GEFÖRDERT VOM
Bundesministerium für Bildung und Forschung

Eine Initiative des Bundesministeriums für Bildung und Forschung
WavE
Wassertechnologien: Wiederverwendung

innovatION
Selektive Entfernung monovalenter Ionen aus salzhaltigen Wässern

mMCDI Pilotanlage für die selektive Entsalzung auf Langeoog und in Nienburg

Rosentreter H.[1], Schödel D.[1] & Lerch A.[1]

[1]Technische Universität Dresden, Professur für Verfahrenstechnik in Hydrosystemen

Versalzung norddeutscher Grundwässer

Langeoog ist eine ostfriesische Insel in Niedersachsen. Für die Trinkwasserversorgung wird hierbei die natürliche Süßwasserlinse genutzt. Durch vertikale und horizontale Salzwasserintrusionen ist die Qualität der Süßwasserlinse gefährdet. Die Salinität des Grundwassers wird in der Übergangszone zwischen dem Süßwasser und der Nordsee hauptsächlich durch die Konzentration von Natriumchlorid definiert. Überschreitet die Natrium- bzw. die Chlorid-konzentration den Trinkwassergrenzwert von 200 mg/L bzw. 250 mg/L müssen diese Wässer vor der Nutzung entsalzt werden.

Die Qualität des Grundwassers in **Nienburg** ist durch die Landwirtschaft beeinflusst. Teilweise überschreitet die Nitratkonzentration der für die Trinkwasserproduktion relevanten Brunnen im Wasserwerk Blockhaus den Grenzwert von 50 mg/L. Kann die Nitratkonzentration nicht reduziert werden, muss auch hier eine Entsalzung vorgenommen werden.

