

Sachbericht zum Verwendungsnachweis

Verbundprojekt

Selektive Entfernung monovalenter Ionen aus salzhaltigen Wässern für die Grundwasseranreicherung und Trinkwasseraufbereitung



in der Fördermaßnahme

BMBF-Fördermaßnahme: „Wassertechnologien: Wiederverwendung“ (WavE II)

Autor(en)

Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Yannick Tiemann,
tiemann@oowv.de, Georgstraße 4, 26919 Brake (Unterweser),

Projektlaufzeit: 01.02.2021 – 31.10.2024

Erstellungsdatum: 16.04.2025

Projektpartner

Geförderte Projektpartner	FKZ	Kürzel
Technische Universität Dresden, Professur für Verfahrenstechnik in Hydrosystemen	02WV1572A	TUD-VTH
Technische Universität Dresden, Professur für BWL, insb. Nachhaltigkeitsmanagement und Betriebliche Umweltökonomie		TUD-NBU
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg, AG Hydrogeologie und Landschaftswasserhaushalt	02WV1572B	UOL
Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. AG Polymere Membranmaterialien	02WV1572C	IPF
FUMATECH BWT GmbH	02WV1572D	FUMATECH
DEUKUM GmbH	02WV1572E	DEUKUM
elkoplan staiger GmbH -Automation für die Umwelt- und Verfahrenstechnik-	02WV1572F	elkoplan
Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband	02WV1572G	OOWV
Kreisverband für Wasserwirtschaft Nienburg	02WV1572H	KWN

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

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Inhaltsverzeichnis

I. Teil I Kurzfassung	4
I.1 Aufgabenstellung.....	4
I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	4
I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick	5
II. Teil II Eingehende Darstellung	6
II.1 Motivation und Aufgabenstellung.....	6
II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens	7
II.2.1 Entsalzungsverfahren und die (membrangestützte) kapazitive Deionisation	7
II.2.2 Ionenselektive Ionenaustauschermembranen in der Kapazitiven Deionisation	7
II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens	8
II.4 Erzielte Ergebnisse.....	11
II.5 Darstellung des während des Vorhabens bekannt gewordenen Fortschritts auf diesem Gebiet bei anderen Stellen	12
II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse	12
II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes	12
II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.....	12
II.9 Literaturverzeichnis	12

I. Teil I Kurzfassung

I.1 Aufgabenstellung

Das Ziel des Forschungsvorhabens war die Entwicklung eines energieeffizienten, selektiven, membranbasierten Entsalzungsverfahrens zur gezielten Entfernung monovalenter Ionen aus salzhaltigem Grund- und Oberflächenwasser sowie die Überprüfung potenzieller Anwendungen und Einsatzgebiete unter Berücksichtigung wasserchemischer, ökonomischer und ökologischer Aspekte.

Es sollten selektive Membranen für einen spezifischen Rückhalt monovalenter Salze entwickelt und in neukonstruierten Modulen für den Einsatz in einem elektrochemischen Verfahren in Labor- und Pilotanlagen verbaut werden. Mit den Anlagen sollten Untersuchungen zur Identifikation optimierter Prozess- und Anlagenparameter in Abhängigkeit unterschiedlicher Rohwasserqualitäten und Aufbereitungsziele durchgeführt werden. Resultierenden Effekte und Herausforderungen bei der Grundwasseranreicherung und der Trinkwasseraufbereitung sollten ebenfalls betrachtet werden. Die entwickelte Technologie sollte anhand einer ganzheitlichen ökonomisch-ökologischen Nachhaltigkeitsbewertung internationalen Zielgrößen wie den Nachhaltigkeitszielen gegenübergestellt werden, um daraus Handlungsempfehlungen abzuleiten.

Die folgenden Aufgaben hat der Oldenburgisch-Ostfriesische Wasserverband dabei als Praxispartner durchgeführt:

- Betreuung der Pilotanlage unter praxisnahen Bedingungen für den selektiven Rückhalt von Chlorid auf Langeoog (AP5 - Praxis)
- Durchführung von Probenahmen im Rahmen der Pilotierung, Organisation des Probenverkehrs zum externen Labor, Durchführung ergänzender Analysen durch die Werkmitarbeiter vor Ort (AP5 - Praxis)
- Bereitstellung von Wasserproben und Daten an die TU Dresden (AP3 - Experimente)
- Bereitstellung von Wasserproben und Daten an die Uni Oldenburg (AP3 - Experimente)
- Diskussion eines fiktiven Anreicherungsstandorts mit der Uni Oldenburg (AP4 - Modellierung)
- Informationsaustausch zur Nachhaltigkeitsbewertung mit der TU Dresden (AP6 - Nachhaltigkeitsmanagement)
- Anwesenheit und Diskussion bei Projekttreffen und Workshops

I.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

Für die Entsalzung von salzhaltigen Grund- und Oberflächenwässern werden bislang vorwiegend druckbetriebene Membranverfahren, thermische Verfahren und elektrochemische Membranverfahren eingesetzt. Nach dem Stand der Technik können dies beispielsweise eine Nanofiltration oder Umkehrosmose sein. Durch die Vollentsalzung entstehen allerdings höhere Betriebskosten und ein Konzentrat, welches ggf. teuer entsorgt werden muss. Für die Einbindung in die Trinkwasseraufbereitung oder auch für die Grundwasseranreicherung ist eine Teilentsalzung jedoch durchaus ausreichend.

Vorarbeiten zur Grundwasseranreicherung gibt es bislang nur für nicht-selektiv, also konventionell entsalztes Wasser, welches über Injektionsbrunnen oder Sickerbecken in den Grundwasserleiter zur temporären Speicherung eingebracht wird. Beispiele zeigen, dass die Einspeisung von entsalztem Wasser (TDS < 250 ppm) im Wesentlichen zur Quarzlösung und starker Mobilisierung von Arsenaten, Bor, Barium, Fluorid, Chromaten, Molybdän, Strontium und Vanadium aus dem Aquifermaterial führte. An anderer Stelle löste die Injektion von durch Umkehrosmose behandeltem Abwasser mit einem TDS-Gehalt von < 35 mg/L in einen anoxischen siliklastischen Aquifer ein kompliziertes Wechselspiel an hydrogeochemischen Reaktionen aus. Dabei konnten beispielsweise die im Abstrom der Injektion beobachteten Variationen in den Fluorid- und Phosphatkonzentrationen auf Kationenaustauschprozesse und die daran gekoppelte inkongruente Lösung von karbonatreichen Fluorapatiten zurückgeführt werden. Welche Auswirkungen eine Infiltration von den an monovalenten Ionen abgereicherten Produktwässern auf verschiedene Aquifersedimente haben würde, ist bislang nicht untersucht.

