurde das Volumen auf 30 mL aufgefüllt und der pH-Wert noch einmal gemessen. Nachdem die Inkubation abgeschlossen war, wurde der pH-Wert des Überstands gemessen und die Konzentration der Testsubstanz bestimmt. Eine quantitative Bestimmung der Konzentration ist unter anderem photometrisch möglich. Hierbei wird ausgenutzt, dass Substanzen in Lösung bei bestimmten Wellenlängen Licht absorbieren, streuen und reflektieren [171]. Die Lichtenergie, die ein Lichtstrahl beim Durchqueren einer Probe durch diese Mechanismen verliert, wird auch als Extinktion (E_λ) bezeichnet [171]. Im Falle verdünnter Lösungen besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Extinktion des Lichts und der Konzentration (c) der Substanz in der Lösung, sofern die Schichtdicke (d)

der Probe konstant ist. Die Extinktion ist spezifisch für die untersuchte Substanz und die verwendete Wellenlänge des Lichts (λ) und wird durch den molaren Absorptionskoeffizienten (ε_λ) definiert. Dieser Zusammenhang wird durch das Lambert-Beersche Gesetz (3.1) beschrieben [99, 171, 172].

$$E_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (3.1)$$

Für die Kalibrierung des Systems wurde eine Verdünnungsreihe der jeweiligen Lösung hergestellt und bei der entsprechenden Wellenlänge photometrisch vermessen. Von diesen Extinktionswerten wurde anschließend die Extinktion des reinen Lösemittels abgezogen, um dessen Einfluss auf die Absorption zu eliminieren. Anhand dieser Daten kann eine Regressionsgerade erstellt werden, deren Steigung dem molaren Adsorptionskoeffizienten entspricht. Damit konnte die Konzentration der Proben unbekannter Konzentration durch Interpolation bestimmt werden. Dazu wurde der Überstand mittels UV-VIS Spektroskopie mit einem Multimode Plate Reader Enspire (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA) untersucht. Für die Quantifizierung der Aminosäuren wurde die Absorption bei einer Wellenlänge von 230 nm gemessen und für Maleinsäure bei 254 nm. Für die Messungen wurden 96 Well-Platten (UV-Star, greiner bio-one, Kremsmünster, Oberösterreich) verwendet.

3.6.2. Stufenweise Isothermenbestimmung

Die Bestimmung von Adsorptionsisothermen der Elektrodenmaterialien wurde ebenfalls in Batchversuchen durchgeführt. Allerdings wurde hierfür direkt mit der CDI-Zelle gearbeitet und nicht mit Teilen der Elektroden in gesonderten Reaktionsgefäßen. Durchgeführt wurden die Versuche, indem zwei Lösungen angesetzt wurden, eine mit einer Konzentration von 5 mmol/L und ein Konzentrat mit 200 mmol/L, wobei für beide Lösungen der gleiche pH-Wert eingestellt wurde und sie jeweils eine Minute mit Stickstoff entgast wurden. Vor dem eigentlichen Versuchsstart wurde die CDI-Zelle mit Reinstwasser gespült und währenddessen mit mehreren Adsorptions- und Desorptionszyklen gereinigt, bis die Leitfähigkeit des Reinstwassers am Ausgang der CDI-Zelle konstant war. Anschließend wurde das Wasser aus dem System entfernt, um eine spätere Verdünnung der Testlösung auszuschließen. Die Messung des ersten Punkts der Isotherme wurde gestartet, indem 50 mL der Lösung mit einer Analytenkonzentration von 5 mmol/L mit einer Peristaltikpumpe im Kreislauf durch die CDI-Zelle mit einem Volumenstrom von 10 mL/min gepumpt wurde. Während des Versuchs wurde der Vorlagebehälter luftdicht verschlossen, um einen Kontakt der Lösung mit der Luft und die damit verbundene Kohlenstoffdioxidaufnahme zu vermeiden. Um den Gleichgewichtszustand feststellen zu können, wurden hinter dem Ausgang der CDI-Zelle sowohl die Leitfähigkeit, als auch der pH-Wert gemessen. Als Kriterium für das Erreichen eines Adsorptionsgleichgewichts innerhalb des Systems wurde

eine Konstanz der Leitfähigkeit über einen Zeitraum von 5 min genutzt. Um eine gute Durchmischung der vorgelegten Lösung zu gewährleisten, wurde diese kontinuierlich durch einen Magnetrührer (IKA RH basic 2, IKA, Staufen im Breisgau, Deutschland) gemischt. Sobald sich ein Gleichgewichtszustand einstellte, wurden 4 mL der Probe der Lösung entnommen und durch das gleiche Volumen des Konzentrats mit gleichem pH-Wert wie die initiale 5 mM Lösung ersetzt. Insgesamt wurde die Konzentration fünf mal erhöht und somit wurden sechs Gleichgewichtszustände pro pH-Wert gemessen. Die somit eingestellten Verhältnisse zwischen Maleinsäure und Kohlenstoffmasse betragen 0,075 bis 1 mmol/g bzw. 8,7 bis 117,8 mg/g. Hieraus resultieren Gleichgewichtskonzentrationen von ungefähr 1 bis 60 mmol/L. Die Auswertung der Maleinsäurekonzentration in den entnommenen Proben erfolgte über die Bestimmung des Kohlenstoffgehalts (Typ: Sievers M9, GE Instruments, Boulder, USA) (engl. Total organic carbon, TOC) in der Lösung. Dazu wurden die Proben 5 min mit Stickstoff entgast, um gelöstes CO₂ aus der Lösung auszutreiben und somit eine Verfälschung der Messung zu vermeiden.

Die Beladung wurde im ersten Schritt aus der Differenz der eingesetzten Stoffmenge an Maleinsäure ($c_{MA,0} \cdot V$) abzüglich der Stoffmenge im Gleichgewichtszustand ($c_{MA,eq1}^* \cdot V$) und dividiert durch die Gesamtmasse der beiden Kohlenstoffelektroden m_E (Gleichung (3.2)) bestimmt.

$$q_1 = \frac{c_{MA,0} \cdot V - c_{MA,eq1}^* \cdot V}{m_E} \quad (3.2)$$

Für die folgenden Schritte wurde die Ausgangskonzentration entsprechend der Probenahme und der Zugabe des Konzentrats mit der Konzentration $c_{MA,konz}$ nach Gleichung (3.3) bestimmt.

$$c_{MA,y} = \frac{c_{MA,y-1} \cdot (V - 4) + c_{MA,konz} \cdot 4}{V} \quad (3.3)$$

Wobei y für die fortlaufende Nummer der Schritte bzw. Konzentratzugaben steht, mit $y = 2, 3, \dots, 6$. Die Gleichgewichtsbeladungen der Schritte 2 bis 6 können über Gleichung (3.4) berechnet werden.

$$q_y = q_{y-1} + \frac{c_{MA,y} \cdot V - c_{MA,eq,y}^* \cdot V}{m_E} \quad (3.4)$$

3.7. Potentialgesteuerte Experimente

3.7.1. Elektrosorptionsversuche

Zur Bestimmung der Stoffmenge, die durch kapazitive Effekte adsorbiert werden kann, wurde eine kommerziell erhältliche CDI-Zelle im Zwei-Elektrodenaufbau genutzt (Abbildung 3.2). Die zwei Elektroden sind gegenüberliegend angeordnet und bestehen aus

einem leitenden Trägermaterial aus Graphit und einer porösen Aktivkohleschicht, die quadratisch auf eine Fläche von 99 mm x 99 mm aufgebracht ist. In der Mitte der Elektrode befindet sich eine Aussparung mit einem Durchmesser von 16 mm², durch welche die Flüssigkeit zum Ablauf gelangt. Um Kurzschlüsse zu vermeiden, sind die Elektroden durch ein Nylongeflecht mit einer Dicke von 0,1 mm und einer Maschenweite von 150 µm voneinander getrennt, das zudem die Möglichkeit eines Flüssigkeitstransports zwischen den Elektroden sicherstellt. Da das leitfähige Trägermaterial der Elektroden aus Graphit besteht und dementsprechend brüchig ist, wurde ein Rahmen konstruiert, auf dem die Kontakte der Elektroden durch ein Kupferblech angedrückt wurden. Die Kontaktierung der Elektroden ist dadurch über die Kupferbleche möglich und die Krokodilklemmen des Potentiostaten konnten am Kupferblech angeschlossen werden.

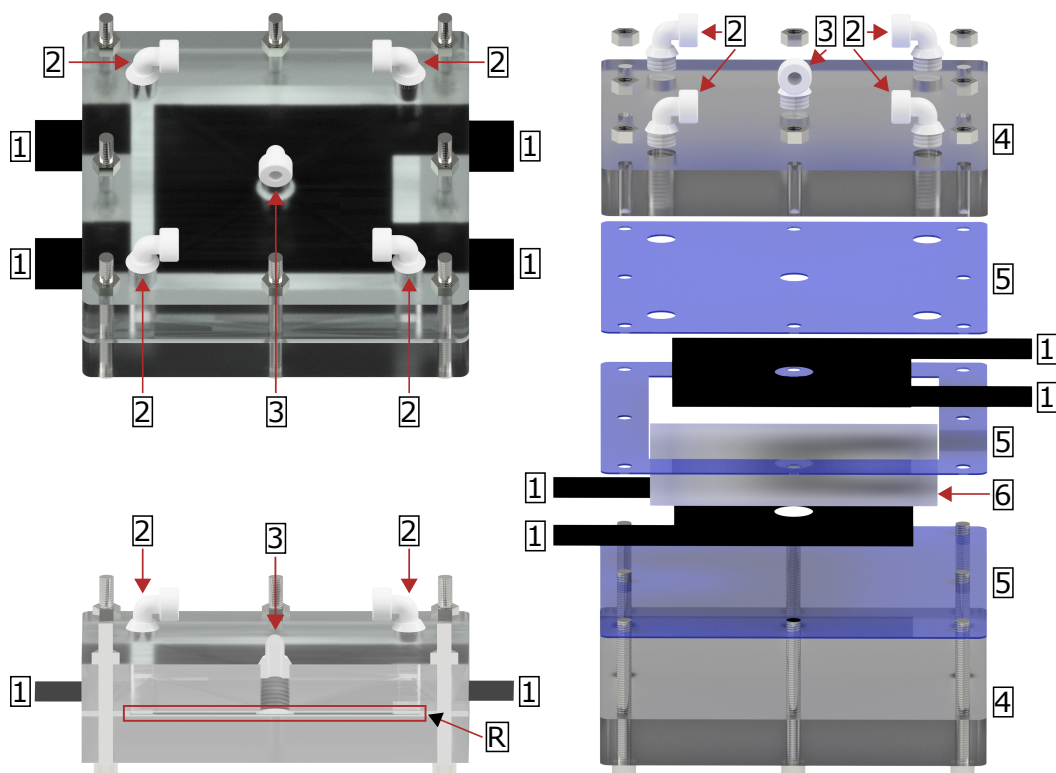


Abbildung 3.2.: Die CDI-Zelle "Ecomite U" ist in zusammengesetztem Zustand, als Querschnitt und in einer Explosionszeichnung zur detaillierten Darstellung des Aufbaus abgebildet. 1: Elektrode, 2: Zulauf, 3: Ablauf, 4: Boden- und Deckplatte, 5: Gummidichtungen, 6: Teflonspacer (Dicke nicht maßstabsgetreu), R: Reaktionsraum

Während der Versuche wurde das Potential durch einen Potentiostaten der Marke Gamry Instruments (Typ: Reference 600, Warminster, Vereinigte Staaten) reguliert und die Versuchslösung durch einen Magnetrührer (Basic 2, IKA, Staufen im Breisgau, Deutschland) durchmischt. Abgesehen von diesen Elementen, die immer eingesetzt wurden, wurden unterschiedliche Versuchsaufbauten genutzt. Ein System (Abbildung 3.4) wurde mit einer Peristaltikpumpe (Masterflex L/S, Cole Parmer, Illinois, USA), einem pH-Meter von Knick (Typ 766 Calimatic) betrieben und zur Messung der Leitfähigkeit wurde ein Kondukto-

meter (Typ Konduktometer 703, Knick, Berlin, Deutschland) eingesetzt. Als Messsonden wurden eine SJ 114 pH-Elektrode und Leitfähigkeitsmesszelle von Radiometer Copenhagen (Typ: CDC-314, Kopenhagen, Dänemark) verwendet. In der Arbeit wird dieses System auch als Versuchsaufbau Nr.1 referenziert.



Abbildung 3.3.: Versuchsaufbau für elektrochemische Versuche. 1: pH-Meter, 2: Konduktometer, 3: Behälter mit Versuchslösung, 4: Peristaltikpumpe, 5: Potentiostat, 6: Leitfähigkeitsmesszelle, 7: pH-Elektrode, 8: Magnetrührer, 9: CDI-Zelle

Beim zweiten Versuchsaufbau wurde die Messung des pH-Werts und der Leitfähigkeit, sowie das Pumpen der Lösung durch eine Äkta Purifier UPC 10 (GE Healthcare, Chicago, Illinois, USA) realisiert.

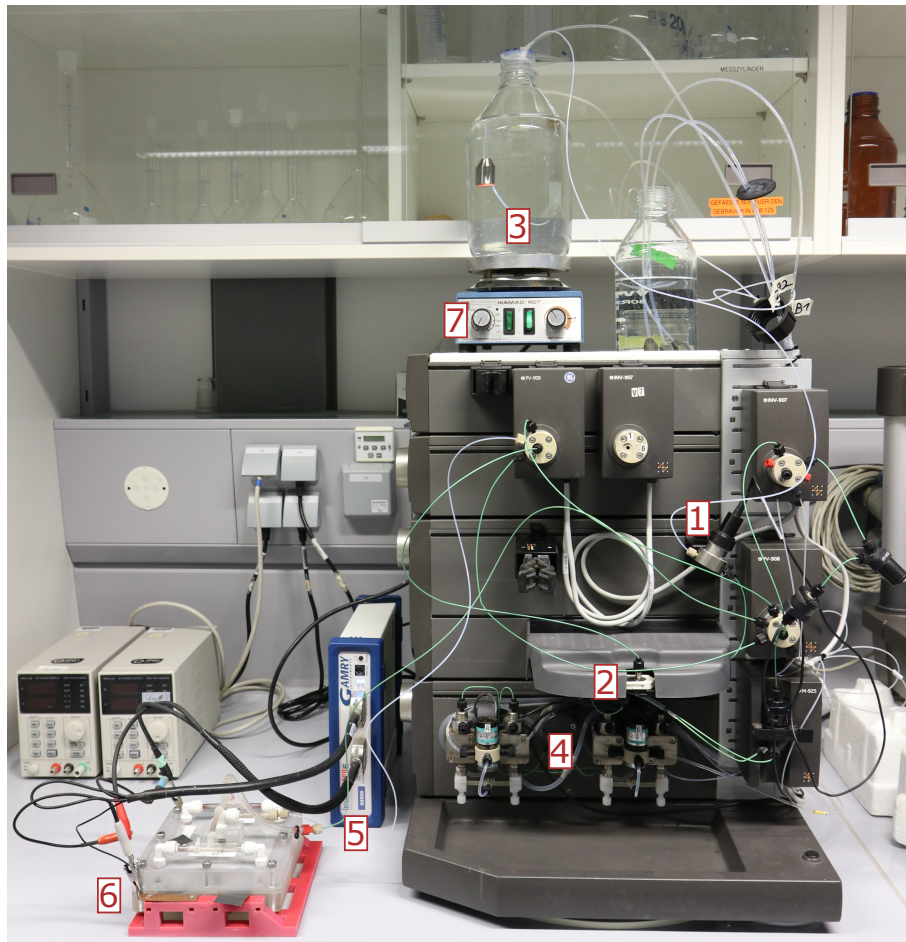


Abbildung 3.4.: Versuchsaufbau für elektrochemische Versuche. 1: pH-Elektrode, 2: Leitfähigkeitsmessenheit, 3: Behälter mit Versuchslösung, 4: Pumpenmodul, 5: Potentiostat, 6: CDI-Zelle mit Rahmen zur Kontaktierung der Elektroden, 7: Magnetrührer

Welcher Versuchsaufbau für die Erhebung der Ergebnisse genutzt wurde, wird an den entsprechenden Stellen kenntlich gemacht.

3.7.2. Zyklische Voltammetrie

Die zyklische Voltammetrie ist eine quasistationäre Methode, die im drei Elektrodenaufbau durchgeführt wird. Dabei wird langsam und zyklisch das Potential zwischen der Arbeitselektrode und der Referenzelektrode zwischen zwei definierten Potentialen, den Umkehrpotentialen, gesteigert oder erniedrigt. Auf Grund des dabei entstehenden Verlaufs des Potentials über die Zeit, wird diese Methode auch Dreiecksspannungsmethode genannt [78]. Mit der vorgegebenen Potentialvorschubgeschwindigkeit v_{CV} und der gemessenen kapazitiven Stromstärke I_{kap} , kann diese Methode unter anderem dazu eingesetzt werden, um die Doppelschichtkapazität C_{gD} von Elektroden zu bestimmen (3.5) [78, 108].

$$C_D = \frac{I_{kap}}{v_{CV}} \quad (3.5)$$

Die Umkehrpotentiale sollten dabei so gewählt werden, dass keine Elektrolyse des Wasser stattfindet. Ein weiterer Punkt, der bei der Messung der Kapazität vermieden werden sollte, ist die Ausbildung starker Potentialunterschiede, nachdem die insgesamt fließende Stromstärke sich aus der Redoxstromstärke und der kapazitiv genutzten Stromstärke zusammensetzt und hohe Potentialdifferenzen zu Redoxreaktionen führen [108]. Entsprechend sollte der Potentialvorschub für die Bestimmung der Doppelschichtkapazität gering gewählt werden, um einen Einfluss Faradayscher Reaktionen auf die gemessene Stromstärke zu vermeiden. Für diesen Fall ist ein entsprechendes Diagramm des Potentialverlaufs und des resultierenden zyklisches Voltammogramms für geringe Amplituden in Abbildung 3.5 dargestellt.

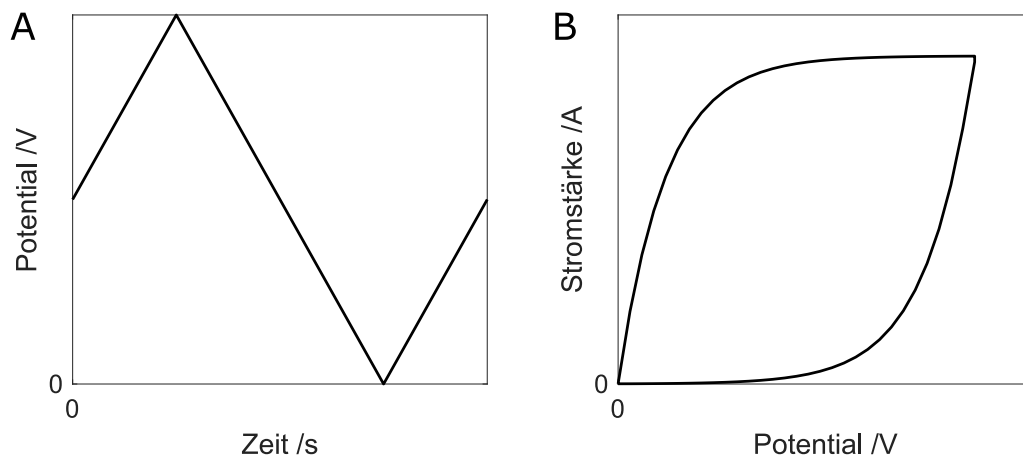


Abbildung 3.5.: Zyklisches Voltammogramm eines reversiblen kapazitiven Prozesses. A: Verlauf des Potentials B: Zyklisches Voltammogramm (nach [78, 119, 123] und [108])

Das dargestellte Voltammogramm zeigt den typischen, beinahe rechteckigen Verlauf für eine Elektrode mit konstanter Kapazität in einem kapazitiven Prozess, an der dementsprechend keine Redoxreaktionen stattfinden [127, 173, 174]. Trotz weiterer Steigerung des Potentials ist die Steigung der resultierenden Stromstärke gleich Null. In diesem Zustand kann die Kapazität der Elektrode bestimmt werden [127].

Für die CV-Messungen wurde von der Kohlenstoffelektrode ein runder Ausschnitt mit einem Durchmesser von 16 mm in einen Rahmen zusammen mit einem Golddraht zur Kontaktierung eingespannt. Zusammen mit einer Silber-Silberchlorid Referenzelektrode (Typ: RE-3VT, ALS Co., Ltd, Tokyo, Japan) und einer platinieren Titan-Elektrode als Gegenelektrode, wurde die Kohlenstoffelektrode als Arbeitselektrode in einen Behälter mit einer 50 mM NaCl Lösung als Elektrolyt eingesetzt. Die platinieren Titanelektrode wurde aus einem Streckblech mit einer Maschenweite von 1,5 mm als Ausschnitt mit einem Durchmesser von 18 mm hergestellt und über einen 1 mm dicken Titandraht mittig kontaktiert. Zu Beginn wurde das Open Circuit Potential gemessen und das Potential von dort aus um $\pm 0,1$ V mit einem Spannungsvorschub von 0,1 mV/s in einer Dreifachbestimmung variiert. Die Konzentration der NaCl Lösung wurde mit 50

mM hoch und der Spannungsvorschub langsam eingestellt, um zu vermeiden, dass der Stofftransport den kapazitiven Vorgang limitiert und sich eine Grenzschicht mit geringer Konzentration ausbildet.

Um den Gesamtwiderstand des Systems und der Zuleitungen einzubeziehen, wurde die Auswertung durch die Anpassung eines Ersatzschaltbilds an die experimentellen Ergebnisse durchgeführt. Dafür wurde die simulierte Eingangsstromstärke (I_e) in Abhängigkeit von der Eingangsspannung (U_e) durch die Variation der Kapazität und des Widerstands in Gleichung (3.6) über ein Matlab Skript an die gemessene Stromstärke angepasst.

$$I_e(U_e) = C_D \cdot \nu_{CV} + (I_0 - C_D \cdot \nu_{CV}) \cdot \exp\left(\frac{U_0 - U_e}{C_D \cdot \nu_{CV} \cdot R}\right) \quad (3.6)$$

Dabei sind U_0 die Spannung des Open Circuit Potentials und I_0 die Ausgangsstromstärke, die sich aus dem Quotienten von U_0 und dem Widerstand des Aufbaus R ergibt.

Anhand der bestimmten Kapazität wurde die spezifische Kapazität durch die Normierung auf das Gewicht des eingesetzten Elektrodenmaterials bestimmt. Das Matlab Skript zur Auswertung wurde von Dominik Hümmer übernommen [175].

4. Auswerte- und Simulationsmodelle

In den folgenden Abschnitten sind die Ansätze beschrieben, die gewählt wurden, um die Auswertung und Simulation der in der Arbeit untersuchten Vorgänge zu realisieren.

4.1. Berechnung der Konzentration und Speziesverteilung aus pH-Wert und Leitfähigkeit

Die Auswertung der Adsorptionsversuche in den CDI-Zellen sollte online und dementsprechend in kurzen Zeitabständen ausgeführt werden. Hierfür wurde eine Auswertungsmethode entwickelt, mit der aus einer Kombination aus der Leitfähigkeit der Versuchslösung und deren pH-Wert die Konzentration der Testsubstanz berechnet werden kann. Im Folgenden ist dargestellt anhand welcher Zusammenhänge, theoretischer Ansätze und Gleichungen die Auswertung der gewonnen Rohdaten realisiert wurde.

4.1.1. Dissoziationsgrad

In dieser Arbeit wurden Säuren untersucht, deren chemische Reaktionen in der Lösung ausschließlich reversibler Natur sind. Die stattfindende Reaktion (4.1) ist in diesem Fall die Dissoziation der protonierten Säure (HA) zu deren Dissoziationsprodukten, der deprotonierten Säure (A^-) und Wasserstoff (H^+).



Allgemein kann das chemische Gleichgewicht einer Reaktion in wässrigen Lösungen durch die Dissoziationskonstante K als Produkt der Konzentrationen der Produkte dividiert durch das Produkt der Konzentrationen der Edukte dargestellt werden. So kann auch für Säuren das Verhältnis zwischen der undissoziierten Spezies und deren dissoziierten Spezies

bestimmt werden. Für eine Säure mit zwei Dissoziationsstufen können dementsprechend zwei Reaktionsgleichungen aufgestellt werden und es werden zwei Gleichgewichtskonstanten benötigt (4.2), (4.3) [78, 82].

$$K_{S1} = \frac{[HA^-] \cdot [H^+]}{[H_2A]} \quad (4.2)$$

$$K_{S2} = \frac{[A^{2-}] \cdot [H^+]}{[HA^-]} \quad (4.3)$$

Die insgesamt vorliegende Stoffmenge der eingesetzten Säure setzt sich jeweils aus der Summe der Konzentrationen der Produkte und Edukte zusammen (4.4), (4.5). Im Folgenden wird die Dissoziation der Säure in einem konstanten Volumen betrachtet, wobei zwischen den Gesamtkonzentrationen der an den jeweiligen Dissoziationsstufen beteiligten Spezies und der totalen Gesamtkonzentration aller Spezies unterschieden wird. Die totale Gesamtkonzentration wird unabhängig von der Dissoziationsstufe der Zielsubstanz im Gleichgewichtszustand mit $[A_g]$ dargestellt. Für die Annahme, dass lediglich zwei Spezies gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, wird die Gesamtkonzentration durch „'“ markiert, wenn sie auf die erste Dissoziationsstufe bezogen ist, bzw. mit „''“, wenn die Gesamtkonzentration auf die zweite Dissoziationsstufe bezogen ist. Diese Unterscheidung ist für die Herleitung nötig, um die übliche Definition des Dissoziationsgrades einzuhalten.

$$[A_g]' = [H_2A] + [HA^-] \quad (4.4)$$

$$[A_g]'' = [HA^-] + [A^{2-}] \quad (4.5)$$

Im Reaktionsgleichgewicht stellt sich entsprechend (4.2) und (4.3) für eine konstante H^+ -Konzentration (also einem konstanten pH-Wert) ein konstantes Verhältnis zwischen der dissoziierten Spezies und der zugehörigen Gesamtkonzentration ein. Dieses Verhältnis wird im Weiteren als der Dissoziationsgrad α bezeichnet, wobei der Index für die erste bzw. zweite Dissoziationsstufe der Säure steht [78, 82].

Die Konzentrationen der einzelnen Spezies lassen sich durch die Gesamtkonzentration im Zusammenhang mit den Dissoziationsgraden beschreiben (Gleichungen (4.6) - (4.8)).

$$[H_2A] = [A_g]' \cdot (1 - \alpha_1) \quad (4.6)$$

$$[HA^-] = [A_g]' \cdot \alpha_1 \quad \text{und} \quad [HA^-] = [A_g]'' \cdot (1 - \alpha_2) \quad (4.7)$$

$$[A^{2-}] = [A_g]'' \cdot \alpha_2 \quad (4.8)$$

Die in Gleichung (4.7) dargestellte Beziehung lässt sich umstellen zu Gleichung (4.9).

$$[A_g]' \cdot \alpha_1 = [A_g]'' \cdot (1 - \alpha_2) \rightsquigarrow \frac{[A_g]''}{[A_g]'} = \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_2} \quad (4.9)$$

Nachdem in beiden Reaktionsgleichgewichten die Spezies HA^- vorkommt, taucht beim Aufstellen einer Massenbilanz anhand der beiden Reaktionen die Stoffmenge HA^- doppelt auf. Dementsprechend ergibt sich die Massenbilanz zu (4.10), wobei die Gleiche Beziehung für die Konzentrationen gültig ist.

$$[A_g] \cdot V = [A_g]' \cdot V + [A_g]'' \cdot V - [HA^-] \cdot V \quad (4.10)$$

Setzt man die Beziehung aus (4.9) in (4.10) ein, erhält man (4.11)

$$\begin{aligned} [A_g] &= [A_g]' + \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_2} \cdot [A_g]' - \alpha_1 \cdot [A_g]' \\ &= \frac{1 - \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2}{1 - \alpha_2} \cdot [A_g]' \end{aligned} \quad (4.11)$$

Umgestellt erhält man auch den Zusammenhang zur Beschreibung der Gesamtkonzentration anhand der Dissoziationsgrade für (4.4) und auf äquivalentem Weg auch für (4.5). Dies führt zu (4.12) und (4.13).

$$[A_g]' = [A_g] \cdot \frac{1 - \alpha_2}{1 - \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2} \quad (4.12)$$

$$[A_g]'' = [A_g] \cdot \frac{\alpha_1}{1 - \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2} \quad (4.13)$$

Setzt man nun (4.12) und (4.13) in (4.6) bis (4.8) ein und kürzt, erhält man die Gleichung (4.14) bis (4.16).

$$[H_2A] = [A_g] \cdot \frac{\alpha_1 \cdot (1 - \alpha_2)}{1 - \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2} \quad (4.14)$$

$$[HA^-] = [A_g] \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{1 - \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2} \quad (4.15)$$

$$[A^{2-}] = [A_g] \cdot \frac{(1 - \alpha_1) \cdot (1 - \alpha_2)}{1 - \alpha_2 + \alpha_1 \cdot \alpha_2} \quad (4.16)$$

Hat man also α_1 und α_2 bestimmt, kann man anhand dieser Gleichungen und der Gesamtkonzentration die Konzentrationen der einzelnen Spezies berechnen.

Zur Berechnung der Dissoziationsgrade werden in (4.2) und (4.3) die Gleichungen (4.14) bis (4.16) eingesetzt und die Terme gekürzt. Daraus ergibt sich Gleichung (4.17) und (4.18):

$$\alpha_1 = \frac{K_{S1}}{K_{S1} + H_3O^+} \quad (4.17)$$

$$\alpha_2 = \frac{K_{S2}}{K_{S2} + H_3O^+} \quad (4.18)$$

Somit ist lediglich der pH-Wert nötig, um die Dissoziationsgrade einer zweiprotonigen Säure zu bestimmen.

4.1.2. Aktivität nach Davies

Da auch die Ionenstärke und mit ihr die Aktivität einen Einfluss auf die Gleichgewichtslage der Dissoziation sowie auf die Leitfähigkeit haben, muss sie in der Berechnung der Konzentrationen berücksichtigt werden. Eine Möglichkeit, die Aktivität von Salzen in verdünnten Lösungen abzuschätzen, wurde von Cecil Davies veröffentlicht [176] und weiterentwickelt [177]. Die Untersuchungen zur Überprüfung der berechneten Aktivitäten wurden bei 25 °C mit Cadmium- sowie Zinksulfat über Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt und ergaben für Konzentrationen bis 0,1 mol/L eine durchschnittliche Abweichung von 2%. Die Anwendbarkeit der Annäherung geht bis zu einer Ionenstärke von 0,5 mol/L [178]. Zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten γ_i einer Spezies i in einer Lösung mit der Ionenstärke I_s kann folgende Gleichung genutzt werden:

$$-\log(\gamma_i) = 0,5 \cdot z_i^2 \left(\frac{\sqrt{I_s}}{1 + \sqrt{I_s}} - 0,3 \cdot I_s \right) \quad (4.19)$$

Durch z_i sowie die Ionenstärke wird die Ladung des betrachteten Ions einbezogen, wobei die Ionenstärke wie in (2.2.3) dargestellt berechnet werden kann.

4.1.3. Leitfähigkeit

Die Leitfähigkeit wird gemessen, indem an zwei Elektroden, die sich in einem konstanten Abstand zueinander befinden, eine Wechselspannung angelegt wird. Durch diese wird ein Stromfluss erzeugt, der im Elektrolyten durch die Wanderung von Ionen realisiert wird. Da

die Beweglichkeit der Ionen in einer Lösung stoffspezifisch ist, werden für unterschiedliche Stoffe bei gleicher Konzentration unterschiedliche Stromstärken gemessen. Der Ionenwanderung wirkt dabei der Elektrolytwiderstand dem Ohmschen Gesetz entsprechend entgegen. Dieser Widerstand kann in einer quaderförmigen Zelle auch über den Abstand der Elektroden d , die Fläche der Elektroden A und einen spezifischen Widerstand ϱ in $\Omega\cdot\text{cm}$ berechnet werden (vgl. Gleichung (4.20)).

$$R_{\text{Elektrolyt}} = \frac{U}{I} = \varrho \frac{d}{A} \quad (4.20)$$

Der spezifische Widerstand ist dabei nach Definition der Widerstand eines würfelförmigen Leiters mit 1 cm Kantenlänge. Die spezifische Leitfähigkeit ist κ und wird als das Inverse des spezifischen Widerstands bestimmt. Anhand von Gleichung (4.20) ergibt sich zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit Gleichung (4.21).

$$\kappa = \frac{d}{A} \cdot \frac{1}{R_{\text{Elektrolyt}}} \quad (4.21)$$

Bei einer Messung kann der Widerstand des Elektrolyten direkt bestimmt werden. Der Vorfaktor aus dem Abstand und der Oberfläche der Elektroden ist für jede Messeinheit konstant und kann im Fall einer Abweichung von einer ideal würfelförmigen Messzelle durch einen Faktor angepasst werden. Zusammengefasst wird der zellspezifisch an das Volumen angepasste Elektrodenabstand und die Elektrodenfläche als Zellkonstante bezeichnet und kann durch eine Kalibrierung festgestellt werden. [78] Um eine Überlagerung des Stromflusses durch Reaktionen an der Elektrodenoberfläche zu vermeiden, wird die Messung zudem unter dem Einsatz von Wechselspannung durchgeführt [78, 99]. Die spezifische Leitfähigkeit κ in $\frac{\text{S}}{\text{cm}}$ eines Elektrolyts ist entsprechend der Beweglichkeit der Ionen von der Konzentration c und der Temperatur T abhängig. Durch die Einführung der molaren Leitfähigkeit Λ_M in $\frac{\text{S}\cdot\text{cm}^2}{\text{mol}}$ wird die Konzentrationsabhängigkeit normiert und eine Rückrechnung von der Konzentration einer Lösung auf deren Leitfähigkeit möglich (4.22). [78, 134]

$$\Lambda_M = \frac{\kappa}{c} \quad (4.22)$$

Die spezifische Leitfähigkeit einer Lösung mit mehreren Elektrolyten setzt sich aus der Summe der spezifischen Leitfähigkeiten der einzelnen Elektrolyte zusammen (4.23) [78, 134]. An dieser Stelle sollte ebenfalls die Aktivität der gelösten Ionen i berücksichtigt werden.

$$\kappa_{\text{ges}} = \sum_i c_i \cdot \gamma_i \cdot \Lambda_i \quad (4.23)$$

Dementsprechend kann die gemessene Leitfähigkeit zur Bestimmung der Konzentrationen von Ionen in einer Elektrolytlösung verwendet werden [78].

4.1.4. Bestimmung der Konzentration

Wie in 4.1.1 beschrieben, sind zur Bestimmung des Dissoziationsgrades von Maleinsäure die Konzentrationen oder vielmehr die Aktivitäten der OH^- bzw. H_3O^+ -Ionen (H_3O^+ wird im Folgenden durch H^+ verkürzt dargestellt) nötig. Die Aktivitäten dieser Spezies sind direkt über die logarithmische Beziehung zwischen dem pH-Wert und der Aktivität bestimmbar.

$$pH = -\log(a(\text{H}^+)) \quad (4.24)$$

Die Aktivität der OH^- -Ionen kann dann über das Ionenprodukt des Wassers mit der Gleichgewichtskonstanten von $K_W=10^{-14} \text{ mol}^2/\text{L}^2$ für eine Temperatur von 25°C bestimmt werden.

$$K_W = 10^{-14} = a(\text{H}^+) \cdot a(\text{OH}^-) \quad (4.25)$$

Neben H^+ und OH^- liegen in den Versuchslösungen die Spezies der untersuchten organischen Säure mit unbekannter Konzentration vor. Durch die Bestimmung des Dissoziationsgrades anhand des pH-Werts ist jedoch bekannt, in welchem Verhältnis die Spezies der organischen Säure zueinander vorliegen. Schließlich resultiert aus der pH-Einstellung der Lösung eine weiteren Ionenart. Entweder sind Chloridionen in der Lösung, wenn Säure zur Einstellung des pH-Wertes zugegeben wurde, oder Natriumionen, wenn Lauge zugegeben wurde. In beiden Fällen kann die Konzentration des entsprechenden Ions über die Bedingung der Elektroneutralität bestimmt werden. Im Falle einer Laugezugabe lautet diese zum Beispiel:

$$0 = z_{\text{OH}^-} \cdot [\text{OH}^-] + z_{\text{HA}^-} \cdot [\text{HA}^-] + z_{\text{A}^{2-}} \cdot [\text{A}^{2-}] + z_{\text{H}^+} \cdot [\text{H}^+] + z_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] \quad (4.26)$$

Anhand der Gleichungen (4.14), (4.15), (4.16), (4.26), Gleichung (4.19) für die Aktivität von ein- und zweiwertige Ionen, Gleichung (4.23) zur Bestimmung der spezifischen Leitfähigkeit und Gleichung (2.8) für die Ionenstärke kann ein nichtlineares Gleichungssystem mit acht Gleichungen und acht Unbekannten aufgestellt werden. Die Lösung des Gleichungssystems wurde mit dem in Matlab integrierten Befehl *fsolve* durchgeführt. Zur Berechnung wurde der Standard "interior-point" Algorithmus auf Grund der Robustheit gegenüber Iterationsschritten, die zu keinem Ergebnis führen, verwendet. Die Function-, Step- und Optimalitytolerance wurden auf einen Wert von 10^{-30} gesetzt, um eine möglichst gute Annäherung zu erhalten.

4.2. Simulation der potentialfreien Adsorption

Für mehrfach protonierte organische Säuren wurden Ansätze zur Untersuchung der potentialfreien Adsorption erstellt und weiterentwickelt. Diese beruhen unter anderem auf den Langmuir-Isothermen, die von Swenson und Stadie zusammengefasst und beschrieben wurden [84]. Getzen und Ward verwendeten das Multikomponenten Langmuir-Modell und bewiesen die damals umstrittene Annahme, dass geladene und ungeladene organische Moleküle an Kohlenstoffmaterialien adsorbieren [179]. Anschließend untersuchten sie den Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption und zeigten, dass sich Oberflächengruppen auf dem Kohlenstoffmaterial änderten und die Adsorption beeinflussten [46]. Weitere Isothermen-Modelle, wie die Theorie ideal verdünnter Lösungen (Ideal Dilute Solution - IDS), die von Müller et al. erweitert wurde, um von der Adsorption einzelner Ionen auf die kompetitive Adsorption mehrerer Ionen schließen zu können, kamen zum Einsatz [47, 48]. Husson und King stellten später einen Vergleich mit dem Multikomponenten Langmuir-Modell für zweifach protonierte schwache Säuren dar [49]. Weitere Isothermen-Modelle, wie die Polanyi-Adsorptionspotentialtheorie wurden zur Bestimmung der Beladung organischer Moleküle auf Aktivkohle eingesetzt [50] und weiterentwickelt, um kompetitive Adsorptionvorgänge beschreiben zu können [51] und um die pH-Wert-Änderung während der Adsorption organischer Substanzen bei Anwesenheit einer weiteren Substanz zu beschreiben [52].

Das in dieser Arbeit verwendete Modell beinhaltet die Interaktion zwischen den Molekülen, was allerdings zur Folge hat, dass diese Parameter ebenfalls angepasst werden müssen. Im folgenden Abschnitt wird der genetische Algorithmus beschrieben, der zur Anpassung der Isothermen an die experimentell bestimmten Beladungen genutzt wurde.

4.2.1. Parameterbestimmung der Moreau-Isotherme

Die Untersuchung der potentialfreien Beladungen des Kohlenstoffmaterials mit der Zielsubstanz ist im Falle eines Moleküls mit mehreren Dissoziationsstufen eine Herausforderung, da sich die Adsorptionsaffinität des Moleküls mit der Deprotonierung ändert und die Moleküle bei den meisten pH-Werten in unterschiedlichen Protonierungsstufen vorliegen. Außerdem findet während der Adsorptionvorgänge eine Änderung des pH-Werts in Abhängigkeit der Konzentration statt, wodurch es schwer ist, eine Isotherme für einen bestimmten pH-Wert zu bestimmen. Es ist also sinnvoll, eine Methode zu wählen, die alle unbekannt Parameter parallel und unter der Berücksichtigung der Versuchsbedingungen bestimmt. Dafür wurde der in Kapitel 2.4 beschriebene genetische Algorithmus genutzt, mit dem auch eine große Anzahl an unbekannt Parametern untersucht werden kann.

Als Isothermenmodell, an das die Parameter angepasst wurden, dient das in Kapitel 2.1.2.4 beschriebene Moreau-Modell. Allerdings besitzen die untersuchten Moleküle zwei Dissoziationsstufen, wodurch das Modell zunächst für den Fall von drei adsorbierenden Spezies formuliert werden muss (Gleichung (4.27)):

$$\frac{q_{ges}^0}{q_{max}^0} = \frac{2K_A c_A + 2c_A^2 K_A^2 e^{-\beta W_{AA}} + 4c_A K_A c_B K_B e^{-\beta W_{AB}} + 2K_B c_B}{1 + 2c_A K_A + c_A^2 K_A^2 e^{-\beta W_{AA}} + 2c_B K_B + c_B^2 K_B^2 e^{-\beta W_{BB}} + 2c_C K_C} \dots$$

$$\dots \frac{+ 2c_B^2 K_B^2 e^{-\beta W_{BB}} + 4c_B K_B c_C K_C e^{-\beta W_{BC}} + 2K_C c_C + 2c_C^2 K_C^2 e^{-\beta W_{CC}}}{+ 2c_A K_A c_B K_B e^{-\beta W_{AB}} + 2c_B K_B c_C K_C e^{-\beta W_{BC}} + c_C^2 K_C^2 e^{-\beta W_{CC}}} \quad (4.27)$$

Diese Gleichung umfasst neun Unbekannte, die Maximalbeladung q_{max}^0 , drei Sorptionskoeffizienten K der Spezies A, B, C und fünf Interaktionsparameter W zwischen den adsorbierten Molekülen. Im Folgenden wird der Beladung q eine hochgestellte Null zur Verdeutlichung der potentialfreien Natur beigefügt.

Zu Beginn der Anpassung werden diese Konstanten zufällig gewählt und anhand von Gleichung (4.27) die Beladungen für die Gleichgewichtskonzentrationen, die bei den Experimenten gemessen wurden, berechnet. Der Dissoziationsgrad der Zielsubstanz wurde anhand des pH-Wertes im Gleichgewicht angepasst, wodurch Gleichung (4.27) den pH-Wert indirekt enthält. Die berechneten Beladungen q_{Moreau}^0 wurden mit den experimentell ermittelten Beladungen q_{exp}^0 durch das Bestimmtheitsmaß R^2 als Fit-Funktion evaluiert [180, 181].

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^{N_{exp}} (q_{exp,i}^0 - q_{Moreau,i}^0)^2}{(\sum_{i=1}^{N_{exp}} (q_{exp,i}^0 - \bar{q}_{exp}^0)^2)} \quad (4.28)$$

Dabei steht N_{exp} für die Anzahl der durchgeführten Experimente und \bar{q}_{exp}^0 für den Mittelwert aller experimentell bestimmten Beladungen. Für hohe Übereinstimmungen der Vorhersage zum experimentell ermittelten Ergebnis, nähert sich R^2 dem Wert Eins und für eine geringe Übereinstimmung geht der Wert gegen Null. Mit dem Bestimmtheitsmaß wurde die Güte von jeweils zehn Parametersätzen bestimmt und für die Generierung neuer Generationen die besten fünf Parametersätze ausgewählt. Die Kombinationen, die zur Generierung der neuen Parametersätze gewählt wurden, sind in Tabelle 4.2 dargestellt.

Tabelle 4.1.: Kombinationsschema zur Erzeugung neuer Parametersätze.

Neue Parametersätze	“Elternteil 1“	“Elternteil 2“
1	1	1
2-5	1	2/3/4/5
6-8	2	3/4/5
9, 10	3	4/5

Bei der Rekombination lag die Wahrscheinlichkeit der Übernahme des Parameters von Elternteil 1 oder Elternteil 2 jeweils bei 50%. Anschließend wurden die Parameter der neu generierten Parametersätze (Parametersätze 2-9) mit einer Wahrscheinlichkeit von 20%

“mutiert“, also durch eine Zufallszahl ersetzt, die im Rahmen der in Tabelle definierten Bereiche für die Parameter lag. Insgesamt liegt so die Wahrscheinlichkeit, dass mindestens ein Parameter eines Parametersatzes verändert wird, bei 86,6%.

Tabelle 4.2.: Wertebereich, aus dem die Parameter durch Zufall im Zuge der Mutation gewählt wurden. Mit K als Sorptionskoeffizient der Spezies A, B, C, q_{max}^0 als Maximalbeladung und U als Interaktionsparameter zwischen den adsorbierten Spezies.

Parameter	K_A	K_B	K_C	q_{max}^0	
Einheit	L/mol	L/mol	L/mol	mmol/g	
Unteres Limit	0	0	0	0	
Oberes Limit	10^5	10^5	10^5	2,5	
Parameter	W_{AA}	W_{AB}	W_{BB}	W_{BC}	W_{CC}
Einheit	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol	kJ/mol
Unteres Limit	-30	-30	-30	-30	-30
Oberes Limit	30	30	30	30	30

Es wurde ein steady-state Algorithmus eingesetzt, bei dem der beste Parametersatz ohne Änderung übernommen wird, um eine Verschlechterung des Bestimmtheitsmaßes zu vermeiden. Die hohe Mutationsrate war notwendig, um die Variabilität der Parameter trotz der niedrigen Populationsgröße von zehn Parametersätzen zu gewährleisten [143]. Dafür kann bei geringer Populationsgröße ein Zyklus schnell durchlaufen werden. Ein Vergleich mit einem Genetischen Algorithmus mit 100 Populationen und variabler Mutationsrate ist im Anhang zu finden (Kapitel D). Zur Bestimmung der verwendeten Parameter wurde der genetische Algorithmus 100 mal angewendet und die Mittelwerte der Ergebnisse genutzt.

4.2.2. Simulation der pH-Wert-Verschiebung mit der Moreau-Isotherme

Bei den Batch-Versuchen zur Bestimmung der Adsorption organischer Moleküle an Kohlenstoffmaterialien ist aufgefallen, dass hierbei zusätzlich eine Verschiebung des LösungspH-Wertes auftritt. Die Änderungen sind hierbei je nach AusgangspH-Wert der Lösung und Ausgangskonzentration der organischen Säure unterschiedlich stark ausgeprägt und führen im Fall von Maleinsäure zu einer Verschiebung des pH-Wertes um 0,5 bis 2,0 Einheiten. Wie in Abbildung 4.1 schematisch dargestellt, wurde zur Simulation der pH-Wert-Verschiebung angenommen, dass durch die unterschiedlichen Sorptionskonstanten der Maleinsäurespezies ein Ungleichgewicht zwischen dem Dissoziationsgrad, der durch den pH-Wert bestimmt wird und der Speziesverteilung in der Lösung entsteht. Durch die vermehrte Adsorption der ungeladenen Spezies (bzw. der einfach geladenen bei pH-Werten über ca. 4), werden von den verbleibenden Maleinsäureanionen Wasserstoffionen aus der Lösung aufgenommen, um das Gleichgewicht wieder herzustellen. Infolgedessen steigt der pH-Wert. Sind die Parameter des Isothermen-Modells bekannt, kann mit diesem Ansatz ein Gleichgewichtszustand ermittelt werden, bei dem die Beladung des Kohlenstoffmaterials abgeschlossen ist und keine weitere pH-Wert-Änderung erfolgt.

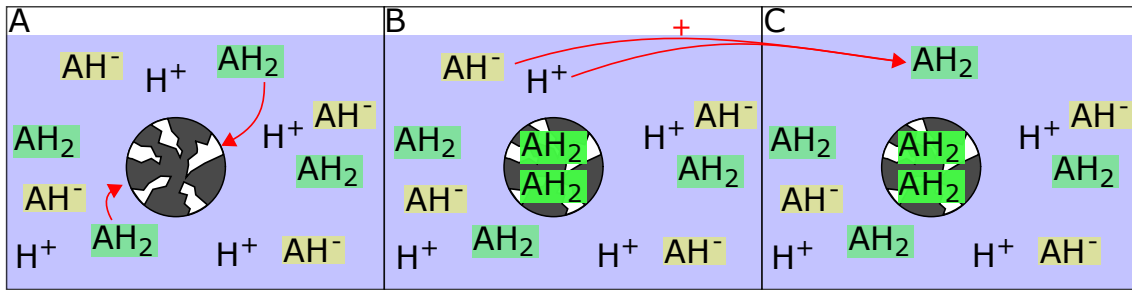


Abbildung 4.1.: Schematische Darstellung der Reaktionen, die während der Adsorption zu einer Veränderung des pH-Wertes führen. A: Zustand beim Zusammenführen des Adsorbens und der Lösung mit den Adsorptiven B: Das Adsorptiv mit der höheren Sorptionskonstanten adsorbiert am Adsorbens und führt zu einem Ungleichgewicht des Dissoziationsgrades in der Lösung C: Ein Ausgleich des Ungleichgewichts wird durch die Aufnahme eines Wasserstoffions durch das geladene Adsorptiv erzielt.

Anhand dieser Annahme wurden die Adsorptionsreaktionen, Dissoziationsreaktionen sowie die Dissoziation des Wassers (4.25) bilanziert und zu einem gemeinsamen Modell zur Bestimmung der pH-Verschiebung verknüpft.

Den Reaktionen (4.29) und (4.30) wurden hierzu die Reaktionslaufzahlen ξ_1 und ξ_2 zugeordnet.



Setzt man den Bilanzraum um den Batch-Ansatz mit dem Volumen V_L und der Masse des Kohlenstoffmaterials m_K , kann die Massenbilanz der neutralen Spezies unter Berücksichtigung der adsorbierten Stoffmenge folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$[AH_2] \cdot V_L = [AH_2]_0 \cdot V_L - \xi_1 - m_K \cdot q_{AH_2}^0 \quad (4.31)$$

Für die beiden geladenen Spezies der organischen Säure ergeben sich die Massenbilanzen 4.32 und 4.33.

$$[AH^-] \cdot V_L = [AH^-]_0 \cdot V_L + \xi_1 - \xi_2 - m_K \cdot q_{AH^-}^0 \quad (4.32)$$

$$[A^{2-}] \cdot V_L = [A^{2-}]_0 \cdot V_L + \xi_2 - m_K \cdot q_{A^{2-}}^0 \quad (4.33)$$

Die Massenbilanz für H^+ -Ionen kann anhand der beiden Reaktionslaufzahlen und unter

Berücksichtigung der Dissoziation des Wassers bestimmt werden zu:

$$[H^+] \cdot V_L = [H^+]_0 \cdot V_L + \xi_1 + \xi_2 + \frac{K_W}{[H^+]} \cdot V_L - \frac{K_W}{[H^+]_0} \cdot V_L \quad (4.34)$$

Somit sind bei diesem System die sechs Unbekannten $[AH_2]$, $[AH^-]$, $[A^{2-}]$, $[H^+]$, ξ_1 , ξ_2 zu bestimmen. In Kombination mit den Gleichgewichtskonstanten der beiden Dissoziationsstufen der Zielsubstanz, erhält man mit den Gleichungen (4.31) - (4.34) ein lösbares Gleichungssystem und kann dieses mit der *fsolve*-Funktion mittels Matlab lösen. Hierfür wurden die gleichen Einstellungen, wie in Abschnitt 4.1.4 beschrieben, angewendet.

4.3. Vereinfachte Simulation der kapazitiven Adsorption

Wie in Kapitel 1 beschrieben, resultiert aus einer potentialfreien Adsorption ein negativer Einfluss auf den Elektrosorptionsprozess, da hierbei neben der Adsorption der Gegenionen, eine Repulsion der zuvor potentialfrei adsorbierten Coionen stattfindet und einen Teil der aufgetragenen Ladung verbraucht [2, 6, 8, 41–45]. Um die auftretenden Verluste zu minimieren, wurden in der Literatur mehrere Ansätze beschrieben. Unter anderem wurden Ionenaustauschmembranen in die CDI-Zellen eingesetzt, um die potentialfreie Adsorption zu minimieren und damit die Repulsion während der Elektrosorption zu vermeiden [100–102]. Ein weiterer Ansatz, die potentialfreie Adsorption zu minimieren, ist die Modifikation der Kohlenstoffelektroden, um die Sorptionskoeffizienten der Zielsubstanzen zu senken [8, 43, 45]. Da die Nutzung einer Ionenaustauschmembran bei den untersuchten Molekülgrößen bereits zu einem Größenausschluss führen würde, ist dieses Verfahren leider nicht anwendbar. Somit ist ein Verständnis des Einflusses der potentialfreien Adsorption auf die Elektrosorption im Hinblick auf die Anwendung in der Biotechnologie umso wichtiger.