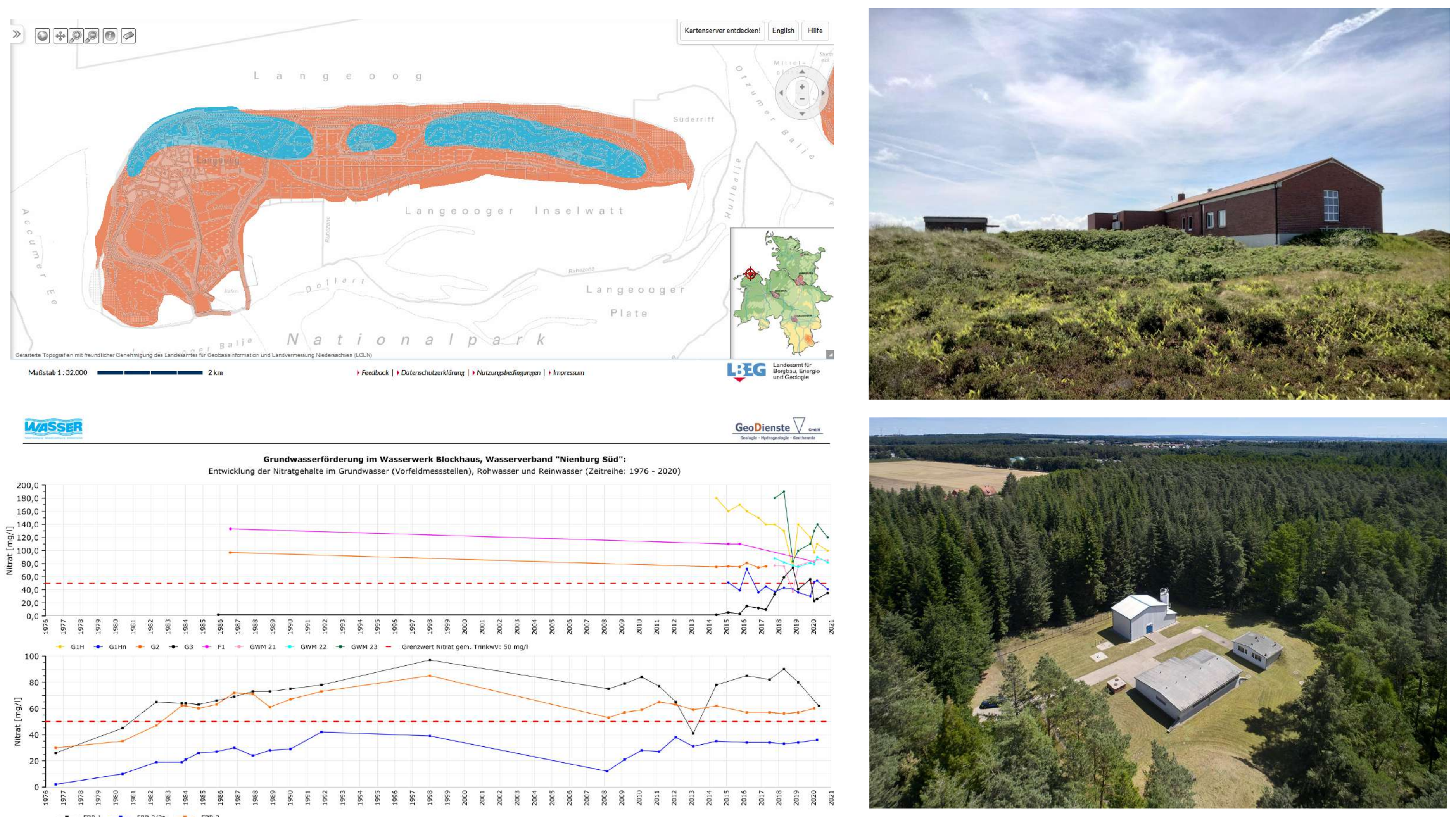

Bild 1. Süßwasserlinse (blau, o.l.) und Wasserwerk (o.r.) auf Langeoog; Nitratkonzentrationen (u.l.) und Wasserwerk Blockhaus (u.r.) in Nienburg [Bildquellen: Oldenburg-Ostfriesischer Wasserverband, Kreisverband für Wasserwirtschaft Nienburg]

Praxisnahe Pilotversuche für eine selektive Entsalzung

Pilotanlage

Das Ziel von innovatION ist die Entwicklung eines energieeffizienten, selektiven, membranbasierten Entsalzungsverfahrens durch die membrangestützte kapazitive Deionisation zur gezielten Entfernung monovalenter Ionen (mMCDI) aus salzhaltigem Grund- und Oberflächenwasser sowie die Überprüfung potenzieller Anwendungen und Einsatzgebiete unter Berücksichtigung wasserchemischer, ökonomischer und ökologischer Aspekte.

Neben den Laborversuchen an der Technischen Universität Dresden mit ca. 8 L/h werden an den Standorten auf Langeoog und Nienburg Pilotversuche bis ca. 100 L/h durchgeführt. Dafür werden von der DEUKUM GmbH Elektroden mit einer Größe von ca. 3600 cm² hergestellt und in Stacks verbaut. Durch die Anwendung selektiver Ionenaustauschermembranen von der FUMATECH BWT GmbH und dem Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. können hierbei selektiv monovalente Ionen wie Natrium, Chlorid und Nitrat entfernt werden. Durch die selektive Entsalzung kann sowohl der Energiebedarf gegenüber einer Vollentsalzung sowie auch die Kosten für die Re-mineralisierung des Produktwassers reduziert werden.

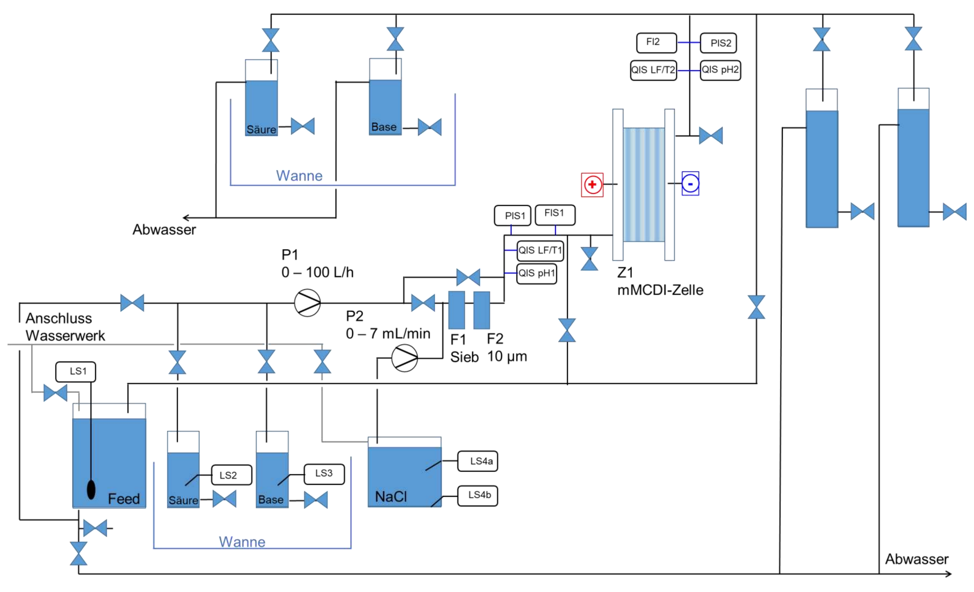

Bild 2. R&I Schema der Pilotanlage

Datenauswertung

Die Pilotversuche werden bezüglich der selektiven Entsalzungsleistung, des Energieverbrauchs und der Kosten während der Langzeitversuche ausgewertet. Durch das automatisierte Messsystem von elkoplan staiger GmbH können die Daten kontinuierlich aufgezeichnet und die Regel- und Steuerung angepasst werden. Da sich in den Laborversuchen Scaling und Fouling durch anorganische und organische Bestandteile gezeigt hat, wird außerdem der Reinigungsbedarf mit Säuren und Laugen ausgewertet. Dafür werden unter anderem die Membranen vor und nach der Nutzung analysiert.