Entgegen der Vorhabensbeschreibung wurde die Pilotierung und Modellierung auf der Nordseeinsel Langeoog durchgeführt. Zu Beginn des Projektes zeigte sich in den Diskussionen zum möglichen fiktiven Anreicherungsstandort, dass der vorher gewählte Praxisstandort für eine Grundwasseranreicherung aufgrund der Bodenstruktur nicht geeignet wäre. Eine weitere Motivation für den Standortwechsel war der seit Jahren spürbar steigende seeseitige Druck (vom Norden) auf die Insel bzw. die Süßwasserlinse. Binnen weniger Jahrzehnte hat sich die Strandlinie im Bereich des Pirolatalts um mehrere 10er Meter nach Süden verlagert, so dass die Insel im Bereich des Fördergebietes schmaler geworden ist. Entgegengewirkt hat man bislang mit dem Aufbau einer neuen Schutzdünenlinie. Insbesondere im nördlichen Gewinnungsgebiet im Bereich der Pirolatal-Brunnen wurden in den vergangenen Jahren jedoch auch Versalzungseinflüsse festgestellt. Eine Grundwasseranreicherung könnte hier als Stütze der Süßwasserlinse dienen.

Das neu entwickelte selektive Entsalzungsverfahren würde im besten Falle Sulfat und Chlorid aus dem Grundwasser entfernen und mehrwertige Ionen, wie beispielsweise die Härtebildner Magnesium und Calcium, im Produktwasser verbleiben. Dabei ist zu untersuchen, ob das Verfahren im Vergleich zu den Alternativen weniger Energie benötigt sowie welche Konzentratströme dabei entstehen. Die geochemischen Einflüsse eines monovalent teileitsalzen Wassers bei der Grundwasseranreicherung sind ebenfalls zu betrachten und bewerten.

I.3 Wesentliche Ergebnisse im Überblick

Mit den monovalenten Ionenaustauschermembranen konnte mit der mMCDI eine bis zu 20-fach höhere Entfernung monovalenter Ionen im Vergleich zur Entfernung der polyvalenten Ionen bei einem Energieverbrauch von 0,05-0,15 kWh/m³ bei einer Zulaufkonzentration von 0,3-1,3 g/L in den Laborversuchen durch die TUD-VTH gemessen werden. Bei geringen Zulaufkonzentrationen, geringer elektrischer Spannungen und hohen Durchflüssen konnte ein im Vergleich zur Nanofiltration und Umkehrosmose geringerer Energiebedarf gemessen werden. In den Pilotversuchen am Standort Langeoog und in Nienburg zeigte sich aufgrund von Materialeinschränkungen eine geringere Selektivität und ein höherer Energieverbrauch im Vergleich zu den Laborversuchen.

Die Laborversuche an der TUD-VTH zeigen, dass die mMCDI zukünftig dort eingesetzt werden kann, wo monovalente Ionen die Grenzwerte für Trinkwasser oder für die Bewässerung überschreiten oder wo eine Grundwasseranreicherung mit teileitsaltem Wasser notwendig ist. Ein energetischer Vorteil ergibt sich gegenüber der konventionellen Entsalzung bei geringen salzhaltigen Konzentrationen <1 g/L. Bei höherer Salinität wie für das Brackwasser auf Langeoog zeigte die mMCDI für einen hohen Entsalzungsleistungsbedarf zwar einen höheren Energiebedarf als die Nanofiltration, jedoch ist der chemische Reinigungsbedarf trotz der hohen Huminsäurekonzentration sehr gering. Da kein Antiscalantmittel eingesetzt werden muss, ist die Verwertung des Konzentrats zur weiteren Aufkonzentrierung, Nutzung oder Beseitigung unproblematisch. Die praktische Anwendbarkeit der mMCDI wird bisher noch durch die materiellen Eigenschaften der Elektroden begrenzt. Mit den Pilotversuchen konnten Probleme identifiziert werden, die für das Scale-Up zukünftig noch zu lösen sind.

II. Teil II Eingehende Darstellung

II.1 Motivation und Aufgabenstellung

Die Nordseeinsel Langeoog wird mit Süßwasser versorgt, welches aus einer Süßwasserlinse unter der Insel gefördert wird. Diese ist im Inselinnern aus Niederschlägen entstanden und füllt sich ständig aber in unterschiedlichem Ausmaß wieder auf. Die Linse „schwimmt“ auf dem salzigen Meerwasser, da Süßwasser eine geringere Dichte hat. Um die Trinkwasserversorgung der Insel auch in Zukunft zu sichern, ist aktiver Küstenschutz nötig. Die Förderbrunnen des OOWV liegen in einer kleinen Senke, dem Pirolatal, und sind durch die umliegenden Dünen vor Salzwasserüberschwemmungen geschützt. Allerdings wird die Insel im Bereich des Fördergebietes durch den seeseitigen Druck schmaler. Regelmäßige Sandaufspülungen und großflächige Strandhaferbepflanzung wirken dem entgegen und schützen die Süßwasserlinse. Zur langfristigen Sicherung der Wasserversorgung sind aber auch weiterführende Überlegungen erforderlich. Neben der Verlagerung der Förderbrunnen oder einer Festlandsanbindung, kann die gezielte Versickerung bzw. Grundwasseranreicherung von teilentsalztem Wasser zur Stabilisierung der Süßwasserlinse in Zukunft ebenfalls eine Rolle spielen.