Im hier vorgestellten Ansatz wird ein einfach und direkt anwendbares Modell vorgestellt, das Kenngrößen für die Elektrosorption von organischen Molekülen mit mehreren Dissoziationsstufen vorhersagen kann. Dafür wurde es unter anderem mit dem bereits vorgestellten Moreau-Modell verknüpft. Außerdem ist es sowohl für die Vorhersage von Versuchen nutzbar, die bei konstanter Stromstärke als auch bei konstanter Spannung durchgeführt werden. Zudem wird der Ladungsverlust durch Redoxreaktionen bei der Berechnung berücksichtigt. Für die Anwendung sind wenige einfach durchführbare Versuche notwendig, um grundlegende Materialeigenschaften zu bestimmen, falls sie nicht vom Materialhersteller veröffentlicht sind.

Im hier untersuchten CDI-System sind die elektrischen Doppelschichten in den Mikroporen auf Grund der geringen Porengröße vollständig überlappend. Ein Modell, das für diese Art der Elektroden gute Ergebnisse liefert, ist das in Kapitel 2.3.3 vorgestellte modified Donnan-Modell von Biesheuvel et al. [57]. Die Konzentration eines Ions i in den Mikroporen $c_{i,Mi}$ ist dabei abhängig von dessen Konzentration in den Makroporen $c_{i,Ma}$.

$$c_{i,Mi} = c_{i,Ma} \cdot \exp(-z_i \cdot \varphi_D + \mu_{att,i}) \quad (4.35)$$

Hierbei ist mit z_i die Ladung des Ions und mit φ_D die entdimensionierte Spannung gegeben, die aus der Normalisierung des Donnanpotentials $\Delta\phi_D$ durch den Faktor $F/R \cdot T$ resultiert. Außerdem ist durch μ_{att} ein Term einbezogen, der die chemische Adsorption im potentialfreien Zustand beschreibt. Dadurch kann auch die Repulsion von Coionen während der Elektrosorption berücksichtigt werden.

Im weiteren Verlauf wird das Modell anhand eines vollständig dissoziierten 1:1 Salzes, wie NaCl, beschrieben, wobei später durch die Einführung der Beladung anhand des Moreau-Modells eine Verallgemeinerung auf mehrfach geladene Spezies dargestellt wird. Für ein reines 1:1 Salz gilt in den Makroporen auf Grund der Elektroneutralität zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort im System $c_{Ma}^+ = c_{Ma}^-$. Bei der Betrachtung der Änderung der Mikroporenkonzentration Δc_{mi} wird deutlich, dass die Summe der Adsorption von Gegenionen und der Repulsion von Coionen der ionischen Ladungsdichte Δc_{Mi} in den Mikroporen entspricht und mit der massenspezifischen Ladungsdichte Σ innerhalb der CDI-Zelle korreliert.

$$\Delta c_{Mi} = (c_{Gegenion,Mi} - c_{0,Mi}) + (c_{0,Mi} - c_{Coion,Mi}) = \Delta \sigma_{Mi} = \frac{2 \cdot \Sigma}{v_M} \quad (4.36)$$

Dabei wird auch die ionische Ladungsdichte σ in mol/m^3 angegeben, Σ ist die übertragene Ladung pro Gramm des Elektrodenpaars C/g und v_M ist das Mikroporenvolumen pro Gramm Elektrode.

Ersetzt man die Konzentration c_{Mi} in Gleichung (4.36) durch Gleichung (4.35), mit der Randbedingung, dass die Feedlösung auch bei angelegter Spannung eine konstante Konzentration c_0 hat, gilt für die Makroporenkonzentration im Gleichgewichtszustand $c_0 = c_{0,Ma} = c_{Ma,\ddot{A}q}$ und $\Delta c_{Mi,\ddot{A}q}$ kann einer entsprechenden Gleichgewichtsspannung $\varphi_{D,\ddot{A}q}$ zugeordnet werden.

$$\Delta c_{Mi,\ddot{A}q} = c_{0,Ma} \cdot (e^{\varphi_{D,\ddot{A}q}} - e^{-\varphi_{D,\ddot{A}q}}) \cdot e^{\mu_{att}} = 2 \cdot c_{0,Ma} \cdot \sinh(\varphi_{D,\ddot{A}q}) \quad (4.37)$$

Zur Herleitung dieser Gleichung wird die Tatsache genutzt, dass die Konzentration der Gegen- und Coionen in den Mikroporen vor der Elektrosorption, also während der Äquilibrierung ohne Potential ($\varphi_D = 0$) auf Grund der Elektroneutralität gleich ist und es gilt:

$$c_{0,Mi} = c_{0,Ma} \cdot e^{\mu_{att}} \quad (4.38)$$

Unter der Annahme einer Elektrosorption ohne Ladungsverluste wird die gesamte La-

dung für die Adsorption von Gegenionen und die Repulsion von Coionen genutzt. Diese Ladungsmenge entspricht der maximal innerhalb des Elektrodenmaterials speicherbaren Ladung, die sich durch Bezug auf das Mikroporenvolumen auch als maximale ionische Ladungsdichte ausdrücken lässt. Mit $\Delta c_{Mi,max}$ kann so die maximal erreichbare Konzentration in Mol-Äquivalenten in den Mikroporen für ein hypothetisches, maximales, dimensionsloses Donnanpotential bestimmt werden:

$$\Delta c_{Mi,max} = 2 \cdot c_{0,Mi} \cdot \sinh(\varphi_{D,max}) \quad (4.39)$$

Für 1:1 Salze und symmetrische CDI-Zellen kann für ein vorgegebenes φ_D außerdem direkt die Stromausbeute Λ bestimmt werden.

$$\Lambda = \tanh \left| \frac{\varphi_D}{2} \right| \quad (4.40)$$

Die Herleitung der Gleichungen wurde bis zu diesem Punkt bereits von Biesheuvel, Porada, Levi und Bazant für das modified Donnan Modell beschrieben [57]. Auch die Definition der Stromausbeute als Verhältnis zwischen der adsorbierten Stoffmenge Γ und der aufgetragenen Ladung Σ ist dort beschrieben. Allerdings liefern Biesheuvel et al. keinen expliziten Zusammenhang zwischen φ_D und den Materialeigenschaften der verwendeten Materialien. Stellt man Gleichung (4.39) nach φ_D um und setzt es in Gleichung (4.40) ein, erhält man:

$$\Lambda = \tanh \left| \frac{1}{2} \cdot \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\Delta c_{mi,max}}{2 \cdot c_{0,mi}} \right) \right| = \tanh \left| \frac{1}{2} \cdot \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\Sigma}{v_M \cdot c_{0,mi}} \right) \right| \quad (4.41)$$

Gleichung (4.41) kann nun von monovalten Ionen auf den allgemeinen Fall eines Gemischs aus mono- und divalenten Ionen in den Mikroporen erweitert werden, indem $v_M \cdot c_{0,mi}$ durch die Beladung im potentialfreien Zustand in Mol-Äquivalenten ($q_{\text{äq}}^0$) ersetzt wird. Dadurch erhält man eine direkte Verbindung zwischen der Ladung, die während des Adsorptionsprozesses aufgegeben wurde, der potentialfreien Beladung der Mikroporen und der Stromausbeute des Adsorptionsprozesses. Die Berechnung der für ein vorgegebenes Potential innerhalb der Elektroden speicherbaren, spezifischen Ladung Σ erfolgt vereinfacht unter der Annahme einer konstanten massenspezifischen Kapazität C_g .¹

$$\Sigma = \frac{1}{4} \Delta \phi_{Zelle} \frac{C_g}{F} \quad (4.42)$$

Als Ergebnis kann die Stromausbeute eines Prozesses zur kapazitiven Adsorption einer

¹Der Vorfaktor $\frac{1}{4}$ ergibt sich in Folge der Aufteilung der Spannung auf zwei Elektroden und der Reihenschaltung der Elektroden im Stromkreislauf.

Substanz, die auch eine signifikante, potentialfreie Adsorption aufweist, rein anhand von materialspezifischen Parametern abgeschätzt werden.

$$\Lambda_{id} = \tanh \left| \frac{1}{2} \cdot \operatorname{arcsinh} \left(\frac{C_g \cdot \Delta\phi_{Zelle}}{4 \cdot F \cdot q_{\text{äq}}^0} \right) \right| \quad (4.43)$$

Gleichung (4.43) stellt in dieser Form die Stromausbeute eines idealen CDI-Prozess dar, da keinerlei Verlustströme berücksichtigt werden, wie sie zum Beispiel durch Redoxreaktionen auftreten können. Da in realen Prozessen parasitäre Ströme auftreten, kann diese Vereinfachung insbesondere bei Prozessen, die eine kritische Zellspannung von ca. $U_{kritisch} = 1$ übersteigen, zu starken Überschätzungen der erreichbaren Stromausbeute führen [4, 182].

Um die Abschätzung der Stromausbeute zu verbessern, können die spannungsabhängigen parasitären Verlustströme I_{Redox} , über eine einmalig, experimentell ermittelte Tafelgleichung abgeschätzt werden [134, 183, 184].

$$I_{Redox} = f \cdot \exp \left(\frac{\alpha_A \cdot F \cdot (U_{Zelle} - U_{kritisch})}{R \cdot T} \right) \quad (4.44)$$

Dabei stellt f eine Austauschstromstärke, α_A einen Ladungstransferkoeffizienten, U_{Zelle} die angelegte Zellspannung und $U_{kritisch}$ die Spannung dar, ab der vermehrt Redoxreaktionen stattfinden. Zur Vereinfachung der Gleichung wurden die Konstanten α_A , die Faradaykonstante F , die ideale Gaskonstante R_g und die Temperatur T zu dem Faktor g zusammengefasst zu:

$$I_{Redox} = f \cdot \exp \left(\frac{U_{Zelle} - U_{kritisch}}{g} \right) \quad (4.45)$$

Wie in Abbildung 4.2 dargestellt, setzt sich die messbare Gesamtstromstärke aus der Stromstärke I_{kap} , die für die Anlagerung der Ionen in der Doppelschicht sorgt und aus der Stromstärke I_{Redox} , die durch Redoxreaktionen verloren geht, zusammen. Im Fall der Beladung der CDI-Zelle ist eine Steigerung der Verlustströme mit steigender Spannung zu sehen. Bei Versuchen, die bei konstanter Stromstärke durchgeführt werden, muss die durch den Potentiostaten aufgebrachte Spannung mit steigender Ionenkonzentration in der Doppelschicht erhöht werden. Hieraus ergibt sich eine komplexe Abhängigkeit des auftretenden Redoxstroms von der erreichten Beladung bzw. von der Zeit, die im Folgenden hergeleitet wird.

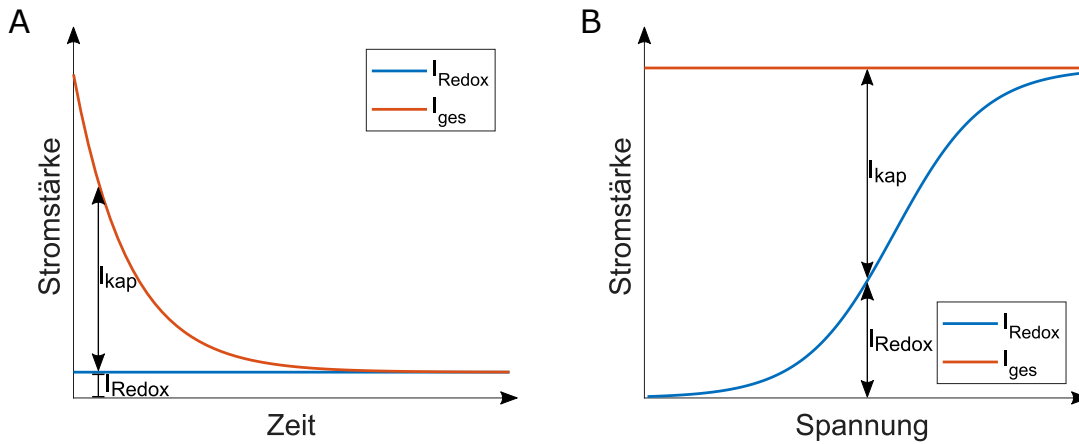


Abbildung 4.2.: Der zeitliche Verlauf der Stromstärken, die für kapazitive Prozesse I_{kap} und Redoxreaktionen I_{Redox} für kapazitive Adsorptionsversuche bei konstanter Stromstärke (CC) und konstanter Spannung (CV) aufgebracht werden. A: Für CV-Versuche ist die Stromstärke, die bei Redoxreaktionen verloren geht, konstant. Die Stromstärke, die für kapazitive Prozesse genutzt wird, ist erst sehr hoch, sinkt dann aber mit der Zeit schnell ab, bis I_{Redox} der gesamten Stromstärke, die vom Potentiostaten aufgebracht wird, entspricht. B: Bei CC-Versuchen ist die vom Potentiostaten aufbrachte Stromstärke konstant und wird zu Beginn eines Versuchs fast ausschließlich für kapazitive Reaktionen genutzt. Mit steigender Spannung nimmt auch I_{Redox} zu, bis sie für hohe Spannungen der Gesamtstromstärke entsprechen kann.

Der Zusammenhang zwischen der Spannung und der Stromstärke I_{kap} kann entsprechend der Kondensatorgleichung durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dU(t)}{dt} = \frac{1}{C_g} \cdot I_{kap} \quad (4.46)$$

Ersetzt man in dieser Gleichung die Stromstärke I_{kap} durch die Differenz zwischen I_{ges} und I_{Redox} erhält man:

$$\frac{dU(t)}{dt} = \frac{1}{C_g} \cdot (I_{ges} - I_{Redox}) = \frac{I_{ges}}{C_g} - \frac{I_{Redox}}{C_g} \quad (4.47)$$

Weiter kann man $\frac{I_{ges}}{C_g}$ durch f_2 , I_{Redox} in Gleichung (4.47) durch Gleichung (4.45) und somit $\frac{g}{C_g}$ durch g_2 ersetzen.

$$\frac{dU(t)}{dt} = f_2 - g_2 \cdot \exp\left(\frac{U_{Zelle} - U_{kritisch}}{g}\right) \quad (4.48)$$

Mit der Randbedingung, dass die Spannung zum Zeitpunkt $t=0$ gleich 0 ist ($U(0)=0$), kann die Gleichung gelöst werden zu:

$$U(t) = U_{kritisch} - g \cdot \ln\left(\frac{\exp\left(-\frac{f_2 \cdot t}{g}\right) \cdot \left(f_2 \cdot \exp\left(\frac{U_{kritisch}}{g}\right) - g_2\right) + g_2}{f_2}\right) \quad (4.49)$$

Ersetzt man die Spannung in der Tafelgleichung (Gleichung (4.45)) durch $U(t)$, erhält man die zeitabhängige Redoxstromstärke I_{Redox} :

$$I_{Redox}(t) = g \cdot \frac{f_2}{\exp\left(-\frac{f_2 \cdot t}{g}\right) \cdot \left(f_2 \cdot \exp\left(\frac{U_{kritisch}}{g}\right) - g_2\right) + g_2} \quad (4.50)$$

Durch die Integration der Redoxstromstärke in Gleichung(4.50) von $t = 0$ bis $t = t_{Ende}$ erhält man die gesamte Ladungsmenge, die auf Grund von Redoxreaktionen verloren geht.

$$Q_{Redox}(t) = C_g \cdot g \left(\ln \left(g_2 \cdot \left(\exp\left(\frac{f_2 \cdot t}{g}\right) - 1 \right) + f_2 \cdot \exp\left(\frac{U_{kritisch}}{g}\right) \right) \dots \right. \\ \left. \dots - \ln \left(g_2 \cdot \exp\left(\frac{U_{kritisch}}{g}\right) \right) \right) \quad (4.51)$$

Zur Lösung von Gleichung (4.51) muss allerdings zuerst t_{Ende} bestimmt werden, d.h. der Zeitpunkt zu dem die Spannung die vorgegebene maximal zulässige Spannung erreicht. Dafür kann Gleichung (4.49) nach der Zeit t umgestellt werden und für $U(t)$ die vorgegebene Maximalspannung eingesetzt werden.

$$t = \frac{g}{f_2} \cdot \ln \left(\frac{f_2 \cdot \exp\left(\frac{U_{kritisch}}{g}\right) - g_2}{f_2 \cdot \exp\left(\frac{U_{kritisch}}{g} - \frac{U}{g}\right) - g_2} \right) \quad (4.52)$$

Somit kann die korrigierte Stromausbeute bestimmt werden, indem Q_{Redox} zum Zeitpunkt t_{Ende} ins Verhältnis zu Q_{ges} gesetzt wird, um den Anteil des verlorenen Stroms zu berechnen und damit die ideale Stromausbeute Λ_{id} für eine kapazitive Adsorption mit CC Prozessführung zu korrigieren.

$$\Lambda = \Lambda_{id} \cdot \left(1 - \frac{Q_{Redox}}{\Sigma} \right) = \Lambda_{id} \cdot \left(1 - \frac{Q_{redox}}{I_{ges} \cdot t_{Ende}} \right) \quad (4.53)$$

Falls die Adsorptionsvorgänge bei konstanter Stromstärke durchgeführt werden, muss ein weiterer Effekt bei der Berechnung der Stromausbeute berücksichtigt werden. Bei dieser Betriebsweise herrscht am Ende der Prozesszeit kein Gleichgewichtszustand, d.h. die an den Elektroden anliegende Spannung entspricht nicht der Spannung des Potentiostaten, das der Zellspannung U_{Zelle} entspricht, da die konstante Stromstärke zu einem konstanten Potentialabfall in den Stromleitern des Systems führt. Zu den Stromleitern zählen unter anderem die Kabel des Systems, die Kohlenstoffelektroden und in erster Näherung die Elektrolytlösung. Das effektive Potential ϕ_{eff} , das für den Doppelschichtaufbau zur Verfügung steht, kann durch den Abzug dieses Potentialabfalls von der angelegten Zellspannung bestimmt werden.

$$\phi_{eff} = U_{Zelle} - R_{Aufbau} \cdot I - \frac{k_{Zelle}}{\kappa} \cdot I^2 \quad (4.54)$$

Dabei ist R_{Aufbau} der gesamte ohm'sche Widerstand der Stromleiter und des Kohlenstoffmaterials, k_{Zelle} eine Zellkonstante mit der Einheit $(A \cdot m)^{-1}$, und κ ist die Leitfähigkeit des Elektrolyten in S/m . Da für hohe Stromstärken durch die kapazitive Adsorption die Elektrolytkonzentration in der Nähe der Elektroden stark abfällt, erhöht sich der Widerstand, weshalb die Stromstärke bei diesem Term in erster Näherung quadratisch eingeht. Über die Gleichungen (4.43) und (4.53) kann somit die korrigierte Stromausbeute bestimmt werden und ausgehend davon über Gleichung (4.55) die reversibel adsorbierbare Stoffmenge pro Gramm Kohlenstoffelektrode.

$$SAC = \Lambda \cdot \Sigma \quad (4.55)$$

4.4. Simulation mit Open Modelica

Neben dem im vorhergehenden Kapitel hergeleiteten, vereinfachten Gleichgewichtsmodell zur Abschätzung der über den Gesamtprozess gemittelten Stromausbeuten und SAC-Werte, wurde im Rahmen der Arbeit auch eine vertiefte, dynamische Modellierung der kapazitiven Adsorption organischer Säuren entwickelt. Hierbei ist zu erwähnen, dass in der Literatur für starke Elektrolyte bereits eine Anzahl von CDI-Modellen existiert, die größtenteils auf dem modified Donnan Ansatz oder Variationen davon basieren. Zum Beispiel wurde das modified Donnan Modell von Jande und Kim weiterentwickelt, um Versuche zu simulieren, die bei konstanter Stromstärke durchgeführt wurden [185]. Im Jahr 2015 wurde von Hemmatifar et al. ein Modell vorgestellt, das mit der Multiphysiken-Software COMSOL® erstellt wurde und die Verbindung zwischen der hydrodynamischen Strömung sowie dem Ionen- und dem Ladungstransport in zweidimensionalen porösen Kohlenstoffelektroden eines CDI-Systems untersuchte [186]. Hemmatifar et al. erweiterte anschließend das modified Donnan Modell um variable funktionale Oberflächengruppen auf dem Kohlenstoffmaterial, die sich entsprechend der Säure-Basen Theorie verhalten und somit Ladungsänderungen in Abhängigkeit zum pH-Wert aufweisen [187]. Dykstra et al. entwickelten ein dynamisches Modell, das die pH-Wert-Änderungen in einem MCDI-System darstellen kann und hierfür unterschiedliche Ionenbeweglichkeiten in Kombination mit dem Säure-Basen Gleichgewicht, chemischen Oberflächengruppen in den Mikroporen und Faradayschen Reaktionen berücksichtigt [188]. Außerdem wurde von Wang et al. ein dynamisches Ionentransportmodell vorgestellt, das zum Vergleich der kinetischen Eigenschaften und der Effizienz der Elektrosorption durch die Betriebsweise mit konstanter Stromstärke bzw. konstanter Spannung in MCDI-Zelle genutzt wurde. Zur Darstellung des Potentialunterschieds zwischen Mikro- und Makroporen wurde auch in diesem Fall

das modified Donnan Modell verwendet, wobei von der Abwesenheit von Oberflächengruppen ausgegangen wurde [189]. Dykstra et al. untersuchten ebenfalls die Effizienz dieser Elektrosorptionsmodi unter der Berücksichtigung der Energierückgewinnung, der Frischwasserausbeute und der Eluentenkonzentration auf der Basis ihres zuvor präsentierten Modells [190]. Diese Modelle wurden mit den Programmiersprachen C++ oder Matlab erstellt oder in die Multiphysiken-Software COMSOL® implementiert.

Ein kapazitiver Prozess kann, wie 1971 bereits von Johnson and Newman gezeigt wurde, auch durch Ersatzschaltbilder als Kombination von Kondensatoren und Widerständen dargestellt werden [64]. Aufbauend auf dieser Grundlage wurde im Rahmen dieses Projekts zur Simulation des gesamten Prozesses das Modell von Lenz et. al auf die Simulation der kapazitiven Prozesse mit organischen Molekülen angepasst [63]. Die hierfür verwendete objektorientierte Software-Entwicklungsumgebung war OpenModelica (im Folgenden als Modelica abgekürzt), die für die Simulation und Modellierung komplexer Systeme eingesetzt werden kann [191]. Das verwendete Modell basiert auf elektrochemischen, chemischen und elektrischen Modulen und ist dadurch in der Lage, die Einflüsse der Konzentrationen der einzelnen Substanzen, des pH-Werts, der Flussrate sowie der Betriebsart CC oder CV in die Berechnungen einzubeziehen.

Die Software-Entwicklungsumgebung OpenModelica ist kostenfrei verfügbar und enthält eine hohe Anzahl von Physik- bzw. Chemiemodulen, die auf einer grafischen Oberfläche miteinander durch Konnektoren verknüpft werden können, um Prozesse darzustellen. Ohne das hierzu eine Programmierung durch den Nutzer notwendig wäre, repräsentieren die grafischen Modulsymbole im Hintergrund gleichzeitig die zur Berechnung der zugehörigen Prozesse notwendigen Gleichungen. Durch die Verknüpfung der Module entsteht hierdurch ein Softwareprogramm, das das dynamische Verhalten des skizzierten Systems simuliert. Setzt man z.B. auf der grafischen Oberfläche einen Kondensator in einen Stromkreislauf ein, wird dementsprechend die Kondensatorgleichung in die Berechnung einbezogen [191]. Um die Module an das jeweilige System anzupassen, können die entsprechenden Parameter definiert werden. Neben den in der Standardbibliothek enthaltenen Modulen, können weitere Module erstellt und in weiteren Bibliotheken zusammengefasst werden. Die Darstellung des Stromkreislaufs und dessen Module ist durch die Standardbibliothek möglich. Zur Darstellung der chemischen Substanzen und deren Reaktionen in der Lösung wurde die "Library of Electro-Chemical models (version 1.1.0)", die von Mateják et. al erstellt wurde, verwendet [192]. Diese Bibliothek ermöglicht die Zuordnung mehrerer chemischer Substanzen zu einem bestimmten Volumen und ermöglicht Interaktionen zwischen mehreren Volumina. Die treibende Kraft der ablaufenden Reaktionen ist das chemische oder das elektrochemische Potential, wobei wie üblich der Gleichgewichtszustand angestrebt wird. Dafür werden den Substanzen thermodynamische Größen, wie die molare freie Standardbildungsenthalpie aber auch das Molekulargewicht und die elektrische Ladung zugeordnet, die in einer Liste hinterlegt werden können. Die Module verfügen über sogenannte Kon-

nektoren, über die zwischen den Modulen Informationen ausgetauscht werden. Für die verschiedenen Physik- bzw. Chemiebereiche existieren dabei separate Konnektoren, wie z.B. ein elektrischer Konnektor (Strom, Spannung) sowie ein Konnektor für chemische Potentiale und Stoffströme.

Generell wird zwischen den flow Variablen und den nonflow Variablen unterschieden. Zu den flow Variablen gehört der molare Stoffstrom in mol/s und die Stromstärke in A, zu den nonflow Variablen die Konzentration in mol/m³ und das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_i$ der Substanz in J/mol. Nach der Kirchhoff'schen Regel wird für jede der n Verbindungen einer flow Variablen automatisch eine Gleichung und für non-flow Variablen n-1 Gleichungen erstellt [192, 193].

Das elektrochemische Potential ist dabei ähnlich definiert wie das bereits vorgestellte chemische Potential aus Kapitel 2.1.1 - Gleichung (2.9), wobei die Gleichung um das elektrische Potential ϕ , die Valenzzahl z des Ions i und die Faraday Konstante F erweitert wird.

$$\bar{\mu}_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln(a_i) + F \cdot z_i \cdot \phi \quad (4.56)$$

Es ist leicht zu sehen, dass sich das chemische Potential direkt aus dem elektrochemischen Potential ergibt, falls das elektrische Potential gleich Null ist ($\phi = 0$ V).

Das Modul "ElectronTransfer" in der Bibliothek für elektrochemische Modelle ist eine Art Transfermodul, das eine Übertragung der Ladung von elektrischen Bauteilen in die Lösung ermöglicht. Allgemein ermöglichen solche Transfermodule die Verknüpfung von Modulen aus unterschiedlichen Physikbereichen und ermöglichen somit den Aufbau eines Multiphysik-Modells. Die Zugehörigkeit der Module und der Kreisläufe im Modell zu den Physikern wird durch die Farbe der Konnektoren und der Verbindungen gekennzeichnet. Zum Beispiel werden die elektrochemischen Reaktionen durch lila Verbindungen dargestellt, während ein elektrischer Kreislauf durch blaue Verbindungen dargestellt wird. Eine umfassende Darstellung der Bibliotheken dieser Programmiersprache und Beispiele zu deren Anwendung können der Literatur entnommen werden [192–194].

4.4.1. Allgemeiner Aufbau des Modells

In Abbildung 4.3 ist ein vereinfachtes Modell dargestellt, das die reversible Adsorption von NaCl in einem CDI-System bei konstanter Spannung darstellen kann. Die Abbildung ist dem Modell, wie es in Modelica mit der grafischen Oberfläche dargestellt wird, nachempfunden. Mit der elektrochemischen Bibliothek ist es möglich, die Substanzen bestimmten Bereichen bzw. Lösungskompartimenten zuzuordnen (lila gestichelte Boxen), in denen für alle Substanzen die gleichen Druck- und Temperaturbedingungen herrschen. Die Zugehörigkeit einer Substanz zu einem Lösungskompartiment wird über eine gelbe Verbindungslinie zum "substance port" der Lösung dargestellt. Diese Lösungskompartimente

entsprechen den Volumina im dargestellten System, wie zum Beispiel dem Vorratsgefäß der Feedlösung, die über den Zulauf in die Zelle eingespeist wird oder dem Lösungsvolumen, das in den Mikroporen der Elektroden vorliegt. Um diese optisch unterscheiden zu können, wurden die zu den Elektroden gehörenden Volumina in Abbildung 4.3 grau und die sonstigen Lösungen blau hinterlegt.

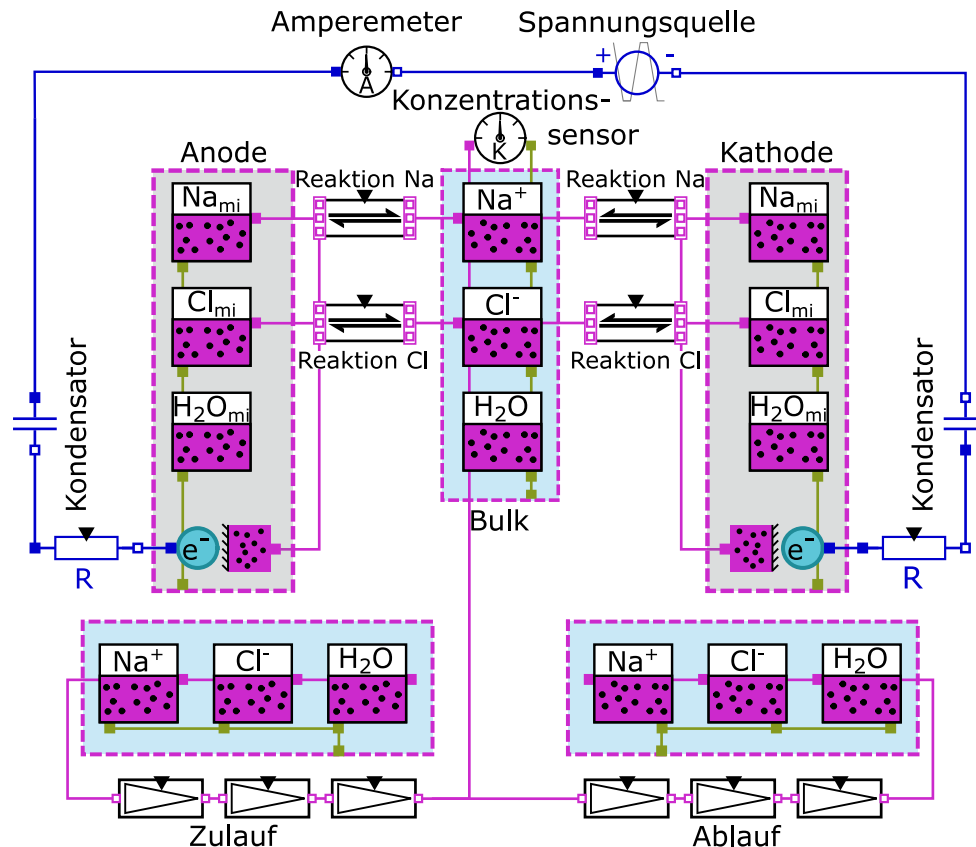


Abbildung 4.3.: Dargestellt ist ein mittels der Programmiersprache Modelica erstelltes Modell eines CDI-Systems für die Adsorption von NaCl. Es besteht aus den übergeordneten Lösungskompartimenten des Zulaufs-, des Ablaufs-, sowie der Bulklösung, die jeweils die ionischen Spezies in zeitlich veränderlicher Konzentration enthalten. Des Weiteren sind die Lösungskompartimente der Mikroporenvolumina in den Elektroden mit den darin adsorbierten Spezies dargestellt. Eine Verbindung, die den Molekülaustausch zwischen diesen Abschnitten ermöglicht, ist durch lila Verbindungslinien dargestellt. Die Elektroden sind außerdem über einen Stromkreislauf mit Spannungsquelle, Amperemeter, Kondensatoren und Widerständen miteinander verbunden, die blau dargestellt sind.

Durch die separate Anordnung der Bulklösung innerhalb des CDI-Moduls sowie der akkumulierten Ablauflösung ist es möglich, die Konzentrationsänderung in diesen Volumina zu betrachten, während die Konzentration des Feedstroms konstant bleibt. In den Lösungen ist das Wasser (H_2O), sowie Na^+ - und Cl^- -Ionen definiert und durch die lilanen Module repräsentiert. Für die Elektroden sind zusätzlich die Spezies in adsorbierter und daher elektroneutraler Form dargestellt. Außerdem wird das Wasser in den Elektroden durch einen anderen Substanzparameter beschrieben, als das Wasser in den restlichen Lösungen und darum mit dem Index "mi" gekennzeichnet, wobei dies eine Berücksichtigung des

messbaren Mikroporenvolumens ermöglicht. Der molare Fluss der drei Substanzen aus der Feedlösung in den Bulk bzw. von dort zum Ablauf wird über 'Stoffstrompumpen' realisiert. Mit diesen kann die Flussrate in die CDI-Zelle beliebig variiert werden. Der Stromkreislauf in dem System, der durch die blauen Verbindungen erkennbar ist, besteht aus einer Spannungsquelle, einem Amperemeter zur Überwachung der Stromstärke, sowie jeweils einem Kondensator und einem Widerstand pro Elektrode. Verbunden sind die Elektroden, wie bereits beschrieben, über ein Modul, das den Elektronentransfer zwischen den chemischen Substanzen und dem Stromkreislauf ermöglicht. Die mit einem Doppelpfeil gekennzeichneten chemischen Reaktionsmodule zwischen den Substanzen in der Bulklösung sowie den zugehörigen adsorbierten Spezies dieser Substanzen ermöglichen den Transfer der Ionen in die Mikroporen oder in die Bulklösung. Da hierbei auch immer ein Transfer von Elektronen in bzw. aus der Elektrode erfolgen muss, besteht auch eine Verbindung zwischen dem Elektronentransfermodul und diesen Reaktionsmodulen.

So wird zum Beispiel bei der Aufnahme eines Na^+ -Ions in die Mikroporen der Kathode die Aufnahme eines Elektrons aus dem Stromkreis in die Elektrode benötigt, um die Elektroneutralität sicherzustellen. Dies bedeutet auch, dass die Aufnahme eines Cl^- -Ions die Abgabe eines Elektrons von der Anode zur Folge hat. Die entsprechende Reaktion ist reversibel und kann für eine Substanz A mit der Valenz z_A wie folgt dargestellt werden:



Diese Darstellung entspricht zwar auf den ersten Blick einer Redoxreaktion, was der Reversibilität des kapazitiven Prozesses widerspricht. Betrachtet man jedoch die Makroebene, wird hier lediglich die Elektroneutralität im Elektrodenmaterial durch die Aufnahme des Elektrons in das Kohlenstoffmaterial aufrecht erhalten, wenn ein Ion in den Mikroporen adsorbiert. Wie in (4.57) durch den kinetischen Koeffizienten k_A angedeutet, kann im Modelica Modell durch die elektrochemische Bibliothek eine Reaktionsgeschwindigkeit vorgegeben werden. Da der kinetische Koeffizient als Vorfaktor auf die Differenz der chemischen Potentiale der Produkte und Edukte einwirkt, wird er in der Einheit $\frac{\text{mol}^2}{\text{J}\cdot\text{s}}$ dargestellt. Im verwendeten Modell wurde die Reaktionsgeschwindigkeit so hoch gesetzt, dass die eigentliche Adsorptionsreaktion sich nicht limitierend auf die Kinetik auswirkt. Die Limitierung der Adsorptionsrate resultiert vielmehr aus Widerständen des Elektronen- und Ionentransports, die in diesem stark vereinfachten Modell durch die konstanten Ohmschen Widerstände im Stromkreislauf repräsentiert werden. Alternativ zur Elektronenübertragung ist der Ladungsausgleich in den Elektroden auch durch die Adsorption eines Adsorptivs entgegengesetzter Ladung möglich, wie es im potentialfreien Zustand der Fall ist.

Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn die mit den stöchiometrischen Faktoren gewichtete Summe der Gibbs Energien der Produkte und Edukte gleich Null ist. Analog

zu Gleichung (2.11) kann dies dargestellt werden durch:

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^k \nu_i \bar{\mu}_i = 0 \quad (4.58)$$

Das entspricht der Gleichgewichtsbedingung, dass das elektrochemische Potential der adsorbierten Spezies in den Mikroporen, dem elektrochemischen Potential der gelösten Spezies in der Bulklösung bzw. in den Makroporen entsprechen muss. Also gilt:

$$\bar{\mu}_{i,mi} = \bar{\mu}_{i,ma} \quad (4.59)$$

Ersetzt man weiter $\bar{\mu}_{mi,i}$ und $\bar{\mu}_{ma,i}$ durch Gleichung (4.56) und nimmt an, dass das betrachtete System eine stark verdünnte Lösung ist, wodurch die Aktivitäten vernachlässigt und mit den molaren Konzentrationen gerechnet werden kann, so erhält man:

$$c_{i,mi} = c_{i,ma} \cdot e^{-z_i \cdot \Delta\varphi_D + \Delta\mu_i^0} \quad (4.60)$$

Dieser Ausdruck entspricht der Definition der Mikroporenkonzentration des modified Donnan Modells (siehe Gleichung (4.35)) mit dem chemischen Attraktionsterm dargestellt durch die Differenz zwischen den chemischen Standardpotentialen der Adsorptive in den Mikroporen und in den Makroporen $\Delta\mu_i^0$. Die Berechnung der Mikroporenkonzentration beruht also bei beiden Modellen auf der gleichen Grundlage.

Die Limitierung der Ionenaufnahme in die elektrochemische Doppelschicht der Elektroden wird im Modell durch die elektrische Kapazität der Kondensatoren realisiert. Somit kann die Kapazität einfach an die realen Bedingungen in der CDI-Zelle angepasst werden. Außerdem kann durch den Kondensator eine realistische Darstellung des Potentialabfalls in der Sternschicht in Abhängigkeit von der Beladung dargestellt werden. Die Ladungsmenge, die pro Elektrode gespeichert werden kann, setzt sich anhand der Kondensatorgleichung (2.25) für das Sternpotential wie folgt zusammen:

$$Q = C \cdot \Delta\phi_{Stern} \quad (4.61)$$

Über das Faraday-Gesetz kann die Ladungsmenge in die Menge an gespeicherten Ionen umgerechnet werden.

$$Q_m = F \cdot \sum c_{i,mi} \cdot z_i \quad (4.62)$$

Wie im Grundlagenkapitel erläutert, wird die Gesamtspannung durch mehrere Spannungsabfälle reduziert und nur ein Teil für die kapazitive Adsorption aufgewandt. Unter ande-

rem werden die Potentialabfälle durch die Elektrolytlösung, durch die Zuleitungen, die Stromkollektoren und die Sternschicht berücksichtigt. Um die Konzentrationsabhängigkeit des Spannungsabfalls im Elektrolyten zu berücksichtigen, wird der Widerstand in Abbildung 4.3 durch einen variablen Widerstand ersetzt, der sich aus der Summe aus einem konstanten Widerstand für die Zuleitungen und Stromkollektoren (R_0) und dem Elektrolytwiderstand $R_{Elektrolyt}$, in den die variable Bulkkonzentration in der CDI-Zelle einfließt, ergibt (vgl. Abbildung 4.4).

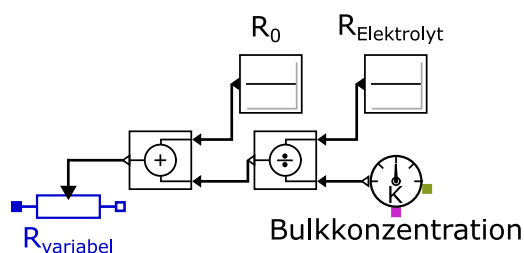


Abbildung 4.4.: Der konzentrationsabhängige Widerstand der Elektrolytlösung kann in Open-Modelica wie dargestellt berücksichtigt werden. Zum konstanten Widerstand der Stromzuführung des Systems R_0 wird der Elektrolytwiderstand $R_{Elektrolyt}$ addiert, in den die variable Bulkkonzentration in der CDI-Zelle einfließt.

Als Erweiterung des Modells aus Abbildung 4.3 kann zudem die Dissoziation des Wassers in das Modell implementiert werden. Diese Erweiterung hat den Vorteil, dass während der Adsorption auftretende pH-Wert-Änderungen in der Lösung berücksichtigt werden können. Die Umsetzung dafür erfolgt, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, als Reaktion zwischen den dissoziierten Spezies und Wasser innerhalb eines Lösungskompartiments. Außerdem kann auch eine mögliche Adsorption der Dissoziationsprodukte des Wassers berücksichtigt werden.

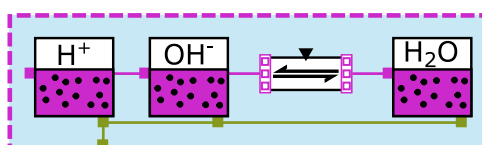


Abbildung 4.5.: Die Dissoziation von Wasser kann in Modelica als die Reaktion zwischen den Hydroxid- und Wasserstoffionen zu einem Wassermolekül dargestellt werden.

4.4.2. Berücksichtigung der Dissoziation und Adsorption mehrfach protonierter Säuren

Die Darstellung der Dissoziationsgleichgewichte einer mehrfach protonierten Säure in wässriger Lösung wurde mit Modelica analog zur Dissoziation des Wassers implementiert. Ein Modell, das die Konzentrationen der drei Spezies einer zweiprotonigen Säure berechnen kann, ist in Abbildung 4.6 dargestellt. Das vollständig deprotonierte Säureanion wird durch " A^{2-} " repräsentiert, entsprechend die ein und zweifach protonierten Spezies mit " AH^- " bzw. " AH_2 ". Wie zu erkennen ist, müssen drei Reaktionen berücksichtigt

werden, um alle Dissoziationsprozesse in der Lösung zu beschreiben. Dazu gehören die zwei Dissoziationsreaktionen der Säure sowie das über die Protonen damit gekoppelte Dissoziationsgleichgewicht des Wassers.

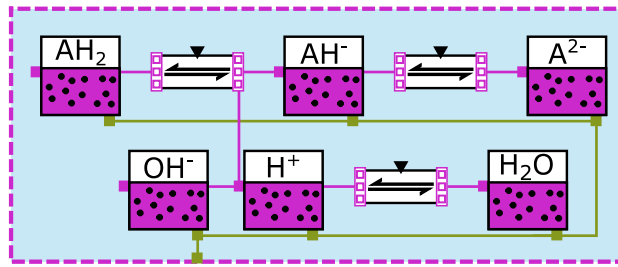


Abbildung 4.6.: Die Dissoziation einer zweiwertigen Säure kann in Modelica als die Reaktion zwischen den geladenen Molekülen mit Wasserstoffionen dargestellt werden. In dem abgebildeten Modell wird parallel die Dissoziation des Wassers berücksichtigt, da dieses über die Protonenkonzentration mit den Dissoziationsgleichgewichten der Säure gekoppelt ist.

Zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands sind für Modelica lediglich die Differenzen der chemischen Standardpotentiale ausschlaggebend. Das bedeutet, dass das chemische Standardpotential einer Spezies als Referenzwert zu Null gesetzt werden kann, und sich die anderen chemischen Standardpotentiale daran ausrichten. Diese relativen chemischen Standardpotentiale werden in der Substanzbibliothek für Standardbedingungen ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ bar}$) auch als freie molare Bildungsenthalpie der Substanzen bezeichnet. Die Differenzen ergeben sich aus der Summe der chemischen Standardpotentiale aller an einer Reaktion beteiligten Spezies multipliziert mit den stöchiometrischen Faktoren.

Betrachtet man die Reaktionsgleichung einer dissoziierenden Säure (vgl. Gleichung (4.1)) bietet sich als Referenzmolekül das Wasserstoffion an, dessen chemisches Standardpotential auf Null gesetzt wird. Nachdem die Dissoziationskonstanten in der Literatur zu finden sind, kann über Gleichung (2.10) z.B. durch die Vorgabe des chemischen Standardpotentials der undissoziierten Spezies leicht das der dissoziierten Spezies bestimmt werden. Für die Bibliothek steht eine große Auswahl an Informationen zu Ionen zur Verfügung, die in dieser Arbeit genutzt wurden [195].

4.4.3. Kapazitive Adsorption

Zur Betrachtung der kapazitiven Adsorption von mehrfach protonierten Molekülen in einer CDI-Zelle wurde das in Abbildung 4.3 beschriebene Modell durch die Dissoziation von Wasser (vgl. Kapitel 4.4.1), die auftretenden Spezies einer zwei-protonigen Säure sowie die zugehörigen Dissoziations- und Adsorptionsreaktionen ergänzt (vergleiche Abbildung 4.7). Wie zuvor beschrieben, handelt es sich bei diesem Modell um die Darstellung eines zwei-Elektroden Setups mit der Möglichkeit, die Konzentration der Substanzen im Bulk, dem Ablauf und innerhalb der Mikroporen der Elektroden während der Adsorption oder der Desorption zu untersuchen. Zusätzlich zu den Säureanionen werden in diesem Modell

Natriumionen in den Lösungen und den Elektroden berücksichtigt, da zur Einstellung des pH-Wertes NaOH verwendet wurde. Um das Modell übersichtlicher zu gestalten, wurden in dieser Darstellung die Chlorionen nicht eingefügt, die zusätzlich berücksichtigt wurden, wenn die Feedlösung mit HCl angesäuert wurde. Zur Berücksichtigung der in realen CDI-Systemen auftretenden Verlustströme wurde in Parallelschaltung zur gesamten CDI-Zelle ein zusätzlicher Strompfad über einen Ohmschen Widerstand eingefügt. Hierdurch ergibt sich ein spannungsabhängiger Verluststrom, der auch aufrechterhalten bleibt, wenn die Kapazität der Kondensatoren ausgeschöpft ist. Diese Charakteristik entspricht in guter Näherung der eines Verluststroms aufgrund von parasitären Redoxreaktionen.

Schließlich ist zu erwähnen, dass das beschriebene Modell sehr einfach auf den Fall einer kapazitiven Adsorption mit Constant Current (CC) Betriebsweise umgestellt werden kann. Hierzu ist lediglich das Modul für eine konstante Spannungsquelle durch das Modul für eine konstante Stromquelle zu ersetzen. Eine weitere Anpassung des Modells ist nicht notwendig, was einen klaren Vorteil gegenüber klassischen CDI-Modellen bedeutet, bei denen die Implementation des CC-Betriebsmodus mit umfangreicheren Umstellungen innerhalb des programmierten Gleichungssystems verbunden ist.

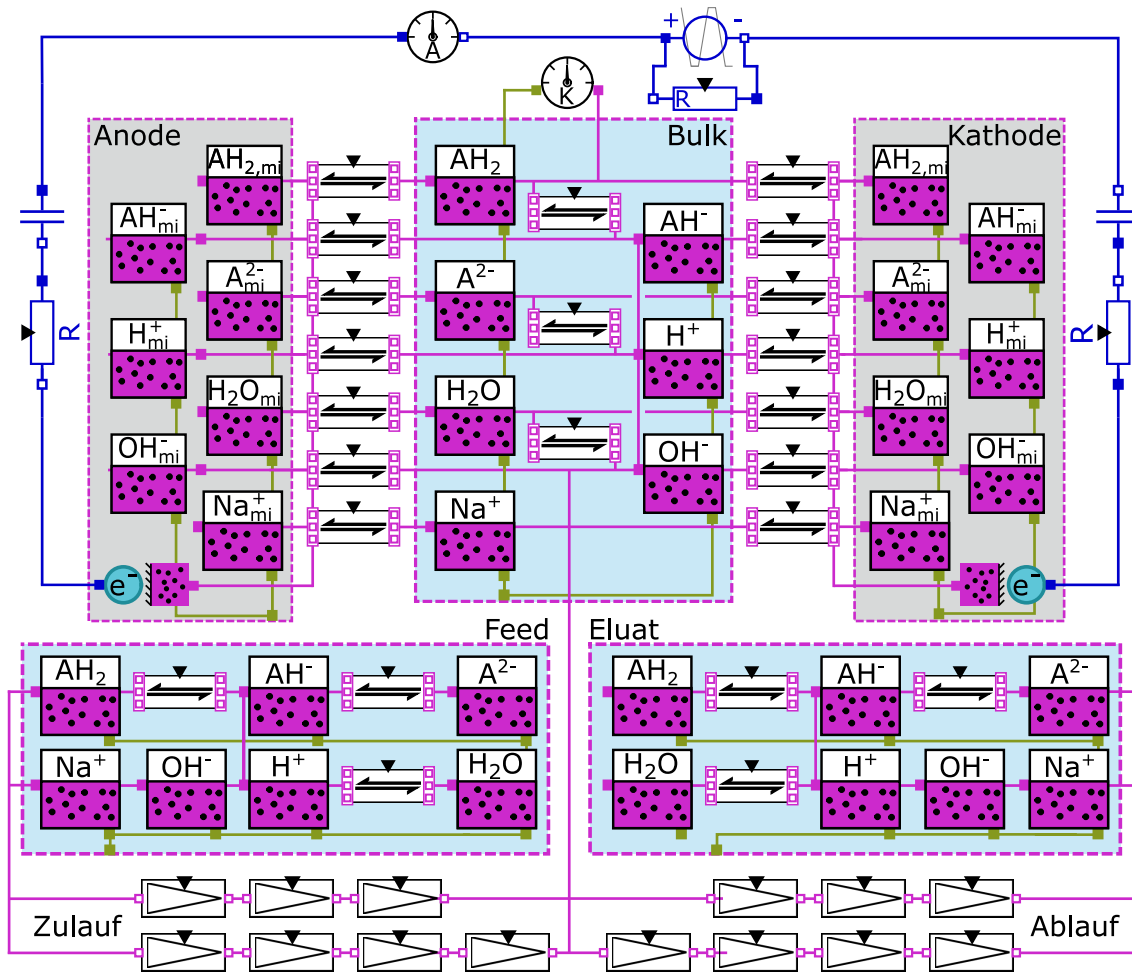


Abbildung 4.7.: Dargestellt ist das Modell zur Simulation der Elektrosorption mehrwertiger Säuren mit der Software Modelica in einem zwei-Elektroden Setup mit Zu- und Ablauf, sowie einer Bulk-Lösung zwischen den Elektroden.

5. Ergebnisse und Diskussion

Die wichtigsten Ergebnisse, die im Rahmen dieser Arbeit erzielt wurden, werden in diesem Kapitel dargestellt und diskutiert. Dazu findet ein Vergleich der Ergebnisse mit dem aktuellen Stand der Wissenschaft statt.

5.1. Charakterisierung der Kohlenstoffmaterialien

Zur Simulation der potentialfreien Adsorption und der Elektrosorptionsprozesse ist die Charakterisierung des Elektrodenmaterials essenziell, da die Adsorption allgemein an der Phasengrenze zwischen dem Elektrolyten und der Elektrode stattfindet. In dieser Arbeit wurde mit pulverförmigen Kohlenstoffmaterialien und mit Kohlenstoffelektroden gearbeitet. Die Charakterisierung wurde anhand mehrerer Methoden durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche, dem Porenvolumen und der Porengrößenverteilung wurden BET Messungen durchgeführt. Die größte spezifische Oberfläche konnte dabei für die Kohlenstoffelektrode der CDI-Zelle Ecomite U mit $1692 \text{ m}^2/\text{g}$ gemessen werden. Die spezifischen Oberflächen der Aktivkohle Carbopal SC11 und des Kohlenstoffrußes C-Nergy sind mit zirka 50% bzw. 4% der spezifischen Oberfläche des Elektrodenmaterials Ecomite U vergleichsweise niedrig. Neben der spezifischen Oberfläche ist die mittlere Porenweite ein wichtiger Parameter für die Abschätzung der Adsorptionskapazität von Kohlenstoffmaterialien. Eine Porenweite von ungefähr 2 nm ist Voraussetzung für eine ausreichende Überlappung der diffusen Doppelschichten, um ein nahezu konstantes Potential in den Mikroporen zu erhalten. Da alle Kohlenstoffmaterialien eine geringere mittlere Porenweite als 2 nm aufweisen, kann das Modell für die Simulation der Elektrosorption angewendet werden. Im Vergleich zu den untersuchten Molekülen ist diese Porenweite jedoch groß genug, so dass kein Größenausschluss der Moleküle zu erwarten ist. Unter Vernachlässigung der Hydrierung der beiden Moleküle wurde für Maleinsäure ein maximaler Durchmesser von 0,58 nm

und für Phenylalanin ein maximaler Durchmesser von etwa 0,79 nm bestimmt ¹. Durch die Hydratisierung der Moleküle wird die Größe noch einmal steigen, allerdings ist diese Vergrößerung im Verhältnis zur Molekülgröße nicht relevant. Ein Beispiel zur Bestimmung der mittleren Porengröße durch die BET-Messung für den Kohlenstoff Ecomite U ist im Anhang in Kapitel E aufgeführt. Außerdem konnten anhand der Ergebnisse weitere Parameter, wie die Dichte der Elektrode und die Porosität der Materialien, wie in Kapitel 2.3.2.4 beschrieben, berechnet werden. Die Porosität der Materialien spielt für die Berechnung der effektiven Diffusionskoeffizienten innerhalb der Elektroden und damit für die Simulation der Adsorptionskinetik eine wichtige Rolle. Durch die Partikelgrößenanalyse wurde zudem der mittlere volumetrische Durchmesser der Partikel des Kohlenstoffmaterials bestimmt. Die entsprechenden Diagramme der Verteilungsdichte und der Verteilungssumme sind im Anhang in Abbildung A.1 dargestellt.