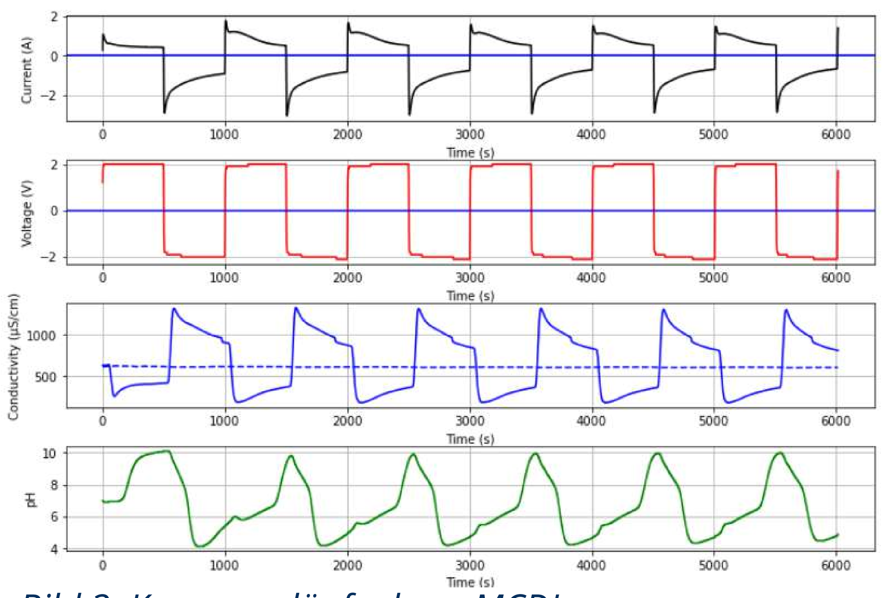

Bild 3. Kurvenverläufe der mMCDI

Bild 4. Spacer, Anion- und Kationenaustauscher-membran nach zwei Wochen kontinuierlicher Entsalzung (v.l.n.r) und verfärbte Zitronensäure nach chemischer Reinigung (r.)

Modellierung & Vergleich

Die Prozessparameter, Investitionskosten, Betriebs-kosten sowie ökologische Bewertungen und die Verwertung bzw. Entsorgung der Konzentrate werden zukünftig in einer Multikriterienanalyse an der Technischen Universität Dresden erfasst und bewertet.

Der Prozess der Membranentwicklung wird weiterhin im Hinblick auf Umweltverträglichkeit verbessert und von der Nachhaltigkeitsbewertung begleitet, um Risiken für die Umwelt während der Herstellung und über den gesamten Lebenszyklus zu reduzieren.

Die Ergebnisse der Praxistests sollen verwendet werden, um die Prozesse der selektiven Entsalzung in der mMCDI und Infiltration des selektiv entsalzten Wassers zu modellieren. Auch die neue Geometrie der Fließkanäle wird in einer Strömungs-modellierung im Hinblick auf Druckverlust und Strömungsverteilung bewertet und Optimierungs-potentiale abgeleitet. Dabei gilt es nicht nur eine gleichmäßige Überströmung der Membranen sicherzustellen, sondern auch eine gleichmäßige Verteilung über einzelne Zellen innerhalb eines Stacks zu gewährleisten.

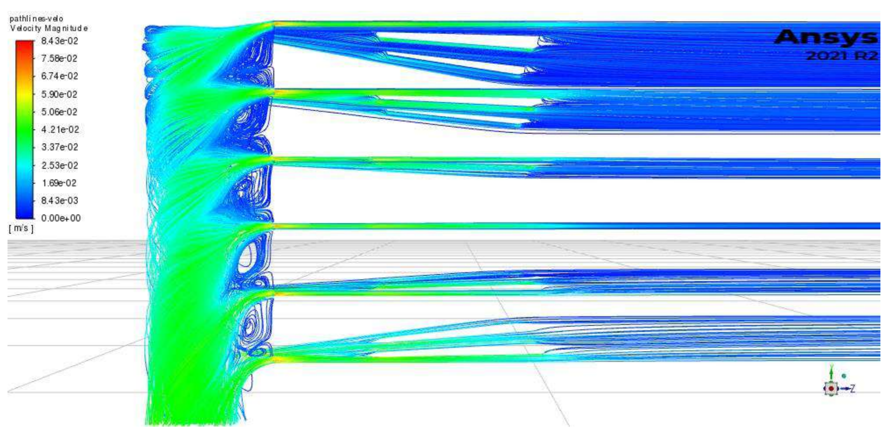

Bild 5. Geschwindigkeitsabhängige Stromlinien im Ablauf eines Stacks aus sechs Laborzellen

Das Verbundprojekt innovatION wird vom BMBF gefördert (02WV1572A)

www.innovat-ion.de

Ein gemeinsames Projekt von:
Technische Universität Dresden
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden
DEUKUM
Kreisverband für Wasserwirtschaft
United Nations University UNU-FLORES
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
fumatech
elkoplan staiger GmbH Automation
OOWV
KWR

SPONSORED BY THE
Federal Ministry of Education and Research
An Initiative of the Federal Ministry of Education and Research
WavE Water Technologies: Reuse
innovatION

Monovalent Selective Desalination by Membrane Capacitive Deionisation

Rosentreter H.[1], Schödel D. [1], Oddoy T.[2], Jeske M.[3], Danz K.[3], Meier-Haack J.[2], Bauer B.[3] & Lerch A.[1]