Bei den bislang für die Entsalzung eingesetzten Verfahren, fällt ein nicht unwesentlicher Konzentratstrom an. Zum einen wird hierdurch die Süßwasserlinse zusätzlich belastet, da eine höhere Förderleistung für die Trinkwasseraufbereitung erforderlich ist. Zum anderen erzeugt die Entsorgung des Konzentrats weitere Kosten. Die bisherigen Prozesse stehen dementsprechend einer nachhaltigen Bewirtschaftung der Süßwasserquelle eher negativ gegenüber. Aus diesem Grund wurden diese bislang auch kaum in Betracht gezogen. An dieser Stelle setzt das Forschungsprojekt innovatION an. Eine Teilentsalzung ist in vielen Fällen ausreichend und kann eine Alternative für die aktuellen Techniken sein.

Bisher hat der OOWV mit dem im Projekt eingesetzten Verfahren (MCDI bzw. mMCDI) keinerlei Vorkenntnisse. Alternative Wasserressourcen und Aufbereitungsprozesse sind jedoch für die zukünftige Wasserversorgung relevant. Daher ist es wichtig neue Entwicklungen als Praxis- und Diskussionspartner zu unterstützen. Dies ist beim OOWV fest verankert und die regelmäßige Teilnahme an Forschungs- und Förderprojekten ist seit Jahren ein fester Bestandteil im Unternehmen.

Die Membrangestützte Kapazitive Deionisation (MCDI) wurde bislang meist nur im Labormaßstab getestet. In diesem Projekt gab es nun die Möglichkeit dieses Verfahren mit monovalent selektiven Ionenaustauschermembranen im Pilotmaßstab mit bis zu 100 L/h und somit das Up-scaling zu testen. Ebenso gab es die Möglichkeit anhand von Säulenversuchen die Wechselwirkungen im Boden zu analysieren, welche für eine großtechnische Umsetzung von hoher Bedeutung sind. Eine Verunreinigung der Süßwasserlinse, beispielsweise durch eine Mobilisierung von toxischen Schwermetallen, und somit ggf. die Einschränkung der Trinkwasserversorgung auf der Insel darf aufgrund einer Versickerung und künstlichen Grundwasseranreicherung nicht erfolgen. Die im Projekt durchgeführten Arbeiten haben somit eine hohe Relevanz für eine mögliche Umsetzung und weiterhin sichere Trinkwasserversorgung auf Langeoog.

Die Labor- sowie Pilotanlage wurde von DEUKUM und elkoplan entwickelt und gebaut. Gemeinsam mit der TUD-VTH und elkoplan wurde die Pilotanlage am Standort des OOWV aufgestellt und wieder abgebaut. Die Entwicklung und Produktion der selektiven Ionenaustauschermembranen erfolgte in Zusammenarbeit von FUMATECH und IPF. Der Betrieb bzw. die Änderung der Betriebseinstellungen der Pilotanlage, die dazugehörige Probenahmeplanung und anschließende Datenauswertung wurde von der TUD-VTH durchgeführt. Die Analyse der Proben erfolgte in einem externen Labor, welches im Rahmen des Projektes durch den OOWV beauftragt wurde. Der Transport der Proben wurde ebenfalls vom OOWV organisiert. Des Weiteren wurden von den Werksmitarbeiter vor Ort pH, Leitfähigkeit und Temperatur ergänzend zu den Probenahmen erfasst. Die Gesamtkoordination des Projektes lag bei der TUD-VTH.

II.2 Wissenschaftlicher und technischer Stand zu Beginn des Vorhabens

II.2.1 Entsalzungsverfahren und die (membrangestützte) kapazitive Deionisation

Für die Entsalzung von salzhaltigen Grund- und Oberflächenwässern werden nach Jones et al. (2019) vorwiegend druckbetriebene Membranverfahren und elektrochemische Membranverfahren eingesetzt. Dabei werden für hohe Salzkonzentrationen und hohe Kapazitäten vorwiegend die druckbetriebene Membranverfahren, wie die RO, und thermische Verfahren, wie die mehrstufige Entspannungsverdampfung und die Multi-Effekt-Entsalzung, eingesetzt. Für geringere Kapazitäten und geringere Salzkonzentrationen sind jedoch auch elektrochemische Verfahren wie bspw. die Elektrodialyse (ED), die Elektrodeionisation (EDI), die kapazitive Deionisation (engl. Capacitive Deionisation, CDI) und die MCDI konkurrenzfähig. Vorteile dieser Verfahren liegen in dem geringen Chemikalieneinsatz und der reduzierten Foulingneigung bei geringeren Betriebsdrücken und bei einem geringen Entsalzungsbedarf auch in einem niedrigem Energiebedarf (Bazargan, Jafari, und Behnoud 2017; Jongmoon Choi u. a. 2019; Voutchkov 2019; Yan 2018). Bisher liegt der Energiebedarf einer kommerziellen MCDI in Abhängigkeit der Elektrodenmaterialien, der angewendeten elektrischen Spannung und Stromstärke, dem Durchfluss, des Salzurückhalts und Salzkonzentration im Rohwasser bei ca. 0,01 - 2,0 kWh/m³ für gering salzhaltige Wässer mit einer Konzentration gesamt gelöster Feststoffe (engl.: Total Dissolved Solids, TDS) ≤ 5 g/L TDS (Zhao u. a. 2013). An der TUD-VTH der Technischen Universität Dresden wurden im Labor Entsalzungstests für Konzentrationen von 0,5 bis 2,0 g/L TDS bei einer Entsalzungsleistung von 17 - 97 % bei einer maximalen elektrischen Spannung von 1,2 - 1,8 V im Labormaßstab durchgeführt (Hanna Rosentreter, Walther, und Lerch 2021). Bei diesen Experimenten zeigte sich bei unterschiedlichen Stromstärken eine veränderte Selektivität insbesondere bei monovalenten Ionen.