Tabelle 5.1.: Eigenschaften der untersuchten Kohlenstoffmaterialien und CDI-Elektroden.

Parameter	Ecomite U	Carbopal SC11	C-Nergy
Spezifische Oberfläche (m ² /g)	1692	909	63
Porenvolumen (cm ³ /g)	0,62	0,31	0,02
Porenweite (nm)	1,9	1,8	1,9
Dichte der Elektrode (g/cm ³)	0,67		
Partikelporosität	0,58	0,41	0,03
Gesamtporosität	0,7		
Partikelgröße D ₅₀ (μm)		37,6	34,5
Wasseranteil (%)	24,1	1,66	1,74
Spezifische Kapazität (F/g)	45		
Dicke der Elektrode (μm)	254		

Wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben, wurde die zyklische Voltammetrie zur Bestimmung der elektrischen Kapazität der Kohlenstoffelektrode eingesetzt. Für die CV-Experimente wurde eine Probe der Kohlenstoffelektrode über einen Golddraht kontaktiert und mit einer platinieren Gegenelektrode sowie einer Ag/AgCl Referenzelektrode in einem Reaktionsgefäß mit einer 50 mM NaCl-Lösung als Elektrolyt untersucht. Während des Versuchs wurde das Open Circuit Potential von 0,1 V um ±0,1 V mit einem Spannungsvorschub von 0,1 mV/s variiert. Die gemessenen zyklischen Voltammogramme des zweiten und dritten Zyklusses sind in Abbildung 5.1 dargestellt.

¹Zur Bestimmung des maximalen Durchmessers der Moleküle wurde die Software *PubChem 3D Viewer v2.0* verwendet.

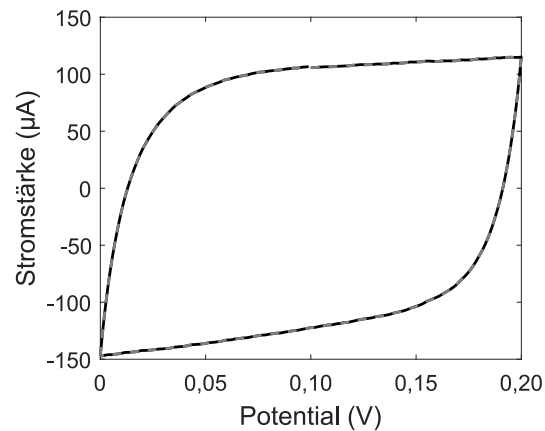


Abbildung 5.1.: Dargestellt sind der zweite (schwarz) und dritte Zyklus (graue Striche) des zyklischen Voltammogramms der Elektrode, die in den Ecomite U CDI-Systemen genutzt wurden.

Das in Abbildung 5.1 dargestellte zyklische Voltammogramm entspricht im untersuchten Spannungsbereich nahezu der Form eines idealen Kondensators, wodurch davon ausgegangen werden kann, dass während der Messung keine störenden Nebenreaktionen stattgefunden haben. Wie in Kapitel 3.7.2 beschrieben, wurde aus dem Kurvenverlauf des CV-Diagramms für die Elektrode eine Kapazität von $45 \pm 0,16$ F/g bestimmt.

Durch die Aufnahmen der verwendeten Kohlenstoffmaterialien mit dem Rasterelektronenmikroskop kann unter anderem deren Topographie näher betrachtet werden.

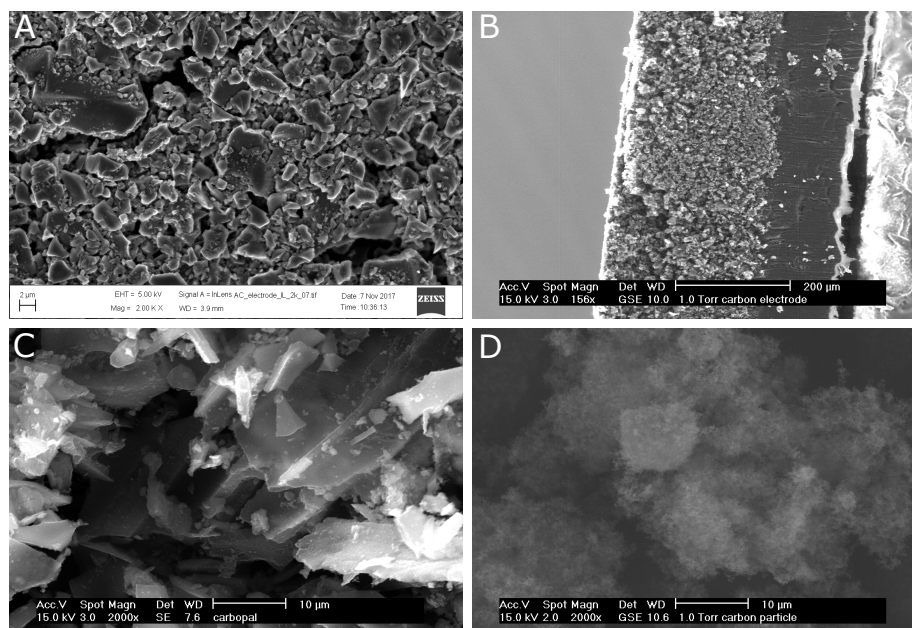


Abbildung 5.2.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der untersuchten Kohlenstoffmaterialien. Dargestellt in 2000-facher Vergrößerung sind A: die Oberfläche der Kohlenstoffelektrode Ecomite U, C: Das Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11, D: das Kohlenstoffmaterial C-ENERGY Super C65 in 155-facher Vergrößerung B: der Querschnitt der Kohlenstoffelektrode Ecomite U.

In Abbildung 5.2 A ist die Kohlenstoffelektrode Ecomite U in der Aufsicht dargestellt, wobei hier deutlich die einzelnen Partikel des Kohlenstoffmaterials zu erkennen sind, aus denen die Elektrode besteht. Daher kann von einer geringen Verklebung der Partikel des Kohlenstoffmaterials durch das bei der Elektrodenherstellung eingesetzte Bindemittel ausgegangen werden, was eine gute Diffusion der Ionen durch die Makroporen in tiefere Bereiche der Kohlenstoffschicht begünstigt. Ein weiterer Faktor, der eine schnelle Diffusion in die Aktivkohle begünstigt, sind die feinen Risse, die zu erkennen sind. Durch die Aufnahme des Querschnitts der Ecomite U Elektrode konnte deren Dicke auf 254 μm bestimmt werden (Abbildung 5.2 B). Die in Abbildung 5.2 C dargestellten Carbopal SC11 Partikel weisen im Vergleich zu dem Kohlenstoffmaterial C-ENERGY Super C65 (Abbildung 5.2 D) klare Kanten und grobe Strukturen auf. Der Kohlenstoffruß von C-ENERGY hat eine feine Struktur mit vielen sehr kleinen Partikeln im Nanometerbereich. Die durchschnittliche volumetrische Partikelgrößenverteilung spiegelt diesen Sachverhalt zwar nicht wider, wobei mögliche Gründe dafür die Hydrophobizität und die daraus resultierenden Agglomerate von C-ENERGY Super C65 und die untere Grenze der messbaren Partikelgröße von 0,5 μm sein können.

Da Aktivkohle in der Regel aus pflanzlichen Materialien hergestellt wird, bleiben nach der Herstellung verschiedene Spurenelemente des Ausgangsmaterials zurück, die beim Kontakt mit Wasser als Ionen in die Lösung gelangen können. Um die verwendeten Kohlenstoffmaterialien auf den Gehalt leachbarer Metallionen hin zu untersuchen, wurden 160 mg in 10 mL Reinstwasser für 48 Stunden suspendiert und das Wasser anschließend mittels ICP-OES auf die Anwesenheit von Kationen untersucht. Im messbaren Bereich lagen dabei lediglich Calcium, Kalium, Magnesium, Natrium und Silizium, wobei der Höchstwert bei Carbopal SC11 für Natrium gemessen wurde (eine vollständige Auflistung der untersuchten Kationen und der Beladung des verwendeten Kohlenstoffmaterials befindet sich in Tabelle B.1 im Anhang). Beim Einsatz von einem Kilogramm dieses Kohlenstoffmaterials werden demnach 4,4 mmol Natriumionen in einem Liter gelöst. Bei den durchgeführten Versuchen wurden 20 mg des Kohlenstoffmaterials und Volumina von 1,5 mL eingesetzt, was einer maximalen Konzentration von 0,06 mmol/L an Natriumionen entspricht. Da diese Werte im Verhältnis zu den eingesetzten Stoffmengen der Zielsubstanz sehr gering sind, wurde dieser Einfluss vernachlässigt. Auf eine Untersuchung der Kohlenstoffelektroden der CDI-Zelle wurde hier verzichtet, da diese vor der Verwendung gespült und mit einer NaCl-Lösung mehrere Adsorptions-/Desorptionszyklen durchgeführt wurden, sodass für die folgenden Untersuchungen keine aus den Elektroden gelöste, andere Ionenarten zu erwarten sind.

Eine Untersuchung der funktionellen Oberflächengruppen der drei Kohlenstoffmaterialien wurde mittels Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie durchgeführt, wobei die Proben der verwendeten Kohlenstoffmaterialien im Hochvakuum mit einer monochromen Röntgenstrahlung bestrahlt wurden. Auf Grund der photoelektrischen Effekte können Spektren

erfasst werden und durch entsprechendes Fitting die Oberflächengruppen bestimmt werden (siehe Anhang, Abbildung C.2). Dabei konnte festgestellt werden, dass bei dem Kohlenstoffmaterial der Ecomite U Elektrode die höchste Dichte an Stickstoff und Sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen auftritt (insgesamt 12,2%). Für Carbopal SC11 ist die Anzahl dieser Oberflächengruppen mit 4,1% bereits geringer und die geringste Menge an Oberflächengruppen mit 2% wurde für C-ENERGY Super C65 gemessen. Die funktionellen Gruppen können unter anderem zu pH-Wert-Verschiebung führen [196], aber auch mit den adsorbierten Spezies interagieren.

5.2. Potentialfreie Adsorption

In Kapitel 2.1 wurde die (potentialfreie) Adsorption als die Anreicherung von Ionen oder Molekülen an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen definiert. In der Elektrochemie findet dementsprechend auch eine potentialfreie Adsorption beim Kontakt der Elektrode mit der Elektrolytlösung statt. Durch die Equilibrierung vor der Elektrosorption und während der Desorptionsphase lagern sich Ionen an der Elektrode an. Da mit einer elektrischen Ladung, die im Vorzeichen dem an die Elektrode angelegten Potential entspricht, abgestoßen und damit desorbiert werden, führen diese Ionen zu einem Rückgang der für eine Deionisation der Lösung nutzbaren Elektrodenkapazität und zu einem Energieverlust für den Gesamtprozess. Eine Untersuchung des Ausmaßes und der Abhängigkeiten der potentialfreien Adsorption ist somit essentiell für die Optimierung und die Simulation der Elektrosorption. Aus diesem Grund werden die für organische Säuren auftretenden Mechanismen der potentialfreien Adsorption im Folgenden genauer diskutiert, wobei Passagen des Kapitels auf einer freien Übersetzung einer der im Rahmen der Dissertation entstandenen Publikation [197] beruhen.

5.2.1. Auswahl des Isothermenmodells

Die Auswahl eines passenden Isothermenmodells wird im Folgenden anhand des Beispiels der Adsorption von Maleinsäure an dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11 dargestellt. Dafür wurden zunächst experimentelle Untersuchungen anhand von Batchversuchen durchgeführt, wobei 1,5 mL der Lösung mit der Zielsubstanz mit 20 mg des Kohlenstoffmaterials in einem Reaktionsgefäß für 24 Stunden inkubiert wurden (vergleiche Kapitel 3.6.1). Als Ausgangskonzentrationen wurden 10, 15, 20 und 30 mmol/L gewählt, was einem Verhältnis zwischen der Stoffmenge und dem verwendeten Kohlenstoffmaterial von 0,75 bis 3,75 mmol/g bzw. 87 bis 435 mg/g entspricht. Die Lösungen wurden auf pH-Werte von 2, 3, 4,5, 5,5, 6,5 und 8,5 eingestellt. Nach der Equilibrierung wurde der Überstand durch Zentrifugation mit anschließender Filtration abgetrennt. Anschließend wurde der pH-Wert erneut gemessen, die Konzentration der organischen Säure photometrisch bestimmt und darüber die adsorbierte Stoffmenge ermittelt. Die Anpassung der Parameter der Isothermenmodelle ist auf Grund der pH-Wert-Änderung, die durch

die Adsorption der organischen Moleküle auftrat, nicht trivial, da eine Isotherme in der Regel für einen konstanten pH-Wert definiert ist. Aus den Versuchsdaten konnte daher keine Anpassung einzelner Isothermen für feste pH-Werte erfolgen, sondern das gesamte komplexe Gleichungssystem zur Beschreibung der gekoppelten Adsorptions- und Dissoziationsvorgänge einer zweiprotonigen Säure mit insgesamt neun Unbekannten musste unter Einbezug aller experimentellen Daten über den kompletten untersuchten pH-Wert-Bereich simultan gefittet werden. Um dieses Problem zu lösen, wurde die Anpassung der Parameter über den in Abschnitt 4.2.1 beschriebenen genetischen Algorithmus durchgeführt. Eine Betrachtung zum Einfluss der Populationsgröße des genetischen Algorithmus und ein Vergleich mit dem im Programm Matlab implementierten genetischen Algorithmus ist im Anhang (Kapitel D) zu finden. Die Auswertung wurde 100-mal mit einer Limitierung der Iterationsschritte auf jeweils 200000 durchgeführt und die Mittelwerte und Standardabweichungen der resultierenden 100 Parametersätze für die Erstellung der Grafiken und folgende Berechnungen genutzt. Durchgeführt wurde die Anpassung für das kompetitive Multikomponenten-, das teilkompetitive Multikomponenten- und das kooperative Moreau-Modell (Abbildung 5.3). Die in der Abbildung aufgetragenen Kreise markieren die experimentellen Ergebnisse, wobei es sich stets um den Mittelwert aus mindestens zwei Versuchsansätzen handelt. In der Abbildung ist die resultierende Gesamtbeladung aller Spezies der organischen Säure über dem sich einstellenden Gleichgewichts-pH-Wert (pH_{Glgw}) der Lösung aufgetragen. Zudem markiert die Farbe des Symbols die sich einstellende Gleichgewichts-Gesamtkonzentration aller Spezies der organischen Säure in der Lösung. Für einen direkten Vergleich der experimentellen und über das Modell vorhergesagten Werte wurden für die jeweiligen experimentellen Gleichgewichts-pH- und -konzentrationswerte die zugehörigen theoretischen Beladungen berechnet und in Form quadratischer Symbole in die Abbildung eingetragen. Im Idealfall liegen die Kreise und die Quadrate exakt aufeinander, anderenfalls tritt eine Verschiebung parallel zur y-Achse auf. Schließlich sind in Abbildung 5.3 theoretische Beladungsverläufe für vier Konzentrationen über den gesamten pH-Wert-Bereich von 0 bis 12 eingezeichnet. Diese Beladungsverläufe haben keinen direkten Bezug zu den experimentellen Werten und sollen lediglich den Verlauf der pH-Wert-abhängigen Beladungsvorhersage der Modelle für unterschiedliche Gleichgewichts-Gesamtkonzentrationen der organischen Säure wiedergeben. Nachdem die Abbildungen 5.3 A, B und C auf den gleichen experimentellen Daten beruhen, sind bei allen Abbildungen die gefüllten Kreise gleich positioniert. Eine weitere Visualisierung der Qualität der Anpassungen an die unterschiedlichen Isothermenmodelle ist im Anhang zu finden, wobei die berechnete über die experimentelle Beladung aufgetragen ist (siehe Abbildung 5.4 im Anhang).

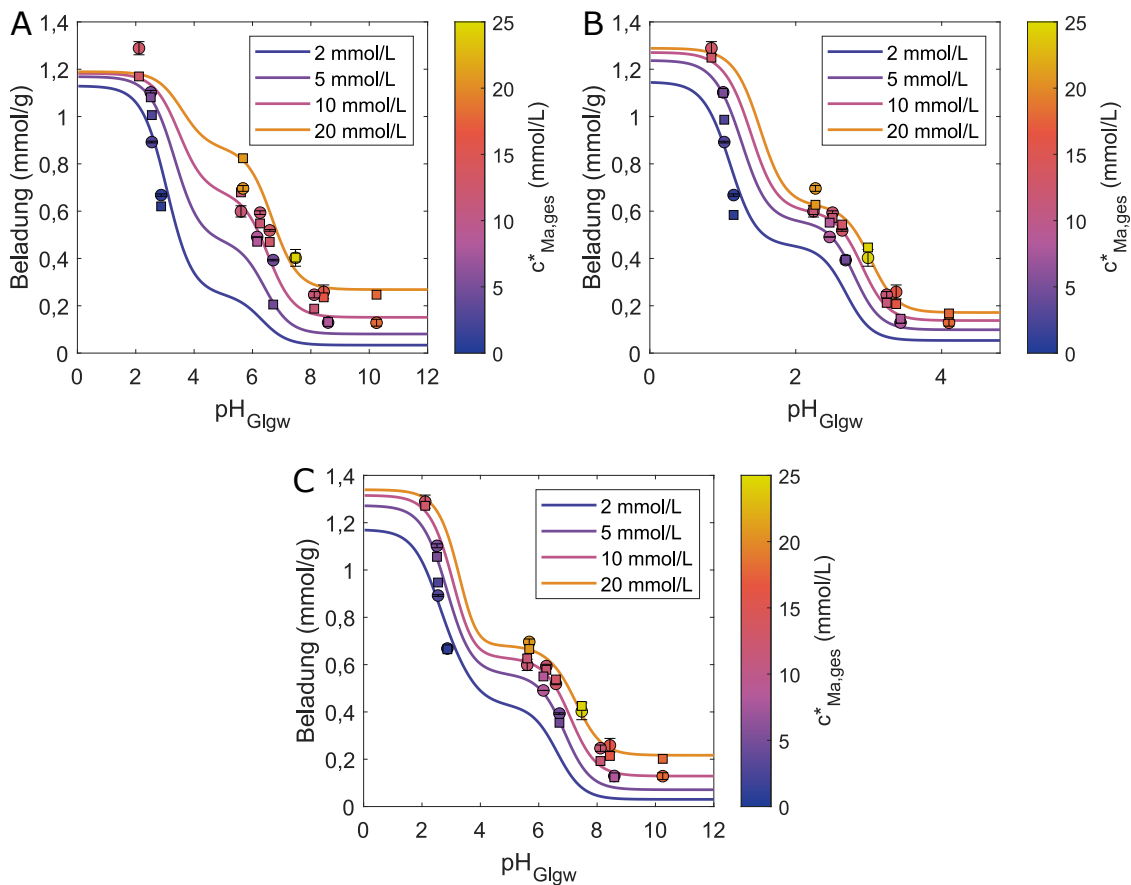


Abbildung 5.3.: Beladungsverläufe der potentialfreien Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11. Die experimentellen Daten werden in den Teilplots A, B und C durch drei unterschiedliche Mehrkomponenten Isothermen-Modelle gefittet. Als Ausgangskonzentration für die dargestellten Experimente wurden Konzentrationen von 10, 15, 20 und 30 mmol/L und pH-Werte zwischen 2 und 8,4 eingestellt. Die experimentell bestimmten Beladungen sind entsprechend der resultierenden Gleichgewichtskonzentration eingefärbt und als Kreise über dem Gleichgewichts-pH-Wert abgebildet. Dazu sind die vom Modell vorhergesagten Beladungen für den entsprechenden pH-Wert und die Konzentration im Gleichgewicht als Quadrate abgebildet. Um den allgemeinen Verlauf der Beladungen darzustellen, sind die berechneten Verläufe für konstante Gleichgewichtskonzentrationen von 2, 5, 10 und 20 mmol/L über den gesamten pH-Wert-Bereich abgebildet. A: Anpassung des kompetitiven Langmuir-Modells an die experimentellen Daten, B: Anpassung des teilkompetitiven Langmuir-Modells an die experimentellen Daten, C: Anpassung des Moreau-Modells an die experimentellen Daten. (Farbskala: ametrine [198])

Für die in den Abbildungen 5.3 A, B, C dargestellten experimentell ermittelten Beladungen sind klare Trends zu erkennen: während bei niedrigen pH-Werten hohe Beladungen gemessen wurden, fällt die Beladung stufenweise mit steigendem pH-Wert ab. Dieser Verlauf kommt durch die Dissoziation der bei niedrigen pH-Werten ungeladenen Maleinsäure zu geladener Maleinsäure und Oxoniumionen für einen steigenden pH-Wert zustande [49, 199]. Der Zusammenhang ist insbesondere dadurch gut zu erkennen, dass die pH-Wert-Bereiche, in denen die Verringerung der Beladung besonders ausgeprägt sind, mit den pK_S -Werten von Maleinsäure von 1,92 und 6,23 zusammenfallen. Die verringerte

Beladung bei höheren pH-Werten liegt daran, dass durch die Adsorption eines negativ geladenen Moleküls die Anziehungskraft zwischen der Sorbensoberfläche und weiteren negativ geladenen Molekülen gemindert wird. Für den Fall von zweifach negativ geladenen Molekülen ist dieser Effekt noch ausgeprägter und führt zu einer Minderung der Beladung von ungefähr 1,2 mmol/g bei einem pH-Wert von 2 auf unter 0,1 mmol/g bei pH-Werten über 8,5 (betrachtet wurde der Beladungsverlauf für 2 mmol/L Gleichgewichtskonzentration), d.h. auf weniger als ein Zehntel im Vergleich zur Beladung des Kohlenstoffmaterials durch ungeladene Maleinsäure. Dementsprechend bilden sich für Maleinsäure drei Plateaus für die Beladung aus, die jeweils in den pH-Wert-Bereichen auftreten, in denen Maleinsäure nahezu ausschließlich in einer Form vorliegt. Das erste Plateau ist für pH-Werte unter 2 zu finden, d.h. in einem pH-Wert-Bereich in dem Maleinsäure hauptsächlich ungeladen vorliegt, das zweite bei pH-Werten zwischen 3 und 6, wo Maleinsäure hauptsächlich monovalent vorliegt und das dritte für pH-Werte über 8,5, wenn Maleinsäure nahezu ausschließlich divalent vorliegt.

Der komplexe Beladungsverlauf wird von den drei untersuchten Modellen mit unterschiedlicher Qualität wiedergegeben.

Beim kompetitiven Modell (Abbildung 5.3 A) ist durch die Vorgabe einer konstanten Maximalbeladung für alle Spezies bei gegebener Gleichgewichtskonzentration ausschließlich eine Variation der Beladung über den Sorptionskoeffizienten möglich. Dementsprechend ist der angepasste Sorptionskoeffizient der ungeladenen Spezies sehr hoch, damit bereits bei geringen Gleichgewichtskonzentrationen die Maximalbeladung erreicht wird. Der hohe Sorptionskoeffizient der ungeladenen Spezies hat allerdings den entscheidenden Nachteil, dass im niedrigen pH-Bereich die berechnete Konzentrationsabhängigkeit der Beladung wesentlich geringer ausfällt, als dies experimentell zu beobachten ist. Für die im Bereich von pH=6 dominierende monovalente Spezies wird hingegen experimentell auch für höhere Gleichgewichtskonzentrationen die Maximalbeladung nicht erreicht, entsprechend resultiert aus der Anpassungsrechnung ein wesentlich niedrigerer Sorptionskoeffizient für die monovalente Spezies (siehe 5.2). Dies führt zu einer starken Konzentrationsabhängigkeit die nun die experimentell beobachtete deutlich übersteigt. Der Unterschied ist an dem großen Abstand zwischen den gefüllten Kreisen (experimentelle Werte) und den gleichfarbigen Quadraten (theoretische Beladungen) bei gleichem pH-Wert zu erkennen. Zudem wird das Plateau der Beladung zwischen pH-Werten von 4 und 6, das sich für den Fall ausbildet, dass die monovalente Spezies beinahe in Reinform vorliegt, nur bedingt wiedergegeben. Der ebenfalls sehr niedrige Sorptionskoeffizient der divalenten Spezies hat, wie auch der Sorptionskoeffizient der monovalenten Spezies die Folge, dass die Konzentrationsabhängigkeit zu stark ausfällt und die Beladungen entsprechend nur unzureichend vorhergesagt werden können. Als Fazit ergibt sich für das kompetitive Langmuirmodell nur eine befriedigende Qualität der Beschreibung der experimentellen Daten, die insbesondere die Konzentrationsabhängigkeiten schlecht wiedergibt.

Tabelle 5.2.: Parameter der Mehrkomponentenmodelle für die Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11. Die Parameter und die zugehörigen Standardabweichungen (SD) sind gemittelte Werte aus 100 Anpassungen mit dem genetischen Algorithmus mit 200000 Iteration. Bestimmt wurden sie für das kompetitive Langmuirmodell (Komp), das teilkompetitive Langmuirmodell (Tk) und das Moreau-Modell. Die Sorptionskoeffizienten können den jeweiligen Spezies über die Indizes zugeordnet werden, wobei A der ungeladenen Spezies, B der monovalenten und C der divalenten Spezies entspricht.

Parameter	Komp	SD	Tk Langmuir	SD	Moreau	SD
K_A (L/mol)	8398,1	±4	3744,8	±102	22046,5	±56
K_B (L/mol)	130,6	±0,04	1055,0	±48,1	412,2	±0,99
K_C (L/mol)	14,5	±0,002	165,5	±21,1	11,6	±0,009
q_{max} (mmol/g)	1,20	±1·10 ⁻⁴	1,3	±0,003	1,37	±8,9·10 ⁻⁴
$q_{max,B}$ (mmol/g)			0,66	±0,004		
$q_{max,C}$ (mmol/g)			0,23	±0,01		
W_{AA} (kJ/mol)					5,3	±0,004
W_{AB} (kJ/mol)					30	±0,015
W_{BB} (kJ/mol)					10,7	±0,023
W_{BC} (kJ/mol)					30	±0,006
W_{CC} (kJ/mol)					30	±0,005
R^2	0,930		0,978		0,985	

Im Vergleich zum kompetitiven Modell besitzt das teilkompetitive Modell (Abbildung 5.3 B) den Vorteil, dass für jede Spezies eine individuelle Maximalbeladung angepasst wird, wodurch jeweils ein Teil der Bindeplätze exklusiv für die Adsorption der besser adsorbierenden Molekülarart vorgesehen ist und lediglich der Rest durch kompetitive Adsorption belegt werden kann. Dadurch sind die Sorptionskoeffizienten besser voneinander entkoppelt und die Einstellung hoher bzw. sehr niedriger Sorptionskoeffizienten ist nicht nötig, um unterschiedliche Beladungsniveaus in unterschiedlichen pH-Wert-Bereichen beschreiben zu können (vgl. Tabelle 5.2). Dementsprechend wird die Konzentrationsabhängigkeit sinnvoll wiedergegeben, wobei sie in diesem Modell im kompletten pH-Werte-Bereich nahezu konstant ist. Auch die pH-Wert-Abhängigkeit wird deutlich passender reproduziert, wie an den geringeren Abständen zwischen den Kreisen und den zugehörigen Quadraten für Experimente mit Gleichgewichts-pH-Werten unter 4 zu erkennen ist. Außerdem können mit diesem Modell die Beladungs-Plateaus in pH-Wert-Bereichen mit einheitlicher Speziesform klar dargestellt werden.

Obwohl das Moreau-Modell, wie das kompetitive Modell, nur eine Maximalbeladung betrachtet, kann der Einfluss der Konzentration und der pH-Wert-Änderung gut wiedergegeben werden. Das liegt daran, dass bei diesem kooperativen Modell je Bindestelle auf dem Kohlenstoffmaterial zwei Moleküle adsorbiert werden können, die in Interaktion miteinander stehen. Somit ist es durch die Interaktionsparameter (W_{XX}) möglich, trotz der großen Unterschiede zwischen den Sorptionskoeffizienten die Ausbildung der Plateaus und ein schnelles Absinken der Beladung mit steigendem pH-Wert zu gewährleisten. Die Interaktionsparameter können negative Werte annehmen, wenn die Adsorption eines

Moleküls an einer Bindestelle auf die Adsorption eines anderen Moleküls förderlich wirkt. Ist ein Interaktionsparameter positiv, wird die Adsorption eines zweiten Moleküls durch die Adsorption des ersten gehindert. Im vorliegenden Fall wurden für die Interaktion der ungeladenen Spezies mit sich selbst, sowie für die Interaktion der monovalenten Spezies mit sich selbst, geringe positive Interaktionsparameter bestimmt. Dadurch können hohe Beladungen erzielt werden, wenn beinahe ausschließlich diese Molekülarten vorliegen und trotz der hohen Sorptionskoeffizienten kann der Konzentrationseinfluss wiedergegeben werden.

Das schnelle Absinken der Beladung in dem pH-Wert-Bereichen des pK_{S1} -Werts wird durch hohe positive (stark repulsive) Interaktionsparameter zwischen den Molekülen unterschiedlicher Valenz verstärkt und wird ausgeprägter wiedergegeben, als durch die anderen Modelle. Hierdurch weisen insbesondere die experimentell bestimmten und die vorhergesagten Beladungen für die pH-Werte unter 4 die höchste Übereinstimmung aufweisen. Das Maximum der Interaktionsparameter wurde auf 30 kJ/mol gesetzt, da größere Werte keinen nennenswerten zusätzlichen Einfluss zeigen. Die insgesamt höhere Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den vorhergesagten Werten spiegelt sich im Bestimmtheitsmaß wider, das für das Moreau-Modell mit 0,985 höher ist, als für das teilkompetitive Modell und deutlich höher als das kompetitive Modell, für das ein Bestimmtheitsmaß von 0,93 ermittelt wurde.

Um die Unterschiede zwischen den Vorhersagen der Modelle weiter zu veranschaulichen, wurde die Beladung des Kohlenstoffmaterials anhand der drei Isothermenmodelle dahingehend untersucht, wie groß der Anteil der einzelnen adsorbierten Maleinsäurespezies ist. Dazu wurde eine konstante Gleichgewichtskonzentration von 10 mmol/L angenommen und die Beladung über einen pH-Wert-Bereich von 0 bis 12 dargestellt. Als Isothermenparameter für die Erstellung der Grafiken wurden die in Tabelle 5.2 aufgelisteten Parameter verwendet. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.4 dargestellt, wobei der Anteil der jeweils adsorbierten Spezies relativ zur Gesamtbeladung visualisiert wurde. Die Flächen unter dem Beladungsverlauf sind entsprechend des Anteils, den eine Maleinsäurespezies von der Beladung ausmacht, farbig ausgefüllt.

Wie in Abbildung 5.4 A zu sehen ist, wirkt sich der hohe Sorptionskoeffizient der ungeladenen Spezies beim kompetitiven Modell insofern aus, dass selbst bei pH-Werten von ca. 3 die ungeladene Spezies weiterhin beinahe ausschließlich adsorbiert vorliegt und die monovalente Spezies vom Kohlenstoffmaterial verdrängt wird. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 5.4 B zu sehen, dass durch den teilkompetitiven Ansatz und den damit verbundenen geringeren Unterschied zwischen den Sorptionskoeffizienten der ungeladenen und der monovalenten Maleinsäure, bereits bei pH-Werten unter 2 die monovalente Spezies einen Teil der adsorbierten Maleinsäure ausmacht.

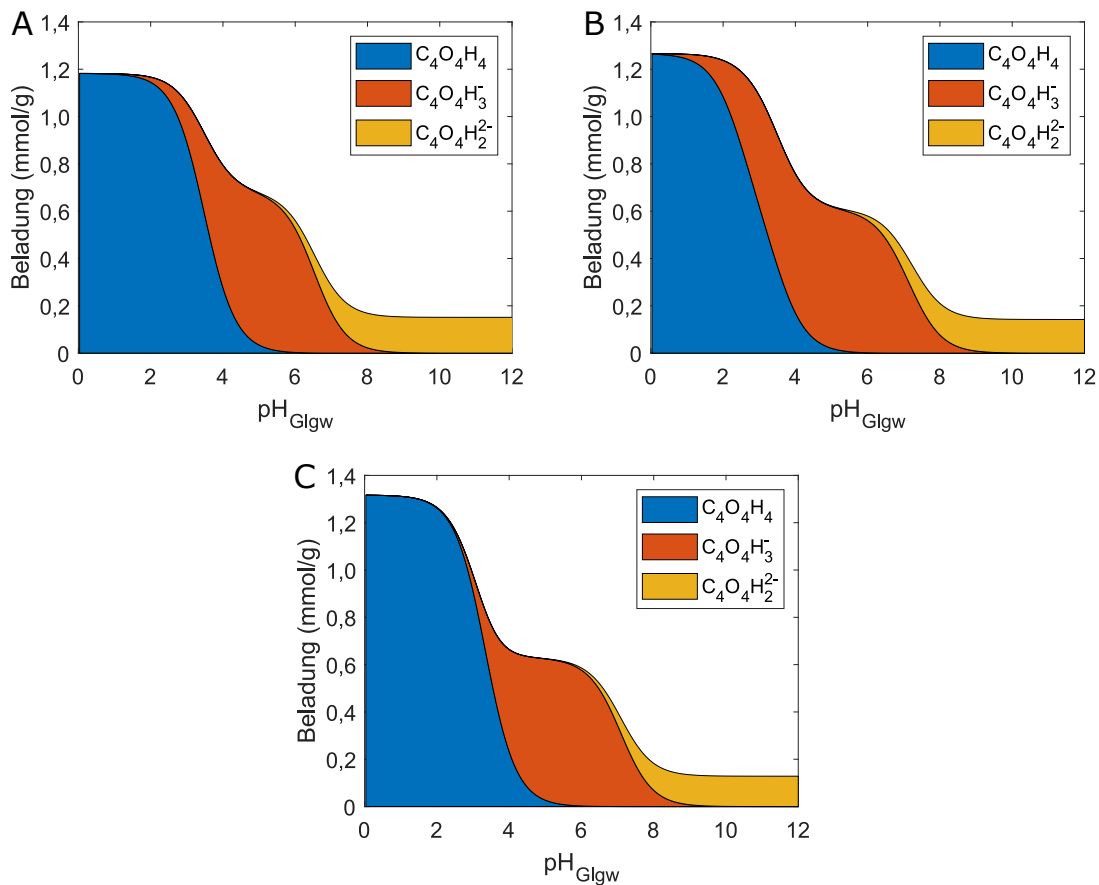


Abbildung 5.4.: Die Verteilung der Maleinsäurespezies auf dem Kohlenstoffmaterial wurde anhand der Langmuirmodelle untersucht. Der Anteil der Beladung, der durch die Adsorption einer Maleinsäurespezies einer bestimmten Valenz zustande kommt, ist farblich dargestellt. A: Kompetitives-Modell, B: Teilkompetitives-Modell, C: Moreau-Modell

Der starke Einfluss der im Moreau-Modell berücksichtigten Interaktion adsorbierter Spezies ist gut im Vergleich zwischen den Beladungsanteilen, die durch das Moreau-Modell vorhergesagt werden (Abbildung 5.4 C) und den Beladungsanteilen, die durch das kompetitive Modell (Abbildung 5.4 A) vorhergesagt werden, zu erkennen. Im Bereich um pK_{S1} ist hierbei ersichtlich, dass der Anteil der adsorbierten monovalenten Spezies durch die starke Repulsion zwischen der ungeladenen und der monovalenten Spezies beim Moreau-Modell noch einmal deutlich geringer ist. Für pH-Werte zwischen 4 und 6 wird der höhere Sorptionskoeffizient der monovalenten Spezies beim Moreau-Modell durch die leicht repulsive Interaktion zwischen der monovalenten Spezies mit sich selbst zum Teil ausgeglichen. Da auch zwischen der monovalenten und der divalenten Spezies eine stark repulsive Interaktion vorhergesagt wird, ist auch zwischen diesen Spezies eine schärfere Trennung ersichtlich, wodurch der Anteil der adsorbierten divalenten Spezies vergleichsweise erst bei höheren pH-Werten einsetzt.

Durch die zugrundegelegte Modellvorstellung der Moreau-Isotherme ist eine Verringerung der vorhergesagten Beladung durch die Interaktionsparameter auf maximal 50% limitiert. Da die experimentell beobachtete Beladungsreduktion durch die gegenseitige

Wechselwirkung geladener Spezies diesen Wert aber noch übersteigt, strebt der genetische Algorithmus bei der Bestimmung der Wechselwirkungsparameter gegen das vorgegebene Maximum. Das ist ein generelles Problem entsprechender Isothermenmodelle, die ausschließlich binäre Wechselwirkungen betrachten. Dennoch wurde hier bewusst auf die Einführung von Isothermenmodellen, die auch noch z.B. ternäre Wechselwirkungen berücksichtigen, verzichtet, da die Gleichungen sonst unübersichtlicher werden und die Anzahl der zu bestimmenden Parameter stark ansteigt. Trotz dieser Einschränkung erreicht das Moreau-Modell ein nochmals höheres Bestimmtheitsmaß als das teilkompetitive Modell. Nachdem die im teilkompetitiven Modell getroffene Annahme, dass einige Bindestellen exklusiv für eine Molekülart vorliegen, im Fall für dissoziierende Säuren nicht anhand von Größenausschlusskriterien begründet werden kann, die Interaktion zwischen adsorbierten geladenen Molekülen hingegen eine allgemein akzeptierte Tatsache darstellt, ist das Moreau-Modell auch hinsichtlich der Plausibilität der zugrundeliegenden Modellvorstellung vorzuziehen und die weiteren Berechnungen wurden ausschließlich damit durchgeführt.

5.2.2. Potentialfreie Adsorption von Maleinsäure

5.2.2.1. Adsorptionskapazität

Durch die Anpassung des Moreau-Modells an die konzentrations- und pH-Wert-abhängige Beladung von Maleinsäure auf den anderen Kohlenstoffmaterialien ist ein direkter Vergleich zwischen den erzielbaren Beladungen möglich. Dazu wurde das Moreau-Modell an die Beladungen der Kohlenstoffmaterialien Carbopal SC11, Super C65 und der Eco-mite U Kohlenstoffelektrode mit Maleinsäure für die untersuchten pH-Wert-Bereiche angepasst. Die Experimente zur Untersuchung der Beladung des Kohlenstoffmaterials Super C65 wurden äquivalent zu den Experimenten zur Untersuchung der Beladungen von Carbopal SC11 in Batchversuchen, wie in Kapitel 3.6.1 und 5.2.1 beschrieben, für eine Ausgangskonzentration von 20 mmol/L durchgeführt. Die Daten und weitere Details zur Anpassung des Moreau-Modells an die Beladung des Kohlenstoffrußes Super C65 sind im Anhang in Kapitel G dargestellt.

Die Versuche zur Bestimmung der Beladung der Kohlenstoffelektroden wurden für eine bessere Übertragbarkeit auf die Elektrosorption in der CDI-Zelle mit integrierten Elektroden durchgeführt (Kapitel 3.6.2) [197]. Dazu wurden 50 mL einer Maleinsäurelösung mit einer 2 M NaOH auf einen pH-Wert zwischen 4 und 9,5 eingestellt und im geschlossenen Kreislauf durch die CDI-Zelle gepumpt, bis sich ein Gleichgewichtszustand einstellte. Der Gleichgewichtszustand wurde als erreicht angenommen, sobald keine Änderungen des pH-Werts und der Leitfähigkeit mehr auftraten. Durch eine Probennahme von 4 mL und die Bestimmung der absoluten Kohlenstoffkonzentration (Total organic carbon (TOC)) in der Lösung wurde die Menge an adsorbierter Maleinsäure bestimmt. Das entnommene Probenvolumen wurde durch ein Maleinsäurekonzentrat mit einer Konzentration

von 200 mM und dem gleichen Ausgangs-pH-Wert ersetzt, um die Gesamtkonzentration zu steigern. Dadurch stellten sich Gleichgewichtskonzentrationen in einem Bereich von ungefähr 1 bis 60 mmol/L ein. Für die Untersuchung wurden die Proben für 5 Minuten mit Stickstoff entgast, um einen möglichen Einfluss durch gelöstes CO_2 zu vermeiden.

Wie in Abbildung 5.5 A zu sehen ist, wurde in diesem Fall ausschließlich der für die Elektrosorption relevante pH-Wert-Bereich untersucht, in dem die Maleinsäure monovalent oder divalent vorliegt. Dementsprechend ist nur eine Abstufung des Beladungsverlaufs bei einem pH-Wert von ungefähr 6 in der Nähe des pK_{S2} zu erkennen. Insbesondere für die niedrigen pH-Wert-Bereiche unter pH 6 liegt bei der Adsorption an den Elektroden eine starke Konzentrationsabhängigkeit vor, wie an dem großen Abstand zwischen den dargestellten Beladungsverläufen zu sehen ist. In diesem Bereich ist die Übereinstimmung zwischen den experimentell ermittelten Beladungen (Kreise) und den berechneten Beladungen (Quadrate) auch sehr hoch und verdeutlicht sich auch in Abbildung 5.5 B, in der die entsprechenden blau bzw. violett eingefärbten Kreise sehr nah an der ersten Winkelhalbierenden liegen.

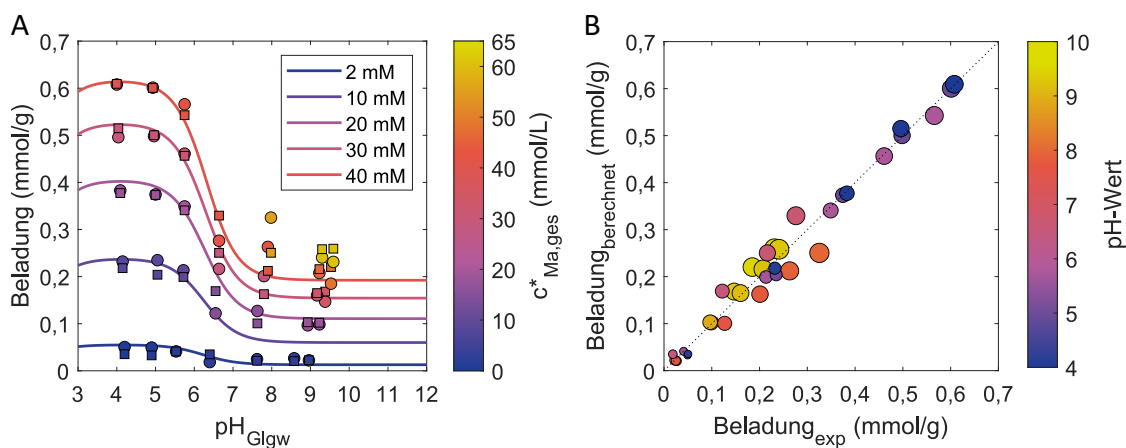


Abbildung 5.5.: Beladungen des Kohlenstoffmaterials der Ecomite U Elektroden mit Maleinsäure für Experimente mit Ausgangskonzentrationen von 5 bis 60 mmol/L und pH-Werten von 4 bis 8,5. Die experimentell bestimmten Beladungen sind entsprechend ihrer Gleichgewichtskonzentration eingefärbt und als Kreise über dem GleichgewichtspH-Wert (pH_{Glgw}) abgebildet. Dazu sind die vom Modell vorhergesagten Beladungen für den entsprechenden pH-Wert und die Konzentration im Gleichgewicht als Quadrate abgebildet. Um den allgemeine Trend der Beladung über den pH-Wert darzustellen, sind Beladungsverläufe für konstante Gleichgewichtskonzentrationen von 2, 10, 20, 30 und 40 mmol/L über den gesamten pH-Wert-Bereich abgebildet. A: Anpassung des Moreau-Modells an die experimentellen Daten, B: Die Qualität der Anpassung wird durch die Auftragung der berechneten Beladung über die experimentelle Beladung dargestellt und durch die erste Winkelhalbierende verdeutlicht. Die Größe der Kreise symbolisiert die Gleichgewichtskonzentration des jeweiligen Experiments und die Farbe den pH-Wert im Gleichgewicht.

Für die höheren pH-Werte über 6 ist eine etwas größere Abweichung zu erkennen, wobei hier insbesondere die Beladung mit einem pH-Wert von 8 bei einer Gleichgewichtskonzentration von ca. 60 mmol/L (gelber Punkt 5.5 A) auffällt. Allerdings wurde für die

Elektrosorption in diesem hohen Konzentrationsbereich nicht gearbeitet und die Relevanz ist entsprechend für die hier durchgeführten Untersuchungen irrelevant. Da ein Bestimmtheitsmaß von 0,98 erreicht wurde, kann insgesamt davon ausgegangen werden, dass anhand der ermittelten Parameter (Tabelle 5.3) verlässliche Vorhersagen der Beladung getroffen und diese für weitere Berechnungen einbezogen werden können.

Tabelle 5.3.: Modellparameter für die Adsorption von Maleinsäure auf der Kohlenstoffelektrode Ecomite U.

Parameter	Moreau
K_A (L/mol)	-
K_B (L/mol)	23,4±0,26
K_C (L/mol)	5,3±0,10
q_{max} (mmol/g)	1,23±0,01
W_{AA} (kJ/mol)	-
W_{AB} (kJ/mol)	-
W_{BB} (kJ/mol)	-0,36±0,08
W_{BC} (kJ/mol)	29,9±0,02
W_{CC} (kJ/mol)	3,04±0,06
R^2	0,98

In Tabelle 5.3 ist zu erkennen, dass relativ geringe Sorptionskoeffizienten eingestellt wurden, wodurch die starke Konzentrationsabhängigkeit gut wiedergegeben wird. Zusätzlich dazu wurden niedrige Interaktionsparameter für das Modell ermittelt, da auch sie zu einer verstärkten Konzentrationsabhängigkeit führen. Lediglich die Interaktion zwischen den beiden geladenen Spezies wurde als stark repulsiv festgelegt, um den starken Abfall des Beladungsverlaufs im Bereich des pK_{S2} wiederzugeben.

5.2.2.2. pH-Wert-Verschiebung durch die Adsorption von Maleinsäure

Wie zuvor beschrieben, findet während der Adsorption der untersuchten organischen Moleküle eine Veränderung des pH-Werts der Lösung statt. Dieser Effekt wurde in der Literatur bereits durch Rosene et al. beschrieben [52, 200], allerdings ohne eine detaillierte Erklärung oder eine qualitative Vorhersage der pH-Wert-Änderung. Im Folgenden wird die auftretende Verschiebung des pH-Werts für Moleküle mit mehreren Dissoziationsstufen näher betrachtet und durch ein Modell beschrieben, das Dissoziations- und Massengleichgewichte sowie die Adsorption über das Moreau-Modell berücksichtigt.

Wie in Kapitel 4.2.2 beschrieben, basiert die Modellierung der pH-Wert-Änderung auf dem Sachverhalt, dass die unterschiedlich stark ausgeprägten Sorptionskoeffizienten dazu führen, dass die Spezies eines organischen Moleküls mit mehreren Dissoziationsstufen abhängig von ihrer Valenz unterschiedlich gut am Adsorbenten adsorbieren. Dadurch wird das chemische Gleichgewicht in der Lösung gestört, das über die Gleichgewichtskonstante des jeweiligen Adsorptivs definiert ist (vergleiche Kapitel 4.1.1). Dementsprechend ist für die Nutzung dieses Ansatzes die im vorherigen Kapitel beschriebene Bestimmung der

Sorptionskoeffizienten essentiell. Für den Fall der Maleinsäure konnte festgestellt werden, dass der Sorptionskoeffizient für die ungeladene Maleinsäure höher ist als für die geladene Maleinsäureanionen. Dadurch sinkt die Konzentration der ungeladenen Maleinsäurespezies stärker ab als die der geladenen, sobald zur Lösung mit dem Adsorptiv der Adsorbent hinzugefügt wird. Um das beim entsprechenden pH-Wert vorherrschende Gleichgewicht zwischen den Maleinsäurespezies wieder einzustellen, werden infolgedessen geladene Maleinsäuremoleküle durch H^+ -Ionen protoniert. Die Aufnahme der H^+ -Ionen hat letztendlich die Verschiebung des pH-Werts zur Folge. Da die H^+ -Ionen allerdings im Gleichgewicht mit Wasser stehen, muss auch diese Gleichgewichtskonstante berücksichtigt werden. Ein Gleichgewichtszustand ist dann gefunden, wenn durch die vorliegenden Konzentrationen der anwesenden Spezies des Adsorptivs und der Wasserstoffionen die Gleichgewichtskonstanten unter Einhaltung der Massenerhaltung ermittelt werden können. Die ausführliche Herleitung des Gleichungssystems ist in Kapitel 4.2.2 zu finden.

Abgesehen von den zuvor bestimmten Parametern für das Isothermenmodell und einigen stoffspezifischen Größen, wie den Gleichgewichtskonstanten, sind lediglich die Ausgangsbedingungen der Experimente nötig. Somit können die Ausgangskonzentration, das Volumen der Lösung, die Masse des Kohlenstoffmaterials und der pH-Wert nach Belieben gewählt werden.

In Abbildung 5.6 sind die experimentell ermittelten pH-Wert-Änderungen als Differenz zwischen dem pH-Wert im Gleichgewicht und dem ursprünglichen pH-Wert für die Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11 zusammen mit den über das Modell vorhergesagten pH-Wert-Veränderungen über den Ausgangs pH-Wert für einen pH-Wert-Bereich von 1 bis 11 dargestellt. In Plot B der Abbildung werden die durch die Simulation vorhergesagten Gleichgewichtskonzentrationen mit den experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen verglichen. Für die Berechnung wurde das in den Versuchen verwendete Volumen der Lösung von 1,5 mL, sowie die eingesetzte Masse des Kohlenstoffmaterials von 20 mg verwendet.

Durch den Einsatz der in Kapitel 5.1 bestimmten Isothermenparameter in Verbindung mit den bekannten Dissoziationskonstanten konnte eine hohe Übereinstimmung zwischen den experimentellen und den berechneten Gleichgewichtskonzentrationen erzielt werden, die als Summe der Konzentrationen aller Spezies der Maleinsäure berechnet wurden (siehe Abbildung 5.6 B). Die experimentell ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen, dargestellt als gefüllte Kreise, liegen direkt auf den berechneten Gleichgewichtskonzentrationen, die als Linien in der gleichen Farbe dargestellt sind. Die Farbe markiert in diesem Fall nicht die Gleichgewichts- sondern die Ausgangskonzentration des realen bzw. virtuellen Experiments. Es zeigt sich, dass innerhalb des anwendungsrelevanten Konzentrationsbereichs von ca. 5 - 50 mmol/L über den gesamten pH-Wert-Bereich gute Vorhersagen getroffen werden können. Für pH-Werte über 3 ist dabei eine nahezu lineare Steigerung der Gleichgewichtskonzentration mit steigender Ausgangskonzentration zu erkennen. Im Ge-

gensatz dazu, ist insbesondere für pH-Werte unter 3 eine verhältnismäßig starke Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration mit steigender Ausgangskonzentration zu verzeichnen. Dieser Umstand kann dadurch wiedergegeben werden, dass in diesem pH-Wert-Bereich das Maximum der Beladung des Kohlenstoffmaterialmaterials bereits für eine Gleichgewichtskonzentration von 20 mmol/L nahezu erreicht ist (vergleiche Abbildung 5.3 A). Dementsprechend ist für kleinere Konzentrationen mit steigender Ausgangskonzentration auch eine weitgehend proportionale Steigerung der Beladung möglich. Der größte Teil der zusätzlichen Stoffmenge bei einer Konzentrationserhöhung wird daher adsorbiert und die Gleichgewichtskonzentration steigt nur mäßig. Erreicht die Beladung jedoch den Bereich der Sättigung, führt eine weitere Steigerung der Ausgangskonzentration zu einer direkt gekoppelten Steigerung der Gleichgewichtskonzentration. Der Verlauf der Gleichgewichtskonzentration über dem Gleichgewichts-pH-Wert ist wie zu erwarten entgegengesetzt zur Beladung, d.h. niedrige Konzentrationen im niedrigen pH-Wert-Bereich, die dann entsprechend der pK_S -Werte mit steigendem pH-Wert stufenweise ansteigen und für pH-Werte über $\sim 8,5$ eine maximale Gleichgewichtskonzentration erreichen.