[1] Technische Universität Dresden; [2] Leibniz Institute of Polymer Research Dresden e. V.;
[3] FUMATECH BWT GmbH

Monovalent Selective Membranes

In regions with freshwater scarcity, saline waters are often desalinated by reverse osmosis or distillation to be used as drinking water and for irrigation purposes. Due to the complete desalination, remineralisation of the permeate is usually needed[1]. Within the joint project innovatION, we develop selective ion exchange membranes which will be integrated into a capacitive deionization to remove monovalent ions such as sodium, chloride and nitrate, while polyvalent ions like magnesium and calcium can remain in the water.[2]

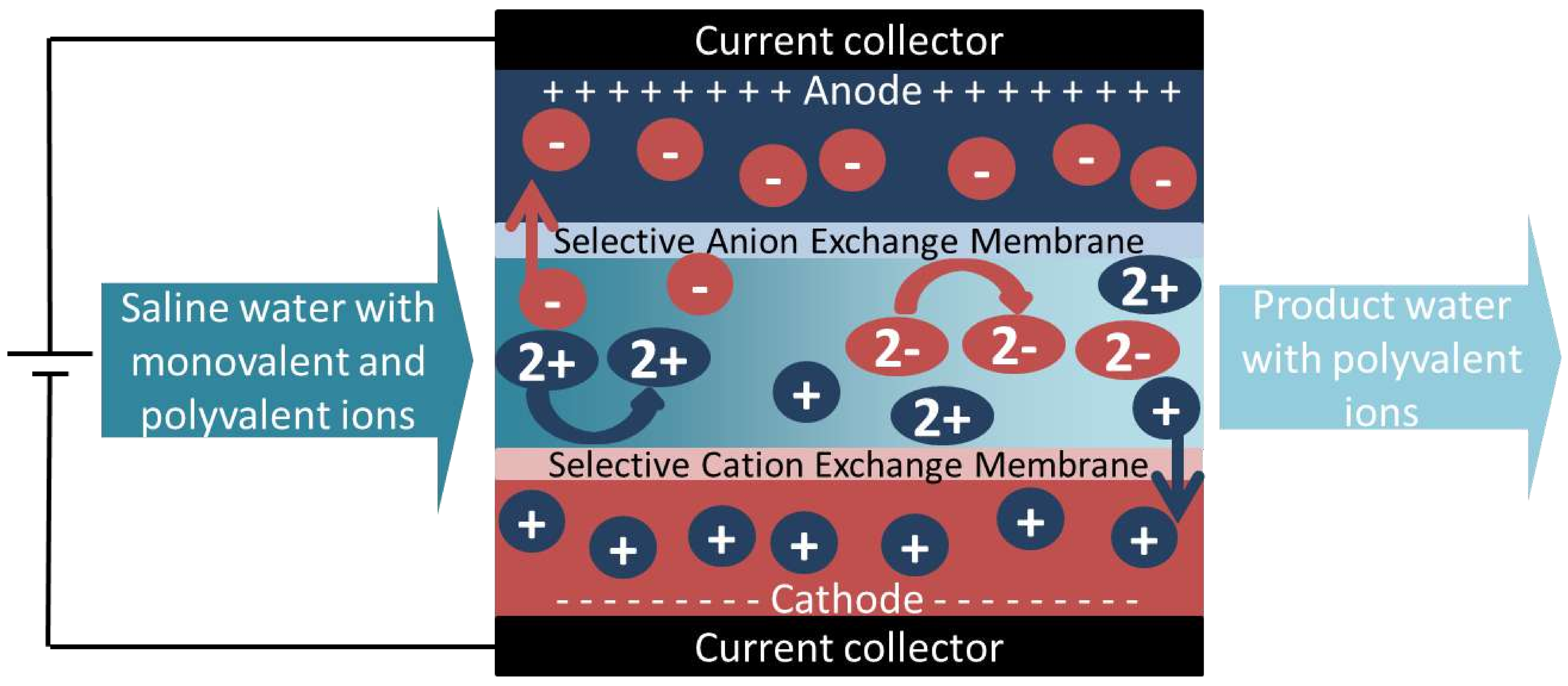

Figure 1. Principle of the selective membrane capacitive deionisation with high retention of monovalent ions (mMCDI).

Material & Methods

Production of Selective Ion exchange membranes

Selective ion exchange membranes are produced by FUMATECH BWT GmbH and Leibniz Institute of Polymer Research Dresden e.V. Hereby, the following approaches for the development of monovalent ion selective anion- as well as cation exchange membranes (AEMs and CEMs) will be investigated:

i. coating of a NF-membrane (feed side) with ion-exchange material

ii. coating/filling the permeate side of a NF-membrane with ion exchange material

iii. preparation of ion-exchange membranes using MF-membranes or non-wovens as support for pore-filling

iv. preparation of ion exchange membranes based on interpenetrating networks (IPN) consisting of an inert matrix (modified polyethersulfone (PES)) and a crosslinked ion-exchange material dispersed in the matrix

v. Coating of ion exchange membranes with neutral or opposite charge.