Kommerziell verfügbare MCDI/CDI-Anlagen werden bisher von Voltea (Niederlande), EST Water & Technologies CO., Ltd. (China) und Siontech (Südkorea) vertrieben. 2021 gab es noch kein deutsches Unternehmen, welches MCDI-Entsalzungsanlagen serienmäßig herstellt und kommerziell anbietet. Auf Grund der limitierten spezifischen Ionenadsorption von derzeit verwendeten Kohlenstoffmaterialien finden MCDI und CDI auch nur einen geringen Einsatz für die Brack- und Industrierwasseraufbereitung (Voutchkov 2019). Neue Materialien, wie Graphen und Kohlenstoffnanoröhrchen sowie die Verbesserung der Energieeffizienz unter anderem durch Energierückgewinnung sollen die Entsalzungsleistung zukünftig noch verbessern. Bisher werden jedoch vor allem kohlenstoffbasierte Elektroden (vor allem Aktivkohle) mit großen spezifischen Oberflächen für die CDI verwendet, da effizientere Elektrodenmaterialien nicht kosteneffizient hergestellt oder nur schwer skalierbar sind (Jongmoon Choi u. a. 2019; Voutchkov 2019). Ein weiteres Verbesserungspotential liegt in den IEMs. Da im Gegensatz zur Umkehrosiose bei der MCDI nicht die Wassermoleküle, sondern die Salzionen aus der Feedlösung selektiert werden, können mit Hilfe modifizierter IEMs auch nur selektive Ionen z. B. über den Größen- oder Ladungsausschluss entfernt werden.

II.2.2 Ionenselektive Ionenaustauschermembranen in der Kapazitiven Deionisation

Die MCDI gewann in den letzten 10 Jahren besonders viel Interesse auf Grund der hohen Salzentrfernungsleistungen und hoher Energieeffizienz für gering salzhaltige Wässer. Mit Hilfe der IEMs konnte die Entsalzungsleistung unter Ausschluss der Co-Ionen Effekte im Vergleich zur konventionellen CDI verbessert werden (Jongmoon Choi u. a. 2019; Hassanvand u. a. 2017). So haben unter anderem Lee et al. (2006) die MCDI zur Entsalzung von Abwasser aus thermischen Kraftwerken untersucht. Sie fanden heraus, dass mit der MCDI eine 19 % höhere Salzabtrennung im Vergleich zur CDI erreicht werden konnte. Bei einer Spannung von 1,2 V und einer Überströmgeschwindigkeit von 40 mL/min wurde eine Entsalzungsquote von 92 % erzielt. Eine Trennung von mono- und polyvalenten Ionen wurde in dieser Arbeit nicht in Betracht gezogen. Da die Selektivität der MCDI bisher als ungenügend einzustufen ist, wurden zahlreiche Untersuchungen zu Verbesserung der Selektivität durchgeführt (Chen u. a. 2015; Huang u. a. 2017; Kim, Kim, und Choi 2013; Nativ, Lahav, und Gendel 2018; Pan u. a. 2018; Shi u. a. 2019; Tang u. a. 2017; 2016; Yeo und Choi 2013). Die selektive Entfernung von Ionen ist dabei von der Zusammensetzung des Feedwassers, den Betriebsparametern und dem Aufbau der

CDI abhängig. Shi et al. (2019) haben die MCDI zur effektiven Lithiumextraktion untersucht. Zur Effizienzsteigerung wurde hier eine kommerzielle monovalent ionenselektive Kationenaustauschermembran (CEM; CIMS, ASTOM Corp., Japan) eingesetzt. Im Vergleich zur CDI und MCDI konnte mit der mMCDI eine Li-Aufkonzentrierung selbst bei hohem Überschuss Mg^{2+} verzeichnet werden. Jedoch sinkt die Trenneffektivität mit steigendem Mg^{2+} -Gehalt. Der Selektivitätskoeffizient war von den Betriebsparametern Spannung, Überströmgeschwindigkeit und der Salzkonzentration abhängig. Die besten Ergebnisse wurden mit einer angelegten Spannung von 1 V und einer Überströmgeschwindigkeit von 30 mL/min erzielt. Im Gegensatz zu Choi et al. (2016) wurde in dieser Arbeit beobachtet, dass eine hohe Salzkonzentration zu einer verbesserten Selektivität jedoch bei gleichzeitiger Minderung der Gesamtentsalzung führt.

Pan et al. (2018) untersuchte die Selektivität einer monovalenten Anionenaustauschermembran (AEM; Selemion ASV, Asahi Glass Co., Ltd., Japan) zur gezielten Entfernung von Fluorid mittels mMCDI. Die Selektivität der Fluorid Entfernung nahm mit Erhöhung der in der Feedlösung konkurrierenden Ionen (Sulfat) und steigender elektrischer Spannung ab. Im Gegensatz dazu stieg die Selektivität von Fluorid mit höherem Durchfluss, höherem pH-Wert, höherer Anionenkonzentration und längerer Betriebszeit an. Weitere Arbeiten zur Ionen-selektiven Beschichtung der Elektroden bzw. die Einarbeitung von AEM-Materialien in die Elektroden wurden von Kim and Choi (2012), Yeo and Choi (2013) und Lado et al. (2017) durchgeführt. Die Kombination MCDI mit NF, wie sie auch in diesem Projekt anvisiert wurde, ist z. B. in Nativ et al. (2018) und Choi et al. (2016) beschrieben. Choi et al. (2016) haben die MCDI (mit kommerzieller monovalent selektiver CEM) als Nachbehandlung des Retentats einer NF-Stufe eingesetzt. Die Effektivität der MCDI-Stufe bzgl. selektiver Trennung ein- und zweiwertiger Ionen hing in Laborversuchen stark von TDS und pH ab. Je höher der TDS und je niedriger der pH, desto geringer die Selektivität. Insgesamt wurde die Kombination NF/MCDI als vielversprechend für die Konditionierung (Einstellung der Härte) und auch hinsichtlich des Energieverbrauchs der Produktwässer angesehen. Nativ et al. (2018) haben zwei verschiedene Konfigurationen der NF/MCDI untersucht. Zum einen wurde die NF-Membran anodenseitig in Kombination mit einer CEM auf der Kathodenseite und zum anderen kathodenseitig in Kombination mit einer AEM eingesetzt. Es wurde eine sehr gute Trennung der Anionen (Cl^-/SO_4^{2-}) bestätigt, während die Trennung der Kationen (Na^+/Mg^{2+}) im Gegensatz zum druckgetriebenen Betrieb der NF-Membran sehr gering war. Die Trennung der monovalenten und polyvalenten Anionen wurde auf die negative Oberflächenladung der NF-Membran zurückgeführt.