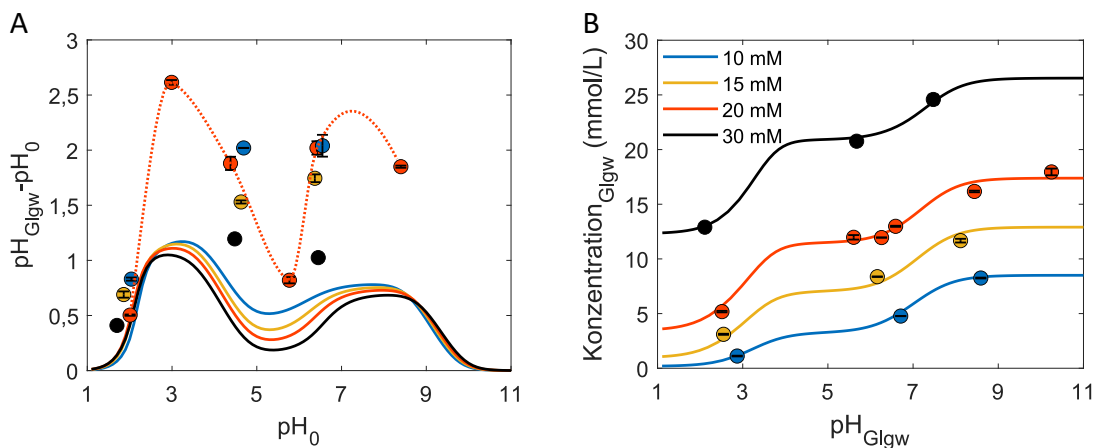


Abbildung 5.6.: Vergleich der simulierten und experimentell bestimmten pH-Wert-Verschiebung und Gleichgewichtskonzentration für Batchversuche zur Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11. Die simulierte pH-Wert-Änderung in der Lösung (A) und die Gleichgewichtskonzentration (B) sind als durchgezogene Linien für einen pH-Bereich von 1 bis 11 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse sind als gefüllte Kreise dargestellt, wobei für die pH-Wert-Änderung eine gepunktete Trendlinie (Makima-Fit) für die Experimente mit einer Ausgangskonzentration von 20 mmol/L eingefügt wurde.

Die pH-Wert-Verschiebungen, die in Abbildung 5.6 A abgebildet sind, weisen eine deutliche pH-Wert-Abhängigkeit auf, die durch eine rot gepunktete Trendlinie (Makima-Fit²), die der pH-Wert-Verschiebungen für eine Ausgangskonzentration von 20 mmol/L entspricht, verdeutlicht wird. Dabei ist für die Experimente zu erkennen, dass zwei Maxima durchlaufen werden, die bei Ausgangs-pH-Werten von ungefähr $\text{pH}_0=3$ bzw. 7 liegen, wobei pH-Wert-Änderungen von bis zu zwei pH-Einheiten stattfinden. Für pH-Werte unter 3 und über 7 wird die Verschiebung des pH-Wertes geringer und zwischen $\text{pH}_0=3$ und 7 ist ein

²Modified Akima stückweise Hermiteinterpolation (<https://de.mathworks.com/help/matlab/ref/makima.html>)

Minimum zu erkennen, das ungefähr bei $\text{pH}_0=6$ liegt. Die maximale pH-Wert-Änderung wurde für eine Konzentration von 20 mmol/L und einen Ausgangs-pH-Wert $\text{pH}_0=3$ gemessen und führte zu einem Gleichgewichts-pH-Wert von 5,6. Diese pH-Wert-Änderung entspricht auf Grund der logarithmischen Definition des pH-Werts einer Minderung der H^+ -Konzentration um einen Faktor von etwa 400. Das Modell spiegelt diesen Verlauf qualitativ gut wieder und zeigt die Maxima bei ähnlichen pH-Werten, wobei das zweite Maximum tendenziell bei einem pH-Wert von 8 liegt und das Minimum etwa bei einem pH-Wert von 5,5. Diese Abweichung kann allerdings auf die geringe Datengrundlage der Experimente zurückgeführt werden, wodurch der Trend durch den Makima Fit nur näherungsweise wiedergegeben werden kann. Beide Maxima treten für pH-Werte leicht oberhalb der $\text{p}K_S$ -Werte auf, wo für $\text{p}K_{S1}=1,92$ eine etwa gleiche Verteilung zwischen der ungeladenen und der monovalenten Maleinsäure vorliegt bzw. eine ungefähr gleiche Verteilung zwischen monovalenter und divalenter Maleinsäure für $\text{p}K_{S2}=6,23$. Hierdurch ist der zuvor beschriebene Effekt der ungleichen Adsorption verschiedener Maleinsäurespezies besonders ausgeprägt, zahlreiche H^+ -Ionen werden für die Wiedereinstellung des Dissoziationsgleichgewichts von der Maleinsäurespezies höherer Valenz aufgenommen und der pH-Wert verschiebt sich stark. Da das Verhältnis zwischen dem Sorptionskoeffizienten der ungeladenen Spezies und dem Sorptionskoeffizient der monovalenten Spezies deutlich höher ist als das Verhältnis des Sorptionskoeffizienten der monovalenten Spezies und des Sorptionskoeffizienten der divalenten Spezies, ist die pH-Wert-Änderung am ersten $\text{p}K_S$ -Wert ausgeprägter als für den zweiten $\text{p}K_S$ -Wert. Die Minima treten jeweils auf, wenn Maleinsäure nahezu ausschließlich in einer Valenz vorliegt. Im Gegensatz zu den gemessenen Verschiebungen des pH-Werts um bis zu 2 Einheiten, werden durch das Modell lediglich pH-Wert-Änderungen um eine Einheit bestimmt. Dieser Unterschied kann hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass in dem angewendeten Modell keine Oberflächengruppen des Kohlenstoffmaterials berücksichtigt werden, die sowohl die Adsorption [187, 201], als auch den pH-Wert direkt beeinflussen können [202, 203], wie im Anhang in Abbildung H.10 dargestellt. Die Oberflächengruppen des Kohlenstoffmaterials können unter anderem saure oder basische Eigenschaften besitzen und entsprechend durch die Protonierung oder Deprotonierung dieser Gruppen beim Kontakt mit einer Lösung den pH-Wert der Lösung ändern. Wie ausgeprägt dieser Effekt auftritt, hängt von der spezifischen Oberfläche des Kohlenstoffmaterials und der Verteilung der entsprechenden Gruppen auf dem Kohlenstoffmaterial ab. Abgesehen davon ist auch ein Zusammenhang zwischen der Ausgangskonzentration von Maleinsäure und der auftretenden pH-Wert-Veränderung zu erkennen, was durch die vermehrte Pufferung des eingestellten pH-Werts bei höheren Maleinsäurekonzentrationen zu erklären ist.

5.2.3. Potentialfreie Adsorption von Phenylalanin

Als zweites Zielmolekül wurde die Aminosäure Phenylalanin gewählt, die wie Maleinsäure zweifach deprotoniert werden kann. Die Säurekonstante liegt für die Carboxygruppe bei $pK_{S1}=1,8$ und für die Aminogruppe bei $pK_{S2}=9,1$. Im Gegensatz zu Maleinsäure ist Phenylalanin ein Zwitterion und liegt in seiner vollkommen protonierten Form einfach positiv geladen als Kation vor. Nach der ersten Deprotonierung verfügt es sowohl über eine kationische als auch eine anionische Gruppe und verfügt somit über eine Nettoladung von Null. Nach der zweiten Deprotonierung liegt Phenylalanin als einfach negativ geladenes Anion vor. Im Folgenden wurde überprüft, ob die Adsorption eines Adsorptiv mit den beschriebenen Eigenschaften ebenfalls durch die entwickelten Modelle beschrieben werden kann.

5.2.3.1. Adsorptionskapazität

Die dargestellten Daten beruhen auf Experimenten, die im Batch-Verfahren durchgeführt wurden (vergleiche Kapitel 3.6.1). Dafür wurden Volumina von 1,5 mL mit 20 mg des Kohlenstoffmaterials Carbopal SC11 in Reaktionsgefäßen für 24 h gemischt und anschließend die Konzentration des Überstands photometrisch bestimmt, um auf die am Kohlenstoffmaterial adsorbierte Stoffmenge schließen zu können. Als Ausgangskonzentrationen wurden 10, 20, 30, 40 und 50 mmol/L gewählt, was einem Verhältnis zwischen der Stoffmenge und dem Kohlenstoffmaterial von 0,75 bis 3,75 mmol/g bzw. 124 bis 619 mg/g entspricht. Die Lösungen wurden auf pH-Werten von ungefähr 3,5; 4,5; 5,5; 6,5; 7,5; 8,5 und 9,5 eingestellt.

Ein Vergleich zwischen den mit dem gefitteten Moreau-Isothermenmodell berechneten Beladungen und den experimentellen Daten ist in Abbildung 5.7 dargestellt. Im Vergleich zur Adsorption von Maleinsäure ist hier ein noch deutlicherer Unterschied in der Adsorption in Abhängigkeit des pH-Werts zu beobachten. Während bei Maleinsäure eine weitreichende Verteilung der Messpunkte über den gesamten pH-Wert-Bereich festgestellt werden konnte, ist im Fall von Phenylalanin eine vermehrte Einstellung von pH-Werten zwischen 7 und 9 zu erkennen, obwohl der pH-Wert der Phenylalaninlösungen vor dem Kontakt mit dem Kohlenstoffmaterial auf Werte zwischen 3,5 und 9,5 eingestellt wurde. Als Konsequenz konnten durch den genetischen Algorithmus keine Sorptionskoeffizienten und Interaktionsparameter für die Adsorption des kationischen Phenylalanins (A) bestimmt werden, da es lediglich für pH-Werte unter 4 vorliegt. Somit konnten ausschließlich für die ungeladene Form (B) und anionische Form (C) von Phenylalanin Sorptionskoeffizienten und Interaktionsparameter bestimmt werden (also K_{BB} , K_{BC} , K_{CC} , W_{BB} , W_{BC} und W_{CC}) (vergleiche Tabelle 5.4). Für pH-Werte unter 5 wurden durch gestrichelte Linien gekennzeichnete, hypothetische Beladungen in Abbildung 5.7 A eingezeichnet, die auf Basis der pH-Wert-Veränderung abgeschätzt wurden und später im Zuge der Diskussion

der pH-Wert-Änderung genauer betrachtet werden (Kapitel 5.2.3.2). Die höchste Beladung wurde für Phenylalanin für die zwitterionische Spezies gemessen, obwohl diese zwei geladene Gruppen besitzt. Da diese Ladungen jedoch negativ und positiv sind, gleichen sich die Ladungen aus und das gesamte Molekül interagiert mit seiner Umgebung als wäre es ungeladen [204]. Damit ist eine höhere Beladung für die zwitterionische Spezies erklärbar, so wie auch für die ungeladene Maleinsäure eine höhere Beladung festgestellt wurde.

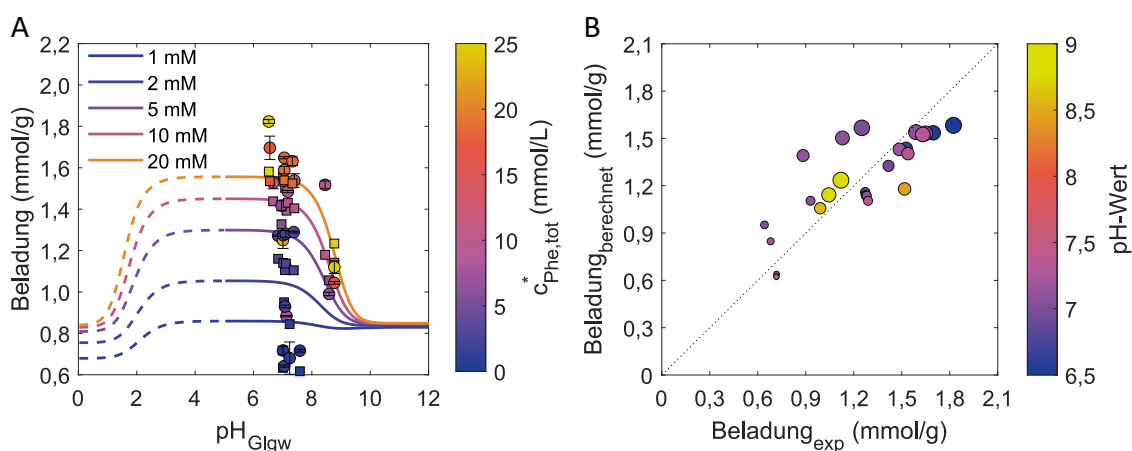


Abbildung 5.7.: Dargestellt sind die Beladungen des Kohlenstoffmaterials Carbolap SC11 mit Phenylalanin für Experimente mit Ausgangskonzentrationen von 10 bis 50 mmol/L und pH-Werten von 2 bis 8,6. Die experimentell bestimmten Beladungen sind entsprechend ihrer Gleichgewichtskonzentration eingefärbt und als Kreise über dem Gleichgewichts-pH-Wert abgebildet. Zusätzlich sind die vom Modell vorhergesagten Beladungen für den entsprechenden pH-Wert und die Konzentration im Gleichgewicht als Quadrate abgebildet. Um den allgemeinen Trend der Beladung über den pH-Wert darzustellen, sind Beladungsverläufe für konstante Gleichgewichtskonzentrationen von 1, 2, 5, 10 und 20 mmol/L über den gesamten pH-Wert-Bereich abgebildet. A: Anpassung des Moreau-Modells an die experimentellen Daten, B: Die Qualität der Anpassung wird durch die Auftragung der berechneten Beladung über die experimentelle Beladung dargestellt und durch die erste Winkelhalbierende verdeutlicht. Die Größe der Kreise symbolisiert die Gleichgewichtskonzentration des jeweiligen Experiments und die Farbe den pH-Wert im Gleichgewicht.

Im Gegensatz zum pH-Wert-Bereich, der nicht vollständig untersucht werden konnte, ist der Konzentrationsbereich von beinahe 0 bis 25 mmol/L sehr gut abgedeckt und kann für pH-Werte über 4 durch das Modell anhand der bestimmten Parameter gut wiedergegeben werden, wobei die Sensitivität des Modells auf die Konzentration im pH-Wert-Bereich zwischen 6 und 8 sehr stark ausfällt. Vergleicht man die Beladungen der zwitterionischen Spezies von Phenylalanin mit der ungeladenen Spezies Maleinsäure (vergleiche Abbildung 5.3) wird die Konzentrationsabhängigkeit deutlicher. Während für Maleinsäure eine Steigerung der Beladung von ungefähr 1,2 mmol/g auf etwas unter 1,4 mmol/g für eine Steigerung der Gleichgewichtskonzentration von 2 auf 10 mmol/g festgestellt wurde, findet für Phenylalanin eine Steigerung von ungefähr 1,1 mmol/g auf 1,5 mmol/g statt. Betrachtet man die in Tabelle 5.4 dargestellten Isothermenparameter, wird der Einfluss

der Interaktionsparameter deutlich. Entgegen der Erwartung, dass die zwitterionische Spezies mit den höchsten Beladungen auch den höchsten Sorptionskoeffizienten aufweist, wie es auch für die Adsorption von Maleinsäure der Fall war, wurde ein im Vergleich zu den anderen Spezies geringer Wert ermittelt. Auf Grund des niedrigen Interaktionsparameter für die zwitterionische Spezies mit sich selbst von 3,7, ist hier allerdings auch eine geringe repulsive Wirkung vorhergesagt, wodurch dennoch die hohen Beladungen erreicht werden können. Außerdem kann durch den niedrigen Sorptionskoeffizienten auch die Konzentrationsabhängigkeit vom Modell widergespiegelt werden, was im Vergleich dazu für pH-Werte über 9 und unter 4 für hohe Sorptionskoeffizienten und hohe Interaktionsparameter nicht der Fall ist. Nachdem Maleinsäure über den gesamten pH-Wert-Bereich eine nahezu identische Konzentrationsabhängigkeit aufweist, ist die Abstufung der Sorptionskoeffizienten entsprechend der maximalen Beladung deutlicher zu erkennen.

Tabelle 5.4.: Modellparameter für die Adsorption von Phenylalanin auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11.

Parameter	GA	Standardabweichung
K_A (L/mol)	2000*	± 0
K_B (L/mol)	2168	± 43
K_C (L/mol)	21151	± 196
q_{max} (mmol/g)	1,7	$\pm 0,002$
W_{AA} (kJ/mol)	30,0*	± 0
W_{AB} (kJ/mol)	30,0*	± 0
W_{BB} (kJ/mol)	3,7	$\pm 0,08$
W_{BC} (kJ/mol)	30,0	$\pm 0,017$
W_{CC} (kJ/mol)	30,0	$\pm 0,002$
R^2	0,64	

*Die Parameter wurden auf Grund mangelnder Daten zur Beladung unter Berücksichtigung der pH-Wert-Änderung angepasst und als fixe Werte im GA verwendet.

Wie schon bei Maleinsäure wurde auch für Phenylalanin eine deutliche Verringerung der Beladung für geladene Phenylalaninspezies festgestellt. Abschließend kann festgehalten werden, dass durch den Einsatz des Moreau-Modells zur Beschreibung der pH-Wert-Abhängigkeit der potentialfreien Adsorption an Aktivkohle sowohl für organische Säuren, als auch für Aminosäuren eine gute Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Beladungen erzielt werden kann.

5.2.3.2. pH-Wert-Verschiebung durch die Adsorption von Phenylalanin

Auf Grund der Mehrfachprotonierung von Phenylalanin ist auch für dessen Adsorption eine Veränderung des pH-Wertes zu erwarten, wie sie zuvor für Maleinsäure beschrieben und mit dem Modell anhand des Dissoziationsgleichgewichts nachvollzogen wurde. Im Gegensatz zur Adsorption von Maleinsäure an Kohlenstoffmaterialien sinkt für Phenylalanin nicht immer die Beladung der Kohlenstoffmaterialien mit steigendem pH-Wert durch die Deprotonierung des Moleküls. Darum sind für die Adsorption von Phenylalanin im

Vergleich zur Maleinsäure Unterschiede in der pH-Wert-Verschiebung zu erwarten. Für Maleinsäure konnte für beide pH-Wert-Bereiche, um den pK_S -Wert eine Steigerung des pH-Werts durch die Adsorption am Adsorptiv festgestellt werden. Findet die Adsorption von Phenylalanin im Bereich des ersten pK_S bzw. in Anwesenheit der kationischen und der zwitterionischen Spezies statt, ist zu erwarten, dass als Ausgleich zur vermehrten Adsorption der zwitterionischen Spezies die kationische Spezies deprotoniert, die Konzentration an H^+ -Ionen steigt und somit der pH-Wert sinkt. Für die Ausgangs-pH-Werte über 7 hingegen sind die anionische und die zwitterionische Spezies anwesend. Auch hier findet eine gesteigerte Adsorption der zwitterionischen Spezies statt und führt zu einer Protonierung der anionischen Spezies, um einen Ausgleich des Dissoziationsgleichgewichts herzustellen, wodurch der pH-Wert steigen müsste. Betrachtet man die Gleichgewichts-pH-Werte in Grafik 5.7, sieht man bereits, dass die experimentell bestimmten pH-Wert-Änderungen auch für niedrige pH-Werte zu einer starken Steigerung des pH-Werts um 3-4 Einheiten führten und somit von der Vorhersage abweichen. Dieser Widerspruch kann durch einen Blick auf die gemessene pH-Wert-Änderung allein durch den Kontakt des Kohlenstoffmaterials mit ungepufferten Lösungen unterschiedlicher pH-Werte aufgelöst werden (vergleiche Abbildung H.10 B). Durch das verwendete Kohlenstoffmaterial werden in ungepufferten Lösungen bereits Steigerungen des pH-Werts um bis zu 3 pH-Einheiten ausgelöst (von $pH_0=4$ auf $pH=7$) und für anfängliche pH-Werte über $pH_0=7$, Senkungen um zwei Einheiten (von $pH_0=9$ auf $pH=7$). Um den Einfluss der Oberflächengruppen auf den pH-Wert von den Einflüssen der Adsorption zu trennen, wurde von den experimentellen pH-Werten im Gleichgewichtszustand die pH-Wert-Verschiebung, die durch den Kontakt des verwendeten Kohlenstoffmaterials mit der Lösung auftritt, abgezogen und das Ergebnis in Abbildung 5.8 A mit den vom Modell vorhergesagten pH-Wert-Änderungen dargestellt (die äquivalente Abbildung ohne Korrektur ist im Anhang Abbildung H.10 A zu finden). Durch diese Korrektur weisen die experimentell ermittelten pH-Wert-Änderung, die durch die Adsorptionsvorgänge hervorgerufen werden, die qualitativ zu erwartende pH-Wert-Änderung auf. Das Modell gibt zwar die Senkung des pH-Werts für niedrige pH-Werte wieder, allerdings wird die Steigerung des pH-Werts erst für höhere pH-Werte ab $pH_0=5,5$ und höhere Konzentrationen wiedergegeben, wie es zu erwarten wäre. Der Grund hierfür ist unter anderem die starke Abhängigkeit der Adsorption der zwitterionischen Spezies von der Gleichgewichtskonzentration, da für niedrige Konzentrationen ungefähr die gleiche Menge an zwitterionischem und anionischem Phenylalanin adsorbiert wird (vergleiche Abbildung 5.7 A), wodurch der Effekt nur schwach ausgeprägt ist.

Betrachtet man Abbildung 5.8 B fällt auf, dass die Übereinstimmung zwischen der Vorhersage und den Experimenten Abweichungen bei der Gleichgewichtskonzentration aufweist die etwas größer ausfallen als zuvor für die Adsorption von Maleinsäure. Dieser Umstand, kann durch die Anpassung der Isothermenparameter an die experimentellen Daten erklärt werden und spiegelt in diesem Fall das geringere Bestimmtheitsmaß wieder.

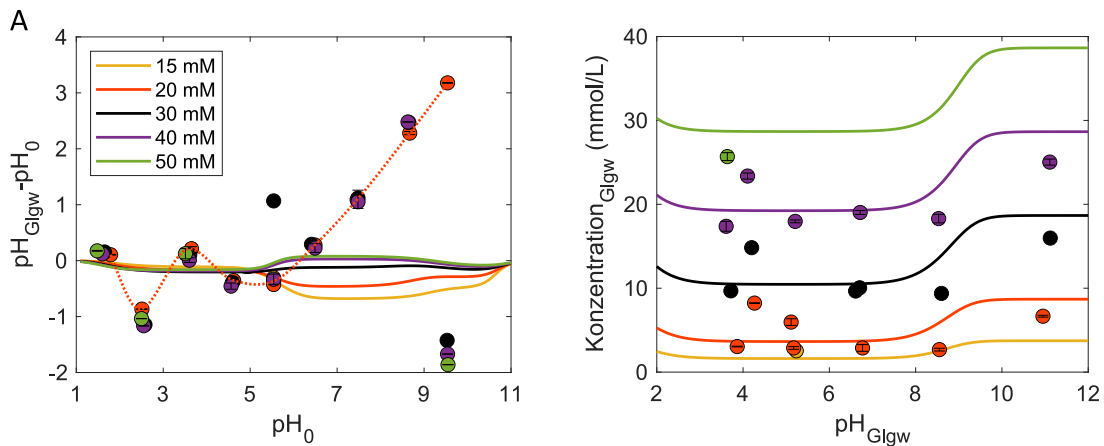


Abbildung 5.8.: Vergleich der simulierten und experimentell bestimmten pH-Wert-Verschiebung und Gleichgewichtskonzentration für Batchversuche zur Adsorption von Phenylalanin auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11. Die berechnete pH-Wert-Änderung in der Lösung (A) und die Gleichgewichtskonzentration (B) sind als durchgezogene Linien für einen pH-Wert-Bereich von 2 bis 12 dargestellt. Die experimentellen Ergebnisse sind als gefüllte Kreise dargestellt, wobei für die pH-Wert-Änderung eine gepunktete Trendlinie (Makima-Fit) für die Experimente mit einer Ausgangskonzentration von 30 mmol/L eingefügt wurde. Die experimentelle pH-Wert-Änderung durch die Adsorption von Phenylalanin wurde für die Darstellung durch die pH-Wert-Änderung normiert, die durch den Kontakt des Kohlenstoffmaterials mit schwachen Säuren und Basen auftritt.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass das angewendete Moreau-Modell verlässlich eingesetzt werden kann, um die Adsorption von mehrfach protonierten organischen Säuren und Aminosäuren an Kohlenstoffmaterialien wiederzugeben. Neben den Einflüssen des pH-Werts auf die Valenz der Adsorptive und somit auf die Affinität am Adsorbens zu adsorbieren, konnte dabei auch eine korrekte Wiedergabe der Konzentrationsabhängigkeit gezeigt werden. Dabei wurde deutlich, dass die Interaktionen zwischen den adsorbierten Adsorptiven, die durch das Modell berücksichtigt werden, zur Beschreibung der Adsorptionsvorgänge eine entscheidende Rolle spielen. Die Anpassung der Modellparameter konnte mit einem dafür entwickelten genetischen Algorithmus mit hoher Zuverlässigkeit durchgeführt werden, welcher vergleichsweise schnell Ergebnisse ausgibt und dennoch ein hohes Bestimmtheitsmaß erzielt. In einem weiteren Schritt wurde auf Grundlage des Modells durch die Erweiterung um Dissoziationskonstanten und Massenbilanzen gezeigt, dass die während der Adsorption stattfindende pH-Wert-Änderung maßgeblich durch die unterschiedlichen Adsorptionsaffinitäten der Adsorptive unterschiedlicher Valenz und der daraus folgenden Deprotonierung oder Protonierung einer Adsorptivspezies zur Wiederherstellung des Dissoziationsgleichgewichts beeinflusst wird. Des Weiteren bietet diese Erweiterung die Möglichkeit, die resultierenden Gleichgewichtskonzentrationen und Beladungen für Batchversuche vorherzubestimmen.

5.3. Kapazitive Adsorption

Im vorherigen Abschnitt wurden die Adsorptionsprozesse untersucht, die ohne äußere Einflüsse zwischen mehrfach protonierten, organischen Molekülen und Kohlenstoffmaterialien stattfinden. Das dabei gewonnene Wissen wird im Folgenden auf die kapazitive Adsorption übertragen und die daraus resultierenden Möglichkeiten zur Vorhersage der kapazitiven Adsorption und der Optimierung des Prozesses dargestellt. Einige der präsentierten Ergebnisse sind sinngemäß einer Veröffentlichung entnommen, die im Rahmen der Doktorarbeit publiziert wurden [205].

5.3.1. Elektrosorption starker Elektrolyte

Die kapazitive Adsorption ist vor allem für die Wasserentsalzung bekannt. Da dieser Prozess auf der Adsorption des starken Elektrolyts NaCl mit einfach geladenen Ionen basiert, ist der Konzentrationsverlauf am Ausgang der CDI-Zellen typisch und bietet eine gute Referenz. Darum wird zu Beginn dieses Kapitels ein Adsorptionsversuch mit dem hier verwendeten Versuchsaufbau Nr. 2 mit NaCl vorgestellt und die resultierenden Kenngrößen mit Literaturwerten verglichen, um die Leistungsfähigkeit des verwendeten Setups einschätzen zu können. Außerdem wurde der Versuch in einer Vielzahl an Zyklen durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu veranschaulichen.

Für den Versuch wurde eine NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 10 mmol/L verwendet, deren pH-Wert ohne den Zusatz von Base oder Säure bei 6,4 lag. Die Lösung wurde kontinuierlich mit Stickstoff entgast und mit einem Volumenstrom von 2 mL/min durch das System gepumpt. Für die Adsorption wurde je Adsorptionsvorgang für eine Stunde eine konstante Spannung von 1,2 V angelegt. Zur Desorption wurde die Spannung für jeweils 40 min auf 0 V gesetzt. Die resultierende Konzentration wurde anhand der in Kapitel 4.1.4 beschriebenen Auswerterroutine bestimmt. Die molaren Leitfähigkeiten, die hierfür genutzt wurden, sind in Tabelle I.5 aufgelistet.

Wie in Abbildung 5.9 zu erkennen ist, wurde ab dem Beginn der Adsorption (grüne, vertikale, gepunktete Linie) ein schneller Abfall der Konzentration gemessen. Nach dem Erreichen eines Minimums, das bei ungefähr 50% der Ausgangskonzentration liegt, steigt die Konzentration langsam wieder an und nähert sich der Ausgangskonzentration der NaCl-Lösung. Durch die Desorption, die durch schwarze, vertikale Linien gekennzeichnet sind, ist ein schneller Anstieg der Konzentration auf das 2,5-fache zu beobachten. Die Konzentration sinkt anschließend allerdings auch schnell wieder ab und nähert sich auch hier wieder der Ausgangskonzentration, bis ein neuer Adsorptions-/Desorptionszyklus beginnt.

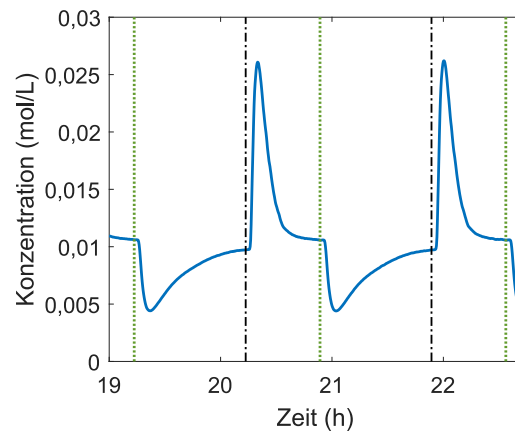


Abbildung 5.9.: Zu sehen ist der Konzentrationsverlauf zweier Adsorptions-Desorptionszyklen einer NaCl-Lösung mit einer Konzentration von 10 mmol/L und einem pH-Wert von 6,4. Die grüne, gepunktete, vertikale Linie markiert jeweils den Beginn der Adsorption (1,2 V) und die schwarze, vertikale Linie markiert den Beginn der Desorption (0 V).

Zur Verifikation der Reproduzierbarkeit einer höheren Anzahl an Adsorptions-/Desorptionszyklen, wurde ein Langzeitversuch über mehr als 34 Stunden durchgeführt. Die Ergebnisse des Versuchs sind in Abbildung 5.10 dargestellt.

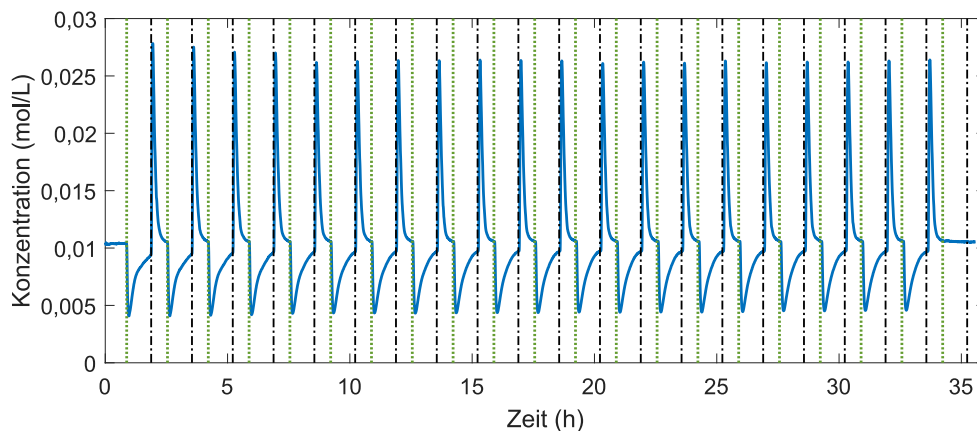


Abbildung 5.10.: Dargestellt ist ein Versuch mit einer Dauer von über 30 Stunden mit einer Folge von Adsorption-Desorptionszyklen mit einer 10 mM NaCl-Lösung. Die grünen, gepunkteten, vertikalen Linien markieren jeweils den Beginn der Adsorption (1,2 V) und die schwarzen, vertikalen Linien markieren den Beginn der Desorption (0 V).

Während der Konzentrationsverlauf, der für die 20 Adsorptions-Desorptionszyklen dargestellt ist, von vorne herein eine sehr hohe Übereinstimmung zwischen den Adsorptions-Desorptionszyklen aufweist, ist bei genauerer Betrachtung insbesondere bei den ersten beiden Zyklen eine leicht erhöhte Maximalkonzentration zu Beginn der Desorption zu erkennen. Für die durchgeführten Elektrosorptionsversuche wurden dementsprechend die ersten beiden Adsorptions-/Desorptionszyklen nicht für die Auswertung berücksichtigt.

Für den hier dargestellten Versuch wurde eine Stromausbeute von $33,3 \pm 0,2\%$, ein SAC-

Wert von $0,089 \pm 5 \cdot 10^{-4}$ mmol/g und eine ASAR von $1,5 \cdot 10^{-3} \pm 8 \cdot 10^{-6}$ mmol/(g·min) bestimmt. Die mit der verwendeten CDI gewonnenen Ergebnisse sind vergleichbar mit Literaturwerten, wie sie zum Beispiel von Kim et al. bestimmt wurden [102]. Bei den dort vorgestellten Versuchen wurde eine NaCl-Lösung mit einer Ausgangskonzentration von ungefähr 3,4 mmol/L mit einem Volumenstrom von 20 mL/min durch die CDI-Zelle mit Aktivkohleelektroden gefördert. Während der Adsorption wurde eine Spannung von 1,2 V für 3 min angelegt und anschließend 2 min eine Spannung von 0 V zur Desorption eingesetzt. Dabei wurden bei einer vergleichbaren Stromausbeute von 35,5% ein SAC-Wert von 0,039 mmol/g und eine ASAR von 0,013 mmol/g/min gemessen. Der größte Unterschied liegt beim SAC-Wert und der ASAR, wobei der SAC-Wert in dem hier vorgestellten Versuch höher ist, die ASAR hingegen geringer. Der Grund hierfür ist die kürzere Adsorptionszeit, die von Kim et al. eingestellt wurde. Dadurch wird nicht die maximale Kapazität der Elektroden genutzt, was zu niedrigen SAC-Werten führt. Dafür wird in dieser Zeitspanne bereits ein Großteil der maximal adsorbierbaren Stoffmenge adsorbiert, wie in Abbildung 5.9 zu Beginn der Adsorptionsphase an den geringen Konzentrationen zu erkennen ist, wodurch hohe Adsorptionsraten erzielt werden können.

In diesem Kapitel konnte eine Reproduzierbarkeit der Adsorptions- Desorptionszyklen des eingesetzten Systems anhand der Adsorption von anorganischen ionischen Spezies bewiesen werden. Des Weiteren ist eine gute Leistungsfähigkeit für die verwendete CDI-Zelle festgestellt worden, weshalb das System zur Überprüfung der Anwendbarkeit der Technik auf organische Substanzen eingesetzt wurde.

5.3.2. Bestimmung der molaren Leitfähigkeiten der Maleinsäureanionen

Zur Untersuchung der kapazitiven Elektrosorption der mehrfach protonierten organischen Moleküle wurde die untersuchte Lösung, nachdem sie die CDI-Zelle durchströmte, bezüglich ihrer Leitfähigkeit und auf ihren pH-Wert untersucht. Somit konnte sekundengenau überwacht werden, ob sich Änderungen in der Versuchslösung ergeben und Rückschlüsse auf die Auswirkung der anliegenden Spannung bzw. Stromstärke gezogen werden. Durch den pH-Wert konnten direkt die Aktivitäten der H^+ -Ionen und der OH^- -Ionen bestimmt und darüber der Dissoziationsgrad der Zielsubstanz über das Dissoziationsgleichgewicht errechnet werden. Weiterhin wurde die Aktivität der Natriumionen berücksichtigt, die zur Anpassung des pH-Werts durch das zugegebene NaOH in die Lösung gelangten, indem die Elektroneutralität der Lösung vorausgesetzt wurde. Anhand des so entstehenden Gleichungssystems wurden mit den molaren Leitfähigkeiten der Ionen, die weitestgehend aus der Literatur übernommen wurden, deren Konzentrationen bestimmt, indem die berechnete Leitfähigkeit an die gemessene Leitfähigkeit angepasst wurde. Die Bestimmung der Konzentrationen wurde über den in Matlab integrierten Syntax „fsolve“ zur Auflösung nicht linearer Gleichungssysteme durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung dazu ist in Kapitel 4.1.4 zu finden.

Da keine molaren Leitfähigkeiten der beiden geladenen Spezies von Maleinsäure in der Literatur verfügbar sind, wurden diese über Leitfähigkeitsmessungen während eines Titrationsversuchs von ca. $\text{pH} = 2$ bis 10 bestimmt. Dazu wurden Maleinsäurelösungen mit Konzentrationen von 5, 10, 20 und 50 mmol/L hergestellt und diese mit 2M NaOH titriert. Da sich durch die Auflösung der pulverförmigen Maleinsäure in Wasser ein pH-Wert von ungefähr 2 einstellt, wurde von einer Ansäuerung der Lösung vor der Titration abgesehen. Parallel zur Titration wurden durchgehend der pH-Wert und die Leitfähigkeit der Lösung gemessen und aufgezeichnet. Über das bestehende Modell wurden die molaren Leitfähigkeiten angepasst, so dass eine möglichst geringe Abweichung zwischen der gemessenen und der berechneten Leitfähigkeit besteht. In Abbildung 5.11 sind die errechneten (gepunktete Linien) und die experimentell ermittelten (durchgezogene Linien) spezifischen Leitfähigkeiten dargestellt.

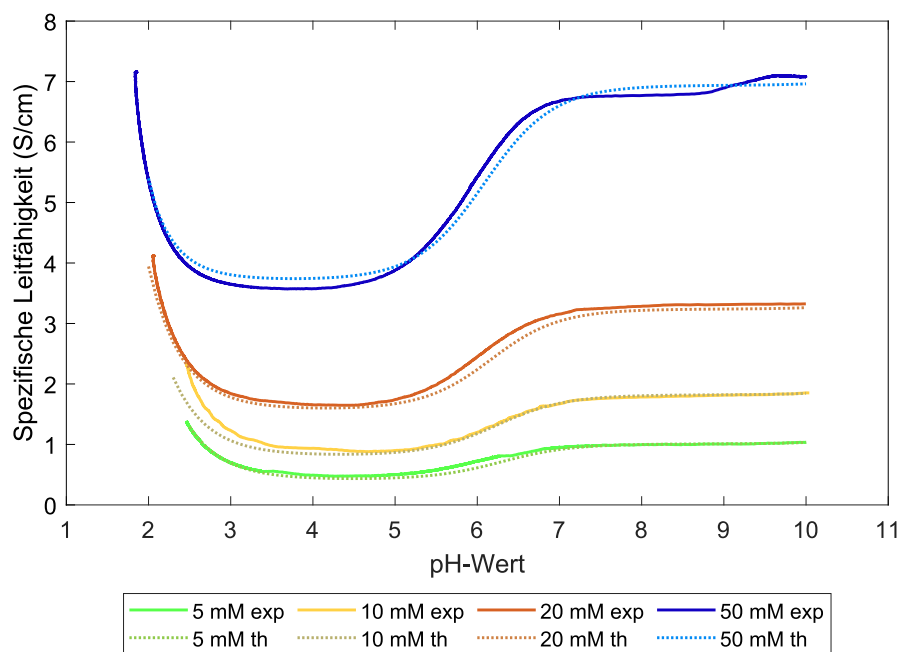


Abbildung 5.11.: Dargestellt sind die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten von Maleinsäure (durchgezogene Linien) für einen pH-Wert-Bereich von ungefähr 2 bis 10 für Konzentrationen von 5, 10, 20 und 50 mmol/L. Im Vergleich dazu sind für die gleichen Konzentrationen die anhand des verwendeten Modells berechneten (gepunktete Linien) spezifischen Leitfähigkeiten dargestellt.

Wie zu erkennen ist, sind die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den theoretisch ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten über den kompletten pH-Bereich gering. Über den gesamten untersuchten Konzentrations- und pH-Wert-Bereich von ungefähr 2 bis 10 wurde auf die experimentell ermittelten spezifischen Leitfähigkeiten eine mittlere Abweichung von 4% berechnet. Die größten Abweichungen scheinen im Bereich zwischen pH-Werten von 5 und 7 aufzutreten. Nachdem in diesem Bereich

gerade die zweite Dissoziation von Maleinsäure mit $pK_{S2}=6,23$ stattfindet, könnte diese Abweichung durch die Anpassung des pK_S -Wert verringert werden. Allerdings ist die Abweichung dennoch gering und es wurde weiterhin mit dem Literaturwert gearbeitet. Als molare Leitfähigkeiten wurden Werte von $183 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ für die divalente Maleinsäure und $40 \text{ S}\cdot\text{cm}^2/\text{mol}$ für die monovalente Maleinsäure bestimmt. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen der berechneten und der gemessenen Leitfähigkeit ausreichend, um anhand dieser Methode zuverlässige Aussagen über die Konzentrationsänderungen in der untersuchten Lösung zu untersuchen.

Der ausgeprägte Unterschied der molaren Leitfähigkeiten der monovalenten und der divalenten Spezies ist hierbei auffällig. Da die Leitfähigkeit von der Geschwindigkeit des geladenen Moleküls in der Lösung abhängt, die durch ein elektrisches Feld hervorgerufen wird, kann die Waldensche Regel anhand der Stokes-Einstein-Gleichung zu Gleichung (5.1) umgeschrieben und zur Abschätzung der Leitfähigkeit genutzt werden.

$$\Lambda_M \cdot \eta = \frac{F \cdot z_i^2 \cdot e}{6 \cdot \pi \cdot r_i} \quad (5.1)$$

Dabei ist η die dynamische Viskosität des Lösemittels und r_i der Molekülradius [134]. Hierbei ist direkt ersichtlich, dass unter der Annahme einer konstanten dynamischen Viskosität und einem konstanten Molekülradius durch den quadratischen Einfluss der Ladung bereits eine Vervierfachung der molaren Leitfähigkeit durch die Deprotonierung des Moleküls bestimmt werden kann.

5.3.3. Elektrosorption von Maleinsäure

Im Folgenden wird der Einfluss des pH-Werts und weitere Besonderheiten der Elektrosorption von schwachen Elektrolyten, wie mehrfachprotonierten, kleinen, organischen Molekülen untersucht und beschrieben.

5.3.3.1. Beobachtete Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit des Lösungs-pH-Wertes

In Kapitel 5.3.1 wurden die Konzentrationsverläufe für starke Elektrolyte vorgestellt. Im Vergleich dazu wurden Versuche mit Maleinsäure durchgeführt, um typische Verläufe der Konzentration im Ablauf der CDI-Zelle während der Elektrosorption für schwache Elektrolyte zu untersuchen. Dafür wurden Elektrosorptionsversuche bei unterschiedlichen pH-Werten und unter ansonsten gleichbleibenden Bedingungen durchgeführt. Die Elektrosorptionsversuche wurden mit dem Versuchsaufbau Nr. 1, der in Kapitel 3.7.1 beschrieben wurde, durchgeführt. Für die Versuche wurden Lösungen mit einem Volumen von 2 L und einer Konzentration von 10 mmol/L und pH-Werten von 4,37; 4,52; 5,62; 7,08; 7,7 und 8,08 hergestellt. Während des Versuchs wurde der Vorlagenbehälter kontinuierlich durch einen Magnetrührer durchmischt und mit Stickstoff begast. Diese Lösungen wurden

bei einer Flussrate von 2 mL/min durch die CDI-Zelle gepumpt, hinter der CDI-Zelle in Durchflusszellen auf den pH-Wert und die spezifische Leitfähigkeit untersucht und zurück in den Vorlagenbehälter geleitet. Durch einen Potentiostaten wurden die Stromstärken von 50 bzw. 100 mA angelegt, bis Spannungen von 1,3 bzw. 1,4 V erreicht wurden. Anschließend wurde die anliegende Spannung der CDI-Zelle auf 0 V gesenkt und für 40 min konstant gehalten, um eine vollständige Desorption und Equilibrierung im System zu gewährleisten. Die Konzentrationsverläufe einer Auswahl der Versuche sind in Abbildung 5.12 dargestellt.

Um die Vergleichbarkeit der einzelnen Konzentrationsverläufe zu vereinfachen, sind die Achsen der in Abbildung 5.12 dargestellten Konzentrationsverläufe, auf einheitliche Bereiche normiert. Betrachtet man den in Abbildung 5.12 A dargestellten Konzentrationsverlauf von Maleinsäure bei einem pH-Wert von 4,37 im Vergleich zur Adsorption starker Elektrolyte (Kapitel 5.3.1), fällt die Ähnlichkeit zwischen den Experimenten auf. Für die Adsorptionsphase ist auch hier ein Absinken der Konzentration und ein starker Anstieg der Konzentration mit Beginn der Desorptionsphase erkennbar. Allerdings sind hier deutlich geringere Konzentrationsänderungen zu sehen, da bei der Adsorption nicht mehr als 10% der Maleinsäure zurückgehalten wird, während beim Versuch mit NaCl bis zu 50% zurückgehalten werden konnten. Gründe hierfür könnten die geringere Beweglichkeit der monovalenten Maleinsäuremoleküle im Vergleich zu den kleineren NaCl-Ionen sein und der andere pH-Wert, der sich auf die funktionellen Gruppen des Kohlenstoffs auswirkt. Der hier auffällige Unterschied der Maximalkonzentrationen bei der Desorption könnte mit einer unterschiedlichen Kapazität der beiden Elektroden zusammenhängen, die abwechselnd als Gegen- und Arbeitselektrode eingesetzt wurden. Die hauptsächlich ersichtlichen Unterschiede zwischen den Adsorptionsversuchen bei 50 und 100 mA sind längere Adsorptionszeiten bei 50 mA, sowie geringere Konzentrationsabfälle während der Adsorptionsphase.

Ein größerer Unterschied wird bei pH-Werten von 5,6 (5.12 B), 6,39 (5.12 C) und 7,08 ersichtlich, da hier mit dem Beginn der Adsorptionsphase kein Absinken der Konzentration einhergeht, sondern ein Anstieg der Konzentration zu beobachten ist. Nach einiger Zeit fällt die Konzentration wieder ab, wobei die Konzentration bei einer Stromstärke von 100 mA bei einem pH-Wert von 5,6 nicht unter die Ausgangskonzentration abfällt. Mit dem Einsetzen der Desorption kann dennoch ein Konzentrationsanstieg beobachtet werden, der unterschiedlich stark ausfällt.

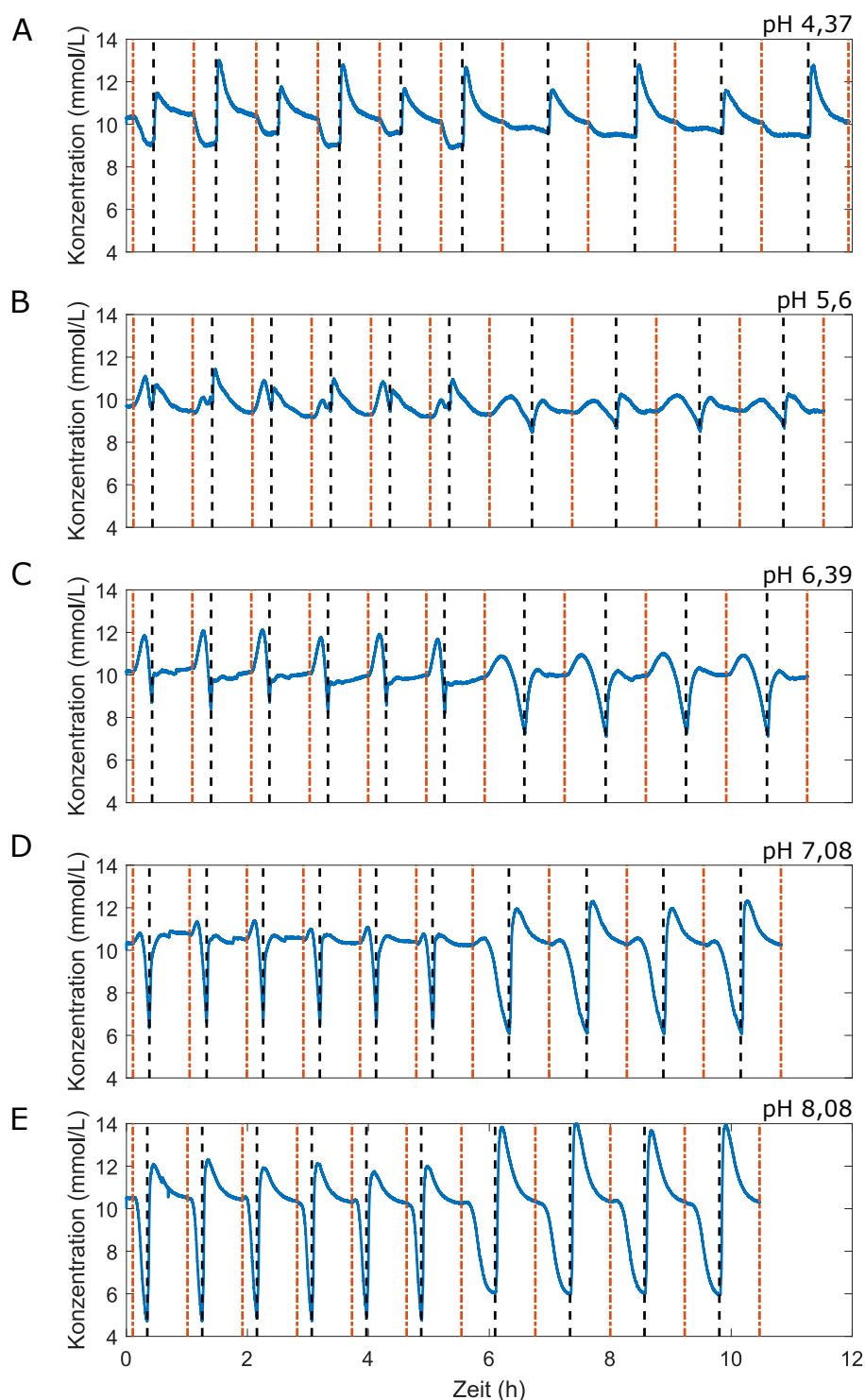


Abbildung 5.12.: Konzentrationsverläufe mehrerer Adsorptions-/Desorptionszyklen der Elektroadsorption von Maleinsäure bei unterschiedlichen pH-Werten. Der Beginn einer Adsorptionsphase ist mit einer orangen, vertikalen, gepunkteten Linie und die Desorption mit einer schwarzen, gestrichelten Linie markiert. Die ersten sechs Adsorptionszyklen zeigen dabei eine Adsorption mit einer konstanten Stromstärke von 100 mA, die darauf folgenden vier zeigen die Adsorption mit einer Stromstärke von 50 mA. Die Desorptionszeit beträgt jeweils 40 min bei einer Spannung von 0 V. Die Konzentrationsverläufe sind für pH-Werte von A: 4,37; B: 5,6; C: 6,39; D: 7,08; E: 8,08 dargestellt.

Bei einer Stromstärke von 50 mA konnte für alle drei pH-Werte eine Unterschreitung der Ausgangskonzentration vor Beginn der Desorption gemessen werden. Hierbei ist für einen pH-Wert von 7,08 ein beinahe typischer Verlauf zu sehen, der lediglich durch einen leichten Anstieg der Konzentration zu Beginn der Adsorption von dem zu erwartenden abweicht. Bei den anderen pH-Werten wurde dieser Konzentrationsanstieg weitaus ausgeprägter festgestellt. Für einen pH-Wert von 8,08 (5.12 E) konnte der zu erwartende Verlauf der Konzentration zu Beginn der Adsorption und der Desorption gemessen werden. Der Rückhalt von Maleinsäure während der Adsorption erreicht bei diesem pH-Wert einen mit der Adsorption von NaCl vergleichbaren Rückhalt der Maleinsäure von über 50%, wobei hier die divalente Spezies der Maleinsäure vorliegt, wodurch die Ionenbeweglichkeit im elektrischen Feld entsprechend höher ist.