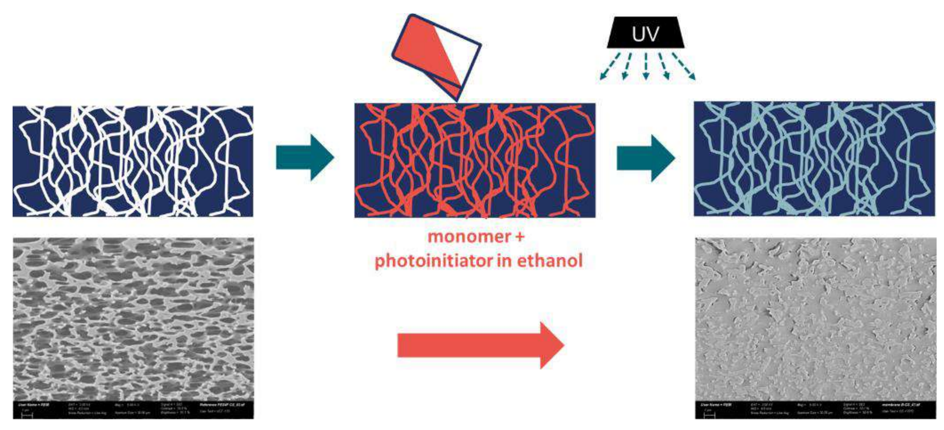

Figure 2. Preparation scheme of pore-filled membranes and SEM of support membrane (left) and pore-filled membranes (right).

Evaluation of Membranes

The novel membranes are evaluated by measuring thickness, resistance, permselectivity, swelling, ion exchange capacity, microscopy, stress-strain behaviour, FTIR-Spectroscopy, thermogravimetric analysis, monovalent ion selectivity within MCDI.

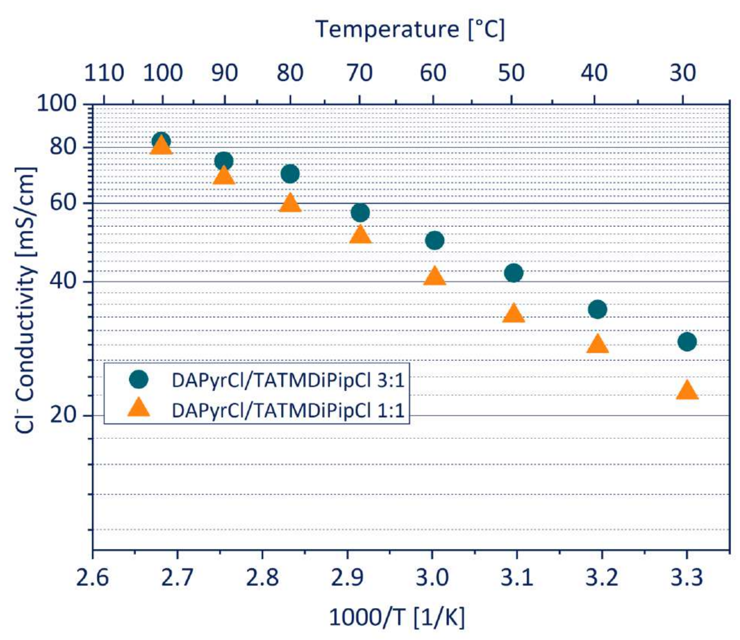

Figure 3. Cl^- Conductivity of pore-filled AEMs measured in humid air (95% relative humidity).

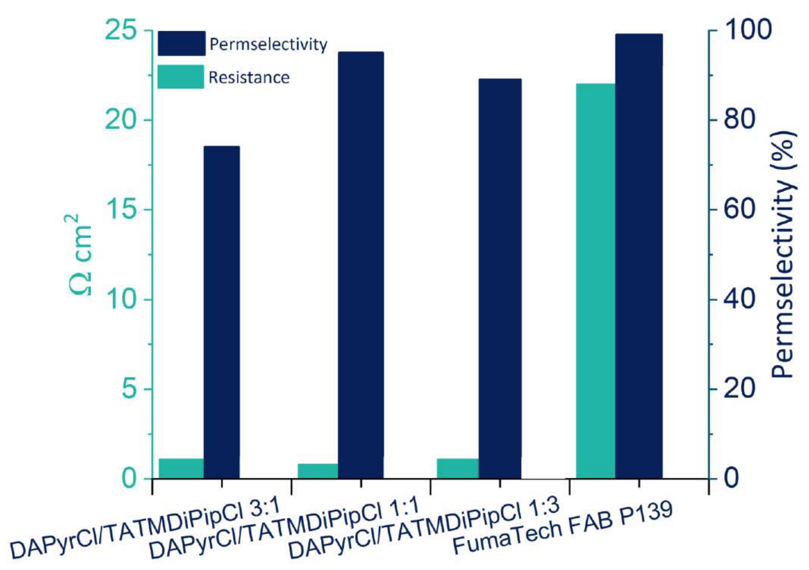

Figure 4. Resistance and permselectivity of pore-filled AEMs.

Modelling & Application of mMCDI

The desalination performance is investigated for varying feedwater salinities and adapted process parameter using the newly designed membranes. Further, we will use mass transport and flow modelling to describe the desalination performance and energy efficiency. The efficiency of the mMCDI is thereby evaluated by a holistic economic-ecological sustainability assessment.