Soweit den Antragstellern bekannt, ist eine selektive MCDI zur Entfernung von monovalenten Ionen aus leicht salzhaltigen Wässern zur Trinkwasseraufbereitung und Infiltration mit dem Ziel der Grundwasseranreicherung bis zur Antragsstellung nicht untersucht bzw. erstellt worden. Des Weiteren wurde monovalent selektive IEMs kaum im Pilotmaßstab bzw. die Stabilität der Selektivität über einen längeren Zeitraum oder für reale Zulaufkonzentrationen bestimmt. Aus diesem Grund bestehen für diese Lücke ein hohes Forschungs- und Entwicklungspotential für ein weites globales Anwendungsfeld in der Entsalzung und Wasserwiederverwendung.

II.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Zur Vorbereitung der Säulenversuche und Modellierung sowie der Auswahl des fiktiven Standortes für die Grundwasseranreicherung fanden im Jahr 2021 Abstimmungsgespräche mit der UOL sowie TUD-VTH statt. Von Seiten des OOWV waren das strategische Assetmanagement als Projektleitung und zur fachlichen Unterstützung die Wasserwirtschaft und Qualitätsüberwachung vertreten. In diesen Gesprächen wurde deutlich, dass der zunächst geplante Standort Sandelermöns für eine Anreicherung nicht zielführend gewesen wäre. Eine nicht ausreichende Salzkonzentration im Rohwasser des Wasserwerks, hydraulisch nicht leitfähige Böden als auch Bauarbeiten am Standort des Wasserwerks waren Gründe, die gegen den eigentlichen Standort sprachen. Damit eine realistischere Modellierung mit den Säulenversuchen sowie eine zielführendere Pilotierung mit dazugehörigen Analysen durchgeführt werden konnten, fand daher ein Standortwechsel statt. Für die Verfahrensanwendung wurde im Rahmen der Diskussionen das Wasserwerk Langeoog ausgewählt. Die Insel Langeoog wird aus einer Süßwasserlinse mit Trinkwasser versorgt und stellt im Verbandsgebiet des OOWV theoretisch

einen Anwendungsfall (Stütze bzw. Sicherung der Süßwasserlinse) für die Entsalzung dar. Bedingt durch die Insellage waren allerdings höhere Aufwendungen für Reisezeit und -kosten erforderlich. Ebenso war der Transport der Proben aufwändiger.

Bedingt durch die örtlichen Gegebenheiten (Nationalpark, Dünen) und dem erforderlichen Schutz vor der Witterung konnte die Pilotanlage nicht direkt an einer Grundwassermessstelle oder an einem Förderbrunnen aufgestellt werden. Damit eine vergleichbare Feedkonzentration (Natrium, Chlorid) realisiert werden konnte, wurden im Jahr 2021 daher zunächst diverse Analysedaten unterschiedlicher Grundwassermessstellen und Förderbrunnen der TUD-VTH zur Verfügung gestellt. Ergänzend wurden im Mai 2022 für weitere Laborversuche und Analysen Rohwasserproben von Langeoog nach Dresden geschickt. Anhand dessen wurde von der TUD-VTH das künstlich aufgesalzene Feedwasser definiert.

Zur Vorbereitung und Realisierung der Pilotierung erfolgten zudem Abstimmungsgespräche mit der TUD-VTH, elkoplan, FUMATECH, IPF und DEUKUM. Hier wurden insbesondere die örtlichen Gegebenheiten und potenzielle Probleme für die Aufstellung erläutert und diskutiert. Hierdurch konnte eine reibungslose Abwicklung sichergestellt werden.

Beim Auf- und Abbau der Pilotanlage im Juli 2023 wurden die Projektpartner durch Mitarbeiter des OOWV unterstützt. Während des Betriebs wurden in Abstimmung mit der TUD-VTH Proben genommen und anschließend extern analysiert. Die Pilotierung wurde sowohl vom Personal vor Ort als auch durch einen Mitarbeiter aus dem strategischen Asset-Management begleitet. Damit der kontinuierliche Betrieb der Anlage sichergestellt werden konnte, waren diese Personalaufwendungen erforderlich.

Für die Nachhaltigkeitsbewertung des neu entwickelten Verfahrens fanden mit der TUD-NBU mehrere Gespräche statt. Die im Rahmen des AP6 durchgeführten Abschlussarbeiten wurden ebenso fachlich unterstützt. Hier war neben der Projektleitung, zeitweise eine weitere Kollegin des strategischen Assetmanagements mit eingebunden.

Des Weiteren erfolgte durch die Projektleitung die Teilnahme an den regelmäßigen Online-Besprechungen, diversen Projekttreffen (Oldenburg, Langeoog, Dresden, Nienburg) sowie Status- und Abschlussveranstaltung des WavE II-Förderprogramms (Frankfurt).

Weitere Fördergelder wurden für Vorarbeiten und erforderliche Dienstleistungen genutzt. Damit ein kontinuierlicher Betrieb der Pilotanlage möglich war, musste zwingend ein Anschluss an das bestehende Abwassersystem hergestellt werden. Dies wurde durch einen Fachbetrieb im Juli 2023 realisiert. Die externe Vergabe der Analytik war notwendig, da das OOWV-interne Labor voll ausgelastet war. Des Weiteren entstanden Aufwendungen für den Stromverbrauch der Pilotanlage. Insgesamt wurde ein Verbrauch von 475 kWh über 10 Monate erfasst.

Insgesamt lief die Pilotanlage am Standort des Wasserwerk Langeoog für 5 Monate. In der Antragsstellung waren 8 Monate angesetzt, bedingt durch Verzögerungen innerhalb des Projektes konnte dieses Ziel jedoch nicht erreicht werden. Grundsätzlich war durch die Vorarbeiten, die regelmäßigen Abstimmungen und die Unterstützung durch das Werkspersonal über den genannten Zeitraum ein guter und stabiler Betrieb möglich. Die Zusammenarbeit zwischen den Projektpartnern lief hierbei reibungslos und zielorientiert.