Das verzögerte Absinken der Maleinsäurekonzentration nach dem Anlegen eines Potentials ist auf die potentialfreie Adsorption der Maleinsäure zurückzuführen. Der Einfluss der potentialfreien Adsorption auf die Effizienz und die absolute Beladung eines Elektrosorptionsprozesses liegt darin begründet, dass vor der Elektrosorption adsorbierte Ionen nach Anlegen eines Potentials an die CDI-Zelle von einer der beiden Elektroden auf Grund ihrer Ladung desorbiert werden. Die pH-Wert-Abhängigkeit, die an den Elektrosorptionsversuchen in Abbildung 5.12 zu erkennen ist, steht demnach in direktem Zusammenhang mit dem Beladungsverlauf der potentialfreien Beladung der Kohlenstoffelektrode (Abbildung 5.5). Durch die Untersuchung der Beladung des Kohlenstoffmaterials im potentialfreien Zustand kann somit eine erste Abschätzung erfolgen, wie viel Ladung verloren geht und wie lange es dauert, bis der eigentliche Elektrosorptionsprozess beginnen kann. Dazu wurde die Beladung des Kohlenstoffmaterials, entsprechend der Anteile der adsorbierten monovalenten und divalenten Spezies, die anhand des Moreau-Modells bestimmt wurden, in Moläquivalente umgerechnet. Um diese initiale Äquivalentbeladung von der molaren Beladung (q) besser unterscheiden zu können, wird sie im Folgenden mit $q_{\text{äq}}^0$ abgekürzt. Anhand dieser Größe ist mit Gleichung (5.2) für Constant Current Elektrosorptionen direkt eine Bestimmung der Zeit möglich, die mindestens zur Repulsion aufgebracht werden muss, hier auch als Repulsionszeit t_R bezeichnet.

$$t_R = \frac{q_{\text{äq}}^0 \cdot m_E \cdot F}{I} \quad (5.2)$$

Anhand der Untersuchung, die für die in den Versuchen verwendeten Kohlenstoffelektroden durchgeführt wurden (vergleiche Anhang Kapitel G), wurde die Repulsionszeit für Maleinsäure in Abbildung 5.13 zusammen mit der Konzentration und dem pH-Wert für Adsorptions-/Desorptionszyklen im dynamischen Gleichgewicht dargestellt.

Um das Ausmaß des Einflusses der potentialfreien Beladung auf die Elektrosorption mehrfachprotonierter Moleküle zu veranschaulichen, sind in Abbildung 5.13 die Adsorptions-/Desorptionszyklen für die pH-Werte 5,62 (A) und 8,08 (B) und die Stromstärke von

50 mA dargestellt. Während bei einem pH-Wert von 5,62 hauptsächlich monovalente Maleinsäure vorliegt, liegt bei einem pH-Wert von 8,08 beinahe ausschließlich divalente Maleinsäure vor (vergleiche Kapitel 5.2.2.1).

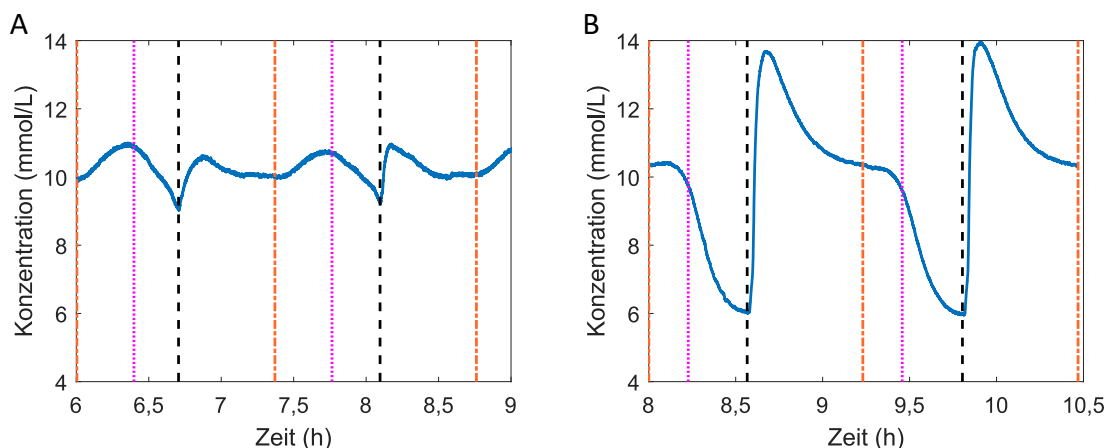


Abbildung 5.13.: Für Maleinsäurelösungen mit einer Ausgangskonzentration von 10 mmol/L und Ausgangs-pH-Werten von 5,6 (A) und 8,08 (B) sind die Konzentrationen während zweier Adsorptions-/Desorptionszyklen dargestellt. Die Wechsel zwischen konstanter Stromstärke und konstanter Spannung sind durch vertikale Linien gekennzeichnet, wobei der Beginn der Adsorption (50 mA) durch eine blaue, gestrichelte und der Beginn der Desorption durch eine schwarze, gestrichelte Linie (0 V) dargestellt ist. Die Repulsionszeit ist durch eine pinke, gepunktete Linie markiert.

Wie zu erkennen ist, nimmt in Abbildung 5.13 zu Beginn der Elektrosorption die Konzentration an Maleinsäure entgegen der Erwartung zu, erreicht nach ca. der Hälfte der Adsorptionszeit ein Maximum und sinkt anschließend wieder ab. Nachdem der fließende Strom nicht ausschließlich für die Repulsion von Coionen eingesetzt wird, sondern parallel auch bereits die Adsorption von Gegenionen stattfindet, dauert die Repulsion etwas länger an, als über die einfache Näherung von Gleichung (5.2) vorhergesagt wird. Dennoch liefert Gleichung (5.2) eine erstaunlich genaue Vorhersage der Phase, in der es zu keiner signifikanten Absenkung der Ablaufkonzentration kommt, obwohl ein konstanter Strom durch die CDI-Zelle fließt. Im Falle des Versuchs bei $\text{pH} = 5.6$ führt die hohe Vorbeladung mit monovalenter Maleinsäure dazu, dass die Repulsion der Coionen für ungefähr 22 min die Adsorption von Gegenionen, überwiegt. Während der Desorption ist ein kurzer Anstieg der Ablaufkonzentration zu beobachten, der allerdings schnell abflacht und sich der Zulaufkonzentration nähert. Der Anstieg der Konzentration ist für die Desorption typisch, fällt allerdings gering aus, da zuvor wenig Zeit und damit Ladung genutzt werden konnte, um Ionen mittels Elektrosorption zu akkumulieren. Dadurch ist insgesamt lediglich eine Konzentrationsänderung zwischen 9 und 11 mmol/L zu erkennen. Im Gegensatz dazu ist bei dem pH-Wert von 8,08 beinahe ein für CDI-Versuche mit starken Elektrolyten typischer Verlauf der Konzentration zu erkennen. Es gibt kaum eine Erhöhung der Konzentration während der Elektrosorption, wobei eine Verzögerung von ungefähr 13 min zwischen dem Beginn der Elektrosorptionsphase mit Stromfluss und dem Konzentrationsabfall in der

Lösung zu erkennen ist. Durch die geringere Adsorptionsaffinität der divalenten Spezies ist die Menge an der potentialfrei adsorbierten Ionen auf den Elektroden deutlich niedriger, wodurch zu Beginn der Elektrosorption ungefähr die gleiche Menge an Ionen adsorbiert wie desorbiert wird. Bei diesem Versuch existiert eine hohe Übereinstimmung zwischen dem Zeitpunkt, zu dem der beobachtete Konzentrationsabfall beginnt und der vorhergesagten Repulsionszeit. Insgesamt sinkt die Konzentration während der Elektrosorption nach der Verzögerung von 10 mmol/L auf 6 mmol/L und steigt während der Desorption schnell auf fast 14 mmol/L an. Entsprechend der größeren Konzentrationsausschläge, ist die Stoffmenge an adsorbierter Maleinsäure für einen pH-Wert von 8,08 deutlich höher, als für einen pH-Wert von 5,6.

5.3.3.2. Beobachteter pH-Shift der Ablaflösung

Wie dargestellt werden konnte, hat der pH-Wert der Zulauflösung einen großen Einfluss auf den Elektrosorptionsprozess. Umgekehrt für aber auch der Vorgang der Elektrosorption zu teilweise stark ausgeprägten pH-Shifts der Ablaflösung aus der CDI-Zelle. Daher wird im Folgenden näher auf die pH-Wert-Verschiebung während der Adsorption eingegangen. In Abbildung 5.14 sind beispielhaft jeweils zwei Adsorptions-Desorptionszyklen der Elektrosorptionsversuche von Maleinsäure bei pH-Werten von 5,6 und 8,08 dargestellt.

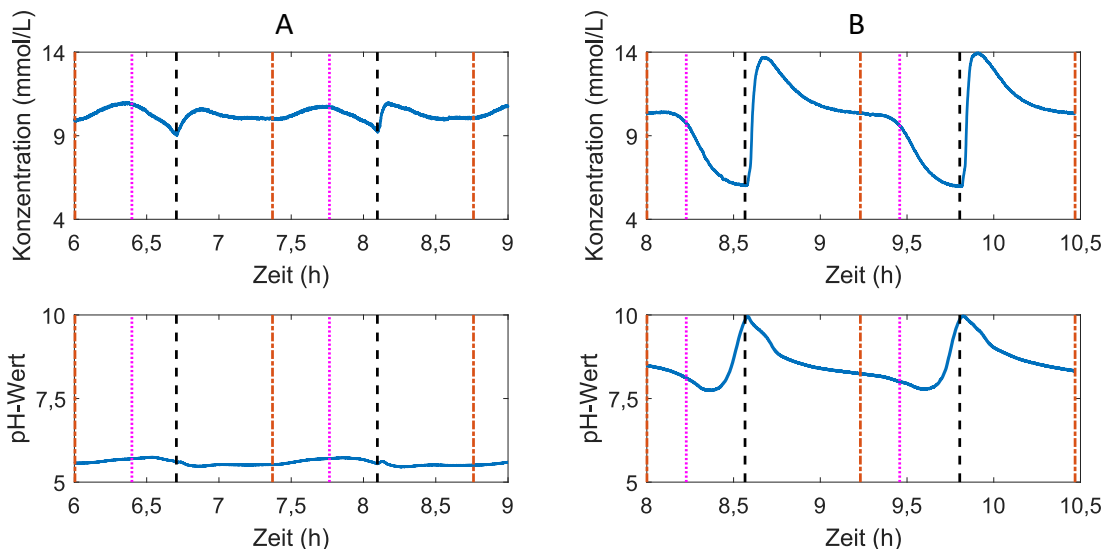


Abbildung 5.14.: Für Maleinsäurelösungen mit einer Ausgangskonzentration von 10 mmol/L und Ausgangs-pH-Werten von 5,6 (A) und 8,08 (B) sind die Konzentrationen und die pH-Werte im Ablauf während zweier Adsorptions-/Desorptionszyklen dargestellt. Die Wechsel zwischen konstanter Stromstärke und konstanter Spannung sind durch vertikale Linien gekennzeichnet, wobei der Beginn der Adsorption (50 mA) durch eine blaue, gestrichelte und der Beginn der Desorption (0 V) durch eine schwarze, gestrichelte Linie dargestellt ist. Die Repulsionszeit ist durch eine pinke, gepunktete Linie markiert.

Bei einem pH-Wert von 5,6 ist kaum eine Veränderung des pH-Wertes zu erkennen, was der geringen Änderung der Konzentration entspricht. Dieses geringe Ausmaß der pH-

Wert-Variation liegt zudem an der Nähe des pH-Werts zum pK_{S2} -Wert von Maleinsäure von 6.23 und der damit verbundenen Pufferung des Systems.

Bei einem pH-Wert von 8,08 hingegen sinkt der pH-Wert im Ablauf mit Beginn der Elektrosorptionsphase unmittelbar, da die während der potentialfreien Adsorption bevorzugt gebundene monovalente Maleinsäurespezies desorbiert wird und gleichzeitig an der gegenüberliegenden Elektrode bevorzugt die bivalente Maleinsäurespezies elektrosorbiert wird. Als Folge kommt es zu einem Überschuss an monovalenter Maleinsäurespezies in der Lösung. Zur Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts deprotoniert daher ein Teil der monovalenten Maleinsäurespezies und der pH-Wert der Lösung sinkt. Noch vor Ende der Adsorptionsphase, d.h. während weiterhin ein konstanter Strom in die CDI-Zelle geleitet wird, kommt es jedoch zu einem pH-Wert-Minimum und einem anschließenden raschen Anstieg des pH-Werts bis auf $pH = 10$, d.h. deutlich über dem Zulaufwert. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die anfängliche starke Bevorzugung der divalenten Spezies überwiegend der höheren Elektromobilität dieser Spezies geschuldet ist. Nähert sich das Elektrodenmaterial im weiteren Verlauf seiner maximalen Elektrosorptionskapazität, sind hingegen die thermodynamischen Affinitäten für die letztendliche Speziesverteilung in der elektrischen Doppelschicht entscheidend. Als Folge wird ein Teil der akkumulierten divalenten Spezies durch die verstärkte Adsorption der monovalenten Spezies wieder in die Lösung verdrängt. Die Abweichung vom Dissoziationsgleichgewicht in der Lösung kehrt sich daher um, ein Teil der überschüssigen divalenten Spezies wird protoniert und der pH-Wert steigt.

Die pH-Wert-Schwankung während des Versuchs ist mit über 2 pH-Wert-Stufen deutlich stärker ausgeprägt als bei einem pH-Wert von 5,6, wo Schwankungen von nur ungefähr 0,3 pH-Wert-Stufen auftreten. Neben den größeren Stoffmengen, die bei pH 8,08 ad- und desorbiert werden, ist der Hauptgrund, dass in diesem pH-Bereich fast ausschließlich die divalente Spezies vorliegt und in diesem Fall kaum eine puffernde Wirkung durch die Dissoziation von Maleinsäure auftritt. Eine Übersicht der Anteile der Maleinsäurespezies in der Lösung bei den genannten pH-Werten sowie der jeweiligen pH-Wert-Änderungen während der Elektrosorption ist im Anhang in Abbildung I.11 dargestellt. Hier wird noch einmal deutlich, dass die pH-Wert-Schwankung in Richtung des pK_S -Werts in der Regel deutlich geringer ausfällt, als von ihm weg.

Die pH-Wert-Schwankungen der Ablauflösung werfen die Frage auf, ob eine vergleichbare pH-Wert-Änderung auch in den Mikroporen stattfindet. Wie von Dykstra et al. [188] ausgehend vom modified Donnan Model dargestellt wurde, kann der pH-Wert in den Mikroporen stark vom pH-Wert in der Bulk Lösung variieren. Allerdings sind extreme Unterschiede im pH-Wert nur dann möglich, wenn sich auch die Konzentrationen der anderen Ionen im Bulk und in den Mikroporen um mehrere Größenordnungen unterscheiden, da für alle Ionen das gleiche Donnanpotential und damit das gleiche Verhältnis zwischen den Ionenkonzentrationen im Bulk und in den Mikroporen herrscht (siehe Glei-

chung (4.35)). Der Zusammenhang soll an einem einfachen Beispiel der Elektrosorption einer NaCl-Lösung ohne chemische Affinität der Ionen veranschaulicht werden. In diesem Fall folgt aus Gleichung (4.35) direkt, dass das Verhältnis zwischen der Mikro- und Makroporenkonzentration für H^+ und Na^+ Ionen gleich sein muss $\frac{c_{H^+,mi}}{c_{H^+,ma}} = \frac{c_{Na^+,mi}}{c_{Na^+,ma}}$. Wenn sich in diesem Fall bei einer Zulaufkonzentration von 20 mM durch die Elektrosorption eine Mikroporenkonzentration von 600 mmol/L für Natrium einstellen würde, ergibt sich für die H^+ -Ionen ein Verhältnis zwischen Bulk und Mikropore von 30, was etwa einem pH-Wert-Unterschied von 1,5 entspricht. Bei der Betrachtung von Gleichung (4.40) und Gleichung (4.43) wird zudem deutlich, dass hohe potentialfreie Beladungen das Donnan-Potential und damit auch das Verhältnis zwischen der Mikroporen- und der Makroporenkonzentration nochmals verringern.

Für die vorgestellten Experimente wurden maximale Donnan-Potentiale von 0,97 berechnet, wodurch maximal pH-Wert-Verschiebungen von 0,42 zwischen den Mikro- und Makroporen (also der Bulklösung) hervorgerufen werden können. Dementsprechend sind für die Elektrosorption von Maleinsäure keine nennenswerten Abweichungen für den pH-Wert in den Mikroporen von dem Wert in den Makroporen zu erwarten.

Wie am Beispiel der schwachen, mehrfachprotonierten organischen Maleinsäure verdeutlicht werden konnte, ist die Annahme des Einflusses der potentialfreien Adsorption auf die Effizienz der Elektrosorption von mehrfachprotonierten Molekülen nicht nur berechtigt, sondern ein entscheidender Punkt. Durch die unterschiedliche Valenz der verschiedenen Spezies mehrfach protonierter Moleküle und die damit verknüpften unterschiedlichen Adsorptionsaffinitäten ist dementsprechend der pH-Wert der Versuchslösung von großer Bedeutung für den Wirkungsgrad von Elektrosorptionsprozessen.

5.3.4. Entwicklung eines Vorhersagemodells für die Effizienz der Elektrosorption von organischen Säuren

In der praktischen Anwendung elektrochemischer Prozesse ist es von Vorteil, schnell abschätzen zu können, welche Produktivität zu erwarten ist und ob z.B. der Einsatz eines bestimmten Elektrodenmaterials sinnvoll erscheint. Auf Basis des in Kapitel 4.3 ausführlich hergeleiteten Gleichungssystems wurde daher in dieser Arbeit ein Modell erstellt, das auf der Grundlage weniger Experimente zur Charakterisierung des Elektrodenmaterials und der Tendenz der Zielmoleküle zur potentialfreien Adsorption mittels einfacher expliziter Berechnungen, in z.B. einem Excel-Sheet, erste Näherungswerte für die o.g. Fragestellungen liefert.

5.3.4.1. Effizienz der Elektrosorption für idealisierte Constant Voltage Versuche

In Kapitel 4.3 wurde ein direkter Zusammenhang zwischen der elektrischen Elektrodenkapazität, der Zulaufkonzentration, dem Zulauf-pH-Wert sowie den Isothermenparametern

der potentialfreien Adsorption mit der Effizienz der Elektrosorption mehrfachprotonierter organischer Moleküle herausgearbeitet. Als Effizienzparameter dienen insbesondere die charakteristischen Kenngrößen der Adsorptionskapazität (SAC) und der Stromausbeute (Λ), wie in Kapitel 4.3 beschrieben. Durch den Einsatz des Moreau-Modells zur Bestimmung der Beladungen kann die Valenz der potentialfrei adsorbierten Ionen einbezogen und die pH-Wert-Abhängigkeit der Beladung berücksichtigt werden. Allerdings wird durch die Annahme von bis zur Gleichgewichtseinstellung durchgeführten CV-Versuchen lediglich ein idealer Prozess beschrieben, d.h. Effekte wie Stromverluste durch Redoxreaktionen oder z.B. Spannungsabfälle im Elektrolyten und den Stromleitern bleiben zunächst unberücksichtigt.

Wie in Abbildung 5.15 dargestellt, kann durch den idealisierten Ansatz jedoch bereits die Konzentrationsabhängigkeit sowie die Abhängigkeit von der Zellspannung für die Stromausbeute und die reversibel adsorbierbare Stoffmenge pro Gramm Elektrodenmaterial (SAC) wiedergegeben werden. Abbildung 5.15 A zeigt die berechnete, ideale Stromausbeute sowie die korrespondierenden SAC-Werte für unterschiedliche Zulaufkonzentrationen bei einer konstanten Zellspannung von 1,2 V. Abbildung 5.15 B zeigt ideale Stromausbeuten und SAC-Werte für eine Maleinsäurekonzentration von 10 mmol/L im Zulauf und verschiedene Spannungen von 0,6 bis 1,2 V.

In beiden Fällen erfolgten die Berechnungen für unterschiedliche Zulauf-pH-Werte zwischen $4 < \text{pH} < 10$. Wie zu erkennen, zeigt sich ein starker Einfluss des pH-Werts, wobei für eine Zulaufkonzentration von 5 mmol/L ein Unterschied in der Stromausbeute von 21% vorhergesagt wird, abhängig davon, ob die Versuche bei einem pH-Wert von 4 (42% Stromausbeute) oder bei einem pH-Wert von 8 (63% Stromausbeute) durchgeführt werden. Ausschlaggebend für diesen Effekt ist nicht, wie eventuell zunächst naheliegend, die stärkere elektrostatische Anziehungskraft für die bei höheren pH-Werten vorliegenden divalenten Maleinsäurespezies, sondern die pH-Wert-Abhängigkeit der potentialfreien Beladung $q_{\text{äq}}^0$, wie aus Gleichung (4.43) direkt ersichtlich. Dementsprechend ist die Konzentrationsabhängigkeit der Stromausbeute und des SAC-Werts gegenläufig zu $q_{\text{äq}}^0$, d.h. mit steigender Zulaufkonzentration steigt die potentialfreie Beladung und dementsprechend sinken die Werte der genannten Kenngrößen der Elektrosorption. Hinsichtlich der pH-Wert-Abhängigkeit ergibt sich wiederum ein recht steiler Übergang im Bereich um den pK_S -Wert der Säure, der mit dem Übergang von der monovalenten zur divalenten Maleinsäurespezies verbunden ist. Außerdem sinkt der Einfluss des pH-Werts mit steigender Konzentration, da für hohe Konzentrationen eine Sättigung der Beladung erreicht wird, wie an der Linie zu sehen ist, die einer Zulaufkonzentration von 50 mmol/L entspricht. Aus dem gleichen Grund liegen auch die Kurven der Vorhersage für 50 und 20 mmol/L näher aneinander, als die anderen. Insgesamt zeigt sich ein starker Zusammenhang zwischen der Zulaufkonzentration und der Stromausbeute, mit einer Verringerung von 63% auf gerade einmal 46% durch eine Verdopplung der Konzentration von 5 auf 10 mmol/L.

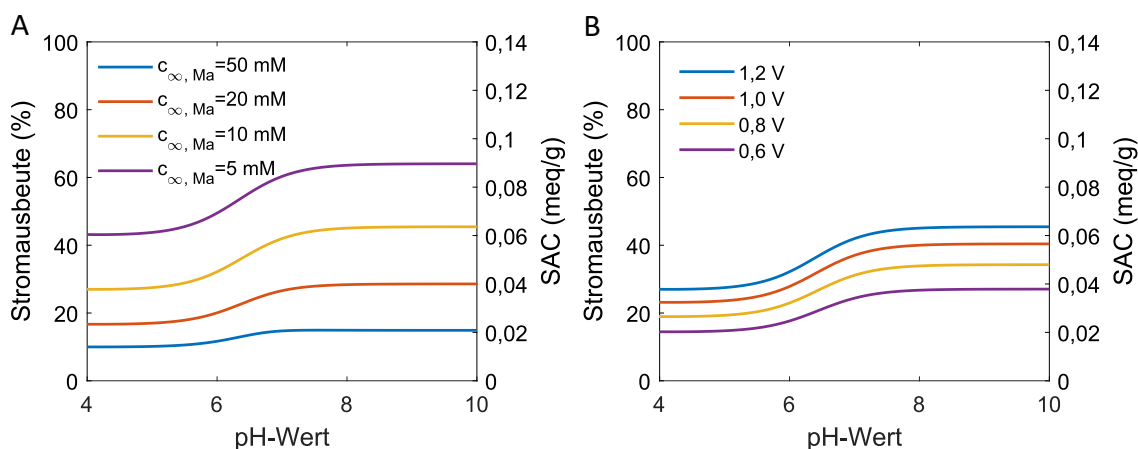


Abbildung 5.15.: Dargestellt sind die über das vorgestellte explizite Modell anhand der Vorbeladung der Elektroden bestimmten Stromausbeuten der Elektrosorption von Maleinsäure bei unterschiedlichen Ausgangsbedingungen über pH-Werte zwischen 4 und 10. A: Für Konzentrationen von 5, 10, 20 und 50 mM sind die Stromausbeuten bei einer Adsorption mit konstanter Spannung bei 1,2 V aufgetragen. B: Für eine konstante Konzentration von 10 mmol/L Maleinsäure sind die Stromausbeuten für Spannungen von 0,6, 0,8, 1,0 und 1,2 V dargestellt.

Die Spannungsabhängigkeit der Stromausbeute, die in Abbildung 5.15 B dargestellt ist, fällt geringer aus und variiert bei einem pH-Wert von 8 zwischen 27% bei 0,6 V und 46% bei 1,2 V. Durch die Änderung des pH-Werts sinkt die Stromausbeute um bis zu 45% von 27% auf 14,7% (0,6 V) und zeigt damit eine etwas ausgeprägtere pH-Wert-Sensitivität als sie für die unterschiedlichen Konzentrationen festgestellt werden konnte, wo eine maximale Verringerung der Stromausbeute um 41% bei 20 mmol/L vorhergesagt wurde. Betrachtet man Abbildung 5.15 A und B, ist zu erkennen, dass der SAC-Wert proportional zur Stromausbeute steigt. Allerdings muss hierbei beachtet werden, dass die Stromausbeute und der SAC-Wert nur deshalb den gleichen Verlauf zeigen, weil der SAC-Wert in Moläquivalenten angegeben wurde, d.h. die Konzentrationen mit der Ladung gewichtet sind. Eine reine Betrachtung der Stoffmenge (siehe Abbildung I.12 im Anhang) zeigt, dass im Falle dieser idealisierten Gleichgewichtsannahmen die adsorbierte Stoffmenge an Maleinsäure mit steigendem pH-Wert abnimmt. Dementsprechend reicht die Steigerung der Stromausbeute bei pH-Werten, die höher sind als pK_{S2} nicht aus, um den erhöhten Ladungsbedarf für die Elektrosorption der divalenten Maleinsäure auszugleichen.

5.3.4.2. Effizienz der Elektrosorption für nicht ideale Constant Current Versuche

Da im weiteren Verlauf Versuche betrachtet werden sollen, die bei konstanter Stromstärke durchgeführt wurden, wurde das idealisierte Gleichgewichtsmodell um Verluste durch Redoxreaktionen und Spannungsabfälle in den Zuleitungen und im Elektrolyt erweitert. Die ausführliche Herleitung dieses erweiterten Modells finden sich ebenfalls in Kapitel 4.3. Für den Leitungswiderstand bis zu den Kohlenstoffelektroden wurde ein Ohm'scher Widerstand von $0,9 \Omega$ gemessen. Entsprechend kann für die Experimente über das Ohm'sche Gesetz ein Spannungsabfall ermittelt werden (vergleiche Gleichung (2.19)). Im Gegensatz

zu diesem konstanten Spannungsabfall in den Zuleitungen für Constant Current Versuche, ist der Spannungsabfall im Elektrolyt abhängig von der Leitfähigkeit und damit dem pH-Wert und der Konzentration der Lösung (vergleiche Kapitel 4.1.3). Die Bestimmung des Dissoziationsgrads nach Kapitel 4.1.1 ermöglicht es, anhand der molaren Leitfähigkeiten und den Konzentrationen der Ionen die spezifische Leitfähigkeit der Lösung zu bestimmen. Um die spezifische Leitfähigkeit präzise bestimmen zu können, wurde zudem die Aktivität der Ionen berücksichtigt (vgl. Kapitel 4.1.2). Ein Vergleich der entsprechend berechneten Spannungsabfällen und den tatsächlich auftretenden Spannungsabfällen ist Tabelle I.6 im Anhang zu entnehmen.

Im Gegensatz zum zuvor betrachteten Idealfall, treten in realen CDI-Systemen ab einer Spannung von über 1 V verstärkt parasitäre Nebenreaktionen wie Redoxreaktionen auf. Deshalb wurden neben dem Spannungsabfall die Einflüsse von Redoxreaktionen in die Berechnung einbezogen. Während der Adsorption im Constant Current Verfahren geht mit steigender Spannung ein immer größerer Teil der Stromstärke auf Grund von Redoxreaktionen verloren (vergleiche Abbildung 4.2). Eine Möglichkeit, die Redoxstromstärke und darüber die über den Versuchszeitraum verlorene Ladung zu berechnen, bietet die Tafel-Gleichung. Um die systemspezifischen Parameter der Gleichung anzupassen, wurden Constant Voltage Versuche durchgeführt, bei denen die Spannung stufenweise von 0,1 V in 0,1 V-Schritten auf 1,2 V gesteigert wurde. Die Spannung wurde dabei für jeweils eine Stunde angelegt und in diesem Gleichgewichtszustand, in dem keine Veränderung der Stromstärke mehr zu erkennen war, die Reststromstärke ausgelesen, die auf Grund von Redoxreaktionen nicht unterschritten wird [128]. Durchgeführt wurden die Versuche mit Setup Nr. 2 (vergleiche Kapitel 3.7.1) im single-pass Verfahren mit einer durch Stickstoff entgasten Maleinsäurelösung und einem Volumenstrom von 2 mL/min. Die Maleinsäurelösung hatte eine Konzentration von 10 mmol/L und wurde mit 2 M NaOH auf einen pH-Wert von 7,7 titriert. Die Redoxstromstärken sind in Abbildung 5.16 mit der angepassten Tafelgleichung aufgetragen, wobei die Anpassung der Tafelgleichung über das Programm Matlab mit der Optimierungstoolbox 9.0 durchgeführt wurde. Dadurch wurden die Parameter $f=0,0055$ A und $g=0,495$ V für die Tafel-Gleichung bestimmt (Vergleiche Gleichung (4.45)).

Wie in Abbildung 5.16 zu erkennen ist, wird die Redoxstromstärke durch das Tafelmodell gut wiedergegeben. Dabei wurden für Spannungen von 1,2 V bereits Redoxstromstärken von über 8 mA gemessen. Für die Berechnung wurde angenommen, dass die kritische Zellspannung, ab der es zu signifikanten Redoxreaktionen kommt, bei 1V liegt. Anhand von Gleichung (4.49) kann ausgehend von diesen Parametern für unterschiedliche Stromstärken die anliegende Spannung in Abhängigkeit der Zeit bestimmt werden, wodurch eine Bestimmung der zeitabhängigen Redoxstromstärke möglich ist, wie in Abbildung 5.17 A dargestellt. Wie zu erwarten ist, steigt die Redoxstromstärke für hohe Stromstärken deutlich schneller an als für niedrige Stromstärken, was in dem exponentiellen

Zusammenhang der Redoxstromstärke mit der Spannung begründet ist (vergleiche Gleichungen (4.45) mit (4.46) als V_{Zelle}). Wie zu sehen ist, wird die gesamte Stromstärke von 100 mA bereits nach ungefähr einer halben Stunde Versuchsdauer komplett durch Redoxreaktionen verbraucht. Im Vergleich dazu dauert es bei einer Stromstärke von 20 mA beinahe 2 Stunden bis die Stromstärke komplett durch Redoxreaktionen verloren geht.

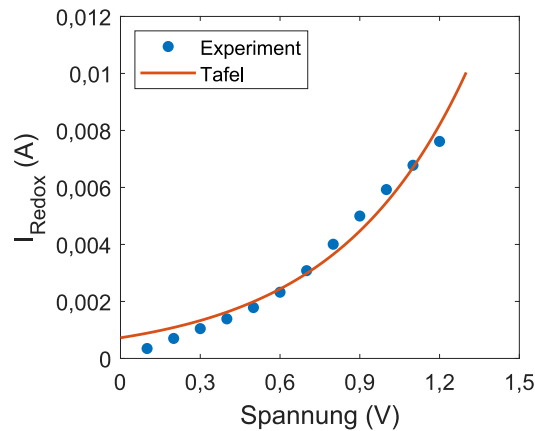


Abbildung 5.16.: Für Maleinsäure mit einer Konzentration von 10 mmol/L bei einem pH-Wert von 7,7 sind die Stromstärken im Gleichgewichtszustand für konstante Spannungen zwischen 0,1 und 1,2 V aufgetragen. Die experimentellen Reststromstärken sind durch die Tafelgleichung (durchgezogene Linie) angenähert.

Anders dargestellt kann auch der Ladungsanteil bestimmt werden, der abhängig von der Spannung bei unterschiedlichen Stromstärken für die kapazitiven Prozesse genutzt wird (vergleiche Abbildung 5.17 B). Während man auf Grund von Abbildung 5.17 A erwarten könnte, dass der Ladungsverlust für hohe Stromstärken besonders ausgeprägt ist, wird in Abbildung 5.17 B deutlich, dass insbesondere für niedrige Stromstärken ein hoher Ladungsanteil verloren geht. Dieser Verlauf ist darin begründet, dass die Redoxstromstärke nur von der Elektrodenspannung, aber nicht von der Gesamtstromstärke abhängig ist. Daher nimmt der Anteil der Redoxstromstärke bei geringeren Gesamtstromstärken zu und die Stromausbeute der kapazitiven Elektrosorption sinkt. Mit steigender Spannung nähert sich das System einem kritischen Punkt, der durch einen starken Abfall des für die gewünschte Elektrosorption aufgewendeten Ladungsanteils gekennzeichnet ist. Zu beachten ist, dass dieser Punkt für niedrigere Stromstärken schon bei geringeren Spannungen erreicht wird und für 5 mA nur ca. 1 V beträgt.

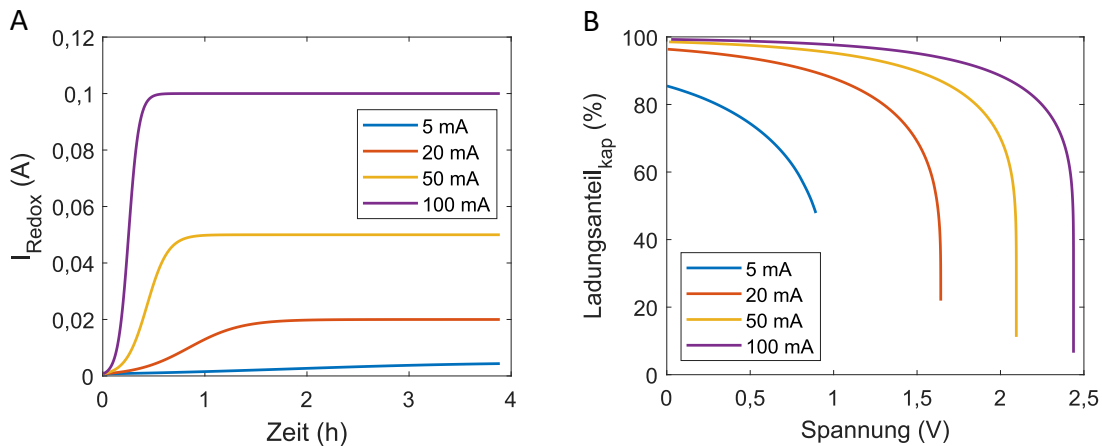


Abbildung 5.17.: Dargestellt sind die mit der Tafelgleichung berechneten zeitlichen Verläufe der Redoxstromstärke für die Elektrosorption von Maleinsäure für konstante Stromstärken von 5, 20, 50 und 100 mA (Abbildung A). Und in Abbildung B ist der Anteil der Ladung dargestellt, der in Abhängigkeit von der Spannung und der eingesetzten Stromstärke für die kapazitive Adsorption genutzt wird.

Anhand dieser Korrekturen und Anpassungen kann mittels der Gleichungen (4.43) und (4.55) die Stromausbeute und damit der unter Realbedingungen erreichbare SAC-Wert, ausgedrückt in gebundenen Ladungsäquivalenten pro g Elektrodenmaterial, für den untersuchten pH-Wert-Bereich ermittelt werden. Die Ergebnisse sind für Stromstärken von 50 und 100 mA und eine Feedkonzentration von 10 mmol/L mit experimentell ermittelten Werten in Abbildung 5.18 dargestellt. Dafür wurden die experimentellen Daten der Versuche verwendet, deren Durchführung bereits in Kapitel 5.3.3 beschrieben wurde.

Durch die Einbeziehung der auftretenden Realeffekte ist es dem Modell möglich, die SAC-Werte für Constant Current Versuche mit guter bis befriedigender Qualität vorherzusagen, wie in Abbildung 5.18 zu sehen ist. Bei dieser Einschätzung ist zu beachten, dass z.B. ohne die Berücksichtigung der potentialfreien Vorbeladung und der Nebeneffekte, pH-Wert-unabhängig ein konstanter SAC-Wert von ungefähr 0,14 meq/g für eine Spannung von 1,2 V vorhergesagt würde. Vergleicht man diesen Wert mit den idealisierten SAC-Werten (gestrichelte Linie) für Constant Voltage Experimente mit einer Spannung von 1,2 V unter Berücksichtigung der potentialfreien Vorbeladung, wird deutlich, dass diese Vorbeladung die erreichbaren SAC-Werte im Mittel bereits um mehr als die Hälfte verringert. Betrachtet man die roten Balken, die der Vorhersage für die durchgeführten Constant Current Versuche entsprechen, wird die Reduktion der theoretischen Elektrosorptionskapazität durch Realeffekte, wie potentialfreie Adsorption, parasitäre Redoxreaktionen und Spannungsverluste noch drastischer. Das erweiterte Modell gibt diese Reduktion der zu erwartenden SAC-Werte mit Abweichungen von maximal 20% (bezogen auf die theoretische maximale Elektrosorptionskapazität von 0,14 meq/g) wieder.

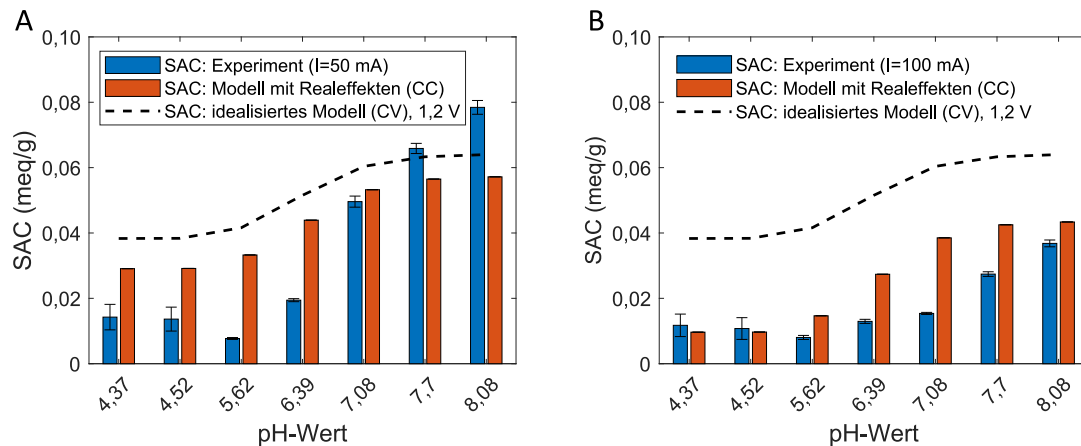


Abbildung 5.18.: Für eine Auswahl an Elektrosorptionsversuchen sind die gemessenen Adsorptionskapazitäten im Vergleich zu den Adsorptionskapazitäten aufgetragen, die mit dem erweiterten modified Donnan Modell bestimmt wurden. Die Versuche wurden bei konstanten Stromstärken von 50 und 100 mA für pH-Werte zwischen 4,4 und 8 durchgeführt. Zusätzlich ist das durch das Modell berechnete Maximum der Adsorptionskapazität für Gleichgewichtsbedingungen (constant voltage Versuche) bei 1,2 V als Linie eingefügt.

Bei der Betrachtung der vorhergesagten Beladungen, zeigt sich, dass die pH-Wert-Abhängigkeit gut wiedergegeben wird, wobei der pH-Wert-Einfluss im Vergleich zu den Vorhersagen des idealisierten CV-Modells sowohl im Experiment als auch in der Simulation noch ausgeprägter ist. Während für niedrige pH-Werte die SAC-Werte noch etwas zu hoch hervorgesagt werden, unterschätzen die simulierten SAC-Werte für hohe pH-Werte die experimentell erreichten Werte etwas. Allerdings muss hierbei berücksichtigt werden, dass bei den Experimenten, die bei 50 mA durchgeführt wurden, der gemessene SAC-Wert bei einem pH-Wert von 8,1 mehr als fünfmal höher ist, als der SAC-Wert, der für einen pH-Wert von 4,4 gemessen wurde. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre die steigende Ionenstärke mit höherem pH-Wert und dem damit verringerten Widerstand durch den Spannungsabfall während der Adsorption. Diese Verringerung des Spannungsabfalls könnte eine Verlängerung der Adsorptionszeit bewirken und sich dadurch positiv auf die SAC-Werte auswirken.

Bei einer Stromstärke von 100 mA zeigt die pH-Wert-Abhängigkeit der SAC-Werte qualitativ den gleichen Verlauf, wobei für hohe pH-Werte SAC-Werte gemessen wurden, die nur ungefähr halb so hoch sind, wie die SAC-Werte, die bei 50 mA erreicht wurden. Die höheren Stromstärken sind mit höheren Adsorptionsraten verbunden, was zu einer stärkeren Erniedrigung der Konzentrationen in der CDI-Zelle und einem korrespondierenden erhöhten Elektrolytwiderstand führt. Zur Aufrechterhaltung des Stromflusses wird letztendlich die eingestellte Maximalspannung schneller erreicht und das Experiment wird beendet, obwohl noch ein großer Teil der Gleichgewichtskapazität des Materials ungenutzt ist. Durch die verwendeten Gleichungen zur Bestimmung des Potentialabfalls (Gleichung (4.54)) konnte der Einfluss der Stromstärke gut wiedergegeben werden. Während für hohe

pH-Werte die Erhöhung der Stromstärke einen starken Einfluss auf die erreichten SAC-Werte besitzt, hat sie kaum einen Einfluss auf die SAC-Werte bei niedrigen pH-Werten unter 6. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich die bereits hohe potentialfreie Beladung des Kohlenstoffmaterials bei niedrigen pH-Werten, die zu Beginn des Constant Current Versuchs dazu führt, dass die Repulsion überwiegt, wodurch der Potentialabfall durch die Ionenverarmung in der Lösung verringert wird.

Zur Veranschaulichung der allgemeinen Gültigkeit für ein weites Spektrum an Stromstärken wurde ein Diagramm nach Ragone CDI-Plot [122] erstellt. Dazu wurden Constant Current Experimente mit Stromstärken von 20, 40, 80, 160 und 192 mA Stromstärke bei einem pH-Wert von $8,1 \pm 0,1$ durchgeführt. Die Experimente wurden mit einer Maleinsäurekonzentration von 10 mmol/L und Volumenströmen von 10 mL/min in Setup Nr. 2 (vergleiche Kapitel 3.7.1) durchgeführt. Nachdem für diese Versuche neue Elektroden mit einer Kapazität von 70 F/g genutzt wurden, wurde das Modell entsprechend angepasst. Die Adsorption wurde gestoppt, sobald Spannungen von 1,24; 1,28; 1,36; 1,52 bzw. 1,58 V erreicht wurden. Die Desorption wurde bei 0 V für einen Zeitraum von 30 min durchgeführt. Parallel wurden für die gleiche Versuchsreihe theoretische Abschätzungen der zu erwartenden Dauer der Adsorptionszyklen sowie der SAC-Werte mit dem erweiterten Modell berechnet. Zur Bestimmung der theoretischen Adsorptionsraten wurden die SAC-Werte durch die theoretischen Adsorptionszeiten dividiert. Die Berechnung der Adsorptionszeit t_{ads} wurde anhand des effektiven Potentials $\Delta\varphi_{eff}$ der gesamten Elektrode mit der Masse m_E , der eingesetzten Stromstärke I und der effektiven Stromausbeute Λ durchgeführt.

$$t_{ads} = \frac{C_g \cdot \Delta\varphi_{eff} \cdot m_E}{I \cdot \Lambda / 100} \quad (5.3)$$

In Abbildung 5.19 A sind die durchschnittlichen Adsorptionsraten (engl. Average Salt Adsorption Rate (ASAR)) über die experimentell ermittelten und berechneten SAC-Werte aufgetragen.

Für die Experimente ist ein recht typischer Verlauf zu erkennen, wobei für niedrige Stromstärken hohe Adsorptionskapazitäten gemessen werden konnten, da sich das System in diesem Fall weitgehend dem Gleichgewicht nähern kann. Die niedrigen Stromstärken bedingen allerdings geringe Adsorptionsraten (ASAR). Mit steigender Stromstärke verringern sich aufgrund zunehmender Spannungsverluste die Adsorptionskapazitäten und die Adsorptionsrate steigt. Aus dem experimentell untersuchten Wertebereich der Stromstärke resultiert nur ein Teil der bekannten Kurvenform eines vollständigen Ragone CDI-Plots. Die Daten weisen darauf hin, dass die maximale Adsorptionsrate durch die Stromstärke von 192 mA nicht erreicht werden konnte und die maximal erreichbare Kapazität durch die langsamere Beladung des Kohlenstoffmaterials mit 20 mA ebenfalls nicht vollständig ausgereizt wurde. Dennoch umfassen die experimentellen Daten den für praktische An-

wendungen optimalen Kompromissbereich im Knickpunkt der Kurve, d.h. Stromstärken bei denen ca. 60 bis 70% der maximalen SAC bei gleichzeitig noch akzeptablen ASAR-Werten erreicht werden. Das auf einfachen Annahmen beruhende Näherungsmodell zur Abschätzung der SAC und ASAR-Werte zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wobei der Knickbereich des simulierten Ragone CDI-Plots schärfer ausgebildet ist.

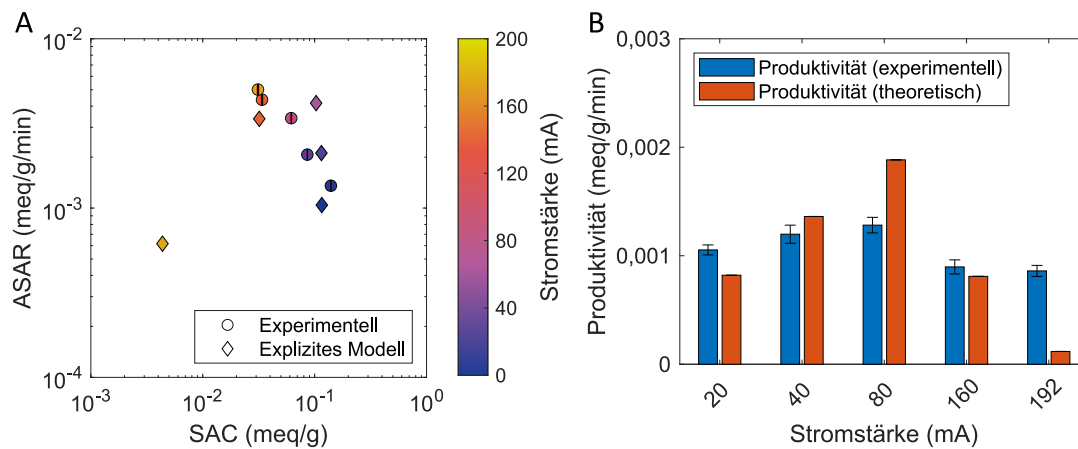


Abbildung 5.19.: Experimenteller (Kreise) und simulierter (Rauten) Ragone CDI-Plot für die Elektrosorption von Maleinsäure (10 mM) bei einem Lösungs-pH-Wert von 8,1 und einer Constant Current Betriebsweise (Teilplot A). Darstellung der unter Berücksichtigung der konstanten Desorptionszeit von 30 min resultierenden experimentellen und berechneten Produktivitäten (Teilplot B).

Die Adsorptionsrate steigt mit steigender Stromstärke und erreicht ihr Maximum bei einer Stromstärke von 80 mA. Für eine weitere Steigerung der Stromstärke auf 160 und insbesondere 192 mA wird durch die Simulation eine zu starke Verringerung der SAC-Werte bei gleichzeitig nahezu korrekt vorhergesagten Adsorptionszeiten (vergleiche Tabelle I.8 im Anhang) vorhergesagt. Dementsprechend streben die Adsorptionsraten kein Maximum an, sondern sinken insbesondere für sehr hohe Stromstärken deutlich ab.

Eine weitere Möglichkeit die Leistung der CDI-Zelle zu untersuchen, ist den zuvor betrachtete SAC-Wert auf die gesamte Zeit zu beziehen, die aufgewendet wird, um die Elektroden zu beladen und die Ionen wieder zu desorbieren. Im Gegensatz zur ASAR wird hier also die Zeit der Adsorption und der Desorption einbezogen. In Abbildung 5.19 B sind die experimentell ermittelten Produktivitäten und die mit dem Modell ermittelten Produktivitäten dargestellt. Zur theoretischen Betrachtung wurden wie zuvor die gleichen Voraussetzungen, wie für die Experimente gewählt und ausschließlich die daraus berechneten Werte genutzt.

Anhand der experimentellen Produktivitäten ist ersichtlich, dass für Stromstärken unter 80 mA die höheren SAC-Werte durch die längeren Adsorptionszeiten relativiert werden. Das führt dazu, dass die Produktivität der Versuche beinahe konstant bleibt, wobei eine leichte Steigerung der Produktivität mit steigender Stromstärke von 20 mA bis zu einem

Maximum bei 80 mA zu sehen ist. Für Stromstärken über 80 mA wird deutlich, dass die mit steigender Stromstärke sinkenden SAC-Werte bei Berücksichtigung der konstanten Desorptionszeit zu einer Verringerung der Produktivität führen. Um eine möglichst hohe Produktivität zu erzielen, sollte die Adsorptionsrate hoch sein, die Desorptionszeit allerdings im Verhältnis zur Adsorptionszeit möglichst gering. Allerdings kann ein hoher SAC-Wert auch nur erreicht werden, wenn zuvor eine vollständige Desorption stattgefunden hat. Somit ergeben sich gegenläufige Effekte und ein Kompromiss muss gefunden werden, der eine maximale Produktivität erreicht. Durch das hier vorgestellte Modell wird diese Problematik gut wiedergegeben und ein Anstieg der Produktivität für eine steigende Stromstärke bis 80 mA auf Grund der Verringerung der Adsorptionszeit bei beinahe konstanten SAC-Werten vorhergesagt. Für Stromstärken über 80 mA hingegen sinken die SAC-Werte so stark, dass der Einfluss der Desorptionszeit überwiegt und so ein optimaler Prozesspunkt für eine Stromstärke von 80 mA vorhergesagt wird. Das über Simulation gefundene Optimum stimmt hinsichtlich der Stromstärke somit gut mit den experimentellen Daten überein, wobei die Stromstärkenabhängigkeit der Produktivität in der Simulation deutlich ausgeprägter ist.

Trotz dieser Abweichungen in den Extrembereichen ist die Möglichkeit einer sehr schnellen Simulation eines kompletten Ragone CDI-Plots und die Abschätzung der Prozessproduktivität eine wichtige Eigenschaft des entwickelten Modells. Wie erläutert, basiert das Modell zunächst auf einer Verknüpfung der Beschreibung der Elektrosorption über einen modified Donnan Ansatz mit der Moreau-Isotherme zur Vorhersage der potentialfreien Beladung des Kohlenstoffmaterials. Durch die Berücksichtigung der Dissoziationsgleichgewichte in der Lösung ermöglicht das Modell die Berücksichtigung von Einflüssen auf das System, die durch den pH-Wert entstehen. Zudem berücksichtigt die erweiterte Version des Modells die Spannungsverluste in den Zuleitungen und dem Elektrolyten, sowie die höheren Spannungen auftretender parasitärer Redoxreaktionen. Durch die Einbeziehung dieser Realeffekte können auch für komplexe Systeme, wie die Elektrosorption mehrwertiger organischer Säuren unter constant current Bedingungen gute Übereinstimmungen mit experimentellen Werten erzielt werden. Anhand der Vorhersage mit diesem Modell können unter anderem für die Adsorption wichtige Größen, wie die Ausgangskonzentration, der pH-Wert und die zur Adsorption eingesetzte Stromstärke untersucht und optimiert werden. Zur Optimierung bietet sich dabei die Betrachtung der Produktivität an, die wie dargestellt werden konnte, einen optimalen Betriebspunkt für das Experiment korrekt wiedergeben kann.

5.3.5. Simulation der Elektrosorption mit Modelica

Eine detailliertere Möglichkeit, die Elektrosorption von organischen mehrfachgeladenen Molekülen in CDI-Zellen zu untersuchen, ist die dynamische Simulation mit der objektorientierten Software Modelica. Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, werden dazu die an der Reak-

tion beteiligten elektrotechnischen und chemischen Module in einem zunächst grafischen Modell miteinander verbunden. Die Software Modelica erstellt aus dieser objektorientierten Grafik automatisch ein Gleichungssystem, das das Verhalten des elektrochemischen Systems beschreibt. Auf die allgemeine Veranschaulichung der Möglichkeit, den Verlauf unterschiedlicher Größen (wie der Spannung, Konzentration...) in Abhängigkeit von der Zeit darzustellen, wurde in dieser Arbeit verzichtet, da dies bereits in der Veröffentlichung von Lenz et al. zu sehen ist. Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Modelica Modell eines CDI-Systems aber erstmals auf den Fall einer Elektrosorption einer divalenten organischen Säure erweitert.