The monovalent membrane capacitive deionisation (mMCDI) is tested in laboratory-scale and pilot-scale on the East Frisian island Langeoog and in Nienburg in Germany. In addition, the further use of the diluate as drinking water and for managed aquifer recharge will be analysed. The results of this project will be used to compare the mMCDI, as a new and innovative selective desalination technology, with conventional desalination technologies.

Figure 5. Laboratory plant designed by DEUKUM GmbH and elkoplan staiger GmbH.

Literature:
[1] Rosentreter H., Walther M. & Lerch A. Membranes 2021, 11, 126.
[2] Rosentreter H., Schödel D. & Lerch A. https://innovat-ion.de/en-US

The joint project innovatION is financed by BMBF (02WV1572A)
www.innovat-ion.de/en-US

A joint project of:
Technische Universität Dresden; Carl von Ossietzky Universität Oldenburg; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden; fumatech; DEUKUM; elkoplan staiger GmbH Automation; Kreisverband für Wasserwirtschaft; OOWV; United Nations University UNU-FLORES; KWR

SPONSORED BY THE

Federal Ministry of Education and Research

An Initiative of the Federal Ministry of Education and Research

WavE

Water Technologies: Reuse

innovatION

Initial findings on geochemical interactions of monovalent partial desalinated water infiltration into different dune sands

Braeunig L.[1], Schloo M.[1], Burke V.[1], Greskowiak J.[1], Massmann G.[1]

[1] University of Oldenburg, Working Group Hydrogeology and Landscape Hydrology

Motivation

Managed aquifer recharge (MAR) with desalinated water is a proven method to secure groundwater resources and quality. But full desalination might not be necessary[1] as it is both energy demanding and costly. Therefore, the development of monovalent selective membrane capacitive deionization in the joint project "innovatION" could be a purposeful method to improve sustain water resources.

The recharge of treated water leads to a chemical disequilibrium between recharge and ambient groundwater that triggers geochemical interactions between water and sediment (Fig.1). It is known that especially the Ca^{2+} concentration of the recharge water is a controlling factor for ongoing chemical processes during MAR.[2,3] In this study we present initial finding on potential geochemical interactions during MAR into different dune sands with a monovalent-partial desalinated water (mPDW) by conducting column experiments.

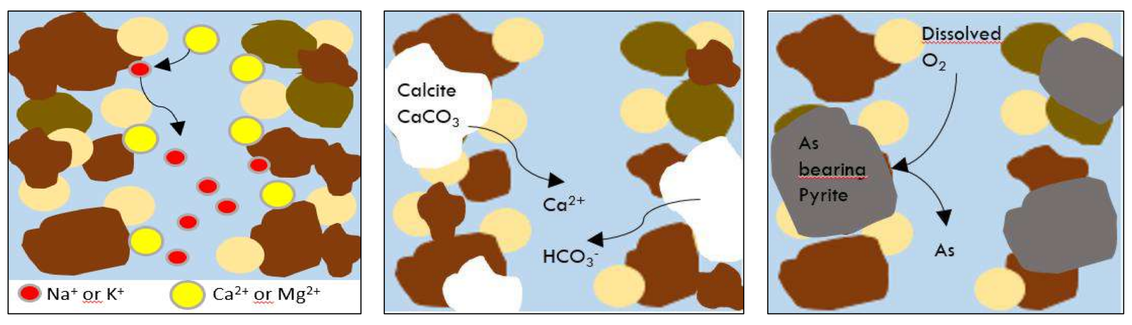

Fig. 1: Schematic potential geochemical reactions induced by infiltration of a desalinated water (modified after [3]).

Material & Methods

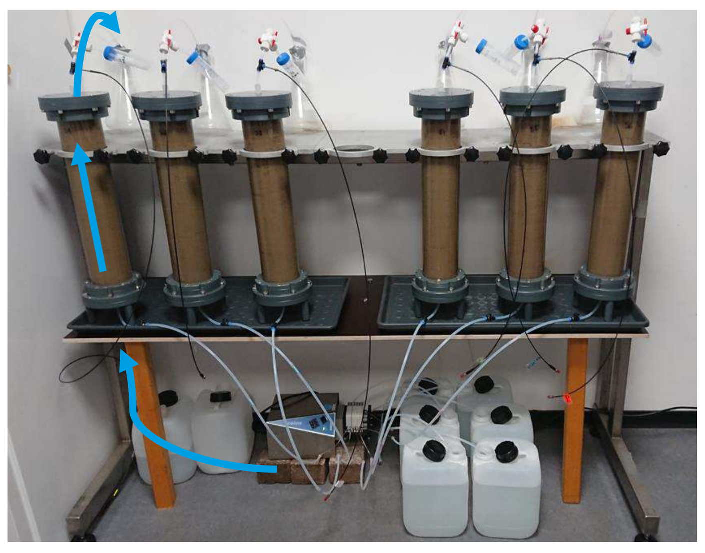

Fig. 2: Experimental set up with flow-through sediment columns.