Zusammengefasst wurden die Fördergelder, die für die Realisierung zwingend erforderlich waren, beim OOWV in folgenden Bereichen eingesetzt:

- Personalaufwand
 - Mitarbeiter Wasserwerk:
 - Ansprechpartner am Standort des Wasserwerk Langeoog
 - Probenahme und Probenversand an die TUD-VTH zur Definition der Feedkonzentration
 - Unterstützung beim Betrieb der Pilotanlage
 - Durchführung der Probenahmen sowie Transport zum Hafen auf Langeoog
 - Durchführung ergänzender Vor-Ort-Messungen
 - Mitarbeiter strategisches Assetmanagement:

- Projektleitung OOWV
- Ansprechpartner für alle Projektpartner
- Teilnahme an regelmäßigen Videokonferenzen
- Teilnahme an Projekt- und Abschlusstreffen
- Teilnahme an Abstimmungsgesprächen für die Standortauswahl, die Pilotierung, die Säulenversuche inkl. der Modellierung sowie die Nachhaltigkeitsbewertung
- Inhaltliche Unterstützung von Abschlussarbeiten im Rahmen von AP6
- Interne Vorbereitung der externen Vergaben sowie der Materialbeschaffung; Durchführung erforderlicher Abstimmungen mit den jeweiligen Auftragnehmern
- Vorbereitung der Pilotierung im Wasserwerk, Unterstützung bei Auf- und Abbau der Pilotanlage sowie beim Betrieb
- Diskussion der Ergebnisse (Anlagenbetrieb, Analytik) mit den Projektpartnern
- Mitarbeiterin strategisches Assetmanagement:
 - Fachliche Unterstützung OOWV-Projektleitung
 - Teilnahme an Abstimmungsgesprächen für die Nachhaltigkeitsbewertung
 - Inhaltliche Unterstützung von Abschlussarbeiten im Rahmen von AP6
- Dienstleistungen (externe Vergabe)
 - Installation Abwasseranschluss
 - Probentransport: Bensenziel → Oldenburg
 - Probenanalytik: insgesamt 89 Analysen mit unterschiedlicher Zusammenstellung der definierten Parameter
- Weitere Aufwendungen
 - Beschaffung Abwasserpumpe
 - Diverse Dienstreisen (Reise- und Übernachtungskosten)
 - Stromverbrauch der Pilotanlage

Entgegen der Antragsstellung waren einige geplante Ausgaben nicht erforderlich, umsetzbar oder insgesamt günstiger. Hierdurch wurden nicht alle Gelder abgerufen. Betroffen sind folgende Positionen:

- Arbeitsschutzkleidung: Die vorhandene Ausstattung war ausreichend. Eine zusätzliche Ausstattung musste nicht angeschafft werden.
- Verbrauchsmaterial: Die Beschaffung von Säure und Lauge war nicht erforderlich. Die für die Reinigung erforderlichen Chemikalien wurden durch die TUD-VTH geliefert.
- Küvettenests an der Pilotanlage: Durch den Standortwechsel war eine geringere technische Ausstattung vor Ort gegeben. Die Küvettenest konnten im Wasserwerk Langeoog nicht wie geplant durchgeführt werden.
- Umbau der Rohrleitungen: Durch den Standortwechsel waren weniger Aufwendungen für die Anpassungen erforderlich. Das Wasserwerk Langeoog ist deutlich kleiner als das Wasserwerk Sandelemöns und es bestanden geringere Entfernungen zwischen dem Standort der Pilotanlage und dem Abwasseranschluss. Hierdurch reduzierte sich der Arbeitsaufwand sowie die erforderlichen Materialien.
- Material für Anschlussleitungen: Der Anschluss der Pilotanlage an das Feed-Wasser konnte durch einen flexiblen Wasserschlauch realisiert werden. Dieser wurde von elkoplan mit der Pilotanlage geliefert. Dementsprechend waren hier keine Ausgaben erforderlich. Begünstigt wurde die einfache Umsetzung ebenfalls durch den Standortwechsel und die geringeren Entfernungen.
- Personalaufwand: Bedingt durch interne personelle Veränderungen konnte das Projekt die meiste Zeit nur mit weniger Kapazitäten bearbeitet werden. Der Zielerreichung stand dies jedoch nicht im Wege. Des Weiteren waren weniger Aufwendungen erforderlich, da die Verzögerungen innerhalb des Projektes zu einer kürzeren Laufzeit der Pilotanlage auf Langeoog führten. Dementsprechend war die Betreuung nicht so zeitintensiv.

II.4 Erzielte Ergebnisse

Die dargestellten Ergebnisse basieren auf den Auswertungen und Versuchen der TUD-VTH und wurden mit den Projektpartnern im Rahmen von innovat!ON regelmäßig geteilt. Der OOWV hat dabei als Praxispartner primär durch den fachlichen Austausch, die personelle Unterstützung vor Ort und die Durchführung der Pilotierung inkl. Beprobungen am Standort Langeoog zu den Ergebnissen beigetragen. Die durch den OOWV beauftragte Analytik wurde ebenfalls von der TUD-VTH hinsichtlich Selektivität und Wasserqualität ausgewertet und entsprechende Schlussfolgerungen für die weiteren Versuche gezogen.

Eine Vorbehandlung aufgrund der hohen Eisenkonzentrationen im Rohmischwasser war auf Langeoog notwendig. Für die Pilotierung wurde daher die Versuchsanlage mit teilaufbereitetem Wasser durchgeführt. Der Anschluss erfolgte nach der zweiten Filterstufe. Die Eisen- und Mangankonzentrationen waren hierdurch bereits reduziert. Für die weiteren Versuche wurde das Zulaufwasser anschließend künstlich angesalzen. Die Aufkonzentrierung wurde anhand der Grundwassermessstelle 112, welche im brackigen Übergangsbereich zwischen der Süßwasserlinse und der dem Meerwasser liegt, vorgenommen.