5.3.5.1. Bestimmung der potentialfreien Beladung eines Kohlenstoffmaterials mit Modelica

Wie zuvor gezeigt, spielt die potentialfreie Beladung eine große Rolle für die Elektrosorption. Aus diesem Grund wurde zunächst die Fähigkeit des erstellten Modelica-Modells zur Vorhersage dieses Vorgangs untersucht. Um das Modell auf den gesamten pH-Wert-Bereich anzuwenden und entsprechend den Einfluss beider Dissoziationsstufen zu untersuchen, wurde die Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11 simuliert. Die Daten zur Validierung der Modellvorhersagen entsprechen denen aus Kapitel 5.2.1. Die für die Simulation genutzten eingestellten Parameter, wie z.B. die freien Bildungsenthalpien der Substanzen, sind im Anhang in Tabelle J.9 aufgelistet.

Wie aus Abbildung 5.20 ersichtlich, gibt das in Modelica aufgebaute Modell den Verlauf der Beladung des Kohlenstoffmaterials annähernd korrekt und in der Qualität vergleichbar mit dem Moreau-Modell wieder. Die höheren Beladungen für monovalente und insbesondere undissoziierte Maleinsäurespezies ergeben sich aus einer größeren Differenz in den freien Enthalpien der gebundenen und gelösten Form dieser Spezies. D.h., vergleichbar zu dem einfachen Multikomponenten-Langmuir Modell, benötigt die Modellierung der potentialfreien Adsorption in Modelica ebenfalls nur drei Parameter, nämlich die drei Enthalphiedifferenzen. Die im Modell implementierten Dissoziationsgleichgewichte führen zu der bereits beschriebenen starken pH-Wert-Abhängigkeit im Bereich der pK_S -Werte und entsprechen den Plateaus in den Zwischenbereichen. Ein Unterschied zu den in Abschnitt 5.2.1 diskutierten Isothermenmodellen zeigt sich in dem Umstand, dass höhere Beladungen auch mit einem starken Konzentrationseinfluss einhergehen. Insbesondere für die Adsorption der ungeladenen Maleinsäure werden vom Modell hohe Beladungen und ein starker Konzentrationseinfluss vorhergesagt, der für höhere Gleichgewichtskonzentrationen teilweise zu deutlich zu hohen Beladungen von bis zu 1,8 mmol/L führt. Grund hierfür ist, dass in dem verwendeten Modelica Modell die Adsorption rein aufgrund der Affinität gegenüber einer Spezies vorhergesagt wird, d.h. vergleichbar zu einer Henry-Isotherme, und eventuelle Sättigungseffekte aufgrund einer begrenzten Anzahl von Bindungsplätzen unberücksichtigt bleiben. Eine entsprechende Erweiterung des Modelica-Modells ist

möglich, wurde im Rahmen der Arbeit aber nicht eingeführt, da für den interessierenden pH-Wert-Bereich über 4 die potentialfreie Adsorption der geladenen Spezies deutlich unterhalb des Sättigungsbereichs von ca. 1,4 mmol/L liegt. In dem interessierenden pH-Wert-Bereich von $\text{pH} > 4$ weist das Modell eine hohe Übereinstimmung mit den experimentellen Werten auf.

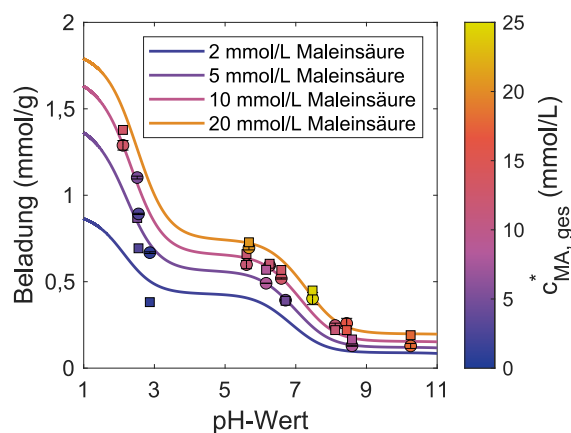


Abbildung 5.20.: Für die potentialfreie Adsorption von Maleinsäure am Aktivkohlematerial Carbolpal SC11 sind die Beladungen anhand des erstellten Modells bestimmt. Zu den experimentellen Werten (Kreise) sind die Beladungen für die entsprechenden Gleichgewichtsbedingungen simuliert (Quadrate) eingefügt. Um den allgemeinen Verlauf der Beladungen darzustellen, sind die berechneten Verläufe für konstante Gleichgewichtskonzentrationen von 2, 5, 10 und 20 mmol/L über dem gesamten pH-Wert-Bereich abgebildet.

Im Unterschied zu einem Multikomponenten-Langmuir-Ansatz berücksichtigt Modelica die Wechselwirkung geladener, adsorbierter Spezies. Allerdings ist bei Modelica keine Anpassung dieser Interaktionen möglich, sondern sie ergibt sich automatisch aus der Berechnung der Adsorptionsaffinität über die elektrochemischen Potentiale der Spezies. So führt z.B. eine hohe Affinität für die Adsorption einfach negativ geladener Spezies sehr rasch zum Aufbau eines leicht negativen Elektrodenpotentials. Als Folge wird die weitere Adsorption negativer Spezies gebremst und die Anlagerung positiver Spezies, wie z.B. Na^+ -Ionen, gefördert. Letztendlich adsorbieren, nach einer kurzen anfänglichen Asymmetrie, gleiche Ladungsmengen an negativen und positiven Ionen und die Affinität dieser "Ionenpaar"-Bindung ergibt sich aus den Affinitäten aller ionischen Spezies. Ein interessanter Punkt ist, dass Modelica auch im Falle einer Ionenadsorption ohne Einwirkung eines äußeren Potentials die Ausbildung eines Elektrodenpotentials im Bereich z.B. bis 0,15 V vorhersagt. Diese Modelleigenschaft ist eine interessante Parallele zur Ausbildung des in realen Systemen gemessenen Open Circuit Potentials (OPC), das sich ebenfalls allein durch den Kontakt der Elektroden mit einer Lösung ausbildet. Insgesamt ergibt sich für den interessierenden pH-Wert-Bereich über 4 für die theoretisch berechneten, potentialfreien Beladungen ein Bestimmtheitsmaß von 0,939 und damit eine Übereinstimmung, die für einen Einsatz im Rahmen eines CDI-Modells sicherlich ausreicht. Insbesondere im

Vergleich zum kompetitiven Langmuir-Modell, das für den gleichen pH-Wert-Bereich ein Bestimmtheitsmaß von 0,784 aufweist, ist die Übereinstimmung deutlich besser.

5.3.5.2. Simulation der Elektrosorption mit Modelica

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Simulation der potentialfreien Adsorption mehrfach protonierter organischer Säuren mit der Software OpenModelica möglich ist, wurde mit dem in Kapitel 4.4.3 dargestellten Modell die Elektrosorption von Maleinsäure simuliert. Die eingesetzte Elektrodenkapazität und die Masse der Elektroden wurde dabei entsprechend der experimentellen Werte eingesetzt, wobei die Elektrodenmasse sich indirekt durch die Stoffmenge des Wassers in den Poren der Elektroden, sowie durch das spezifische Porenvolumen ergibt. Simuliert wurden wiederum die Versuche, die im Constant Current-Modus bei pH-Werten von ca. 8 durchgeführt wurden. Dazu wurde vor dem ersten Elektrosorptionszyklus eine Equilibrierungszeit für die potentialfreie Adsorption von 50 min vorgegeben und anschließend die Einwirkung einer Stromstärke von 20, 40, 80, 160 und 192 mA bis zur Erreichung der entsprechenden Maximalspannung simuliert. Die weiteren Parameter für die Simulation von Elektrosorptionsversuche mit dem Kohlenstoffmaterial der kommerziellen Ecomite U - CDI-Zelle finden sich in Tabelle J.10 im Anhang.

Zur Darstellung der Variabilität des Modells und des breiten Einsatzbereichs wurde erneut der Vergleich zwischen den experimentell ermittelten Werten des Ragone CDI-Plots und den simulierten Werten gewählt.

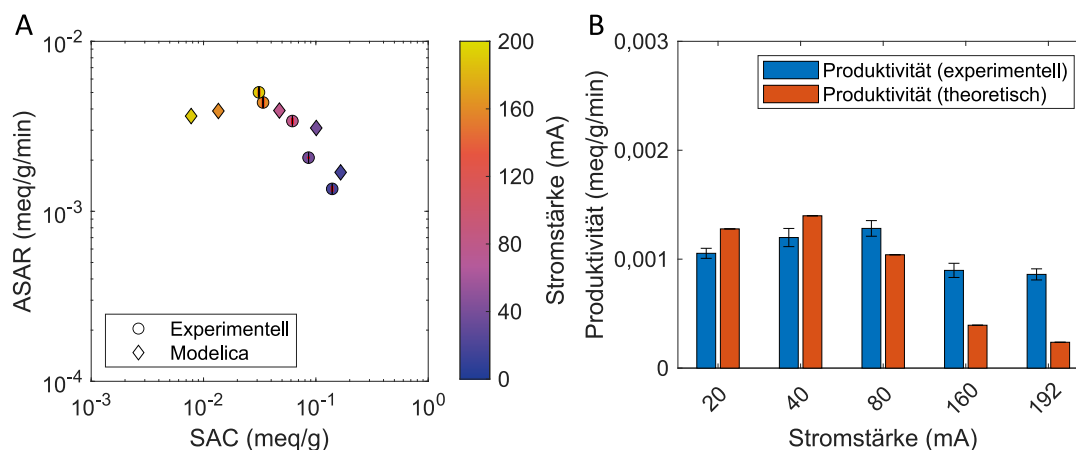


Abbildung 5.21.: Experimenteller (Kreise) und simulierter (Rauten) Ragone CDI-Plot für die Elektrosorption von Maleinsäure (10 mM) bei einem Lösungs-pH-Wert von 8,1 und einer Constant Current Betriebsweise (Abbildung A). Darstellung der unter Berücksichtigung der konstanten Desorptionszeit von 30 min resultierenden experimentellen und berechneten Produktivitäten (Abbildung B).

Wie in Abbildung 5.21 zu erkennen, ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den experimentellen und simulierten Werten, die im Vergleich zu dem vereinfachten, expliziten Modell aus Kapitel 4.3, auch den Bereich hoher Stromstärken besser erfasst.

Der simulierte Verlauf des Zusammenhangs zwischen ASAR und SAC gibt den typischen Kurvenverlauf des Ragone CDI-Plots sehr gut wieder und zeigt für Stromstärken von 40 und 20 mA bereits das klare Erreichen einer maximalen Elektrosorptionskapazität verbunden mit einem starken Rückgang der erzielbaren Adsorptionsrate. Wie auch zuvor beim erweiterten, expliziten Modell wird bei der Erhöhung der Stromstärke über 80 mA ein Absinken der Adsorptionsrate vorhergesagt, dieses ist im Falle des Modelica Modells jedoch deutlich schwächer ausgeprägt. Wie bereits erläutert, findet sich der Grund für den Rückgang des ASAR-Werts in einem starken Rückgang der Elektrolytkonzentration in der Zelle durch die schnelle Elektrosorption bei hohen Stromstärken. Als Folge steigt der Lösungswiderstand stark an, wodurch der Potentiostat zur Aufrechterhaltung des Stroms die Spannung schnell steigern muss und der Adsorptionszyklus bei Erreichen der Maximalspannung frühzeitig endet. Während im expliziten Modell keine direkte Berücksichtigung der Veränderung der elektrolytischen Leitfähigkeit während des Versuchs integriert ist, wird dieser Einfluss im Modelica-Modell in Form konzentrationsabhängiger, variabler Widerstände einbezogen. Auf Grund der Dynamik des Modells und der Berücksichtigung der komplexen Interaktionen während der Elektrosorption, erlaubt die Simulation mit Modelica eine bessere Vorhersage des Systemverhaltens und eine variabelere Optimierung, als über die Berechnung mit dem expliziten Modell.

Die in Abbildung 5.21 B dargestellte mit Modelica vorhergesagte Produktivität der Versuche weist eine gute Übereinstimmung zu den experimentell bestimmten Produktivitäten auf. Durch das Modell wird ein leichter Anstieg der Produktivität bis zu einer Stromstärke von 40 mA vorhergesagt. Für höhere Stromstärken nimmt sie wieder ab und zwar stärker, als die Produktivitäten, die im Experiment bestimmt wurden, wodurch über 160 mA die größten Abweichungen zwischen den gemessenen und den vorhergesagten Produktivitäten zu erkennen sind, was mit den geringeren vorhergesagten SAC-Werten zusammenhängt. Allgemein weist die Vorhersage aber eine deutlich höhere Übereinstimmung zu den experimentellen Werten auf, als die Vorhersage des expliziten Modells. Durch das mit Modelica vorhergesagte Maximum der Produktivität bei 40 mA könnte somit auch durch diesen Ansatz ein Betriebsparameter gefunden werden, der eine hohe Produktivität zur Adsorption geladener Moleküle bietet.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine Simulation der potentialfreien Beladung unter Berücksichtigung der pH-Wert-abhängigen Dissoziation von mehrfach geladenen organischen Molekülen mit der objektorientierten Software OpenModelica möglich ist. Eine Erweiterung des Modells zur Simulation von Elektrosorptionsprozessen im Constant Current Verfahren konnte ebenfalls umgesetzt werden. Dabei werden Nebeneffekte wie parasitäre Redoxreaktionen und das Absinken der spezifischen Leitfähigkeiten im Bulk näherungsweise berücksichtigt. Dadurch ist eine realistische Bestimmung von prozessspezifischen Parametern, wie dem SAC-Wert und kinetischen Parametern, wie der Adsorptionsrate möglich. Weiterführend kann anhand dieser Parameter die Produktivität

des Systems abgeschätzt und so ein Betriebsparameter mit hoher Produktivität ermittelt werden.

5.4. Kostenanalyse

Anhand der berechneten Kenngrößen, wie der Adsorptionskapazität (SAC) und der Ladungseffizienz (Λ), können bereits einfache Kostenrechnungen durchgeführt und so die wirtschaftliche Nutzbarkeit des Prozesses diskutiert werden. Eine detaillierte Erläuterung der im Folgenden kurz umrissenen Kostenanalyse ist im Anhang in Kapitel K zu finden. Unter der Annahme, dass ein mikrobiologischer Prozess zur Herstellung von Maleinsäure verwendet wird, der eine Produktivität von 1 g/L/h aufweist³, können Überlegungen für beliebig große Fermenter angestellt werden. Geht man von einem Fermentervolumen von 10000 L aus, müssten also 10 kg oder 86,2 mol Maleinsäure pro Stunde aus dem Fermentervolumen abgetrennt werden, um die Konzentration konstant auf 10 mmol/L zu halten. Aus dieser notwendigen Produktivität eines Separationsverfahrens ergeben sich die Randbedingungen für einen korrespondierenden Elektrosorptionsprozess. Bei einer angenommenen Stromausbeute von 25% und Stromkosten von 0,1 €/kWh belaufen sich die reinen Energiekosten der Separation auf 2,2 €/h und damit auf die Stoffmenge bezogen auf 0,026 €/mol Maleinsäure. Da für einen CDI-Prozess ausschließlich Kosten für Strom anfallen und keine weiteren Chemikalien zur Elution der Zielsubstanz oder zur Regeneration der Elektroden benötigt werden, entspricht dieser Betrag auch den unmittelbaren Betriebskosten, wenn u.a. von den zusätzlichen Kosten für die Pumpleistung abgesehen wird. Allerdings müssen für die Aufreinigung mittels kapazitiver Deionisation weitere Kosten, wie z.B. die Abschreibungskosten der Anlagen und Wartungskosten berücksichtigt werden, wie es von Liu et al. [206] für die Wasserentsalzung vorgestellt wurde. Hierbei wurde ein Prozess untersucht, bei dem die Konzentration von NaCl von 1,5 g/L auf eine Konzentration von 0,5 g/L gesenkt wurde. Insgesamt beliefen sich die Kosten für diesen Prozess auf 0,25 \$/m³ bzw. 0,014 €/mol. Nachdem die Stromausbeute für die Elektrosorption von Maleinsäure jedoch nur ca. halb so groß ist, wie für diesen Entsalzungsprozess und Maleinsäure durch die doppelte Ladung der Moleküle das zweifache der Ladung benötigen, wurden in dieser ersten Abschätzung zu den spezifischen Anlagen- und Abschreibungskosten 75% der berechneten Stromkosten addiert, wodurch sich Kosten von ca. 0,034 €/mol oder 0,29 €/kg ergeben. Nachdem der Marktpreis für Maleinsäure zwischen 1 und 2 €/kg liegt, stellt die kapazitive Deionisierung eine potentielle Möglichkeit für die Aufreinigung von Maleinsäure in biotechnologischen Prozessen dar.

³Entspricht der Produktivität des Maleinsäureisomers Fumarsäure nach Roa Engel et al. [30]

6. Fazit und Ausblick

In Rahmen dieser Arbeit wurde die Elektrosorption von kleinen, organischen, mehrfach protonierten Säuren untersucht. Dabei sollte betrachtet werden, ob eine Aufkonzentrierung dieser Moleküle mittels kapazitiver Deionisierung möglich und auch sinnvoll ist. Des Weiteren sollte ein Modell erstellt werden, anhand dessen eine Vorhersage der Nutzbarkeit eines Systems für diese Aufgabe überprüft werden kann. Nachdem die potentialfreie Adsorption eine ausschlaggebende Rolle für Elektrosorptionsprozesse spielt, wurde die potentialfreie Adsorption unter dem Einfluss des pH-Werts untersucht und die Daten anhand des Moreau-Modells für weitere Vorhersagen genutzt. Dazu wurde ein bestehendes explizites Gleichungssystem für die Wasserentsalzung auf den Fall der Elektrosorption organischer Säuren übertragen und erweitert, sodass eine direkte Vorhersage essentieller charakteristischer Kenngrößen der kapazitiven Deionisierung anhand materialspezifischer Größen und weniger Experimente möglich ist. Außerdem wurde ein in der Programmiersprache Modelica erstelltes, dynamisches Modell auf die Adsorption von Maleinsäure erweitert, mit dem die zeitabhängige Simulation der Adsorption mit großer Übereinstimmung mit den Experimenten möglich ist.

Im ersten Schritt wurde eine Charakterisierung verschiedener Elektrodenmaterialien hinsichtlich ihrer Nutzbarkeit für die Elektrosorption durchgeführt. Zu den eingesetzten Charakterisierungsmethoden zählten BET-Messungen der spezifischen Oberfläche und der Porengrößenverteilung, elektronenmikroskopische Aufnahmen sowie XPS-Messungen. Mit Ausnahme des als Referenz untersuchten Leitrußes zeigten sowohl die pulverförmige Aktivkohle Carbopal SC11 als auch das Elektrodenmaterial der kommerziellen CDI-Zelle spezifische Oberflächen sowie Poren- und Partikelgrößenverteilungen, die diese Materialien als für kapazitive Sorptionsprozesse geeignet auswiesen. Über das elektrochemische Charakterisierungsverfahren der zyklischen Voltammetrie wurde die spezifische Kapazität der Kohlenstoffelektroden bestimmt. Mit spezifischen Kapazitäten zwischen 45 und 70 F/g liegen die Kohlenstoffmaterialien im mittleren Bereich der in der Literatur berichte-

ten Werte. Die spezifische Kapazität ist für beide der erwähnten Modelle ein wichtiger Parameter, der bei gegebener Zellspannung das theoretische Maximum der erzielbaren SAC-Werte bestimmt.

Zur Untersuchung der potentialfreien Adsorption wurden Experimente mit Kohlenstoffpulvern sowie einer kommerziellen CDI-Einheit mit den organischen Säuren Maleinsäure und Phenylalanin durchgeführt. Dabei konnte eine starke Abhängigkeit der Beladung vom pH-Wert festgestellt werden, die auf die pH-Wert-abhängige Dissoziation der organischen Säuren zurückzuführen ist. Anschließend wurde ein genetischer Algorithmus entwickelt, der die Anpassung der Modellparameter des Moreau-Modells an die experimentell ermittelten Werte schnell und zuverlässig erlaubt. Im Zuge dessen wurden die aufgetretenen pH-Wert-Veränderungen, die während der Adsorption auftraten, näher untersucht und durch eine Erweiterung des Moreau-Modells um Massenbilanzen und Reaktionsgleichgewichte erfolgreich nachvollzogen.

Für die Auswertung der Versuche zur Elektrosorption wurde ein Skript geschrieben, das die Aktivität der Ionen berücksichtigt und auf Grundlage des pH-Werts und der Leitfähigkeit die Konzentration der verschiedenen Spezies der organischen Säure errechnet. Durch verschiedene Versuchsreihen konnte der Einfluss der potentialfreien Adsorption und der Valenz der Säurespezies auf den Elektrosorptionsprozess verdeutlicht werden. Unter Nutzung der Werte der potentialfreien Beladungen, die über das Moreau-Modell für einen breiten pH-Wert-Bereich vorhergesagt werden können, wurde das modified Donnan Modell zur Vorhersage essentieller Kenngrößen der kapazitiven Adsorption hinsichtlich der Anwendbarkeit auf die verschiedenen Spezies mehrprotoniger Moleküle erweitert. Durch die zusätzliche Berücksichtigung des Stromverlustes aufgrund parasitärer Redoxreaktionen sowie potentialverringender Einflüsse, wie dem Potentialabfall in der Lösung entsprechend des Elektrolytwiderstands, ist das Modell in der Lage, auch für den Fall einer nicht im Gleichgewicht stehenden Constant Current Betriebsweise verlässliche Vorhersagen zu treffen. Auf Basis der berechneten potentialfreien Beladung sowie der experimentell bestimmten spezifischen elektrischen Kapazität des Materials können Kenngrößen, wie die Adsorptionskapazität, die Ladungseffizienz und die Adsorptionsrate des Elektrosorptionsprozesses abgeschätzt werden, ohne vorab Adsorptions-/Desorptionsversuche durchführen zu müssen, um das Modell zu kalibrieren. Dadurch bietet es die Möglichkeit, für organische Moleküle schnell abzuwägen, ob eine Aufreinigung über kapazitive Prozesse sinnvoll ist. Ein weiterer Einsatzzweck ist die schnelle Abschätzung der Leistungsfähigkeit von Elektrodenmaterialien.

Als Ergänzung zu diesem statischen, expliziten Modell wurde unter Einsatz der objektorientierten Software OpenModelica ein zusätzliches, dynamisches Modell zur Simulation der Elektrosorption organischer Säuren erstellt. Mit diesem Modell konnte für den eingehend experimentell untersuchten Fall der Elektrosorption von Maleinsäure eine gute Übereinstimmung zwischen simulierten und experimentell ermittelten potentialfreien aber auch

potentialgetriebenen Beladungen erzielt werden. Das Modell erlaubt die rasche Erstellung theoretischer Ragone-Plots durch die Bestimmung der Adsorptionskapazitäten und Adsorptionsraten unter Variation der eingesetzten Stromstärke über einen weiten Bereich. Der Ragone-Plot ist hierbei ein wichtiges Hilfsmittel zur Bestimmung der für einen optimalen Betrieb der Elektrosorption nutzbaren Stromstärke. Anhand beider Modelle konnte über die ermittelten Kenngrößen die Produktivität des Systems und dadurch eine optimale Betriebsstromstärke für die Adsorption im Constant Current Modus bestimmt werden. Abschließend wurde anhand der gewonnenen Ergebnisse eine einfache Kostenabschätzung erstellt, die zeigt, dass die kapazitive Deionisierung für die Aufreinigung kleiner, organischer, mehrfach protonierter Moleküle das Potential für einen wirtschaftlichen Betrieb besitzt.

Dennoch sollte eine weitere Optimierung des Prozesses stattfinden, um die Kosten weiter zu senken und die Produktivität und resultierende Produktkonzentration zu steigern. Ein vielversprechender Ansatz, der bislang ausschließlich für die Wasserentsalzung untersucht wurde, ist die Modifikation von Oberflächengruppen der Kohlenstoffoberfläche, um die chemische Affinität zwischen dem Kohlenstoff und den organischen Zielsubstanzen zu verringern. Das in OpenModelica erstellte Modell bietet die Möglichkeit, es zu erweitern, um Einflüsse von Oberflächengruppen sowie z.B. auch konkurrierender Ionen in der Lösung auf die Elektrosorption zu untersuchen. Außerdem ist es denkbar, das komplette Modell einer CDI-Zelle als neues Objekt bzw. Modul in OpenModelica zu definieren und somit als modularer Baustein für die Simulation noch komplexerer Elektrosorptionssysteme zu nutzen. Anwendungsrelevante Beispiele für solche Systeme wären u.a. große CDI-Anlagen mit zahlreichen Zellen und einer Energierückgewinnung während des Entladungsvorgangs während der Desorption. Des Weiteren erlaubt eine Abwandlung des CDI-Prozesses auch eine Energiegewinnung durch Kontaktierung der Elektroden mit Salzlösungen unterschiedlicher Konzentration. Durch die einfache Erweiterbarkeit des entwickelten Modells um weitere elektrotechnische Komponenten, bildet es eine potentielle Basis auch zur Simulation derartiger Systeme.

Literaturverzeichnis

- [1] SILLANPÄÄ, M. ; SHESTAKOVA, M.: Chapter 3 - Emerging and Combined Electrochemical Methods. Version: 2017. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811462-9.00003-7>. In: SILLANPÄÄ, Mika (Hrsg.) ; SHESTAKOVA, Marina (Hrsg.): *Electrochemical Water Treatment Methods*. Butterworth-Heinemann, 2017. – DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811462-9.00003-7>. – ISBN 978-0-12-811462-9, S. 131 – 225
- [2] PORADA, S. ; ZHAO, R. ; WAL, A. van d. ; PRESSER, A. ; BIESHEUVEL, P.M.: Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization. In: *Progress in Materials Science* 58 (2013), Nr. 8, S. 1388 – 1442. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.005>
- [3] OREN, Y.: Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment — past, present and future (a review). In: *Desalination* 228 (2008), Nr. 1, S. 10–29. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.005>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.08.005>
- [4] ZHANG, C. ; HE, D. ; MA, J. ; TANG, W. ; WAITE, T. D.: Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) - problems and possibilities: A review. In: *Water Research* 128 (2018), S. 314–330. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.024>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.024>. – ISSN 0043–1354
- [5] AVRAHAM, E. ; BOUHADANA, Y. ; SOFFER, A. ; AURBACH, D.: Limitation of Charge efficiency in capacitive deionization: I. on the behavior of single activated carbon. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), 01, S. P95–P99. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3115463>. – DOI 10.1149/1.3115463
- [6] ZHAO, R. ; BIESHEUVEL, P.M. ; MIEDEMA, H. ; BRUNING, H. ; WAL, A. van d.: Charge Efficiency: A Functional Tool to Probe the Double-Layer Structure Inside of Porous Electrodes and Application in the Modeling of Capacitive Deionization. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 1 (2010), Nr. 1, S. 205–210. <http://dx.doi.org/10.1021/jz900154h>. – DOI 10.1021/jz900154h
- [7] QU, Y. ; CAMPBELL, P. G. ; GU, L. ; KNIPE, J. M. ; DZENITIS, E. ; SANTIAGO, J. G. ; STADERMANN, M.: Energy consumption analysis of constant voltage and constant current operations in capacitive deionization. In: *Desalination* 400 (2016), S. 18 – 24. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.014>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.014>. – ISSN 0011–9164
- [8] RYOO, M.-W. ; GON SEO, G.: Improvement in capacitive deionization function of activated carbon cloth by titania modification. In: *Water Research* 37 (2003), Nr. 7, S. 1527–1534. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00531-6](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00531-6). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(02\)00531-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(02)00531-6). – ISSN 0043–1354
- [9] SIMON, R. G. ; STÖCKL, M. ; BECKER, D. ; STEINKAMP, A.-D. ; ABT, C. ; JUNGFER, C. ; WEIDLICH, C. ; TRACK, T. ; MANGOLD, K.-M.: Current to clean water–electrochemical solutions for groundwater, water, and wastewater treatment. In: *Chemie Ingenieur Technik* 90 (2018), Nr. 11, S. 1832–1854
- [10] SU, X. ; HATTON, T. A.: Electrosorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017), S. 23570–23584. <http://dx.doi.org/10.1039/C7CP02822A>. – DOI 10.1039/C7CP02822A
- [11] SU, X. ; TAN, K.-J. ; ELBERT, J. ; RÜTTIGER, C. ; GALLEI, M. ; JAMISON, T. F. ; HATTON, T. A.: Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations. In: *Energy & Environmental Science* 10 (2017), Nr. 5, S. 1272–1283

- [12] AYRANCI, E. ; DUMAN, O.: Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification. In: *Journal of hazardous materials* 136 (2006), Nr. 3, S. 542–552
- [13] BAYRAM, E. ; AYRANCI, E.: Structural effects on electrosorptive behavior of aromatic organic acids from aqueous solutions onto activated carbon cloth electrode of a flow-through electrolytic cell. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 683 (2012), S. 14–20
- [14] SCHNEIDER, M. ; TSCHÖPE, A. ; HANSELMANN, D. ; BALLWEG, T. ; GELLERMANN, C. ; FRANZREB, M. ; MANDEL, K.: Adsorber Particles with Magnetically-Supported Improved Electrochemical Conversion Behavior for Waste Water Treatment Processes. In: *Particle & Particle Systems Characterization* 37 (2020), Nr. 2, S. 1900487
- [15] BAN, A. ; SCHAFER, A. ; WENDT, H.: Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 28 (1998), Nr. 3, S. 227–236
- [16] BAYRAM, E. ; AYRANCI, E.: Electrosorption based waste water treatment system using activated carbon cloth electrode: Electrosorption of benzoic acid from a flow-through electrolytic cell. In: *Separation and purification technology* 86 (2012), S. 113–118
- [17] ZHANG, C. ; JIANG, Y. ; LI, Y. ; HU, Z. ; ZHOU, L. ; ZHOU, M.: Three-dimensional electrochemical process for wastewater treatment: a general review. In: *Chemical Engineering Journal* 228 (2013), S. 455–467
- [18] LEE, J.-B. ; PARK, K.-K. ; EUM, H.-M. ; LEE, C.-W.: Desalination of a thermal power plant wastewater by membrane capacitive deionization. In: *Desalination* 196 (2006), Nr. 1-3, S. 125–134
- [19] SU, X.: Electrochemical interfaces for chemical and biomolecular separations. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 46 (2020), S. 77–93
- [20] SU, X. ; BROMBERG, L. ; TAN, K.-J. ; JAMISON, T. F. ; PADHYE, L. P. ; HATTON, T. A.: Electrochemically Mediated Reduction of Nitrosamines by Hemin-Functionalized Redox Electrodes. In: *Environmental Science & Technology Letters* 4 (2017), Nr. 4, S. 161–167. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00059>. – DOI 10.1021/acs.estlett.7b00059
- [21] AHMED, M. A. ; SANJAY TEWARI, S.: Capacitive deionization: Processes, materials and state of the technology. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 813 (2018), S. 178–192. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.024>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.024>. – ISSN 1572–6657
- [22] LAXMAN, K. ; MYINT, M. T. Z. ; AL ABRI, M. ; SATHE, P. ; DOBRETSOV, S. ; DUTTA, J.: Desalination and disinfection of inland brackish ground water in a capacitive deionization cell using nanoporous activated carbon cloth electrodes. In: *Desalination* 362 (2015), S. 126–132. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.010>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.02.010>. – ISSN 0011–9164
- [23] KUCERA, J.: Introduction to Desalination. Version: 2014. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/9781118904855.ch1>. In: *Desalination*. John Wiley & Sons, Ltd, 2014. – DOI <https://doi.org/10.1002/9781118904855.ch1>. – ISBN 9781118904855, S. 1–37
- [24] ZHANG, X. ; ZUO, K. ; ZHANG, X. ; ZHANG, C. ; LIANG, P.: Selective ion separation by capacitive deionization (CDI) based technologies: a state-of-the-art review. In: *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* 6 (2020), S. 243–257. <http://dx.doi.org/10.1039/C9EW00835G>. – DOI 10.1039/C9EW00835G
- [25] CHENG, Y. ; HAO, Z. ; HAO, C. ; DENG, Y. ; LI, X. ; LI, K. ; ZHAO, Y.: A review of modification of carbon electrode material in capacitive deionization. In: *RSC advances* 9 (2019), Nr. 42, S. 24401–24419
- [26] DEISCHTER, J. ; WOLTER, N. ; PALKOVITS, R.: Tailoring Activated Carbons for Efficient Downstream Processing: Selective Liquid-Phase Adsorption of Lysine. In: *ChemSusChem* 13 (2020), July, Nr. 14, 3614–3621. <http://dx.doi.org/10.1002/cssc.202000885>. – DOI 10.1002/cssc.202000885. – ISSN 1864–5631
- [27] KNIZIA, M. ; VUORILEHTO, K. ; SCHRADER, J. ; SELL, D.: Potential-Controlled Chromatography of Short-Chain Carboxylic Acids. In: *Electroanalysis* 15 (2003), Nr. 1, S. 49–54. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200390004>. – DOI <https://doi.org/10.1002/elan.200390004>
- [28] TRUNZER, T. ; STUMMVOLL, T. ; PORZENHEIM, M. ; FRAGA-GARCÍA, P. ; BERENSMIEIER, S.: A Carbon Nanotube Packed Bed Electrode for Small Molecule Electrosorption: An Electrochemical and Chromatographic Approach for Process Description. In: *Applied Sciences* 10 (2020), Nr. 3. <http://dx.doi.org/10.3390/app10031133>. – DOI 10.3390/app10031133

- [29] WOODARD, F.E. ; McMACKINS, D.E. ; JANSSON, R.E.W.: Electrosorption of organics on three dimensional carbon fiber electrodes. In: *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 214 (1986), Nr. 1-2, S. 303–330
- [30] ROA ENGEL, C. A. ; STRAATHOF, A. J. ; ZIJLMANS, T. W. ; GULIK, W. M. ; WIELEN, L. A. d.: Fumaric acid production by fermentation. In: *Applied microbiology and biotechnology* 78 (2008), Nr. 3, S. 379–389. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1007/s00253-007-1341-x>. – DOI <https://doi.org/10.1007/s00253-007-1341-x>
- [31] ARAJI, N. ; MADJINZA, D. D. ; CHATEL, G. ; MOORES, A. ; JÉRÔME, F. ; DE OLIVEIRA VIGIER, K.: Synthesis of maleic and fumaric acids from furfural in the presence of betaine hydrochloride and hydrogen peroxide. In: *Green Chem.* 19 (2017), S. 98–101. <http://dx.doi.org/10.1039/C6GC02620F>. – DOI 10.1039/C6GC02620F
- [32] ALONSO-FAGÚNDEZ, N. ; OJEDA, M. ; MARISCAL, R. ; FIERRO, J.L.G. ; LÓPEZ GRANADOS, M.: Gas phase oxidation of furfural to maleic anhydride on V2O5/ γ -Al2O3 catalysts: Reaction conditions to slow down the deactivation. In: *Journal of Catalysis* 348 (2017), S. 265–275. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.005>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.12.005>. – ISSN 0021–9517
- [33] ALBA-RUBIO, A.C. ; FIERRO, J.L.G. ; LEÓN-REINA, L. ; MARISCAL, R. ; DUMESIC, J.A. ; LÓPEZ GRANADOS, M.: Oxidation of furfural in aqueous H2O2 catalysed by titanium silicalite: Deactivation processes and role of extraframework Ti oxides. In: *Applied Catalysis B: Environmental* 202 (2017), S. 269–280. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.025>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.025>. – ISSN 0926–3373
- [34] WOJCIESZAK, R. ; SANTARELLI, F. ; PAUL, S. ; DUMEIGNIL, F. ; CAVANI, F. ; GONÇALVES, R. V.: Recent developments in maleic acid synthesis from bio-based chemicals. In: *Sustainable Chemical Processes* 3 (2015), Nr. 1, S. 1–11
- [35] RODENAS, Y. ; MARISCAL, R. ; FIERRO, J.L.G. ; ALONSO, D.M. ; DUMESIC, J.A. ; GRANADOS, M.L.: Improving the production of maleic acid from biomass: TS-1 catalysed aqueous phase oxidation of furfural in the presence of γ -valerolactone. In: *Green Chemistry* 20 (2018), Nr. 12, S. 2845–2856
- [36] YUN SUK, H. ; YOUNG-SI, J. ; YEON KI, H. ; S., Hyohak ; SANG YUP, L. ; WON HI, H.: Effective purification of succinic acid from fermentation broth produced by *Mannheimia succiniciproducens*. In: *Process Biochemistry* 41 (2006), Nr. 6, S. 1461–1465
- [37] HANDOJO, L. ; WARDANI, A.K. ; REGINA, D. ; BELLA, C. ; KRESNOWATI, M.T.A.P. ; WENTEN, I.G.: Electro-membrane processes for organic acid recovery. In: *RSC advances* 9 (2019), Nr. 14, S. 7854–7869
- [38] CHENG, K.-K. ; ZHAO, X.-B. ; ZENG, J. ; WU, R.-C. ; XU, Y.-Z. ; LIU, D.-H. ; ZHANG, J.-A.: Downstream processing of biotechnological produced succinic acid. In: *Applied microbiology and biotechnology* 95 (2012), Nr. 4, S. 841–850
- [39] BECHTHOLD, I. ; BRETZ, K. ; KABASCI, S. ; KOPITZKY, R. ; SPRINGER, A.: Succinic acid: a new platform chemical for biobased polymers from renewable resources. In: *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology* 31 (2008), Nr. 5, S. 647–654
- [40] GOTTSCHALK, U. ; BRORSON, K. ; SHUKLA, A. A.: The need for innovation in biomanufacturing. In: *Nature biotechnology* 30 (2012), Nr. 6, S. 489–492
- [41] AVRAHAM, E. ; BOUHADANA, Y. ; SOFFER, A. ; AURBACH, D.: Limitation of Charge efficiency in capacitive deionization: I. on the behavior of single activated carbon. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), 01, S. P95–P99. <http://dx.doi.org/10.1149/1.3115463>. – DOI 10.1149/1.3115463
- [42] AVRAHAM, E. ; NOKED, M. ; BOUHADANA, Y. ; SOFFER, A. ; AURBACH, D.: Limitations of Charge Efficiency in Capacitive Deionization II. On the Behavior of CDI Cells Comprising Two Activated Carbon Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 156 (2009), S. 157
- [43] CHANG, L. M. ; DUAN, X. Y. ; LIU, W.: Preparation and electrosorption desalination performance of activated carbon electrode with titania. In: *Desalination* 270 (2011), Nr. 1, S. 285–290. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.008>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.01.008>. – ISSN 0011–9164

- [44] SUFIANI, O. ; ELISADIKI, J. ; MACHUNDA, R. L. ; JANDE, Y. A. C.: Modification strategies to enhance electrosorption performance of activated carbon electrodes for capacitive deionization applications. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 848 (2019), 113328. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113328>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113328>. – ISSN 1572–6657
- [45] JO, H. ; KIM, K. H. ; JUNG, M.-J. ; PARK, J. H. ; LEE, Y.-S.: Fluorination effect of activated carbons on performance of asymmetric capacitive deionization. In: *Applied Surface Science* 409 (2017), S. 117–123. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.234>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.02.234>. – ISSN 0169–4332
- [46] WARD, T. M. ; GETZEN, F. M.: Influence of pH on the adsorption of aromatic acids on activated carbon. In: *Environmental Science & Technology* 4 (1970), Nr. 1, S. 64–67
- [47] MÜLLER, G. ; RADKE, C. J. ; PRAUSNITZ, J. M.: Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems. In: *Journal of colloid and interface science* 103 (1985), Nr. 2, S. 466–483
- [48] MÜLLER, G. ; RADKE, C. J. ; PRAUSNITZ, J. M.: Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part II. Multisolute systems. In: *Journal of colloid and interface science* 103 (1985), Nr. 2, S. 484–492
- [49] HUSSON, S. M. ; KING, C. J.: Multiple-Acid Equilibria in Adsorption of Carboxylic Acids from Dilute Aqueous Solution. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 38 (1999), Nr. 2, S. 502–511. <http://dx.doi.org/10.1021/ie9804430>. – DOI 10.1021/ie9804430
- [50] MANES, M. ; HOFER, L. J. E.: Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. In: *The Journal of Physical Chemistry* 73 (1969), Nr. 3, S. 584–590
- [51] ROSENE, M. R. ; MANES, M.: Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. VII. Competitive adsorption of solids from water solution. In: *The Journal of Physical Chemistry* 80 (1976), Nr. 9, S. 953–959
- [52] ROSENE, M. R. ; MANES, M.: Application of the Polanyi adsorption potential theory to adsorption from solution on activated carbon. 10. The pH effects and hydrolytic adsorption in aqueous mixtures of organic acids and their salts. In: *The Journal of Physical Chemistry* 81 (1977), Nr. 17, S. 1651–1657
- [53] HACK, E. ; HÜMMER, D. ; FRANZREB, M.: Concentration of Crotonic Acid using Capacitive Deionization Technology. In: *Separation and Purification Technology* 209 (2018), 09. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.049>. – DOI 10.1016/j.seppur.2018.08.049
- [54] BIESHEUVEL, P. M.: Thermodynamic cycle analysis for capacitive deionization. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 332 (2009), Nr. 1, S. 258–264. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.018>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.12.018>. – ISSN 0021–9797
- [55] BIESHEUVEL, P. M. ; LIMPT, B. van ; WAL, A. van d.: Dynamic Adsorption/Desorption Process Model for Capacitive Deionization. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 14, S. 5636–5640. <http://dx.doi.org/10.1021/jp809644s>. – DOI 10.1021/jp809644s
- [56] BIESHEUVEL, P. M. ; ZHAO, R. ; PORADA, S. ; VAN DER WAL, A.: Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011), Nr. 1, S. 239–248. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.049>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.04.049>. – ISSN 0021–9797
- [57] BIESHEUVEL, P. M. ; PORADA, S. ; LEVI, M. ; BAZANT, M. Z.: Attractive forces in microporous carbon electrodes for capacitive deionization. In: *Journal of Solid State Electrochemistry* 18 (2014), Nr. 5, S. 1365–1376. <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-014-2383-5>. – DOI 10.1007/s10008-014-2383-5
- [58] NORDSTRAND, J. ; DUTTA, J.: Dynamic Langmuir Model: A Simpler Approach to Modeling Capacitive Deionization. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019), Nr. 26, S. 16479–16485. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b04198>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.9b04198
- [59] BIESHEUVEL, P. M. ; FU, Y. ; BAZANT, M. Z.: Diffuse charge and Faradaic reactions in porous electrodes. In: *Phys. Rev. E* 83 (2011), Jun, 061507. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.83.061507>. – DOI 10.1103/PhysRevE.83.061507

- [60] JANDE, Y. A. C. ; W.S. KIM, W.S.: Modeling the capacitive deionization batch mode operation for desalination. In: *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014), Nr. 5, S. 3356–3360. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.020>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.020>. – ISSN 1226–086X
- [61] HE, D. ; WONG, C. E. ; TANG, W. ; KOVALSKY, P. ; WAITE, T. D.: Faradaic Reactions in Water Desalination by Batch-Mode Capacitive Deionization. In: *Environmental Science & Technology Letters* 3 (2016), Nr. 5, S. 222–226. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00124>. – DOI 10.1021/acs.estlett.6b00124
- [62] GUYES, E. N. ; SHOCRON, A. N. ; SIMANOVSKI, A. ; BIESHEUVEL, P. M. ; SUSS, M. E.: A one-dimensional model for water desalination by flow-through electrode capacitive deionization. In: *Desalination* 415 (2017), S. 8–13. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.013>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.03.013>. – ISSN 0011–9164
- [63] LENZ, M. ; WAGNER, R. ; HACK, E. ; FRANZREB, M.: Object-Oriented Modeling of a Capacitive Deionization Process. In: *Frontiers in Chemical Engineering* 2 (2020), S. 3. <http://dx.doi.org/10.3389/fceng.2020.00003>. – DOI 10.3389/fceng.2020.00003. – ISSN 2673–2718
- [64] JOHNSON, A. M. ; NEWMAN, J.: Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 118 (1971), Nr. 3, S. 510. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2408094>. – DOI 10.1149/1.2408094
- [65] BIESHEUVEL, P. M. ; FU, Y. ; BAZANT, M. Z.: Electrochemistry and capacitive charging of porous electrodes in asymmetric multicomponent electrolytes. In: *Russian Journal of Electrochemistry* 48 (2012), Nr. 6, S. 580–592
- [66] PORADA, S. ; BORCHARDT, L. ; OSCHATZ, M. ; BRYJAK, M. ; ATCHISON, J. S. ; KEESMAN, K. J. ; KASKEL, S. ; BIESHEUVEL, P. M. ; PRESSER, V.: Direct prediction of the desalination performance of porous carbon electrodes for capacitive deionization. In: *Energy Environ. Sci.* 6 (2013), S. 3700–3712. <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE42209G>. – DOI 10.1039/C3EE42209G
- [67] FÖRSTNER, U. (Hrsg.) ; GRATHWOHL, P. (Hrsg.): *Ingenieurgeochemie : Technische Geochemie — Konzepte und Praxis*. 2., neu bearbeitete Auflage (SpringerLink)
- [68] Kapitel 4. In: CHIOU, C. T.: *Fundamentals of the Adsorption Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, 2003. – ISBN 9780471264323, S. 39–52
- [69] SCHMIDT-TRAUB, H. (Hrsg.) ; SCHULTE, Michael (Hrsg.) ; SEIDEL-MORGENSTERN, Andreas (Hrsg.): *Preparative chromatography*. Third edition. Weinheim, 2020
- [70] BECHMANN, W. ; BALD, I. J. (Hrsg.): *Einstieg in die Physikalische Chemie für Naturwissenschaftler*. 6. Aufl. 2018. Berlin, Heidelberg, 2018 (Studienbücher ChemieSpringerLink)
- [71] BANDOSZ, T. J. ; ANIA, C. O.: Chapter 4 Surface chemistry of activated carbons and its characterization. Version: 2006. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X). In: J., Bandosz T. (Hrsg.): *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* Bd. 7. Elsevier, 2006. – DOI [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80013-X](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80013-X). – ISSN 1573–4285, S. 159 – 229
- [72] SINGH, J. K. ; VERMA, N.: *Aqueous Phase Adsorption : Theory, Simulations and Experiments*. CRC Press, 2019. – ISBN 9781138575219
- [73] Kapitel 3. In: BECHMANN, J. W. und S. W. und Schmidt: *Reaktionskinetik*. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2010. – ISBN 9783834896377, S. 137–214
- [74] LÜDECKE, C. ; LÜDECKE, D.: Grundlagen der Thermodynamik. In: *Thermodynamik: Physikalisch-chemische Grundlagen für Naturwissenschaftler und Ingenieure der thermischen Verfahrenstechnik*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2020, S. 1–141
- [75] TIEN, C.: *Introduction to Adsorption : Basics, Analysis, and Applications*. Bd. First edition. Elsevier, 2019. – ISBN 9780128164464
- [76] ELSTNER, M. [.: *Physikalische Chemie I: Thermodynamik und Kinetik*. Berlin, 2017 (SpringerLink)
- [77] LIU, Y.: Is the Free Energy Change of Adsorption Correctly Calculated? In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 54 (2009), Nr. 7, S. 1981–1985. <http://dx.doi.org/10.1021/jc800661q>. – DOI 10.1021/jc800661q
- [78] SCHMIDT, V. M.: *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*. Wiley-VCH, 2003

- [79] SCHREITER, W. [.: *Chemische Thermodynamik : Grundlagen, Übungen, Lösungen*. 3. überarbeitete und ergänzte Auflage (De Gruyter Studium)
- [80] RITGEN, U.: *Analytische Chemie II*. 1st ed. 2020. Berlin, Heidelberg, 2020 (Springer eBook Collection)
- [81] ZOU, M. ; ZHANG, J. ; CHEN, J. ; LI, X.: Simulating Adsorption of Organic Pollutants on Finite (8,0) Single-Walled Carbon Nanotubes in Water. In: *Environmental Science & Technology* 46 (2012), Nr. 16, 8887-8894. <http://dx.doi.org/10.1021/es301370f>. – DOI 10.1021/es301370f
- [82] MORTIMER, C. E. ; MÜLLER, U. (Hrsg.): *Chemie: das Basiswissen der Chemie*. 13. vollständig überarbeitete Auflage. Stuttgart, 2020 (Thieme eRef)
- [83] FAVRE, P. A.: Sur la Condensation des Gaz par les Corps Solides et sur la Chaleur Dégagée dans l'Acte de Cette Absorption-Sur les Relations de ces Effets avec les Chaleurs de Liquéfaction ou de Solidification des Gaz. In: *Compt Rendus* 39 (1854), S. 729–733
- [84] SWENSON, H. ; STADIE, N.: Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review. In: *Langmuir* 35 (2019), 03. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154>. – DOI 10.1021/acs.langmuir.9b00154
- [85] COONEY, D. O.: *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Taylor & Francis, 1998 (Environmental engineering). <https://books.google.de/books?id=jS3BVK1T3iIC>. – ISBN 9781566703338
- [86] NETO, V. ; RAULINO, G. ; FREIRE, P. ; SILVA, M. ; NASCIMENTO, R. do: Equilibrium and kinetic studies in adsorption of toxic metal ions for wastewater treatment. In: *A Book on Ion Exchange, Adsorption and Solvent Extraction* (2013), 01, S. 145–182
- [87] BUTLER, J. A. V. ; OCKRENT, C.: Studies in electrocapillarity. III. In: *The Journal of Physical Chemistry* 34 (1930), Nr. 12, S. 2841–2859
- [88] JAIN, J. S. ; SNOEYINK, V. L.: Adsorption from Bisolute Systems on Active Carbon. In: *Journal (Water Pollution Control Federation)* 45 (1973), Nr. 12, S. 2463–2479. – ISSN 00431303
- [89] AL-DURI, B.: A REVIEW IN EQUILIBRIUM IN SINGLE AND MULTICOMPONENT LIQUID ADSORPTION SYSTEMS. In: *Reviews in Chemical Engineering* 11 (1995), Nr. 2, 101-144. <http://dx.doi.org/doi:10.1515/REVCE.1995.11.2.101>. – DOI doi:10.1515/REVCE.1995.11.2.101
- [90] CHOY, K. K. H. ; PORTER, J. F. ; MCKAY, G.: Langmuir Isotherm Models Applied to the Multicomponent Sorption of Acid Dyes from Effluent onto Activated Carbon. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 45 (2000), Nr. 4, S. 575–584. <http://dx.doi.org/10.1021/jc9902894>. – DOI 10.1021/jc9902894
- [91] HO, Y S. ; MCKAY, G.: Correlative biosorption equilibria model for a binary batch system. In: *Chemical Engineering Science* 55 (2000), Nr. 4, S. 817–825. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00372-3](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00372-3). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00372-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00372-3). – ISSN 0009–2509
- [92] VAN ASSCHE, T. ; BARON, G. ; DENAYER, J.: An explicit multicomponent adsorption isotherm model: accounting for the size-effect for components with Langmuir adsorption behavior. In: *Adsorption* 24 (2018), 08. <http://dx.doi.org/10.1007/s10450-018-9962-1>. – DOI 10.1007/s10450-018-9962-1
- [93] FOWLER, R. H.: *Statistical thermodynamics*. CUP Archive, 1939
- [94] HELFFERICH, F. G.: Non-linear waves in chromatography III. Multicomponent Langmuir and Langmuir-like systems. In: *Journal of Chromatography A* 768 (1997), Nr. 2, S. 169 – 205. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00573-0](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00573-0). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(96\)00573-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(96)00573-0). – ISSN 0021–9673
- [95] HELFFERICH, F. G.: Letter to the Editor from Friedrich G. Helfferich. In: *Chemical Engineering Education* 26 (1992), Nr. 1, S. 23–51
- [96] MOREAU, M. ; VALENTIN, P. ; VIDAL-MADJAR, C. ; LIN, B. C. ; GUIOCHON, G.: Adsorption isotherm model for multicomponent adsorbate—adsorbate interactions. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 141 (1991), Nr. 1, S. 127 – 136. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90308-U](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90308-U). – DOI [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(91\)90308-U](https://doi.org/10.1016/0021-9797(91)90308-U). – ISSN 0021–9797
- [97] FINDENEGG, G. H. ; HELLWEG, T. (Hrsg.): *Statistische Thermodynamik*. 2. Aufl. 2015. Berlin, Heidelberg, 2015 (SpringerLinkSpringer eBook Collection)