As a potential MAR site, the East Frisian island Langeoog, Northern Germany, was chosen. For identification of the influence of different sediment characteristics, three sediment types were sampled in June 2021: beach sand, grey dune and brown dune sand.

After determination of the most important soil characteristics, column experiments were conducted, infiltrating artificial produced mPDW (Tab.1) based monovalent partial desalinated water with 5 g/l total dissolved solids . Major ions and parameters such as pH and EC were measured in the outflow continuously during experiments.

The experimental results were compared to a hydrogeochemical model. For this purpose, PHREEQC was used to simulate the influence of different reactions that were expected during the column experiments.

Tab. 1: Parameter of the artificial mixed mPDW infiltration water.

		Inflow mPDW
pH		7.94
EC	[µS/cm]	1380
O_2	[mg/l]	8.3
Cl^-	[mmol/l]	10.6
SO_4^{2-}		1.2
HCO_3^-		0.9
Na^+		9.3
K^+		0.17
Ca^{2+}		0.49
Mg^{2+}		1.9
TDS	[mg/l]	835

Results & Discussion

The experimental results for cation concentrations in the outflow (Fig.3) show that with the start of mPDW infiltration at day 0, the water chemistry changed (periodically) before it adjusts to the inflow concentration. Higher Ca2+ concentrations for beach and grey dune sands indicate calcite dissolution during recharge, whereas it is retained in the decalcified brown dune sands. For all sand types a period of cation exchange is observed between appr. day 10 to 30. Leaching of iron and manganese occurs at the more pedogenic developed brown dune sands.

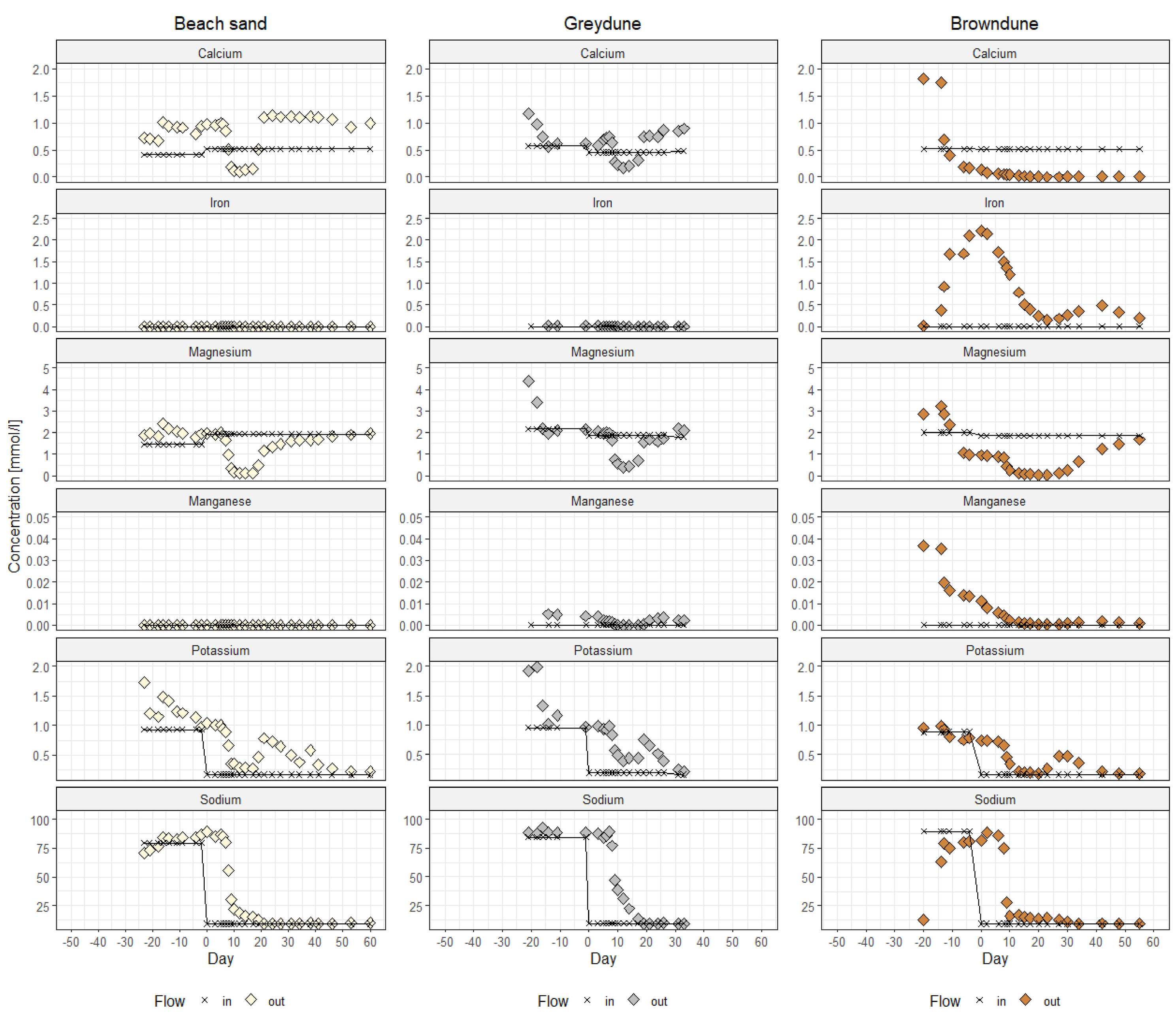

Fig. 3: Experimental results for cation concentrations in the outflow volume of the column experiments.