Die Entsalzung mit der Pilotanlage funktionierte sehr gut bei einer Ausbeute bis 85%. Die Pilotanlage lief dabei voll automatisch auch inkl. Reinigung. Gereinigt wurde die Anlage ca. einmal im Monat mit 0,01 bis 0,1 mol/L NaOH und HCL. Hierdurch sollte ein Scaling durch Härtebildner, Eisen sowie ein Fouling durch Huminsäure auf den Membranen reduziert und die Entsalzungsleistung konstant gehalten werden. Auf den Kathoden war ein weißer Niederschlag zu beobachten. Dies war ähnlich zu den Langzeitversuchen an der Laborversuchsanlage. Der Niederschlag wurde durch die Ausfällung von Calcium und Magnesiumverbindungen (als Carbonat oder Hydroxid) gebildet. Der Niederschlag war erst nach tagelanger Überspülung entfernbar. Eine kurze Spülung mit HCL hatte keinen Effekt, da die Ausfällung auf den Elektroden und nicht auf den Membranen auftrat. Die Ablagerung der Huminsäure auf den Anionenaustauschermembranen konnte durch NaOH entfernt werden. Eine Entfernung von Huminsäure aus dem Zulaufwasser konnte nicht erreicht werden (Zulauf = Ablaufkonzentration). Im Vergleich zur Nanofiltration und Umkehrosiose ist insgesamt ein geringerer Reinigungsaufwand erforderlich. Bei den druckbetrieben Entsalzungsverfahren wird zudem konstant ein Antiscalentmittel hinzugefügt. Dies war während der Pilotierung mit der mMCDI nicht notwendig. Die Reinigung zeigt für die Entsalzungsleistung jedoch weder einen positiven noch einen negativen Effekt.

Hinsichtlich der Teilentsalzung konnte zu Beginn der Pilotierung eine Selektivität festgestellt werden. Die erhöhte Selektivität wurde vermutlich aufgrund einer nicht geplanten Foulingschicht auf den Standard-Membranen gemessen. Die Neutralschicht auf dem Anionenaustauschermembranen hatte sich in den Laborversuchen sehr gut auf die Anionenselektivität ausgewirkt. In den Laborversuchen an der TU Dresden konnte eine Selektivität von 20 mit dem angesalzten Zulaufwasser aus Langeoog gemessen werden. Nach der Aufscaling (Vergrößerung) der Membranen durch FUMATECH war keine Selektivität mehr zu messen, weder in der Pilotanlage noch in den Laboranlage. Eine Permselectivität von max. 1,4 für die Anionen war auf den hohen Anteil von Chlorid im Zulaufwasser und nicht auf die Membranen zurückzuführen. Dieser Effekt konnte auch in den Laborversuchen mit Standard-Membranen an der TU Dresden erfasst werden.

Die Chloridkonzentration konnten wegen der geringen Selektivität nur von 600 mg/L auf 300 mg/L reduziert werden. Dieser Wert liegt noch über dem Grenzwert der TrinkwV. Somit ist für die hohe Zulaufkonzentration eine höhere Adsorptionsfläche notwendig.

Der Energiebedarf für die Entsalzung war wegen der höheren Zulaufkonzentration auf Langeoog höher (1 - 5 kWh/m³) als in Nienburg. Im Vergleich zu einer Brackwasserumkehrosiose (ca. 0.3 kWh/m³). war der Energiebedarf der mMCDI wegen der fehlenden Selektivität und den Materialeinschränkungen der Elektroden insgesamt höher.

Auf Langeoog konnten während der Pilotierung mindestens zwei kaputte Zellen nach drei Monaten identifiziert werden. Hierbei ist auch Wasser zwischen die Grafitfolie und die Aktivkohleschicht gelaufen. Aufgrund der Materialeinschränkungen bei den Elektroden wurden in einer Zelle partiell Membranen

verbrannt und eine schwermetallhaltige Lösung im Zwischenraum der Elektrode produziert. Dies trat bei der Entsalzung nicht ins Produkt aus. Aufgrund der Erfahrungen ist zwingend auf trinkwassergeeignete Materialien bei der Produktion zu achten.

Insgesamt ist die Pilotierung auf Langeoog trotz der geringen Selektivität positiv zu bewerten. Die mMCDI zeigt ein gutes Potential für die selektive Entsalzung. Besonders bei Energieeintragungsschwankungen könnte die mMCDI sehr flexibel betrieben werden. Mit den Pilotversuchen konnten Probleme identifiziert werden, die für das Scale-Up zukünftig noch zu lösen sind.

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

Keine Fortschritte im Pilotmaßstab bekannt.

II.6 Voraussichtlicher Nutzen, insbesondere die Verwertbarkeit der Ergebnisse

Für eine großtechnische Implementierung sind noch weitere Forschungen und Entwicklungen aus Sicht des OOWV erforderlich. Neben einer stabilen und hohen Teilentsalzung, ist insbesondere noch aufzuzeigen, dass das Verfahren über einen längeren Zeitraum betrieben werden kann. Ebenso ist zum jetzigen Zeitpunkt der Platzbedarf aufgrund der erforderlichen Membranfläche noch nicht darstellbar. Hier sind noch weitere Entwicklung für eine höhere Aufbereitungsleistung bzw. Optimierung der Zellengröße notwendig. Die mit den Pilotversuchen identifizierten Probleme beim Scale-Up sind zukünftig noch zu lösen.

Des Weiteren fallen wie bei den Alternativverfahren auch Konzentrate an. Bei der mMCDI zwar in deutlich geringerer Aufkonzentrierung als bei der NF oder UO, dennoch sind hier die Verwertungswege weiter zu evaluieren. Dies ist insbesondere relevant, wenn das Verfahren auf Inseln eingesetzt werden soll.

Sollte es zukünftig auf Langeoog oder an anderer Stelle im Verbandsgebiet zu größeren Versalzungsproblemen kommen, könnte das Verfahren ggf. in die Lösungsfindung für die künftige Trinkwasserversorgung mit einbezogen werden. Allerdings sind hier, wie vorab dargestellt noch weitere Optimierungen des Verfahrens sowie Überlegungen zur Konzentratverwertung erforderlich. Zum aktuellen Zeitpunkt stellt das mMCDI-Verfahren allerdings noch keine Alternative dar.

II.7 Zusammenarbeit mit anderen Stellen außerhalb des Verbundprojektes

Aktivitäten zur Vernetzung und zum Erfahrungsaustausch haben nicht stattgefunden.

II.8 Veröffentlichungen, Vorträge Referate, etc.

Im Rahmen des Projektes erfolgte die Teilnahme an zwei Veranstaltung, bei denen der OOWV einen thematischen Beitrag geleistet hat.

1. Impulsvortrag „Herausforderung Versorgungskonkurrenz – Innovative Aufbereitung von salzhaltigen Grundwässern als neue Möglichkeit?“ durch Dr. Jan Kolja Hesse beim Online-Workshop „Anforderungen an die selektive Entsalzung in der Praxis“ am 07.03.2022
2. Online-Abschlussveranstaltung (05.09.2024): Interview mit Yannick Tiemann zum Thema „Anwendung und Implementierung in der Praxis“

Veröffentlichungen waren beim OOWV nicht geplant.

II.9 Literaturverzeichnis

Bazargan, Alireza, Amir Jafari, und Mohammad Hossein Behnoud. 2017. „Water Chemistry and Desalinated Water Quality“. In A Multidisciplinary Introduction to Desalination. River Publishers.

- Chen, Zhaolin, Hongtao Zhang, Chunxu Wu, Yushuang Wang, und Wei Li. 2015. „A Study of Electrosorption Selectivity of Anions by Activated Carbon Electrodes in Capacitive Deionization“. *Desalination* 369 (August):46–50. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.022>.
- Choi, J, H Lee, und S Hong. 2016. „Capacitive Deionization (CDI) Integrated with Monovalentcation Selective Membrane for Producing Divalent Cation-Rich Solution“. *DESALINATION* 400 (Dezember):38–46. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.09.016>.
- Choi, Jongmoon, Pema Dorji, Ho Kyong Shon, und Seungkwan Hong. 2019. „Applications of capacitive deionization: Desalination, softening, selective removal, and energy efficiency“. *Desalination* 449 (Januar):118–30. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2018.10.013>.
- Hassanvand, Armineh, Kajia Wei, Sahar Talebi, George Q. Chen, und Sandra E. Kentish. 2017. „The Role of Ion Exchange Membranes in Membrane Capacitive Deionisation“. *Membranes* 7 (3). <https://doi.org/10.3390/membranes7030054>.
- Huang, Xin, Di He, Wangwang Tang, Peter Kovalsky, und T. David Waite. 2017. „Investigation of pH-Dependent Phosphate Removal from Wastewaters by Membrane Capacitive Deionization (MCDI)“. *Environmental Science: Water Research & Technology* 3 (5): 875–82. <https://doi.org/10.1039/C7EW00138J>.
- Jones, Edward, Manzoor Qadir, Michelle T. H. van Vliet, Vladimir Smakhtin, und Seong-mu Kang. 2019. „The State of Desalination and Brine Production: A Global Outlook“. *Science of The Total Environment* 657 (März):1343–56. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.076>.
- Kim, Yu-Jin, Jin-Hyun Kim, und Jae-Hwan Choi. 2013. „Selective Removal of Nitrate Ions by Controlling the Applied Current in Membrane Capacitive Deionization (MCDI)“. *Journal of Membrane Science* 429 (Februar):52–57. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.064>.
- Kim, Yu-Jin, und Jae-Hwan Choi. 2012. „Selective removal of nitrate ion using a novel composite carbon electrode in capacitive deionization“. *Water Research* 46 (18): 6033–39. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.08.031>.
- Lado, Julio J., Rodolfo E. Pérez-Roa, Jesse J. Wouters, M. Isabel Tejedor-Tejedor, Cade Federspill, Juan M. Ortiz, und Marc A. Anderson. 2017. „Removal of nitrate by asymmetric capacitive deionization“. *Separation and Purification Technology* 183 (August):145–52. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.071>.
- Lee, Jae-Bong, Kwang-Kyu Park, Hee-Moon Eum, und Chi-Woo Lee. 2006. „Desalination of a Thermal Power Plant Wastewater by Membrane Capacitive Deionization“. *Desalination* 196 (1–3): 125–34. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2006.01.011>.
- Nativ, Paz, Ori Lahav, und Youri Gendel. 2018. „Separation of Divalent and Monovalent Ions Using Flow-Electrode Capacitive Deionization with Nanofiltration Membranes“. *Desalination* 425 (Januar):123–29. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.10.026>.
- Pan, Jiefeng, Yu Zheng, Jincheng Ding, Congjie Gao, Bart Van der Bruggen, und Jiangnan Shen. 2018. „Fluoride Removal from Water by Membrane Capacitive Deionization with a Monovalent Anion Selective Membrane“. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (20): 7048–53. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b00929>.
- Rosentreter, Hanna, Marc Walther, und André Lerch. 2021. „Partial Desalination of Saline Groundwater: Comparison of Nanofiltration, Reverse Osmosis and Membrane Capacitive Deionisation“. *Membranes* 11 (2): 126. <https://doi.org/10.3390/membranes11020126>.
- Shi, Wenhui, Xiaoyue Liu, Chenzeng Ye, Xiehong Cao, Congjie Gao, und Jiangnan Shen. 2019. „Efficient Lithium Extraction by Membrane Capacitive Deionization Incorporated with Monovalent Selective Cation Exchange Membrane“. *Separation and Purification Technology* 210 (Februar):885–90. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.09.006>.
- Tang, Wangwang, Di He, Changyong Zhang, und T. David Waite. 2017. „Optimization of Sulfate Removal from Brackish Water by Membrane Capacitive Deionization (MCDI)“. *Water Research* 121 (September):302–10. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.05.046>.
- Voutchkov, Nikolay. 2019. *Desalination project cost estimating and management*. CRC Press.
- Yan, Dongxu. 2018. „Membrane Desalination Technologies“. In *A Multidisciplinary Introduction to Desalination*. River Publishers.

- Yeo, Jin-Hee, und Jae-Hwan Choi. 2013. „Enhancement of Nitrate Removal from a Solution of Mixed Nitrate, Chloride and Sulfate Ions Using a Nitrate-Selective Carbon Electrode“. *Desalination* 320 (Juli):10–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.013>.
- Zhao, R., S. Porada, P. M. Biesheuvel, und A. van der Wal. 2013. „Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis“. *Desalination* 330 (Dezember):35–41. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.017>.