- [98] SPRINGBORG, M.: *Einführung in die Physikalische Chemie*. Berlin, Boston : De Gruyter Oldenbourg, 10 Feb. 2020. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1515/9783110636932>. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1515/9783110636932>. – ISBN 978–3–11–063693–2
- [99] DOHMANN, J. [: *Experimentelle Einführung in die Elektrochemie : Grundlagen - Konzepte - Theorie*. Berlin : Springer Vieweg, [2020] (Springer eBook Collection). – ISBN 9783662597637
- [100] BIESHEUVEL, P. M. ; VAN DER WAL, A.: Membrane capacitive deionization. In: *Journal of Membrane Science* 346 (2010), Nr. 2, S. 256–262. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.043>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.09.043>. – ISSN 0376–7388
- [101] KIM, Y.-J. ; CHOI, J.-H.: Improvement of desalination efficiency in capacitive deionization using a carbon electrode coated with an ion-exchange polymer. In: *Water Research* 44 (2010), Nr. 3, S. 990–996. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.017>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.017>. – ISSN 0043–1354
- [102] KIM, Y.-J. ; CHOI, J.-H.: Enhanced desalination efficiency in capacitive deionization with an ion-selective membrane. In: *Separation and Purification Technology* 71 (2010), Nr. 1, S. 70–75. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.026>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.026>. – ISSN 1383–5866
- [103] HEMMATIFAR, A. ; PALKO, J. W. ; STADERMANN, M. ; SANTIAGO, J. G.: Energy breakdown in capacitive deionization. In: *Water Research* 104 (2016), S. 303–311. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.020>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.08.020>. – ISSN 0043–1354
- [104] LEE, E.: Chapter 1 - Electrophoresis of a Single Rigid Particle. Version: 2019. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100865-2.00001-1>. In: LEE, Eric (Hrsg.): *Theory of Electrophoresis and Diffusiophoresis of Highly Charged Colloidal Particles* Bd. 26. Elsevier, 2019. – DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100865-2.00001-1>. – ISSN 1573–4285, S. 3 – 45
- [105] KODÝM, R. ; SNITA, D. ; BOUZEK, K.: Chapter 12 - Mathematical Modeling of Electromembrane Processes. Version: 2019. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813551-8.00012-7>. In: BASILE, Angelo (Hrsg.) ; CURCIO, Efrem (Hrsg.) ; INAMUDDIN (Hrsg.): *Current Trends and Future Developments on (Bio-) Membranes*. Elsevier, 2019. – DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813551-8.00012-7>. – ISBN 978–0–12–813551–8, S. 285 – 326
- [106] BIESHEUVEL, P. M. ; BAZANT, M. Z.: Nonlinear dynamics of capacitive charging and desalination by porous electrodes. In: *Phys. Rev. E* 81 (2010), Mar, S. 031502. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.81.031502>. – DOI 10.1103/PhysRevE.81.031502
- [107] SHARMA, K. ; KIM, Y.-H. ; GABITTO, J. ; MAYES, R. T. ; YIACOUMI, S. ; BILHEUX, H. Z. ; WALKER, L. M. H. ; DAI, S. ; TSOURIS, C.: Transport of Ions in Mesoporous Carbon Electrodes during Capacitive Deionization of High-Salinity Solutions. In: *Langmuir* 31 (2015), Nr. 3, S. 1038–1047. <http://dx.doi.org/10.1021/la5043102>. – DOI 10.1021/la5043102
- [108] FULLER, T. F. ; HARB, J. N.: *Electrochemical Engineering..* Bd. First edition. Wiley, 2018. – ISBN 9781119004257
- [109] OLDHAM, K. B. ; MYLAND, J. C. ; BOND, A. M.: *Electrochemical science and technology : fundamentals and applications*. Online-Ausg. Chichester, 2012
- [110] JOHNSON, A. M. ; NEWMAN, J.: Desalting by Means of Porous Carbon Electrodes. In: *Journal of The Electrochemical Society* 118 (1971), Nr. 3, S. 510. <http://dx.doi.org/10.1149/1.2408094>. – DOI 10.1149/1.2408094
- [111] HELMHOLTZ, H. von: Ueber einige Gesetze der Vertheilung elektrischer Ströme in körperlichen Leitern, mit Anwendung auf die thierisch-electrischen Versuche (Schluss.). In: *Annalen der Physik* 165 (1853), Nr. 7, S. 353–377
- [112] GOUY, M.: Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un électrolyte. In: *J. Phys. Theor. Appl.* 9 (1910), Nr. 1, S. 457–468
- [113] CHAPMAN, D. L.: LI. A contribution to the theory of electrocapillarity. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 25 (1913), Nr. 148, S. 475–481. <http://dx.doi.org/10.1080/14786440408634187>. – DOI 10.1080/14786440408634187
- [114] OHSHIMA, H.: Electrical Double Layers. In: TADROS, T. (Hrsg.): *Encyclopedia of Colloid and Interface Science*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013, S. 342–361

- [115] EVANGELISTA, L. R. ; BARBERO, G.: Adsorption phenomenon and external field effect on an isotropic liquid containing impurities. In: *Phys. Rev. E* 64 (2001), Jul, S. 021101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.64.021101>. – DOI 10.1103/PhysRevE.64.021101
- [116] STEFFEN, V. ; CARDOZO-FILHO, L. ; SILVA, E.A. ; EVANGELISTA, L.R. ; GUIRARDELLO, R. ; MAFRA, M. R.: Equilibrium modeling of ion adsorption based on Poisson–Boltzmann equation. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 468 (2015), S. 159 – 166. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.065>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.11.065>. – ISSN 0927–7757
- [117] BAZANT, M. Z. ; THORNTON, K. ; AJDARI, A.: Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems. In: *Phys. Rev. E* 70 (2004), Aug, S. 021506. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.70.021506>. – DOI 10.1103/PhysRevE.70.021506
- [118] NEY, E. M.: *Electrical Double Layer Potential Distribution in Nanoporous Electrodes from Molecular Modeling and Classical Electrodynamics Analysis.*, Rochester Institute of Technology, Diplomarbeit, Jun 2016
- [119] BARSOUKOV, E. (Hrsg.) ; MACDONALD, J. R. (Hrsg.): *Impedance spectroscopy : theory, experiment, and applications*. Third edition. Hoboken, NJ : Wiley, 2018
- [120] ANDERSON, M. A. ; CUDERO, A. L. ; PALMA, J.: Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? In: *Electrochimica Acta* 55 (2010), 04, S. 3845–3856. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2010.02.012>. – DOI 10.1016/j.electacta.2010.02.012
- [121] DŁUGOLEŃCKI, P. ; WAL, A. van d.: Energy Recovery in Membrane Capacitive Deionization. In: *Environmental Science & Technology* 47 (2013), Nr. 9, S. 4904–4910. <http://dx.doi.org/10.1021/es3053202>. – DOI 10.1021/es3053202
- [122] KIM, T. ; YOON, J.: CDI ragone plot as a functional tool to evaluate desalination performance in capacitive deionization. In: *RSC Adv.* 5 (2015), S. 1456–1461. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA11257A>. – DOI 10.1039/C4RA11257A
- [123] KURZWEIL, P.: *Angewandte Elektrochemie : Grundlagen, Messtechnik, Elektroanalytik, Energiewandlung, technische Verfahren*. 1st ed. 2020. Wiesbaden, 2020 (Springer eBook Collection)
- [124] SHAPIRA, B. ; AVRAHAM, E. ; AURBACH, D.: Side Reactions in Capacitive Deionization (CDI) Processes: The Role of Oxygen Reduction. In: *Electrochimica Acta* 220 (2016), S. 285–295. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.127>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.10.127>. – ISSN 0013–4686
- [125] ZHANG, C. ; HE, D. ; MA, J. ; TANG, W. ; WAITE, T. D.: Comparison of faradaic reactions in flow-through and flow-by capacitive deionization (CDI) systems. In: *Electrochimica Acta* 299 (2019), S. 727–735. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.058>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.058>. – ISSN 0013–4686
- [126] BIESHEUVEL, P. M. ; PORADA, S. ; DYKSTRA, J. E.: *The difference between Faradaic and non-Faradaic electrode processes*. 2021
- [127] BARD, A. J. ; FAULKNER, L. R. u. a.: Fundamentals and applications. In: *Electrochemical Methods* 2 (2001), Nr. 482, S. 580–632
- [128] GRAHAME, D. C.: Mathematical theory of the faradaic admittance. In: *J. electrochem. Soc* 99 (1952), Nr. 12, S. 370–385
- [129] XU, X. ; WANG, M. ; LIU, Y. ; LU, T. ; PAN, L.: Ultrahigh Desalination Performance of Asymmetric Flow-Electrode Capacitive Deionization Device with an Improved Operation Voltage of 1.8 V. In: *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 5 (2017), Nr. 1, S. 189–195. <http://dx.doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01212>. – DOI 10.1021/acssuschemeng.6b01212
- [130] LI, Q. ; ZHENG, Y. ; XIAO, D. ; OR, T. ; GAO, R. ; LI, Z. ; FENG, M. ; SHUI, L. ; ZHOU, G. ; WANG, X. ; CHEN, Z.: Faradaic Electrodes Open a New Era for Capacitive Deionization. In: *Advanced Science* 7 (2020), Nr. 22. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202002213>. – DOI <https://doi.org/10.1002/advs.202002213>

- [131] SUSS, M. E. ; PORADA, S. ; SUN, X. ; BIESHEUVEL, P. M. ; YOON, J. ; PRESSER, V.: Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? In: *Energy Environ. Sci.* 8 (2015), S. 2296–2319. <http://dx.doi.org/10.1039/C5EE00519A>. – DOI 10.1039/C5EE00519A
- [132] BOURCIER, W. ; AINES, R. ; HASLAM, J. ; SCHALDACH, C. ; O'BRIEN, K. ; CUSSLER, E.: Deionization and desalination using electrostatic ion pumping. (2007), 01
- [133] HAWKS, S. A. ; RAMACHANDRAN, A. ; PORADA, S. ; CAMPBELL, P. G. ; SUSS, M. E. ; BIESHEUVEL, P.M. ; SANTIAGO, J. G. ; STADERMANN, M.: Performance metrics for the objective assessment of capacitive deionization systems. In: *Water Research* 152 (2019), S. 126–137. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.074>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.10.074>. – ISSN 0043–1354
- [134] TEETZ, T.: *Experimentelle Elektrochemie* (De Gruyter Studium). – 201705In German
- [135] DÍAZ-TERÁN, J. ; NEVSKAIA, D. M. ; LÓPEZ-PEINADO, A. J. ; JEREZ, A.: Porosity and adsorption properties of an activated charcoal. In: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 187-188 (2001), S. 167–175. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00622-7](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00622-7). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00622-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00622-7). – ISSN 0927–7757
- [136] STIESS, M.: Partikelmesstechnik. In: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009. – ISBN 978–3–540–32552–9, S. 161–260
- [137] SCHULZE, Dietmar (Hrsg.): *Pulver und Schüttgüter : Fließeigenschaften und Handhabung*. Berlin, Heidelberg, 2006 (VDI-BuchChemische Technik / VerfahrenstechnikSpringer eBook CollectionSpringerLink)
- [138] FULLER, T. F. ; HARB, John Naim [. (Hrsg.): *Electrochemical engineering*. First edition. Hoboken, NJ, USA, 2018
- [139] SUSS, M. E. ; BAUMANN, T. F. ; WORSLEY, M. A. ; ROSE, K. A. ; JARAMILLO, T. F. ; STADERMANN, M. ; SANTIAGO, J. G.: Impedance-based study of capacitive porous carbon electrodes with hierarchical and bimodal porosity. In: *Journal of power sources* 241 (2013), S. 266–273
- [140] DE LEVIE, R.: On porous electrodes in electrolyte solutions—IV. In: *Electrochimica acta* 9 (1964), Nr. 9, S. 1231–1245
- [141] BUTLER, J.A.V.: *Progress in Biophysics and Biophysical Chemistry*. Elsevier Science, 2016. – ISBN 9781483280516
- [142] FRIEDMAN, G. J.: *Selective Feedback Computers for Engineering Synthesis and Nervous System Analogy*. University of California, Los Angeles–Engineering, 1956
- [143] WEICKER, K.: *Evolutionäre Algorithmen*. 3., überarb. u. erw. Aufl. 2015. Wiesbaden, 2015 (SpringerLinkSpringer eBook Collection)
- [144] HOLLAND, J. H.: A new kind of turnpike theorem. In: *Bulletin of the American Mathematical Society* 75 (1969), Nr. 6, S. 1311–1317
- [145] HAUPT, R. L. ; ELLEN HAUPT, S.: *Practical genetic algorithms*. (2004)
- [146] DE JONG, K. A.: *Analysis of the behavior of a class of genetic adaptive systems*, University of Michigan, Ann Arbor, MI, Diss., 1975
- [147] WHITLEY, D.: A genetic algorithm tutorial. 4 (1994), S. 1573–1375. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00175354>. – DOI 10.1007/BF00175354
- [148] REEVES, C. R.: Genetic Algorithms. In: GENDREAU, Michel (Hrsg.) ; POTVIN, Jean-Yves (Hrsg.): *Handbook of Metaheuristics*. Boston, MA : Springer US, 2010. – ISBN 978–1–4419–1665–5, S. 109–139
- [149] MIRJALILI, S.: Genetic Algorithm. In: *Evolutionary Algorithms and Neural Networks: Theory and Applications*. Cham : Springer International Publishing, 2019. – ISBN 978–3–319–93025–1, S. 43–55
- [150] SRINIVAS, M. ; PATNAIK, L. M.: Genetic algorithms: a survey. In: *Computer* 27 (1994), Nr. 6, S. 17–26. <http://dx.doi.org/10.1109/2.294849>. – DOI 10.1109/2.294849
- [151] MITCHELL, M.: *An introduction to genetic algorithms*. MIT Press, 1998
- [152] SIVANANDAM, S. N. ; DEEPA, S. N.: Genetic Algorithms. In: *Introduction to Genetic Algorithms*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2008, S. 15–37

- [153] SASTRY, K. ; GOLDBERG, D. ; KENDALL, G.: Genetic Algorithms. In: BURKE, Edmund K. (Hrsg.) ; KENDALL, Graham (Hrsg.): *Search Methodologies: Introductory Tutorials in Optimization and Decision Support Techniques*. Boston, MA : Springer US, 2005. – ISBN 978–0–387–28356–2, S. 97–125
- [154] LIDE, D. R.: *CRC handbook of chemistry and physics*. Bd. 85. CRC press, 2004
- [155] SCHMIDT, M. F.: Peptide & Proteine. In: *Chemische Biologie: und Wirkstoffentwicklung*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2020. – ISBN 978–3–662–61116–6, S. 93–129
- [156] BRUNAUER, S. ; EMMETT, P. H. ; TELLER, E.: Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. In: *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938), Nr. 2, S. 309–319. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01269a023>. – DOI 10.1021/ja01269a023
- [157] SINHA, P. ; DATAR, A. ; JEONG, C. ; DENG, X. ; CHUNG, Y. G. ; LIN, L.-C.: Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 123 (2019), Nr. 33, S. 20195–20209. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02116>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.9b02116
- [158] MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION (Hrsg.): *Gemini® VII Operator's Manual V2.00*. Norcross, Georgia, Vereinigte Staaten: Micromeritics Instrument Corporation, 2012
- [159] HOLLEMAN, A. ; WIBERG, N.: *Grundlagen und Hauptgruppenelemente*. De Gruyter, 2016. <http://dx.doi.org/doi:10.1515/9783110495850>. <http://dx.doi.org/doi:10.1515/9783110495850>
- [160] NEIS, U. ; TIEHM, A.: Particle size analysis in primary and secondary waste water effluents. In: *Water Science and Technology* 36 (1997), Nr. 4, S. 151–158. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00434-4](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00434-4). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0273-1223\(97\)00434-4](https://doi.org/10.1016/S0273-1223(97)00434-4). – ISSN 0273–1223. – The Role of Particle Characteristics in Separation Processes
- [161] GOOSSENS, D.: Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis. In: *Sedimentology* 55 (2007), Nr. 1, S. 65–96. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2007.00893.x>. – DOI <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2007.00893.x>
- [162] SCHULZE, D.: Grundlagen. In: *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2019. – ISBN 978–3–662–58776–8, S. 9–51
- [163] HAWKES, Peter W. (Hrsg.) ; SPENCE, John C. (Hrsg.): *Springer Handbook of Microscopy*. 1st ed. 2019. Cham, 2019 (Springer HandbooksSpringer eBook CollectionSpringer eBooks)
- [164] REIMER, L. ; PFEFFERKORN, G.: *Raster-elektronenmikroskopie*. Springer-Verlag, 2013
- [165] GOLDSTEIN, Joseph I. ; NEWBURY, Dale E. ; MICHAEL, Joseph R. ; RITCHIE, Nicholas W. M. ; SCOTT, John Henry J. ; JOY, David C.: Electron Beam—Specimen Interactions: Interaction Volume. In: *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, NY : Springer New York, 2018. – ISBN 978–1–4939–6676–9, S. 1–14
- [166] PFAFFMANN, L. A.: *Charakterisierung von Graphitelektroden für Lithium-Ionen-Akkumulatoren mittels OsO₄ Exposition, XPS und REM*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2018. <http://dx.doi.org/10.5445/IR/1000080180>. – DOI 10.5445/IR/1000080180
- [167] SCOFIELD, J. H.: Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 8 (1976), Nr. 2, S. 129–137
- [168] BANSAL, R. ; GOYAL, M.: *Activated Carbon Adsorption*. Boca Raton : CRC Press, 2005. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420028812>. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1201/9781420028812>. – ISBN 9781420028812
- [169] THOMAS, R.: *Measuring Elemental Impurities in Pharmaceuticals : A Practical Guide*. First edition. Boca Raton, FL, 2018 (Practical spectroscopy ; [v. 40])
- [170] HÜBNER, J.: *Entwicklung, Charakterisierung und Anwendung eines kompartimentierten Mikroreaktorsystems zur automatisierten Durchführung magnetpartikelbasierter biochemischer Assays*, Karlsruher Instituts für Technologie (KIT), Diss., 2018
- [171] MÄNTELE, W. ; DENIZ, E.: UV–VIS absorption spectroscopy: Lambert-Beer reloaded. In: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 173 (2017), S. 965 – 968. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.saa.2016.09.037>. – ISSN 1386–1425

- [172] MATISSEK, M. R. F. R. Fischer ; STEINER, G.: *Lebensmittelanalytik*. 6., erweiterte und vollständig überarbeitete Auflage (Springer-LehrbuchSpringerLink)
- [173] ZOU, L. ; LI, L. ; SONG, H. ; MORRIS, G.: Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination. In: *Water research* 42 (2008), Nr. 8-9, S. 2340–2348
- [174] DUAN, F. ; DU, X. ; LI, Y. ; CAO, H. ; ZHANG, Y.: Desalination stability of capacitive deionization using ordered mesoporous carbon: Effect of oxygen-containing surface groups and pore properties. In: *Desalination* 376 (2015), S. 17–24. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.009>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.08.009>. – ISSN 0011–9164
- [175] HÜMMER, D. M.: *Bindungsisothermen ionischer Substanzen an Elektrodenmaterialien für die potentialkontrollierte Flüssigkeitschromatographie*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diplomarbeit, Mai 2014
- [176] DAVIES, C. W.: 397. The extent of dissociation of salts in water. Part VIII. An equation for the mean ionic activity coefficient of an electrolyte in water, and a revision of the dissociation constants of some sulphates. In: *J. Chem. Soc.* (1938), S. 2093–2098. <http://dx.doi.org/10.1039/JR9380002093>. – DOI 10.1039/JR9380002093
- [177] DAVIES, C. W.: Ion association.,(Butterworths: London). In: *Ion association. Butterworths, London.* (1962)
- [178] MURRAY, J. W.: Activity scales and activity corrections. (2004)
- [179] GETZEN, F. W. ; WARD, T. M.: A model for the adsorption of weak electrolytes on solids as a function of pH: I. Carboxylic acid-charcoal systems. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 31 (1969), Nr. 4, S. 441–453
- [180] WEIGAND, C.: Deskriptive Regressionsrechnung. In: *Statistik mit und ohne Zufall: Eine anwendungsorientierte Einführung*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2019. – ISBN 978–3–662–59309–7, S. 131–155
- [181] BACKHAUS, K. ; ERICHSON, B. ; PLINKE, W. ; WEIBER, R.: Regressionsanalyse. In: *Multivariate Analysemethoden: Eine anwendungsorientierte Einführung*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2018. – ISBN 978–3–662–56655–8, S. 57–124
- [182] GAO, X. ; OMOSEBI, A. ; HOLUBOWITCH, N. ; LIU, A. ; RUH, K. ; LANDON, J. ; LIU, K.: Polymer-coated composite anodes for efficient and stable capacitive deionization. In: *Desalination* 399 (2016), S. 16–20. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.08.006>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.08.006>. – ISSN 0011–9164
- [183] HAMANN, C. H. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie*. 4., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl. Weinheim : Wiley-VCH, 2005. – ISBN 3527310681; 9783527310685
- [184] HERTWIG, K. ; MARTENS, L. ; HAMEL, C.: *Chemische Verfahrenstechnik*. De Gruyter Oldenbourg, 2018. <http://dx.doi.org/doi:10.1515/9783110501025>. <http://dx.doi.org/doi:10.1515/9783110501025>
- [185] JANDE, Y. A. C. ; KIM, W. S.: Desalination using capacitive deionization at constant current. In: *Desalination* 329 (2013), 29-34. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.023>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.023>. – ISSN 0011–9164
- [186] HEMMATIFAR, A. ; STADERMANN, M. ; SANTIAGO, J. G.: Two-Dimensional Porous Electrode Model for Capacitive Deionization. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015), Nr. 44, S. 24681–24694. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05847>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.5b05847
- [187] HEMMATIFAR, A. ; OYARZUN, D. I. ; PALKO, J. W. ; HAWKS, S. A. ; STADERMANN, M. ; SANTIAGO, J. G.: Equilibria model for pH variations and ion adsorption in capacitive deionization electrodes. In: *Water Research* 122 (2017), S. 387–397. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.036>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.036>. – ISSN 0043–1354
- [188] DYKSTRA, J. E. ; KEESMAN, K. J. ; BIESHEUVEL, P. M. ; VAN DER WAL, A.: Theory of pH changes in water desalination by capacitive deionization. In: *Water Research* 119 (2017), 178-186. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.039>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.039>. – ISSN 0043–1354
- [189] WANG, L. ; LIN, S.: Membrane Capacitive Deionization with Constant Current vs Constant Voltage Charging: Which Is Better? In: *Environmental Science & Technology* 52 (2018), Nr. 7, S. 4051–4060. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.est.7b06064>. – DOI 10.1021/acs.est.7b06064

- [190] DYKSTRA, J. E. ; PORADA, S. ; VAN DER WAL, A. ; BIESHEUVEL, P.M.: Energy consumption in capacitive deionization – Constant current versus constant voltage operation. In: *Water Research* 143 (2018), 367-375. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.034>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.06.034>. – ISSN 0043–1354
- [191] FRITZSON, P.: Modelica — A cyber-physical modeling language and the OpenModelica environment. In: *2011 7th International Wireless Communications and Mobile Computing Conference*, 2011, S. 1648–1653
- [192] MATEJAK, M. ; TRIBULA, M. ; JEŽEK, F. ; KOFRANEK, J.: Free Modelica Library for Chemical and Electrochemical Processes. In: *Proceedings of the 11th International Modelica Conference, Versailles, France, September 21-23, 2015* Linköping University Electronic Press, 2015, S. 359–366
- [193] MATEJÁK, M. ; KOFRÁNEK, J.: Physiomodel—an integrative physiology in Modelica. In: *2015 37th annual international conference of the IEEE Engineering in Medicine and Biology Society (EMBC) IEEE*, 2015, S. 1464–1467
- [194] NILSSON, E. L. ; FRITZSON, P.: A metabolic specialization of a general purpose modelica library for biological and biochemical systems. In: *4th International Modelica Conference*, 2005
- [195] LIDE, D. R.: *CRC handbook of chemistry and physics*. Bd. 85. CRC press, 2004
- [196] MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A. ; MARTÍN-GULLÓN, I.: Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. Version: 2006. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4). In: BANDOSZ, Teresa J. (Hrsg.): *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* Bd. 7. Elsevier, 2006. – DOI [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4). – ISSN 1573–4285, S. 1–47
- [197] WAGNER, R. ; BAG, S. ; TRUNZER, T. ; FRAGA-GARCÍA, P. ; WENZEL, W. ; BERENSMEIER, S. ; FRANZREB, M.: Adsorption of organic molecules on carbon surfaces: Experimental data and molecular dynamics simulation considering multiple protonation states. In: *Journal of colloid and interface science* 589 (2021), S. 424–437. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2020.12.107>. – DOI 10.1016/j.jcis.2020.12.107. – ISSN 0021–9797. – 47.02.06; LK 01
- [198] GEISSBUEHLER, M. ; LASSER, T.: How to display data by color schemes compatible with red-green color perception deficiencies. In: *Opt. Express* 21 (2013), Apr, Nr. 8, S. 9862–9874. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.21.009862>. – DOI 10.1364/OE.21.009862
- [199] ZHANG, K. ; ZHANG, L. ; YANG, S.-T.: Fumaric Acid Recovery and Purification from Fermentation Broth by Activated Carbon Adsorption Followed with Desorption by Acetone. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53 (2014), Nr. 32, S. 12802–12808. <http://dx.doi.org/10.1021/ie501559f>. – DOI 10.1021/ie501559f
- [200] XIAO, F. ; PIGNATELLO, J. J.: Effect of Adsorption Nonlinearity on the pH-Adsorption Profile of Ionizable Organic Compounds. In: *Langmuir* 30 (2014), Nr. 8, S. 1994–2001. <http://dx.doi.org/10.1021/la403859u>. – DOI 10.1021/la403859u. – PMID: 24512326
- [201] FRANZ, M. ; ARAFAT, H.A. ; PINTO, N. G.: Effect of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon. In: *Carbon* 38 (2000), Nr. 13, S. 1807–1819. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00012-9](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00012-9). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00012-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00012-9). – ISSN 0008–6223
- [202] MENÉNDEZ-DÍAZ, J. A. ; MARTÍN-GULLÓN, I.: Chapter 1 Types of carbon adsorbents and their production. Version: 2006. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4). In: BANDOSZ, Teresa J. (Hrsg.): *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation* Bd. 7. Elsevier, 2006. – DOI [https://doi.org/10.1016/S1573-4285\(06\)80010-4](https://doi.org/10.1016/S1573-4285(06)80010-4). – ISSN 1573–4285, S. 1–47
- [203] BABIĆ, B. M. ; MILONJIĆ, S. K. ; POLOVINA, M. J. ; KALUDIEROVIĆ, B. V.: Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. In: *Carbon* 37 (1999), Nr. 3, S. 477–481. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00216-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00216-4). – ISSN 0008–6223
- [204] BANNWARTH, H. ; KREMER, B. P. ; SCHULZ, A.: Aminosäuren, Peptide, Proteine. In: *Basiswissen Physik, Chemie und Biochemie: Vom Atom bis zur Atmung - für Biologen, Mediziner, Pharmazeuten und Agrarwissenschaftler*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2019. – ISBN 978–3–662–58250–3, S. 339–360
- [205] WAGNER, R. ; WINGER, S. ; FRANZREB, M.: Predicting the potential of capacitive deionization for the separation of pH-dependent organic molecules. In: *Engineering in Life Sciences* 21, Nr. 10, S. 589–606. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/elsc.202100037>. – DOI <https://doi.org/10.1002/elsc.202100037>

- [206] LIU, X. ; SHANBHAG, S. ; BARTHOLOMEW, T. V. ; WHITACRE, J. F. ; MAUTER, M. S.: Cost Comparison of Capacitive Deionization and Reverse Osmosis for Brackish Water Desalination. In: *ACS ES&T Engineering* 1 (2021), Nr. 2, S. 261–273. <http://dx.doi.org/10.1021/acsestengg.0c00094>. – DOI 10.1021/acsestengg.0c00094
- [207] FELTHOUSE, T. R. ; BURNETT, J. C. ; HORRELL, B. ; MUMMEY, M. J. ; KUO, Y.-J.: *Maleic Anhydride, Maleic Acid, and Fumaric Acid*. American Cancer Society, 2001. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.1301120506051220.a01.pub2>. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.1301120506051220.a01.pub2>. – ISBN 9780471238966
- [208] PETRIDES, D. ; CARMICHAEL, D. ; SILETTI, C. ; KOULOURIS, A.: Biopharmaceutical Process Optimization with Simulation and Scheduling Tools. In: *Bioengineering* 1 (2014), Nr. 4, S. 154–187. <http://dx.doi.org/10.3390/bioengineering1040154>. – DOI 10.3390/bioengineering1040154
- [209] SCHEWE, N. ; WAGNER, R. ; FRANZREB, M. ; THISSEN, P.: Role of the Hydration Shell in the pH-Dependent Adsorption of Maleic Acid. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021), Nr. 22, S. 12305–12315. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c01765>. – DOI 10.1021/acs.jpcc.1c01765
- [210] LUZ, W.-D. ; ZIRNGIEBL, E.: Die Zukunft der Elektrochemie. In: *Chemie in unserer Zeit* 23 (1989), Nr. 5, 151-160. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/ciuz.19890230503>. – DOI <https://doi.org/10.1002/ciuz.19890230503>
- [211] BREITKOPF, C. (Hrsg.) ; SWIDER-LYONS, K. (Hrsg.): *Springer Handbook of Electrochemical Energy*. 1. Berlin, Heidelberg : Springer, 2017 (Springer HandbooksSpringerLink). – ISBN 9783662466575
- [212] CHEN, F.-F. ; LI, H.-F. ; JIA, X.-R. ; WANG, Z.-Y. ; QIN, Y.-Y. ; LIANG, X. ; CHEN, W.-Q. ; AO, T.-Q.: A quantitative prediction model for the phosphate adsorption capacity of carbon materials based on pore size distribution. In: *Electrochimica Acta* 331 (2020), S. 135377
- [213] SANTOYO-CISNEROS, R. ; RANGEL-MENDEZ, J.R. ; NAVA, J. L. ; LARIOS-DURÁN, E. R. ; CHAZARO-RUIZ, L. F.: Influence of surface chemistry of activated carbon electrodes on electro-assisted adsorption of arsenate. In: *Journal of Hazardous Materials* 392 (2020), S. 122349. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122349>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122349>. – ISSN 0304–3894
- [214] SALITRA, G. ; SOFFER, A. ; ELIAD, L. ; COHEN, Y. ; AURBACH, D.: Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions. In: *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 7, S. 2486
- [215] LIMA, É. C. ; ADEBAYO, M. A. ; MACHADO, F. M. ; BERGMANN, Carlos P. (Hrsg.) ; MACHADO, Fernando M. (Hrsg.): *Experimental Adsorption*. Springer International Publishing, 2015. – 71–84 S. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_4. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-18875-1_4. – ISBN 978–3–319–18875–1
- [216] SEN, T. K.: *Air, Gas, and Water Pollution Control Using Industrial and Agricultural Solid Wastes Adsorbents*. CRC Press, 2017. – ISBN 9781138196858
- [217] MORENO-CASTILLA, C.: Chapter Twentyfive - Adsorption of Organic Solutes from Dilute Aqueous Solutions. Version: 2008. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-008044464-2.50029-8>. In: BOTTANI, Eduardo J. (Hrsg.) ; TASCÓN, Juan [(Hrsg.): *Adsorption by Carbons*. Amsterdam : Elsevier, 2008. – DOI <https://doi.org/10.1016/B978-008044464-2.50029-8>. – ISBN 9780080444642, S. 653 – 678
- [218] RANDTKE, S. J. ; JEPSEN, C. P.: Effects of salts on activated carbon adsorption of fulvic acids. In: *Journal AWWA* 74 (1982), Nr. 2, S. 84–93. <http://dx.doi.org/10.1002/j.1551-8833.1982.tb04854.x>. – DOI 10.1002/j.1551–8833.1982.tb04854.x
- [219] BHATNAGAR, A. ; HOGLAND, W. ; MARQUES, M. ; SILLANPÄÄ, M.: An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. In: *Chemical Engineering Journal* 219 (2013), S. 499 – 511. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>. – ISSN 1385–8947
- [220] SING, K. S. W.: 10 - Adsorption by Active Carbons. Version: Second Edition, 2014. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00010-3>. In: ROUQUEROL, F. (Hrsg.) ; ROUQUEROL, J. (Hrsg.) ; SING, K.S.W. (Hrsg.) ; LLEWELLYN, P. (Hrsg.) ; MAURIN, G. (Hrsg.): *Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition)*. Second Edition. Oxford : Academic Press, 2014. – DOI <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097035-6.00010-3>. – ISBN 978–0–08–097035–6, S. 321 – 391

- [221] MARSH, H. ; RODRÍGUEZ-REINOSO, F.: Chapter 8 - Applicability of Activated Carbon. Version:2006. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50022-4>. In: MARSH, Harry (Hrsg.) ; RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco (Hrsg.): *Activated Carbon*. Oxford : Elsevier Science Ltd, 2006. – DOI <https://doi.org/10.1016/B978-008044463-5/50022-4>. – ISBN 978-0-08-044463-5, S. 383 – 453
- [222] ZORNITTA, R. L. ; RUOTOLO, L. A. M.: Simultaneous analysis of electrosorption capacity and kinetics for CDI desalination using different electrode configurations. In: *Chemical Engineering Journal* 332 (2018), S. 33 – 41. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.067>. – DOI <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.067>. – ISSN 1385-8947
- [223] PRETSCH, E. ; BÜHLMANN, Philippe (Hrsg.) ; BADERTSCHER, Martin (Hrsg.): *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*. Berlin, Heidelberg, 2010 (SpringerLinkSpringer eBook Collection)
- [224] HARRIS, D. C.: Elektroden und Potentiometrie. In: WERNER, Gerhard (Hrsg.) ; WERNER, Tobias (Hrsg.): *Lehrbuch der Quantitativen Analyse*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2014. – ISBN 978-3-642-37788-4, Kapitel 14 - Elektroden und Potentiometrie, S. 351-384
- [225] FRITZSON, P. ; ARONSSON, P. ; LUNDVALL, H. ; NYSTRÖM, K. ; POP, A. ; SALDAMLI, L. ; BROMAN, D.: The OpenModelica Modeling, Simulation, and Development Environment. In: ;, 2005
- [226] LEI, L. ; QUINLIVAN, P. A. ; KNAPPE, D. R. U.: Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. In: *Carbon* 40 (2002), Nr. 12, S. 2085-2100. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00069-6](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00069-6). – DOI [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(02\)00069-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(02)00069-6). – ISSN 0008-6223
- [227] KANEKO, Y. ; ABE, M. ; OGINO, K.: Adsorption characteristics of organic compounds dissolved in water on surface-improved activated carbon fibres. In: *Colloids and Surfaces* 37 (1989), S. 211-222. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80120-9](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80120-9). – DOI [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80120-9](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80120-9). – ISSN 0166-6622. – International Symposium on Adsorption
- [228] PORADA, S. ; WEINSTEIN, L. ; DASH, R. ; VAN DER WAL, A. ; BRYJAK, M. ; GOGOTSI, Y. ; BIESHEUVEL, P. M.: Water desalination using capacitive deionization with microporous carbon electrodes. In: *ACS applied materials & interfaces* 4 (2012), Nr. 3, S. 1194-1199
- [229] BARRETT, E. P. ; JOYNER, L. G. ; HALENDA, P. P.: The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. In: *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951), Nr. 1, S. 373-380. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01145a126>. – DOI 10.1021/ja01145a126
- [230] SEATON, N. A. ; WALTON, J.P.R.B. ; QUIRKE, N.: A new analysis method for the determination of the pore size distribution of porous carbons from nitrogen adsorption measurements. In: *Carbon* 27 (1989), Nr. 6, S. 853-861. [http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3). – DOI [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90035-3). – ISSN 0008-6223
- [231] PORADA, S. ; SCHIPPER, F. ; ASLAN, M. ; ANTONIETTI, M. ; PRESSER, V. ; FELLINGER, T.-P.: Capacitive Deionization using Biomass-based Microporous Salt-Templated Heteroatom-Doped Carbons. In: *ChemSusChem* 8 (2015), Nr. 11, S. 1867-1874. <http://dx.doi.org/https://doi.org/10.1002/cssc.201500166>. – DOI <https://doi.org/10.1002/cssc.201500166>
- [232] AVRAHAM, E. ; NOKED, M. ; COHEN, I. ; SOFFER, A. ; AURBACH, D.: The dependence of the desalination performance in capacitive deionization processes on the electrodes PZC. In: *Journal of The Electrochemical Society* 158 (2011), Nr. 12, S. P168

Anhang

A. Ergänzung zur Kohlenstoffcharakterisierung

Abbildung A.1 zeigt die Ergebnisse der in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Partikelgrößenmessungen für die Kohlenstoffmaterialien Carbopall SC11 und C-ENERGY Super C65. Die schwarzen Linien geben dabei die Verteilungssumme in Prozent an, während die Verteilungsdichte in Form eines Balkendiagramms dargestellt ist. Die Ergebnisse repräsentieren die aus drei Versuchen gemittelten Werte.

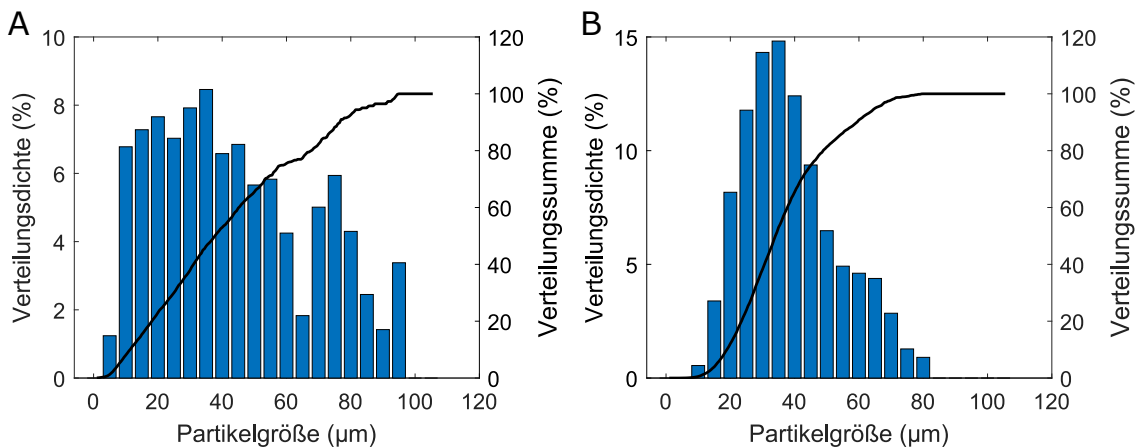


Abbildung A.1.: Verteilungsdichten und Verteilungssummen für Partikelgrößen von 0 bis 120 μm der Kohlenstoffe A) Carbopalls SC11, B) C-ENERGY Super C65.

B. Verunreinigungen der Kohlenstoffmaterialien

In Tabelle B.1 sind die Ergebnisse der Untersuchung der auf dem Kohlenstoff befindlichen Ionen aufgelistet. Durchgeführt wurden die Versuche wie in Kapitel 3.5.7 beschrieben.

Tabelle B.1.: Beladung des Kohlenstoffs mit ionisierbaren Kationen.

Molekül	Beladung Carbopal SC11 $\frac{mmol}{kg}$	C-Nergy $\frac{mmol}{kg}$
Aluminium	0,02	0,02
Calcium	0,18	0,05
Eisen*	0,00	0,00
Kalium	0,22	0,03
Magnesium	0,02	0,03
Natrium	4,44	0,93
Schwefel*	0,13	0,14
Silizium	0,34	0,09
Phosphor*	0,06	0,06

***Vergleichbare Konzentrationen wurden im Reinstwasser gemessen und liegen entsprechend im Rahmen der Standardabweichung der Messung.*

Wie in Kapitel 5.1 diskutiert, sind die bestimmten Ionenkonzentrationen, die durch den Kontakt der Kohlenstoffe mit Reinstwasser frei werden, so gering, dass ihre Anwesenheit näherungsweise vernachlässigt werden kann.

C. XPS-Messung der Kohlenstoffmaterialien

Die bei der Untersuchung des Kohlenstoffs gemessenen Bindungsenergien im Bereich von 295 bis 278 eV sind in Abbildung C.2 für die verwendeten Kohlenstoffelektroden der Ecomite U (A) sowie die Kohlenstoffe C-ENERGY (B) und Carbopal SC11 (C) dargestellt.

Wie an Abbildung C.2 zu erkennen ist, sind für das graphitähnliche C-ENERGY die geringste Anzahl an funktionellen Oberflächengruppen bestimmt worden. Eine Steigerung der Anzahl der funktionellen Oberflächengruppen ist wiederum noch einmal von Carbopal SC11 zu den Elektroden der Ecomite U zu sehen. Insbesondere die C-N und C-O Gruppen sind bei dem Elektrodenmaterial deutlich stärker vertreten. Außerdem ist dort ein vermehrtes Vorkommen an O=C-O und O=C-N Gruppen zu erkennen. Ansonsten sind auf dem Kohlenstoff Carbopal noch O-C=O Gruppen und Pi-Pi* Gruppen in relevanten Mengen vorhanden.

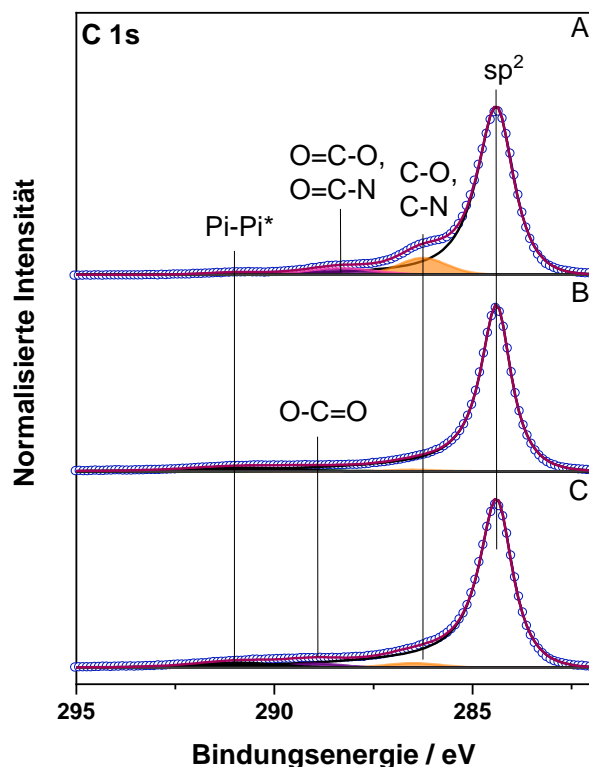


Abbildung C.2.: Bindeenergien der Elektronen am Kohlenstoff A) Ecomite U, B) C-ENERGY, C) Carbopals SC11. Die blauen Punkte mit der roten Linie entsprechen den Messpunkten mit einer durch sie hindurch gelegten Fit-Funktion, also der insgesamt gemessenen normalisierten Intensität. Zusätzlich sind die Verbindungen, die an den Oberflächen vorzufinden sind, über den jeweiligen Bindungsenergien angegeben. Der Anteil der normalisierten Intensität der einzelnen Verbindungen ist anhand der darunter liegenden eingefärbten Flächen zu erkennen.

Eine Zusammenstellung der Atomverteilung der Oberflächengruppen bezogen auf die Kohlenstoffatome (Atomprozent), die an der Oberfläche des Kohlenstoffmaterials liegen, ist in Abbildung C.3 dargestellt.

Hierbei ist zu erkennen, dass die C-C Bindungen, wie für Kohlenstoffmaterialien üblich, überwiegen. Den höchsten Anteil hat dabei der Kohlenstoffruß, den geringsten Anteil die eingesetzten Kohlenstoffelektroden, die dementsprechend die meisten funktionellen Oberflächengruppen aufweisen. Den größten Anteil der relevanten funktionellen Oberflächengruppen machen auf dem Elektrodenmaterial dabei Stickstoff bzw. Sauerstoffgruppen mit 8,1% bzw. in Verbindung mit einem weiteren Sauerstoffatom 4,1% aus. Diese können Carboxyl- oder Amingruppen sein, welche im Kontakt mit den eingesetzten Lösungen als Basen oder Säuren agieren könnten. Der Anteil davon ist, wie in Abbildung C.3 dargestellt für die anderen Kohlenstoffmaterialien deutlich geringer (Carbopal SC11 2,0% und 2,1%; C-Nergy 1,2% und 0,8%).

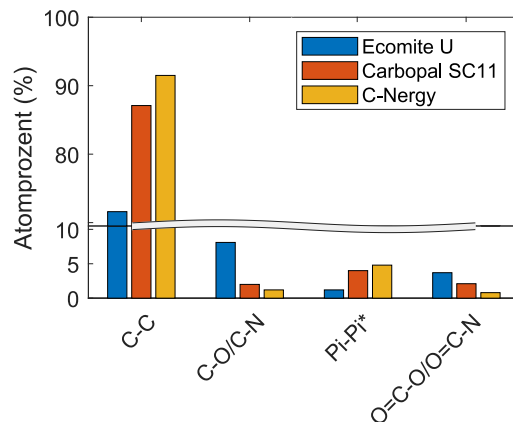


Abbildung C.3.: Dargestellt sind die Anteile, die unterschiedliche Oberflächengruppen der Kohlenstoffmaterialien auf den Kohlenstoffen ausmachen.

Von Porada et al. konnte gezeigt werden, dass ein hoher Anteil an funktionellen Oberflächengruppen nachteilhaft ist und zu einer Verminderung der SAC und der Stromausbeute führt. Dabei konnte außerdem gezeigt werden, dass der Einfluss der Stickstoffoberflächengruppen auf den Elektrosorptionsprozess insgesamt geringer als der Einfluss von Sauerstoffgruppen ist [231]. Andererseits wurde von Avraham et al. die Oxidation der Elektroden zur Verbesserung der Elektrosorptionseigenschaften des Elektrodenmaterials genutzt [232]. Die π - π^* -Bindungen, die bei allen Kohlenstoffen zu finden sind, können Kohlenstoffmehrfachbindungen zugeordnet werden [166].

D. Vergleich Genetischer Algorithmen

Um die Leistungsfähigkeit des selbstprogrammierten Genetischen Algorithmuses (GA) für die Anwendung zur Bestimmung der Parameter des Moreau-Modells zu zeigen, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Unter anderem wurde dazu der GA der „Optimization Box“ von Matlab genutzt und Parameter, wie die Populationsgröße, geändert.

D.1. Matlab interner GA

Als Referenz zu dem hier verwendeten GA, wurde der GA der „Optimization Box“ von Matlab eingesetzt, um das Moreau-Modell an experimentelle Beladungen anzupassen, die für Maleinsäure an dem Kohlenstoff Carbopal SC11 bestimmt wurden (vergleiche 5.2.1). Durch den hier untersuchten pH-Wert-Bereich sind durch den GA neun Parameter anzupassen, die sowohl die Sorptionskoeffizienten, die maximale Beladung, als auch die Interaktionsparameter umfassen. Die Grundeinstellungen des GA, die von Matlab vorgeschlagen werden, wurden für die Anpassung nicht geändert, abgesehen von der Generationszahl, die von 900 auf 300 gesenkt wurde, da die Berechnung bereits mit dieser Einstellung ungefähr 14 Stunden dauerte. Die Standardeinstellungen des GA sind in Tabelle D.2 aufgelistet. Die durch den GA der Optimization Box ermittelten Parameter sind

in Tabelle D.3 dargestellt. Anhand der ermittelten Parameter wurde eine Grafik erstellt (Abbildung D.4), die den Verlauf der Beladungen über den pH-Wert darstellt und einen Vergleich der Übereinstimmung der experimentellen Beladungen mit den berechneten Beladungen liefert (vergleiche Kapitel 5.2.1).

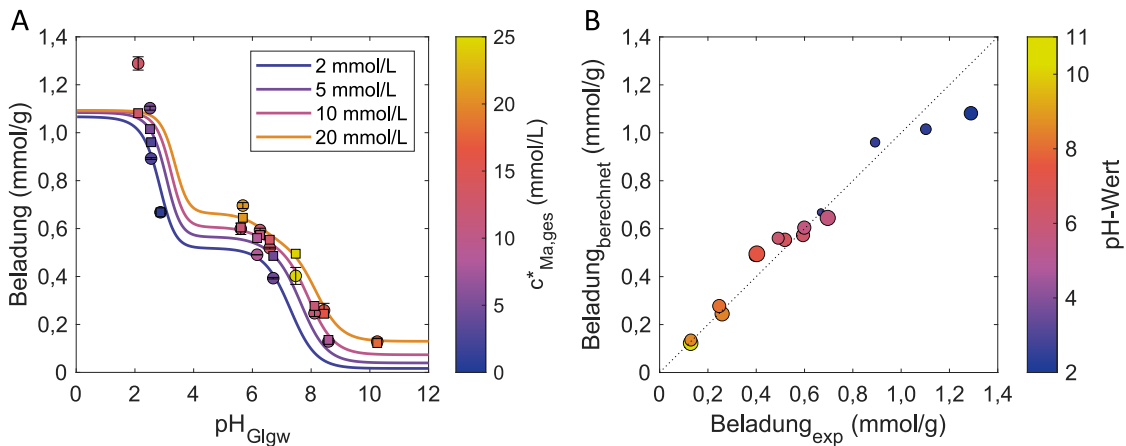


Abbildung D.4.: Abgebildet sind die experimentell bestimmten Beladungen des Kohlenstoffs Carbopal SC11 mit Maleinsäure und der Fit des Moreau-Modells an die Daten mit dem Genetischen Algorithmus der Optimization Toolbox von Matlab. Als Ausgangskonzentration für die dargestellten Experimente wurden Konzentrationen von 10, 15, 20 und 30 mmol/L und pH-Werte zwischen 2 und 8,4 eingestellt. Die experimentell bestimmten Beladungen sind entsprechend ihrer Gleichgewichtskonzentration eingefärbt und als Kreise über dem GleichgewichtspH-Wert (pH_{Glgw}) abgebildet. Dazu sind die vom Modell vorhergesagten Beladungen für den entsprechenden pH-Wert und die Konzentration im Gleichgewicht als Quadrate abgebildet. Um den allgemeinen Verlauf der Isothermen darzustellen, sind Isothermen für konstante Gleichgewichtskonzentrationen von 2, 5, 10 und 20 mmol/L über den gesamten pH-Wert-Bereich abgebildet. A: Anpassung des Moreau-Modells an die experimentellen Daten, B: Die Qualität der Anpassung wird durch die Auftragung der berechneten Beladung über die experimentelle Beladung dargestellt und durch die erste Winkelhalbierende verdeutlicht. Die Größe der Kreise symbolisiert die Gleichgewichtskonzentration des jeweiligen Experiments und die Farbe den pH-Wert im Gleichgewicht.

Wie in Abbildung D.4 A zu sehen ist, wird der Verlauf der Beladungen auch durch die Parameter, die mit dem Matlab internen GA bestimmt wurden, korrekt wiedergegeben. Was im Vergleich zu der in Kapitel 5.2.1 diskutierten Auswertung mit dem Moreau-Modell auffällt, ist, dass die Beladung für niedrige pH-Werte kaum eine Konzentrationsabhängigkeit aufweist, was an dem niedrigen Wert des Interaktionsparameters von nahezu 0 liegt. Dadurch kann auch in Abbildung D.4 B eine starke Abweichung zwischen den berechneten und den experimentellen Beladungen für niedrige pH-Werte erklärt werden. Diese ist daran zu erkennen, dass die blauen Punkte (niedriger pH-Wert) nicht auf/nah der ersten Winkelhalbierenden liegen. Abgesehen davon ist die Anpassung durchaus überzeugend und liefert ein Bestimmtheitsmaß von 0,95, was ebenfalls sehr gut ist. Allerdings ist die benötigte Rechenzeit (auf dem gleichen Computer) etwa 18 mal länger als 100 Berechnungen mit dem hier vorgestellten GA bei 200000 Iterationen und dennoch wird ein geringeres Bestimmtheitsmaß erzielt, weshalb in diesem Fall der in dieser Arbeit

präsentierte Algorithmus bevorzugt wurde.

Tabelle D.2.: Aufgelistet sind die Einstellungen, die für den Matlab GA genutzt wurden.

Parameter	Einstellung
ConstraintTolerance	$1 \cdot 10^{-3}$
CreationFcn	@gacreationuniform
CrossoverFcn	@crossoverscattered
CrossoverFraction	0.8000
EliteCount	'0.05*PopulationSize'
FitnessLimit	-Inf
FitnessScalingFcn	@fitscalingrank
FunctionTolerance	$1 \cdot 10^{-6}$
MaxStallGenerations	50
MaxStallTime	Inf
MaxTime	Inf
MutationFcn	@mutationgaussian [1] [1]
NonlinearConstraintAlgorithm	'auglag'
PopulationSize	200
PopulationType	'doubleVector'
SelectionFcn	@selectionstochunif
MaxGenerations	300

Tabelle D.3.: Parameter des Moreau-Modells für die Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoff Carbopal SC11. Die Parameter wurden mit dem Genetischen Algorithmus der Optimization Toolbox von Matlab ermittelt.

Parameter	Moreau	Unteres Limit	Oberes Limit
K_A (L/mol)	18429,8	0	10^5
K_B (L/mol)	2801,5	0	10^5
K_C (L/mol)	7,8	0	10^5
q_{max} (mmol/g)	1,10	0	3
W_{AA} (kJ/mol)	0,07	0	30
W_{AB} (kJ/mol)	14,6	0	30
W_{BB} (kJ/mol)	11,4	0	30
W_{BC} (kJ/mol)	30,0	0	30
W_{CC} (kJ/mol)	29,8	0	30
R^2	0,95		

D.2. Variation der Populationszahl

Die Populationszahl des Genetischen Algorithmuses (die Anzahl der Parametersätze) wurde für die Bestimmung der Parameter für das Moreau-Modell variiert, um deren Einfluss zu untersuchen. Als Vergleich zu den zehn Parametersätzen, die zur Auswertung der Ergebnisse genutzt wurden, wurden Berechnungen mit 100 Parametersätzen durchgeführt. Angepasst wurden die Parameter an die Beladungen, die experimentell für die Adsorption von Maleinsäure auf dem Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11 bestimmt wurden. Dafür wurden 100 mal die ersten 100 Iterationsschritte des Anpassungsvorgangs durchgeführt und für jeden Iterationsschritt das Bestimmtheitsmaß des jeweils besten Parametersatzes ausgegeben. Die Mittelwerte der Bestimmtheitsmaße für jeden Iterationsschritt sind in Abbildung D.5 dargestellt. Wie in den anderen präsentierten Auswertungen, wurde hierfür eine Mutationsrate von 20% eingesetzt, wobei der beste Parametersatz ohne Veränderung für den folgenden Iterationsschritt übernommen wurde und die neuen neun bzw. 99 Parametersätze aus den fünf besten Parametersätzen des vorherigen Iterationsschritts gebildet werden.

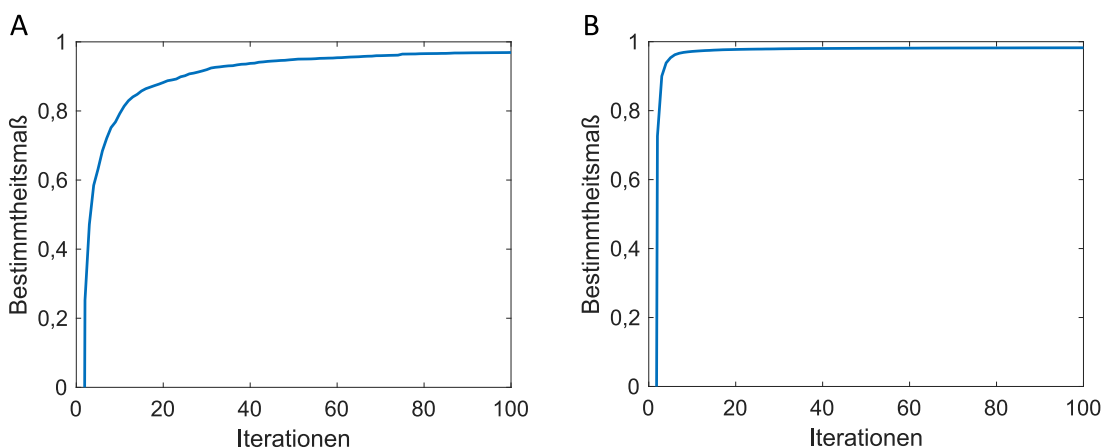


Abbildung D.5.: Abgebildet sind die Bestimmtheitsmaße des besten Parametersatzes der ersten 100 Iterationen des Anpassungsprozesses der Modellparameter des Moreau-Modells an die Beladung des Kohlenstoffs Carbopal SC11. Die Abbildungen sind für Populationsgrößen von A: 10 Parametersätzen und B: 100 Parametersätzen erstellt. Die dargestellten Bestimmtheitsmaße sind Mittelwerte von 100 voneinander unabhängigen Auswertungen.

Wie in Abbildung D.5 zu sehen ist, wird innerhalb von 100 Iterationsschritten bei beiden Populationsgrößen bereits ein hohes Bestimmtheitsmaß erreicht, wobei das Bestimmtheitsmaß mit 0,982 bei einer Populationsgröße von 100 Parametersätzen noch ein wenig näher am Bestimmtheitsmaß liegt, das im Ergebnisteil präsentiert wurde (0,985), als das Bestimmtheitsmaß von 0,970, das für eine Populationsgröße von 10 ermittelt wurde. Auch das Erreichen eines Bestimmtheitsmaßes von 0,9 ist durch die größere Populationszahl beschleunigt und benötigt lediglich 3 statt 25 Iterationen. Dafür ist die Rechenzeit ca. fünfmal länger für eine Populationsgröße von 100 Parametersätzen. Insgesamt ist der Unterschied jedoch recht gering und wird durch die eine maximale Iterationszahl

von mehreren Tausend ausgeglichen. Eine hohe Populationszahl wurde deshalb nicht für nötig angesehen. Ein weiterer Ausgleich der geringen Populationszahl und der damit verbundenen geringen Diversität der Parameter wird in diesem Fall durch die relativ hohe Mutationsrate erzielt [143]. Ein weiterer Punkt, der hier noch einmal herausgestellt werden soll, ist, dass das Bestimmtheitsmaß auch für die geringe Populationsgröße nach 100 Iterationen höher ist, als das Bestimmtheitsmaß, das mit dem Matlab internen GA erzielt wurde.

E. Ergebnisse der BET Messung

Beispielhaft für die Ergebnisse der BET-Messungen sind die kumulative Porenoberfläche und das kumulative Porenvolumen der Kohlenstoffelektrode Ecomite U aufgetragen über die Porengröße in Abbildung E.6 dargestellt.

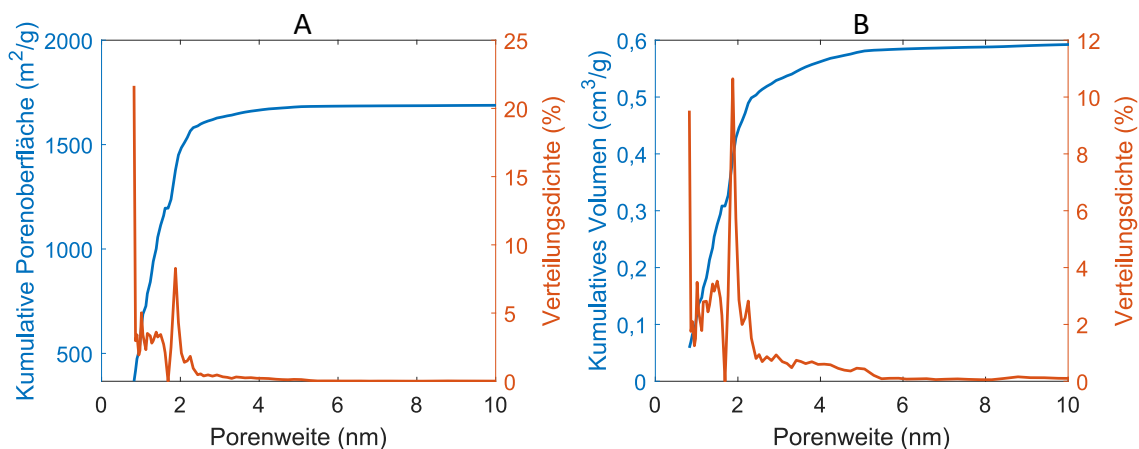


Abbildung E.6.: A: Kumulative Oberfläche in Abhängigkeit der Porenweite für Porenweiten von 0 bis 10 nm und die Verteilungsdichte, die den prozentualen Anteil der Porenoberfläche die Poren einer bestimmten Größe beitragen, angibt, B: Kumulatives Volumen in Abhängigkeit der Porenweite für Porenweiten von 0 bis 10 nm und die Verteilungsdichte die den prozentualen Anteil des Volumens der Poren einer bestimmten Größe beitragen, angibt.

Wie in Abbildung E.6 A insbesondere an den Verteilungsdichten zu erkennen ist, wurde für Porenweiten knapp unter 2 nm ein hoher Anteil der gesamten Oberfläche gemessen. Des Weiteren steigt die kumulative Oberfläche ab einer Porenweite von ca. 2,5 nm kaum weiter an. Im Gegensatz dazu, ist für das Porenvolumen eine Vergrößerung des Volumens bis zu einer Porenweite von ungefähr 5 nm zu erkennen. Auch hier ist passend zur ermittelten mittleren Porenweite von 1,9 nm, für eine Porenweite knapp unter 2 nm an der Verteilungsdichte zu erkennen, dass diese Poren mit dieser Porenweite einen hohen Anteil des Gesamtvolumens ausmachen.

Die Bestimmung der mittleren Porengröße wurde für die Kohlenstoffelektrode anhand der density functional theory (DFT) durchgeführt, die von Seaton et al. zuerst vorgestellt wurde [230]. Bei den Kohlenstoffpulvern wurde die Methode von Barrett-Joyner-Halenda (BJH) angewendet [229].

F. Ergänzung zu den Isothermenmodellen

Zu den in Kapitel 5.2.1 diskutierten Anpassungen der Isothermenmodelle an experimentelle Beladungen wurden die experimentellen und die theoretischen Beladungen zur Veranschaulichung der Qualität der Modelle gegeneinander aufgetragen (Abbildung F.7). Wie auch bei den Beladungskurven im Ergebnisteil, sind in Abbildung F.7 A die Ergebnisse des kompetitiven Modells, in Abbildung F.7 B die Ergebnisse des teilkompetitiven Modells und in Abbildung F.7 C die Ergebnisse des Moreau-Modells dargestellt.

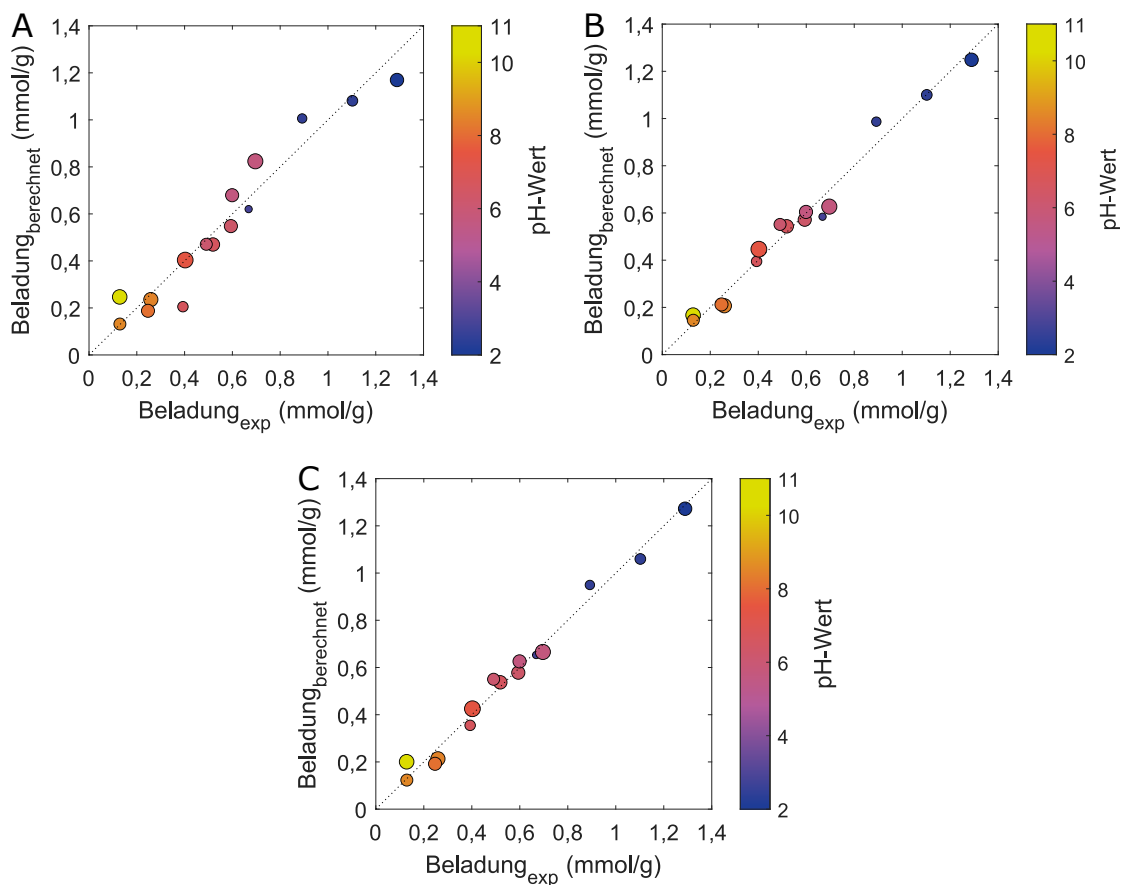


Abbildung F.7.: Die Qualität der Modelle bei der Vorhersage der Beladungen ist anhand der Auftragung der berechneten, gegenüber den experimentell bestimmten Beladungen dargestellt. Bei einer perfekten Übereinstimmung liegen die Punkte auf der eingezeichneten ersten Winkelhalbierenden. Die Größe der Punkte entspricht dabei der Gleichgewichtskonzentration in der Lösung und die Farbe dem pH-Wert entsprechend der Skala. A: kompetitives Langmuir-Modell, B: teilkompetitives Langmuir-Modell, C: Moreau-Modell

Das Bestimmtheitsmaß nimmt von Abbildung F.7 A bis C zu, was sich auch in den Grafiken widerspiegelt. Nachdem sich die Bestimmtheitsmaße des Moreau-Modells und des teilkompetitiven Modells nur geringfügig unterscheiden, sind auch in den Grafiken vergleichbare geringe Abweichungen zum jeweils idealen Wert und damit von der ersten Winkelhalbierenden zu erkennen. Dies gilt für alle Gleichgewichtskonzentrationen (Größe der Punkte) und für alle pH-Werte (Einfärbung entsprechend der Skala). Im Gegensatz dazu ist bei dem kompetitiven Modell mit dem geringsten Bestimmtheitsmaß, das in

Abbildung F.7 A dargestellt ist, bereits eine stärkere Abweichung zur ersten Winkelhalbierenden ersichtlich. Die stärkeren Abweichungen treten sowohl für geringe, als auch hohe Gleichgewichtskonzentrationen und im gesamten pH-Wert-Bereich auf.

G. Adsorption von Maleinsäure am Kohlenstoffmaterial C-ENERGY Super C65

Zur Untersuchung des Einflusses des pH-Werts wurden pH-Werte von 3,5, 4,5, 5,5, 6,5, 7,5, 8,5 und 9,5, eingestellt, wobei der tatsächlich vermessene Bereich ca. zwischen pH-Werten von 4 und 9,5 variiert. Als Gleichgewichtskonzentrationen stellten sich im vermessenen pH-Wert-Bereich Konzentrationen von 1 bis 60 mmol/L ein. Eine detaillierte Beschreibung der Durchführung der Experimente ist in Kapitel 3.6.2 zu finden. Anhand des GA wurden die Parameter für des Moreau-Modell an die gewonnenen Daten angepasst. Dabei wurden die Parameter, wie in Tabelle 5.3 aufgelistet, als Mittelwerte aus 100 Anpassungen mit je 200000 Iterationsschritten bestimmt.

Die Beladung des Kohlenstoffs C-ENERGY Super C65 wurde, wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben, bestimmt. Für diese Versuche wurde jeweils eine Ausgangskonzentration von 20 mmol/L gewählt und 1,5 mL Lösung mit 20 mg des Kohlenstoffpulvers gemischt. Die Bestimmung der adsorbierten Stoffmenge wurde photometrisch durchgeführt. Die bestimmten Beladungen, sowie die mit dem Moreau-Modell bestimmten Beladungen sind in Abbildung G.8 dargestellt.

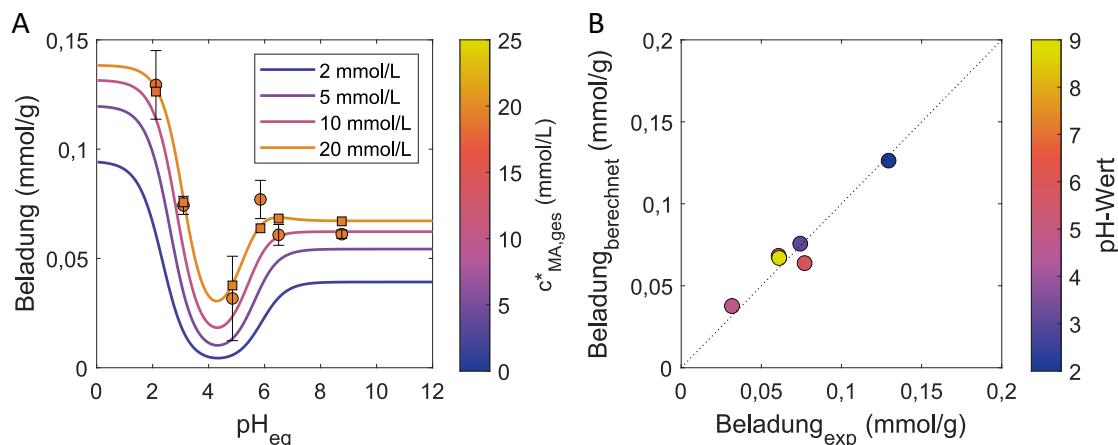


Abbildung G.8.: Beladung des Kohlenstoffmaterials C-ENERGY Super C65 mit Maleinsäure für einen pH-Wert-Bereich von 2 bis 8,5 und eine Ausgangskonzentration von 20 mmol/L. A: Die in Zweifachbestimmung, experimentell ermittelten Daten (gefüllte Punkte) sind mit dem Moreau-Modell bestimmten Beladungen für die gleichen Gleichgewichtsbedingungen dargestellt. Der Beladungsverlauf über den pH-Wert-Bereich wurde mit dem Moreau-Modell bestimmt und in vier Kurven für konstante Konzentrationen eingefügt. B: Darstellung der qualitativen Wiedergabe der Beladungen durch das Moreau-Modell für die Beladung von C-ENERGY Super C65 mit Maleinsäure.

Die vom genetischen Algorithmus bestimmten Parameter für das Moreau-Modell sind

in Tabelle G.4 aufgelistet. Zur Bestimmung der Parameter wurden die Grenzen für die Interaktionsparameter auf einen Bereich von 0 bis 30 kJ/mol beschränkt, da anderenfalls stark negative Werte (adsorptionsfördernd) ermittelt werden, was der Interaktion zwischen geladenen Molekülen widerspricht.

Tabelle G.4.: Aufgelistet sind die Modellparameter für die Adsorption von Maleinsäure auf C-ENERGY Super C65 mit der Standardabweichung aus 70 von 100 Anpassungen des Modells mit dem GA.

Parameter	GA
K_A (L/mol)	$916,5 \pm 23,1$
K_B (L/mol)	$9,0 \pm 0,5$
K_C (L/mol)	$287,8 \pm 22,2$
q_{max} (mmol/g)	$0,15 \pm 0,002$
W_{AA} (kJ/mol)	$0,01 \pm 0,07$
W_{AB} (kJ/mol)	$30,0 \pm 0,29$
W_{BB} (kJ/mol)	$30,0 \pm 0,1$
W_{BC} (kJ/mol)	$0,001 \pm 0,00$
W_{CC} (kJ/mol)	$30,0 \pm 0,06$
R^2	0,94

Anhand der Parameter, die für das Moreau-Modell für die Adsorption von Maleinsäure an den drei Kohlenstoffen bestimmt wurden, wurden Beladungskurven für eine Gleichgewichtskonzentration von 20 mmol/L über den gesamten pH-Wert-Bereich erstellt (Abbildung G.9 A). Wie in Abbildung G.9 A zu erkennen ist, wurde die höchste massenspezifische Beladung für das Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11 bestimmt, die niedrigste bei dem Kohlenstoff Super C65 und dazwischen liegt die Beladung der Kohlenstoffelektrode.

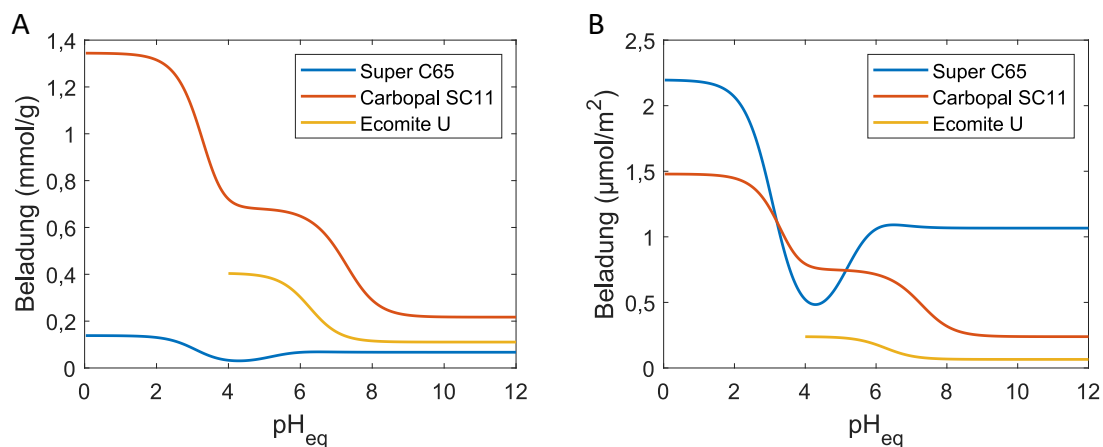


Abbildung G.9.: Beladungskurven für eine Gleichgewichtskonzentration von Maleinsäure von 20 mmol/L für einen pH-Wert-Bereich von 0 bis 12 bezogen auf A: die Kohlenstoffmasse von Super C65, Carbopal SC11 und der Kohlenstoffelektrode Ecomite U und B: bezogen auf die Oberfläche der Kohlenstoffe

Wie in Kapitel 5.1 dargestellt, ist die höchste Anzahl an Oberflächengruppen auf der Kohlenstoffelektrode, während auf dem Kohlenstoffruß Super C65 die geringste Anzahl

festgestellt wurde. Es konnte mehrfach gezeigt werden, dass saure und sauerstoffhaltige Oberflächengruppen die Adsorption von unpolaren organischen Stoffen auf der Kohlenstoffoberfläche behindern [201, 226, 227]. Da hier mit organischen Ionen gearbeitet wird, ist dieser Vergleich nicht direkt übertragbar, die Ergebnisse könnten dennoch einen Hinweis auf die Interaktionen darstellen und erklären, weshalb die Kohlenstoffelektroden trotz der großen Oberfläche eine geringere Beladung mit Maleinsäure aufweist, als das Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11. Um die Adsorption qualifizieren zu können muss allerdings auch der Unterschied der verfügbaren Oberfläche berücksichtigt werden, da sich diese um einen Faktor von bis zu 27 unterscheiden. In Abbildung G.9 B sind die Beladungen auf die Oberfläche der Kohlenstoffmaterialien bezogen über den pH-Wert-Bereich von 0 bis 12 dargestellt. In dieser Darstellung ist für den größten Teil des pH-Wert-Bereichs die Beladung bei dem Kohlenstoff Super C65 am höchsten. Die Beladung ist für das Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11 mit mehr Oberflächengruppen bereits deutlich geringer und die geringste oberflächenspezifische Beladung wurde für die Kohlenstoffelektroden mit der höchsten Anzahl an Oberflächengruppen gemessen. Allerdings weist die Beladung des Kohlenstoffmaterials Super C65 im Vergleich zu den anderen Kohlenstoffmaterialien einen untypischen Verlauf auf, welcher vielleicht auf Oberflächengruppen zurückzuführen ist.

H. pH-Wert-Verschiebung durch das Kohlenstoffmaterial Carbopal SC11

Nachdem die Änderung des pH-Wertes durch die Adsorption von Phenylalanin an dem Kohlenstoffmaterial keiner nachvollziehbaren Logik folgte und beim zweiten pKs-Wert kein Absinken beobachtet werden konnte (vergleiche Abbildung H.10 A), wurde der Einfluss des Kohlenstoffs auf den pH-Wert untersucht. Dazu wurden mehrere Lösungen angesetzt, die ausschließlich aus Reinstwasser und NaOH bzw. HCl bestanden, die zur Einstellung eines pH-Werts hinzugegeben wurden. Die Lösungen wurden wie in Kapitel 3.5.5 beschrieben mit 20 mg des Kohlenstoffs Carbopal SC11 gemischt und für 24 Stunden inkubiert. Anschließend wurde die Lösung durch Zentrifugation und Filtration vom Kohlenstoff getrennt und der pH-Wert erneut gemessen. Die resultierenden pH-Wert-Verschiebungen sind in Abbildung H.10 B dargestellt.

In Abbildung H.10 A ist zu erkennen, dass für einen pH-Wert-Bereich von 3 bis 9 eine Steigerung des pH-Werts gemessen werden konnte. Diese Steigerung verläuft entgegen der Annahme, dass sich der pH-Wert dadurch verringert, dass die dissoziierte Spezies besser adsorbiert und durch die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichts H^+ -Ionen frei werden. Da sich diese Annahme für Maleinsäure als sehr passend bewiesen hat, liegt die Vermutung nahe, dass die pH-Wert-Verschiebung hauptsächlich auf Grund der Reaktion zwischen dem Kohlenstoff und der Lösung ausgelöst wird. Die reine pH-Wert-Verschiebung, die durch die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Wasser unterschiedlichen

pH-Werts stattfindet, ist in Abbildung H.10 B dargestellt und weist bis zu einem pH-Wert von ungefähr 7 einen vergleichbaren Verlauf auf, wie er für die Adsorption von Phenylalanin gemessen werden konnte.

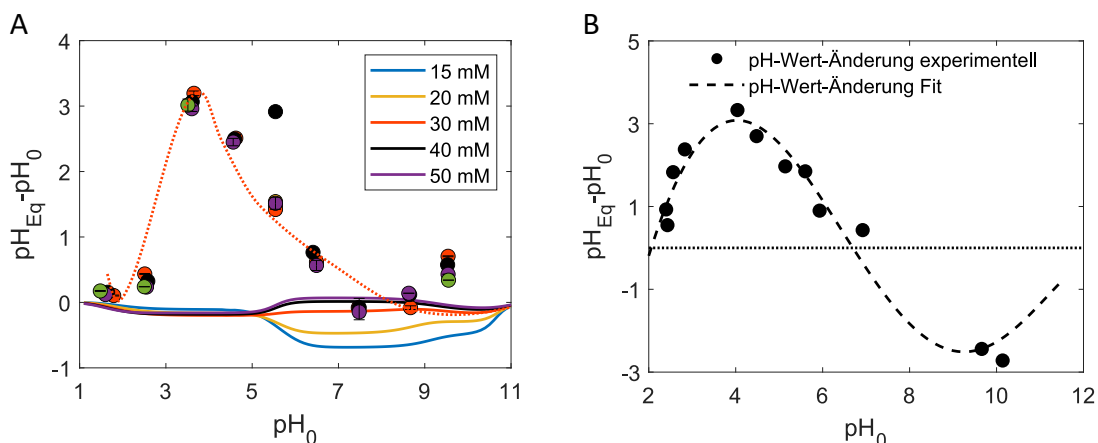


Abbildung H.10.: Dargestellt ist die pH-Wert-Verschiebung, die auftritt, wenn Phenylalanin am Kohlenstoff Carbopal SC11 adsorbiert und der Einfluss der Oberflächengruppen des Kohlenstoffs nicht berücksichtigt wird (A). Außerdem ist die pH-Wert-Verschiebung, die allein durch den Kontakt einer wässrigen Lösung mit definiertem pH-Wert mit dem Kohlenstoff auftritt (B).

I. Elektrosorption

I.1. Molare Leitfähigkeit

Die zur Bestimmung der Konzentrationen verwendeten molaren Leitfähigkeiten sind in Tabelle I.5 aufgelistet.

Tabelle I.5.: Aufgelistet sind die molaren Leitfähigkeiten, welche für die Auswertung der Elektrosorptionsversuche zur Bestimmung der Konzentrationen genutzt wurden.

Ion	molare Leitfähigkeit ($\text{S} \cdot \text{cm}^2 / \text{mol}$)
Na^+ & Cl^-	122,4
OH^-	198,6*
H_3O^+	349,8*
Ma^{2-}	183,0
Ma^-	40,0

* Quelle [154]

I.2. Explizites Vorhersagemodell für die Elektrosorption

I.2.1. Ergänzung zu den Versuchen

Für die Constant Current-Versuche, die in Kapitel 5.3.3 vorgestellt und im weiteren Verlauf im Zusammenhang mit dem expliziten Vorhersagemodell diskutiert wurden, wurde Abbildung I.11 zur Veranschaulichung einzelner Aspekte erstellt. In Abbildung I.11 sind anhand des Dissoziationsgleichgewichts die Konzentrationen der einzelnen Maleinsäurespezies in der Lösung in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Jeder Versuch ist als Kreis

über dem pH-Wert dargestellt, wobei sie jeweils auf der Konzentrationskurve der Spezies mit der höchsten Konzentration liegen. Auf der y-Achse kann entsprechend abgelesen werden, welchen prozentualen Anteil die in der Lösung vorliegenden Maleinsäurespezies ausmachen.

Außerdem sind für die Versuche (Kreise) weitere Markierungen angebracht, die entlang der x-Achse den Bereich des pH-Shifts angeben, der während der Versuche gemessen werden konnte. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die Ausschläge des pH-Werts stärker ausgeprägt sind, wenn der pH-Wert sich weiter vom dem pKs-Wert (6,23) entfernt. Dementsprechend sind für die Versuche mit Ausgangs-pH-Wert von ungefähr 4 stärkere Schwankungen in den niedrigen pH-Wert-Bereich und für die Versuche mit pH-Werten über 7 starke Schwankungen zu hohen pH-Werten zu beobachten. Der stärkste Ausschlag konnte dabei für einen Ausgangs-pH-Wert von $pH_0=8,08$ gemessen werden, der bis auf einen pH-Wert von über 10 reichte. Wahrscheinlich ist die Schwankung des pH-Wertes hier deutlicher ausgeprägt, da für die Versuche bei $pH_0=4$ auch eine Nähe zum pKs1 der Maleinsäure besteht. Die Veränderung des pH-Wertes wird deshalb in der Nähe der pKs-Werte stärker unterbunden, weil dort eine Pufferung der Maleinsäure stattfindet, da sich mit der Veränderung des pH-Wertes auch das Dissoziationsgleichgewicht ändert.

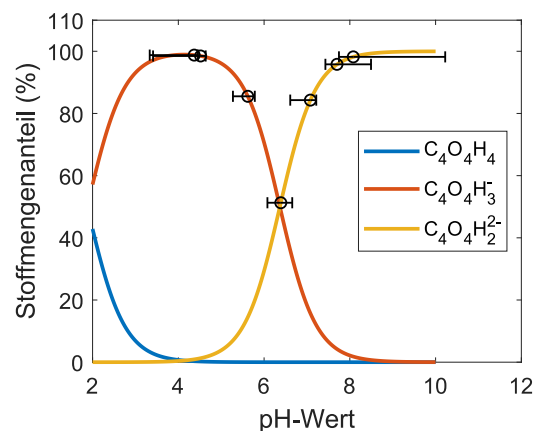


Abbildung I.11.: Verteilung der Maleinsäurespezies in der Lösung für pH-Werte von 2 bis 12. Die Punkte markieren die Ausgangs-pH-Werte der Untersuchungen und die Balken geben den Ausschlag des pH-Werts während der vier Adsorptions-Desorptionszyklen der Experimente mit einer Stromstärke von 50 mA an.

I.2.2. Beladung bezogen auf die Stoffmenge

Zur Veranschaulichung des Unterschieds zwischen der Betrachtung der Ladungsäquivalente der adsorbierten Moleküle und deren tatsächlicher Stoffmenge, wurde in Abbildung I.12 die Stoffmenge über den pH-Wert aufgetragen. Dafür wurde der Modellansatz nach dem modified Donnan Modell unter Berücksichtigung potentialfreier Beladung genutzt und die Beladung für eine Spannung von 1,2 V für verschiedene Konzentrationen bestimmt. Weitere Details zu diesem Modell sind in Kapitel 4.3 und Kapitel 5.3.4.1 dargestellt.

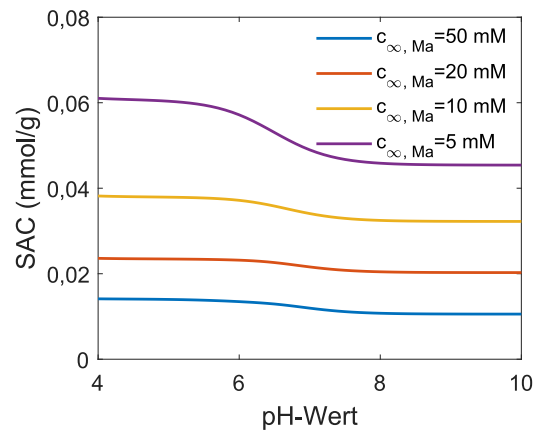


Abbildung I.12.: Für Konzentrationen von 5, 10, 20 und 50 mmol/L Maleinsäure sind die molaren Adsorptionskapazitäten, die durch das vereinfachte modified Donnan Modell berechnet wurden, für eine Adsorption bei konstanter Spannung bei 1,2 V über einen pH-Wert-Bereich zwischen 4 und 10 dargestellt.

Auf eine weitere Diskussion von Abbildung I.12 wird an dieser Stelle verzichtet, da sie lediglich den Unterschied zwischen der Auftragung der Moläquivalente und der Stoffmenge verdeutlichen soll. Im Gegensatz zu Abbildung 5.15 A, ist hier eine geringere Beladung des Kohlenstoffs für pH-Werte über 6 vorhergesagt, da die adsorbierte Maleinsäure zunehmend divalent vorliegt und die Adsorption somit mehr Kapazität verbraucht, als die monovalente Maleinsäure.

I.2.3. Berechnung der Stromausbeute

In Abbildung I.13 sind die berechneten Stromausbeuten im Vergleich zu den experimentell ermittelten Stromausbeuten dargestellt. Hierbei ist deutlich zu sehen, dass die berechneten Stromausbeuten deutlich höher sind, als sie in der Realität gemessen werden. Als Ursache hierfür wird eine Unterschätzung der in Realität auftretenden, parasitären Redoxreaktionen sowie eine pH-Abhängigkeit dieser Reaktionen vermutet.

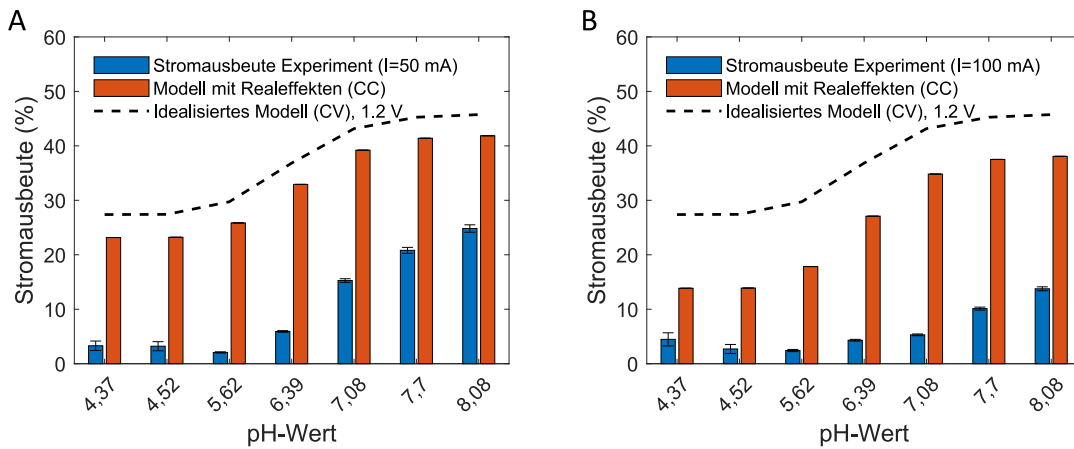


Abbildung I.13.: Für eine Auswahl an Elektrosorptionsversuchen sind die gemessenen Stromausbeuten im Vergleich zu den Stromausbeuten aufgetragen, die mit dem modified Donnan Modell bestimmt wurden. Die Versuche wurden bei konstanten Stromstärken von 50 und 100 mA für pH-Werte zwischen 4,4 und 8 durchgeführt. Zusätzlich ist das theoretische Maximum der Stromausbeuten für die Adsorption bei 1,2 V als Linie eingefügt.

Die Stromstärke, bei der die Versuche durchgeführt werden, haben einen entscheidenden Einfluss auf die Widerstände, die im Gesamtsystem auftreten. Darum wurde sie zur Bestimmung des Spannungsabfalls und für die Bestimmung des Potentials zwischen den Mikro-Makroporen berücksichtigt (vergleiche Gleichung (4.54)).

Tabelle I.6.: Anhand des in Kapitel 4.3 beschriebenen Ansatzes wurde der Spannungsabfall für Constant Current Experimente berechnet, die für Maleinsäure mit einer Konzentration von 10 mmol/L und pH-Werten zwischen 4,4 und 8,1 durchgeführt wurden. Die dafür eingesetzten Stromstärken betragen 50 und 100 mA und sind neben den unmittelbar zu Beginn der Adsorptionszyklen experimentell ermittelten Daten aufgelistet. Die aufgeführten experimentell ermittelten Daten sind Mittelwerte aus den vier für die Auswertung verwendeten Adsorptionsversuchen.

Stromstärke (mA)	pH-Wert	Initialer Spannungsabfall exp. (V)	Spannungsabfall berechnet (V)
50	4,37	0,104	0,223
50	4,52	0,100	0,223
50	5,62	0,094	0,196
50	6,39	0,092	0,156
50	7,08	0,090	0,135
50	7,70	0,093	0,129
50	8,08	0,097	0,128
100	4,37	0,213	0,802
100	4,52	0,207	0,802
100	5,62	0,192	0,695
100	6,39	0,185	0,533
100	7,08	0,178	0,451
100	7,70	0,181	0,428
100	8,08	0,187	0,423

Wie in Tabelle I.6 zu sehen ist, wird der Spannungsabfall durch das explizite Vorhersagemodell insbesondere für hohe Stromstärken zu hoch angesetzt. Allerdings muss hierbei bedacht werden, dass der Spannungsabfall im Modell nicht nur die Momentaufnahme des Beginns des Experiments widerspiegeln muss, sondern den kompletten Verlauf. Im Verlauf eines Adsorptionszyklus sinkt die Konzentration in der CDI-Zelle, wodurch der Spannungsabfall aufgrund des zunehmenden Elektrolytwiderstands deutlich steigt. Aufgrund der stärkeren Konzentrationsabnahme bei einer hohen Stromstärke von 100 mA, ist in diesem Fall der Unterschied zum initialen Spannungsabfall besonders ausgeprägt. Der zweite Faktor, der die Konzentrationserniedrigung beeinflusst ist die Valenz, wobei hohe Valenzen zu einer schnelleren Konzentrationsabnahme führen. Beide Einflüsse werden von dem Modell korrekt wiedergegeben.

Tabelle I.7 listet die berechneten und die experimentell bestimmten Adsorptionszeiten der Versuche auf. Hierbei konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den Adsorptionszeiten festgestellt werden.

Tabelle I.7.: Die aufgelisteten Adsorptionszeiten sind Mittelwerte aus den vier für die Auswertung verwendeten Adsorptionsversuchen, die mit Maleinsäure mit einer Konzentration von 10 mmol/L, einem Volumenstrom von 2 ml/min und pH-Werten zwischen 4,4 und 8,1 durchgeführt wurden. Zur Ermittlung der Adsorptionszeit wurden die Daten genutzt, die durch den Potentiostaten erstellt wurden. Die Versuche wurden im Constant Current Modus mit Stromstärken von 50 und 100 mA durchgeführt.

Stromstärke (mA)	pH-Wert	Adsorptionsdauer exp. (s)	Adsorptionsdauer berechnet (s)
50	4,37	2754±37	3493
50	4,52	2717±35	3487
50	5,62	2577±38	3208
50	6,39	2406±35	2611
50	7,08	2193±36	2232
50	7,70	2063±31	2125
50	8,08	2043±29	2104
100	4,37	1271±10	1621
100	4,52	1258±10	1618
100	5,62	1135±9	1485
100	6,39	1079±9	1202
100	7,08	967±11	1023
100	7,70	881±6	974
100	8,08	865±5	964

Durch die hohen Übereinstimmungen zwischen den berechneten und den gemessenen Adsorptionszeiten ist es möglich, mit dem expliziten Vorhersagemodell auch kinetische Parameter, wie die Adsorptionsrate und die Produktivität zu bestimmen. Die gemessenen Werte und die berechneten Größen, die in Abbildung 5.19 dargestellt sind, sind in Tabelle I.8 aufgelistet.

Tabelle I.8.: Aufgelistet sind die pH-Werte, Stromstärken, Adsorptionszeiten, SAC-Werte, ASAR-Werte und Produktivitäten der Constant Current Versuche mit Maleinsäure (10 mmol/L). Die aufgelisteten Adsorptionszeiten sind Mittelwerte aus den vier für die Auswertung verwendeten Adsorptionsversuchen. Zu den experimentellen Ergebnissen sind die Ergebnisse des expliziten Modell aufgeführt.

	20 mA	40 mA	80 mA
pH-Wert	8,00	8,00	8,14
Adsorptionsdauer exp. (s)	6156±74	2509±23	1092±22
Adsorptionsdauer berechnet (s)	6679	3267	1485
SAC exp. (meq/g)	0,140±0,006	0,086±0,000	0,062±0,003
SAC berechnet (meq/g)	0,120	0,118	0,101
ASAR exp. (meq/g)	$1,4 \cdot 10^{-3} \pm 5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-3} \pm 3 \cdot 10^{-5}$	$3,4 \cdot 10^{-3} \pm 1,5 \cdot 10^{-4}$
ASAR berechnet (meq/g)	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
Produktivität exp. (meq/g/min)	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Produktivität (meq/g/min)	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
	160 mA	192 mA	
pH-Wert	8,14	8,22	
Adsorptionsdauer exp. (s)	465±3	373±2	
Adsorptionsdauer berechnet (s)	595	444	
SAC exp. (meq/g)	0,034±0,002	0,031±0,002	
SAC berechnet (meq/g)	0,031	0,004	
ASAR exp. (meq/g)	$4,4 \cdot 10^{-3} \pm 2,8 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3} \pm 2,8 \cdot 10^{-4}$	
ASAR berechnet (meq/g)	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	
Produktivität exp. (meq/g/min)	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	
Produktivität (meq/g/min)	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	

J. OpenModelica

J.1. Potentialfreie Adsorption

Zur Simulation der potentialfreien Adsorption wurden die in Tabelle J.9 aufgelisteten Daten für für die Definition der Substanzen eingesetzt.

Tabelle J.9.: Aufgelistet sind die Parameter, die zur Simulation der potentialfreien Adsorption von Maleinsäure an Carbopal SC11 mit dem Modell in Modelica genutzt wurden.

Substanz	$\bar{\mu}$ (J/mol)	Molare Masse (kg/mol)
Ma_{aq}^{2-}	-583755	0,11401
Ma_s^{2-}	-622055	0,12601
Ma_{aq}^-	-619355	0,11501
Ma_s^-	-656200	0,12701
Ma_{aq}	-630200	0,11601
Ma_s	-656500	0,12801
H_{aq}^+	0	0,001007
H_s^+	-157300	0,013010
OH_{aq}^-	-157300	0,017006
OH_s^-	-182300	0,029011
Na_{aq}^+	-261870	0,02299
Na_s^+	-261870	0,035010
Elektron $_s^-$	0	$5,4857990946 \cdot 10^{-7}$
Wasser $_{aq}$	-237190	0,018015
Kohlenstoff $_s$	0	0,0128081

Zur Veranschaulichung der Qualität der Simulation hinsichtlich der potentialfreien Beladung wurde ein Plot erstellt, bei dem die simulierten Beladungen gegen die experimentell bestimmten Beladungen aufgetragen wurden (Abbildung J.14).

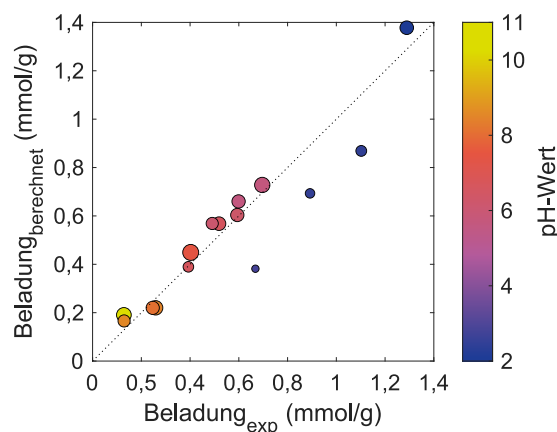


Abbildung J.14.: Die Qualität des Modelica Modells bei der Vorhersage der Beladungen ist anhand der Auftragung der berechneten, gegenüber den experimentell bestimmten Beladungen dargestellt. Im Idealfall liegen die Punkte dementsprechend auf der eingezeichneten ersten Winkelhalbierenden. Die Größe der Punkte entspricht dabei der Gleichgewichtskonzentration in der Lösung und die Farbe dem pH-Wert entsprechend der Skala.

Wie bei den zuvor dargestellten Grafiken dieser Art, ist die Übereinstimmung optimal, wenn die Punkte auf der ersten Winkelhalbierenden liegen. Wie im Kapitel 5.3.5.1 diskutiert, ist für die Beladungen mit niedrigem pH-Wert (blaue Punkte) eine schlechtere Übereinstimmung zwischen der Simulation und den Experimenten festzustellen, als für pH-Werte über 4.

J.2. Potentialgetriebene Adsorption

Da sich die Kohlenstoffmaterialien, der dargestellten potentialfreien und potentialgetriebenen Versuche voneinander unterscheiden, wurden die Modellparameter für die Simulation der potentialgetriebenen Adsorption entsprechend an die Kohlenstoffelektroden angepasst. Die verwendeten Parameter sind in Tabelle J.10 aufgelistet.

Tabelle J.10.: Aufgelistet sind die Parameter, die zur Simulation der potentialfreien Adsorption von Maleinsäure an Carbopal SC11 mit dem Modell in Modelica genutzt wurden.

Substanz	$\bar{\mu}$ (J/mol)	Molare Masse (kg/mol)
Ma_{aq}^{2-}	-583755	0,11401
Ma_s^{2-}	-592255	0,12601
Ma_{aq}^-	-619355	0,11501
Ma_s^-	-629355	0,12701
Ma_{aq}	-630200	0,11601
Ma_s	-640200	0,12801
H_{aq}^+	0	0,001007
H_s^+	-5000	0,013010

Der Widerstand zur Darstellung der Redoxreaktionen wurde für den Versuch auf 90 Ω gesetzt.

Die Ergebnisse des Modells, die in Form des Ragone-Plots und der Produktivität in Abbildung 5.21 dargestellt sind, sind in Tabelle J.11 aufgeführt. Die entsprechenden experimentellen Werte sind in Tabelle I.8 zu finden.

Tabelle J.11.: Aufgelistet sind die Stromstärken, Adsorptionszeiten, SAC-Werte, ASAR-Werte und die Produktivität der Constant Current Versuche mit Maleinsäure, die mit OpenModelica bestimmt wurden.

	20 mA	40 mA	80 mA
Adsorptionsdauer berechnet (s)	6000	2523	930
SAC-Wert berechnet (meq/g)	0,083	0,05	0,024
ASAR berechnet (meq/g)	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
Produktivität (meq/g/min)	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$
	160 mA	192 mA	
Adsorptionsdauer berechnet (s)	266	164	
SAC berechnet (meq/g)	0,007	0,004	
ASAR berechnet (meq/g)	$1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	
Produktivität (meq/g/min)	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	

K. Rechnung zur Kostenanalyse

Um die Kosten für eine Aufreinigung von Maleinsäure im Großmaßstab abzuschätzen, wurden die experimentell ermittelten Kenngrößen des Prozesses verwendet und auf einen Fermenter mit einem mikrobiologischen Prozess übertragen, der in einem 10000 L Fermenter durchgeführt wird. Für die getroffene Annahme muss kontinuierlich Fermentationsbrühe aus dem Fermenter über einen Loop durch die CDI-Einheit gepumpt werden, um die Konzentration im Fermenter konstant auf 10 mmol/L zu halten. Damit entspricht die Masse an adsorbierter Stoffmenge pro Zeit der Produktionsrate des Fermentationsprozesses. Wie im Ergebnisteil beschrieben, wurde die in der Literatur beschriebene Produktionsrate von 1 g/L/h des Isomers der Maleinsäure als erste Näherung verwendet [30]. Die weiteren Parameter, die für die Näherung verwendet wurden sind in Tabelle K.12 aufgelistet.

Tabelle K.12.: Aufgelistet sind die Parameter, die für die Kostenanalyse verwendet wurden.

Symbole	Parameter	Wert
CDI-Kenngrößen (experimentell)		
ASAR	Adsorptionsrate (mmol/g/min)	0,001
Λ	Stromausbeute	0,25
U_Z	Zellspannung (V)	1,2
Prozessparameter (Fermentation)		
$V_{Fermenter}$	Fermentervolumen (L)	10000
$c_{Fermenter}$	Konzentration im Fermenter (mmol/L)	10
	Produktionsrate (g/L/h)	1
r	Produktionsrate (mmol/L/h)	8,62

Durch die Division der Produktionsrate durch die Adsorptionsrate und anschließender Multiplikation mit dem Fermentervolumen kann direkt die Kohlenstoffmasse von 1437 kg berechnet werden, die nötig ist, um die produzierte Maleinsäure (10 kg/h) zu adsorbieren. Ein weiterer Faktor, der berücksichtigt werden muss, ist der Volumenstrom, mit dem die Maleinsäurelösung zum Kohlenstoffmaterial geführt wird. Dazu kann die im Fermentationsprozess genutzte Kohlenstoffmasse durch die Masse der im Versuch verwendeten Elektroden (3,32 g) geteilt und mit dem Volumenstrom aus den Versuchen (10 mL/min) multipliziert werden, wodurch man einen Volumenstrom von 433 L/min erhält. Dementsprechend wird das komplette Fermentervolumen innerhalb von 23 h komplett durch die CDI-Einheit gepumpt. Mit Gleichung (6.1) kann anhand der Ladung, der zu adsorbierenden Stoffmenge und unter Berücksichtigung der Stromausbeute und der Ladung des Moleküls, die Stromstärke bestimmt werden, die in die CDI-Zelle eingespeist werden muss, um eine Adsorption zu gewährleisten.

$$I = \frac{r \cdot z_i \cdot F}{\Lambda} \cdot V_{Fermenter} = 18483,8A \quad (6.1)$$

Die nötige Leistung für den Adsorptionsprozess ergibt sich aus dem Produkt der Strom-

stärke und der anliegenden Spannung von 1,2 V zu 22,18 kW. Unter der Annahme eines Strompreises von 0,1 €/kWh ergeben sich laufende Kosten von 2,22 € pro Stunde, was einem Kostenpunkt pro Kilogramm aufgereinigter Maleinsäure von 0,22 €/kg entspricht.

Publikationen

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Wagner, R. ; Winger, S.; Franzreb, M.: Predicting the potential of capacitive deionization for the separation of pH-dependent organic molecules, *Engineering in Life Science*, (2021); 21: 589– 606

Schewe, N.; Wagner, R.; Franzreb, M., Thissen, P.: Role of the hydration shell in the pH-dependent adsorption of maleic acid, *The Journal of Physical Chemistry Part C*, 125(22) (2021), 12305-12315

Wagner, R.; Bag, S.; Trunzer, T.; Fraga-García, P.; Wenzel, W.; Berensmeier, S.; Franzreb, M.: Adsorption of organic molecules on carbon surfaces: Experimental data and molecular dynamics simulation considering multiple protonation states, *Journal of Colloid and Interface Science*, 589 (2021) 424-437

Lenz, M.; Wagner, R.; Hack, E.; Franzreb, M.: Object-oriented modeling of a capacitive deionization process, *Frontiers in Chemical Engineering*, 2(3) (2020), 1-14 .

Vorträge

Wagner, R.; Franzreb., M.: Improvement of a CDI system concerning the adsorption of organic acids by investigation of the potential free adsorption, European Conference of Chemical Engineering (ECCE12) 2019, Florenz

Poster

Wagner, R.; Franzreb., M.: Electrochemical separation of organic acids: Experimental results and Simulation, European Society of Biochemical Engineering (ESBES) 2018, Lissabon