To outline the effect of every single reaction individually, different model runs of a reactive transport model were conducted. In Fig. 4 the modelling results from the column experiments with grey dune sediment are shown. The model run accounting for cation exchange and calcite dissolution (solid red line) fits the data best and confirms that these reactions occur.

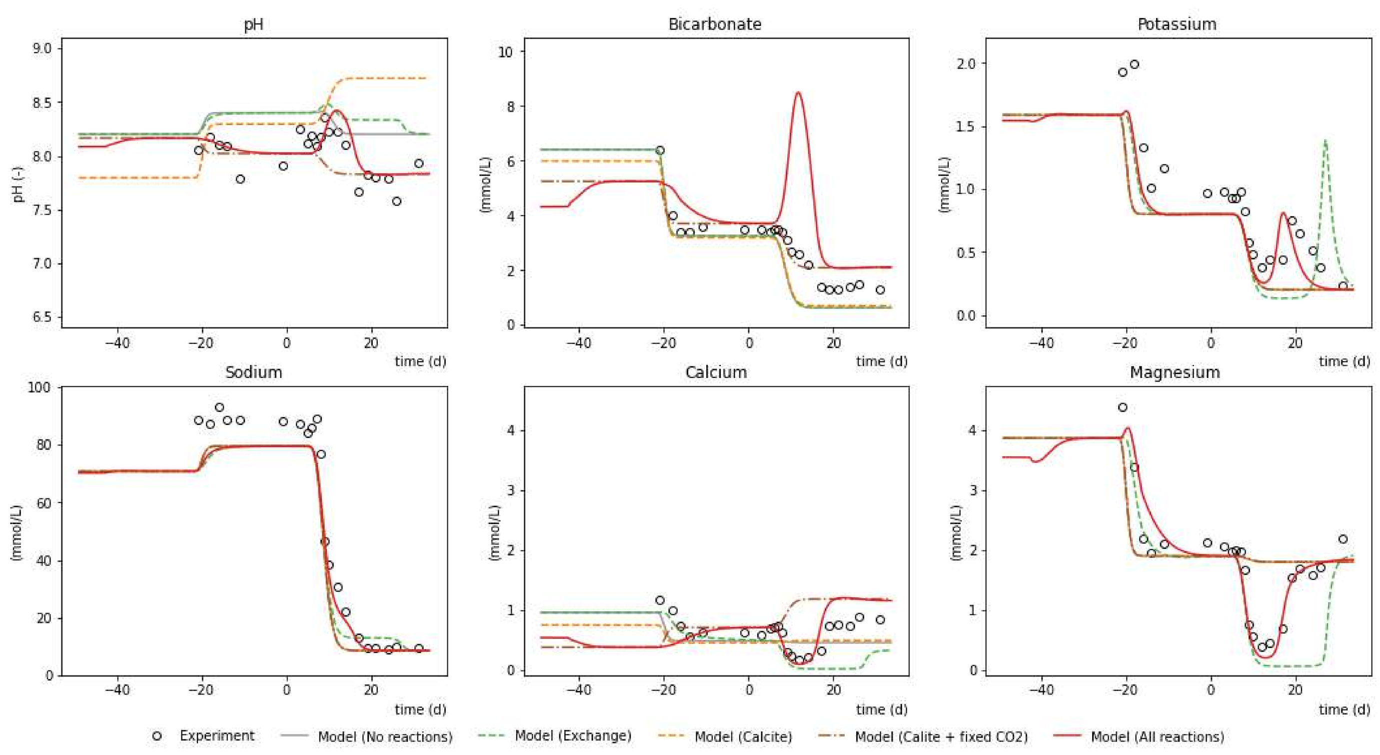

Fig. 4: Reactive Transport Model based on the column experiment with grey dune sands.

Summary & Outlook

- Cation exchange and calcite dissolution/precipitation are the main processes that can be expected during MAR with mPDW water into Langeoog dune sands
- The more pedogenic developed of the sands, the more complex geochemical interactions become
- Grey dune sands appear to be suitable sediments for potential MAR on Langeoog
- Further focus is on trace element mobilization, influence of chemistry and organic content of the recharge water

Literature:

[1] Vandenbohede, A., Van Houtte, E., Lebbe, L. (2009). Applied Geochemistry 24: 370 – 382.

[2] Ronen-Eliraz, G., Russak A., Nitzan I., Guttman, J., Kurtzman, D. (2016). Science of Total Environment 574: 1174 – 1181.

[3] Fakhreddine, S., Prommer, H., Scanlon, B. R., Ying, S. C., Nicot, J.-P. (2021). Sci. Technol. 2021, 55: 2208 – 2223.

The joint project innovatION is financed by BMBF (02WV1572A)

www.innovat-ion.de/en-US

A joint project of: