

Elektrostatische Entsalzung von Meerwasser

Herbert Weidner ^a

Abstract: Durch elektrostatische Kraft werden Ionen an die Oberfläche von Elektroden gebunden, wodurch der Salzgehalt der Elektrolytflüssigkeit sinkt. Eine mehrstufige Entsalzungskaskade kann das Salz vollständig entfernen. Das Verfahren verwendet keine chemischen Umwandlungen und kann mit handelsüblichen Bauelementen gebaut werden.

Allgemeines

Bisher wurden etwa 150 unterschiedliche Verfahren entwickelt, um Meerwasser zu entsalzen. Das älteste, einfachste, aber auch teuerste Verfahren ist die Destillation bei verringertem Druck. Diese Methode wird beim Betrieb von leistungsfähigen Großanlagen wegen des enormen Energiebedarfes kaum noch verwendet. Für geringe Mengen kann die Strahlungswärme der Sonne genutzt werden, die Versorgung der Bevölkerung mit Trinkwasser gelingt mit diesem Verfahren aber nirgends. Technischer Standard an Land und in Schiffen ist das Verfahren der Umkehr-Osmose, bei dem das Meerwasser durch extrem feine Filter gepresst wird, die für Ionen undurchlässig sind. Nachteilig ist der erforderliche Druck von etwa 80 bar, der durch leistungsfähige Elektropumpen erzeugt werden muss und die Belagbildung auf den Filtern. Exotische Verfahren wie Ausfrieren, Elektrodialyse oder Zentrifugieren scheitern entweder am Energie- oder Zeitbedarf.

Das neue Verfahren basiert auf elektrostatischer Kraft, erfordert weder hohe Temperatur noch großen Druck und besitzt deshalb das Potential für geringen Energiebedarf. Die Anlage lässt sich mit üblichen Bauelementen wie Pumpen, Karbonfasern oder Aktivkohle, PVC-Rohren und Ventilen kostengünstig herstellen. Das Verfahren ist keine Elektrolyse und erzeugt deshalb keine unerwünschten und problematischen Nebenprodukte. Grundlage ist die Eigenschaft der Helmholtz-Schicht, unter dem Einfluss einer geringen elektrischen Gleichspannung Ionen an der Oberfläche elektrischer Leiter zu fixieren. Nach Abschalten der Spannung lösen sich die Helmholtz-Schichten auf und die Ionen diffundieren wieder in die Flüssigkeit. Das Verfahren ist reversibel.

Die elektrostatische Kraft

Meerwasser ist ein starker Elektrolyt, gelöste Salze wie NaCl sind vollständig in elektrisch geladene Ionen gespalten. Die Ionen lassen sich entsprechend ihrer Ladung durch elektrische Felder bewegen (Ladungstrennung).

Ist der Raum zwischen den Platten eines geladenen Kondensators mit Meerwasser gefüllt, werden die gelösten Ionen von der jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode angezogen und bewegen sich darauf zu. Jedes Ion ist von einer Hydrathülle aus H₂O-Dipolen umgeben, die die Beweglichkeit der Ionen im Meerwasser verringert, die Ladung aber nicht neutralisieren kann. Sobald Ionen eine Elektrode erreichen, sind zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Wenn die Elektroden durch eine Isolationsschicht bedeckt sind, sammeln sich so viele Ionen in einer dünnen Lage am Isolator, bis die Ladungsmenge zu beiden Seiten des Isolators gleich ist. Dann ist der mit Meerwasser gefüllte Zwischenraum zwischen den Elektroden feldfrei und die Ionenwanderung kommt zum Erliegen. Die Anzahl der gebundenen Ionen ist proportional zur elektrischen Kapazität und der Höhe der elektrischen Spannung zwischen den Elektroden. So lange die Durchschlagsfestigkeit nicht überschritten ist, findet kein Ladungsausgleich (Elektrolyse) statt.

a) 27. June 2016, email: herbertweidner@gmx.de

- Bei nicht-isolierten Elektroden sind zwei Fälle zu unterscheiden. Wenn die Spannung zwischen den Elektroden kleiner ist als die Zersetzungsspannung (etwa 1,23 Volt) des Meerwassers, werden die Elektroden von einer isolierenden Schicht aus orientierten Wasserdipolen umhüllt (Helmholtz-Schicht) und es gelten alle Ausführungen von Punkt 1. Die Überschreitung der Zersetzungsspannung entspricht einem elektrischen Durchschlag, es erfolgt Elektrolyse, meist mit Gasentwicklung und Veränderung der Elektroden.

Die nachfolgend beschriebene Entsalzung erfolgt mit Betriebsspannungen unterhalb der Zersetzungsspannung des Meerwassers.

Die Helmholtz-Schicht

Die elektrostatische Bindung vieler Ionen an die Oberfläche geladener Elektroden entspricht einer großen Gesamtladung Q . Diese steigt proportional zur Spannung zwischen den Elektroden, der Proportionalitätsfaktor heißt Kapazität C , die Formel lautet $Q=C \cdot U$. Da die Spannung U kleiner ist als die Zersetzungsspannung des Meerwassers, muss die Kapazität C möglichst groß gemacht werden, um eine nennenswerte Entsalzung zu erzielen. Aus der Formel $C=\epsilon_r \epsilon_0 A/d$ folgt, dass die Elektroden eine extrem große Oberfläche A besitzen müssen und die Isolationsschicht extrem dünn sein muss.

Als Elektrodenmaterial bietet sich beispielsweise Aktivkohle an und als Isolationsschicht eine monomolekulare Schicht aus orientierten H_2O -Molekülen, die wie eine Helmholtz-Schicht wirkt. Nachfolgend wird vereinfachend angenommen, dass die Permittivität ϵ_r und die Dicke d der Helmholtz-Schicht unveränderlich sind.

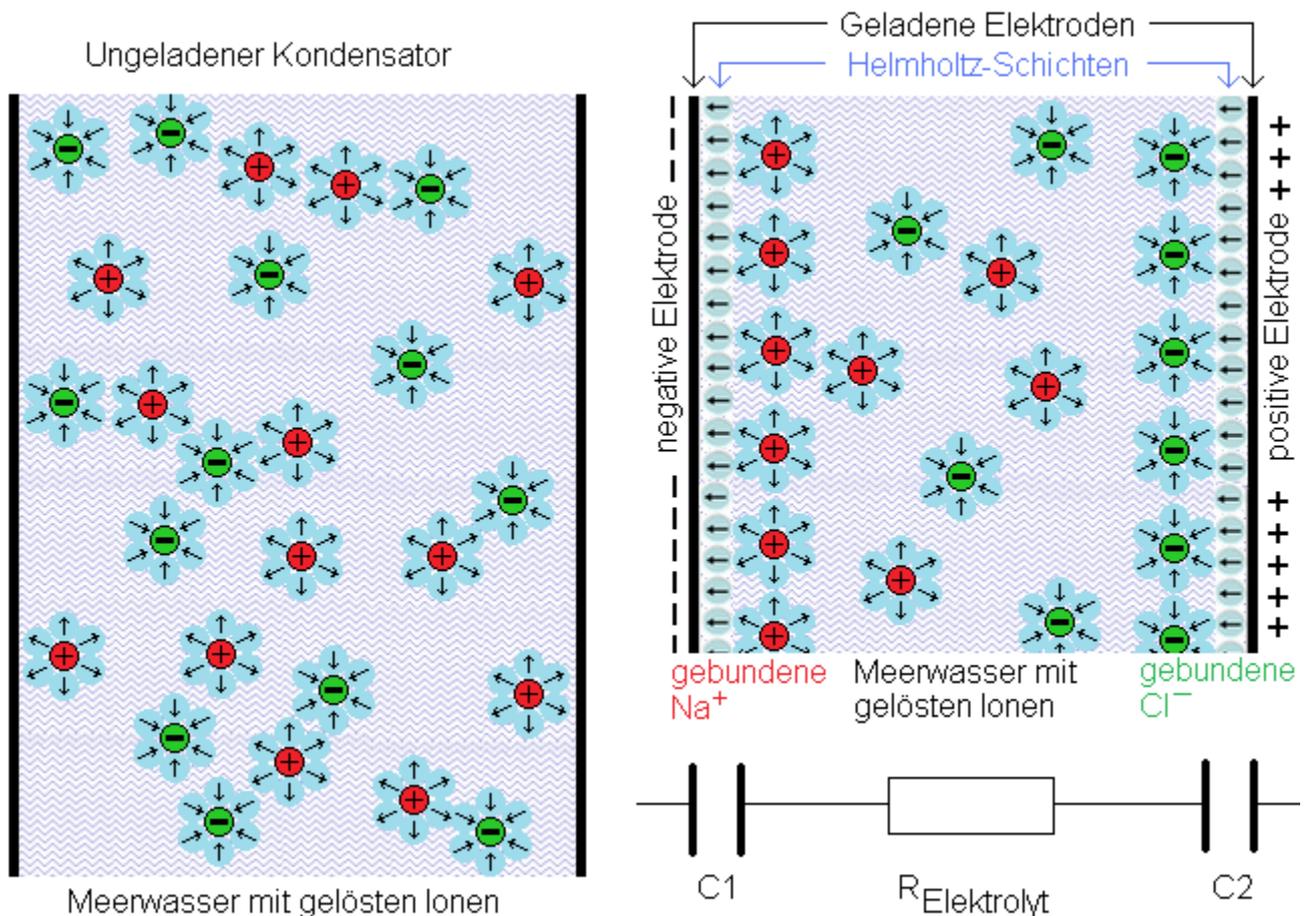


Abbildung 1: Links die ungeordnete Ionenverteilung im Meerwasser. Im geladenen Kondensator (rechts) sind die Ionen in der Umgebung der Elektroden konzentriert.

Sobald die Elektroden des Kondensators geladen werden, orientieren sich die H_2O -Dipole in unmittelbarer Nachbarschaft der Elektroden, ohne ihren Ort zu ändern und bilden spontan die Helmholtz-Schichten. Das sind die Isolatoren von C_1 und C_2 . Mit geringer Verzögerung bewegen sich die Ionen im Meerwasser zu diesen Isolatoren, bilden die Gegenelektroden von C_1 und C_2 und werden durch die elektrostatische Kraft fixiert. Bei hoher Salzkonzentration erfolgt diese gerichtete Ionenwanderung nur in der dünnen Randschicht des Elektrolyten und kommt nach kurzer Zeit zum Erliegen. Mit abnehmender Salzkonzentration wächst die Dicke der Randschicht und die Ionen benötigen bei konstanter Ionenbeweglichkeit mehr Zeit, um ihr Ziel zu erreichen.

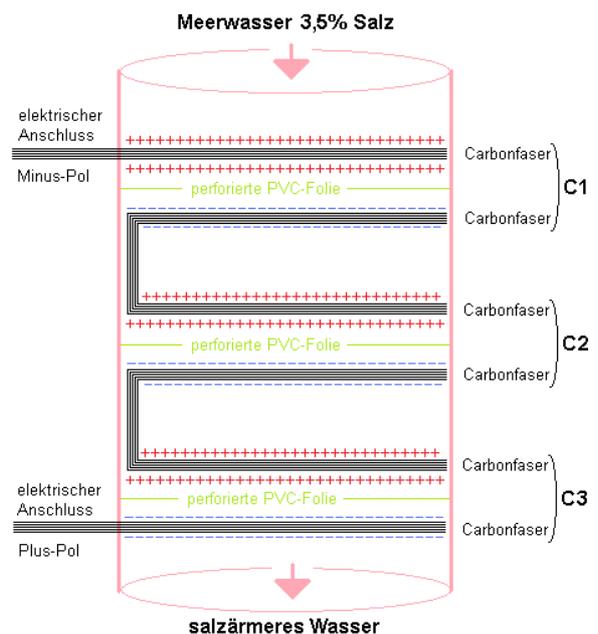
Die Summe der an den Helmholtz-Schichten fixierten (einfach geladenen) Ionen ist genau so groß wie die Anzahl der Elektronen auf der negativ geladenen Platte des Kondensators, die von der Stromversorgung geliefert werden. Da die fixierten Ionen dem Meerwasser entzogen werden, sinkt die Anzahl der frei beweglichen Ionen im Elektrolyten, was einer Entsalzung entspricht.

Der Begriff der „Doppelschicht“ stammt von Hermann von Helmholtz (1853) und bezeichnet eine extrem dünne Isolationsschicht aus orientierten Wassermolekülen, welche die Elektroden von den Ionen trennt. Die Schichtdicke beträgt etwa 1 nm, Folienisolatoren sind mindestens 10000 mal so dick, verringern die Kapazität (bei gleicher Fläche der Elektroden) um diesen Faktor und können entsprechend weniger Ionen binden. Dieser sehr große Unterschied kann nicht durch eine Spannungserhöhung kompensiert werden.

Die Entsalzungseinheit

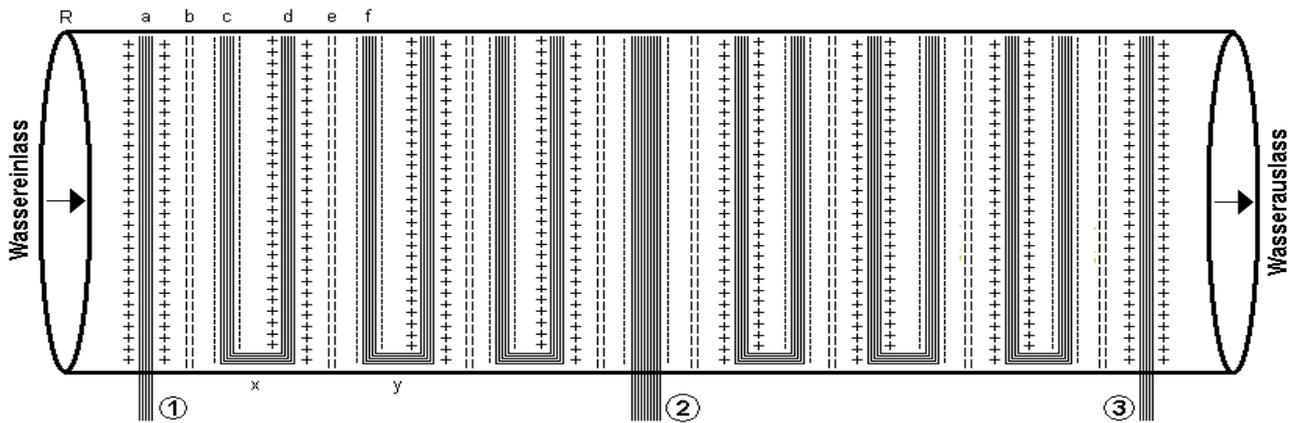
Im Meerwasser sind etwa 3,5 % unterschiedliche Ionensorten gelöst, die durch elektrische Felder entfernt werden sollen. Vorbild sind Supercaps mit Kapazitäten zwischen 10 F und 3000 F, die kommerziell erhältlich sind und sich durch geringes Volumen auszeichnen. Die volumetrische Energiedichte von Supercaps erreicht 10 Wh/dm^3 , die Zellenspannung 2,5 V. Daraus folgt, dass ein dm^3 die Gesamtladung 14400 As speichern kann, das entspricht $9 \cdot 10^{22}$ einfach geladenen Ionen. Da Meerwasser etwa $5 \cdot 10^{23} \text{ Na}^+$ bzw. Cl^- -Ionen pro Liter enthält, sollte ein entsprechender Aufbau etwa 15 % der im Meerwasser enthaltenen Ionen binden können.

Es ist sehr aufwändig, in einer einzigen Stufe vollständige Entsalzung zu erreichen. Deshalb besteht die gesamte Anlage aus mehreren Entsalzungseinheiten (ESE), die nach einem speziellen System verbunden werden.



Elektrisch gesehen ist eine ESE eine Serienschaltung aus vielen Kondensatoren (im Bild sind nur drei gezeichnet), deren Spannung periodisch zwischen Null und einem festen Wert geändert wird, um die Ionen aus dem Wasser zu entfernen. Alle Kondensatoren einer ESE befinden sich in einem isolierenden Rohr (beispielsweise PVC), das vom Meerwasser durchströmt wird. Nur die Anschlüsse des ersten und letzten Kondensators sind zugänglich und notwendig.

Jeder Kondensator besteht aus zwei Lagen Karbonfasern oder Platten aus Aktivkohle, die durch einen Separator (z.B. aus Glasfaser) voneinander isoliert sind, damit das Meerwasser hindurch strömen kann. Der flache Aufbau quer zur Strömungsrichtung des Wassers erlaubt schnelles und vollständiges Auf- und Entladen aller Kondensatoren innerhalb der Zykluszeit von einigen Sekunden.



Die oben beschriebene ESE hat den elektrischen Nachteil, dass zwischen dem Ein- und Ausgang ein Potentialunterschied von einigen Volt herrscht. Das führt zu Komplikationen bei Aufbau und Wartung, weil Meerwasser elektrisch leitet. Der Potentialunterschied verschwindet, wenn zwei ESEs mit entgegengesetzter Polung eine Einheit bilden. Die Kondensatoranschlüsse an den zugänglichen Enden einer ESE ((1) und (3)) werden elektrisch geerdet und sind deshalb berührungssicher. Die Betriebsspannung wird in der Mitte der ESE (2) angeschlossen. Der unterschiedliche Verlauf der elektrischen Feldlinien innerhalb einer ESE beeinträchtigt nicht die Funktionsweise.

Strukturierte Oberflächen der Elektroden

Will man dem Meerwasser viele Ionen entziehen, müssen die Kondensatoren große elektrische Ladung binden. Da die Spannung an keinem Kondensator die Zersetzungsspannung des Meerwassers überschreiten darf, muss die (elektrische) Kapazität C maximiert werden. Permittivität und Dicke der Helmholtz-Schicht bleiben etwa konstant. Deshalb bleibt als einziger Weg, die benetzte Oberfläche der Elektroden zu vergrößern.

Aktivkohle: Die Anzahl der elektrostatisch gebundenen Ionen ist proportional zur aktiven Oberfläche der Elektroden und lässt sich durch den Einsatz von porösem Material wie Aktivkohle (2000 m^2/g) oder Kohlenstoff-Aerogel enorm steigern. Man erreicht Kapazitäten von über 250 Farad pro Gramm. Beim Anlegen einer Spannung in Höhe der Zersetzungsspannung wird eine Ladung von 250 As pro Gramm gebunden. Das entspricht $1,6 \cdot 10^{21}$ Na^+ -Ionen mit der Gesamtmasse 0,06 g. Da ein Gramm Meerwasser nur $5 \cdot 10^{20}$ Na- bzw. Cl-Ionen enthält, sollte sich mit dieser Methode die Salinität des Meerwassers in wenigen Schritten auf Null senken lassen. Eine weitere Steigerung durch den Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhrchen oder Graphen erscheint möglich.

Aktivkohle besitzt zwar eine extrem große (innere) Oberfläche, ist aber nur schwach elektrisch leitfähig. Die engen Hohlräume verzögern den Austausch des Wassers. Stundenlanges Erhitzen auf etwa 3000 °C („Graphitierung“) verbessert die Leitfähigkeit, man erreicht aber auch dann kaum zufriedenstellenden Werte. Die riesige elektrische Kapazität der Aktivkohle und der hohe Bahnwiderstand ergeben eine hohe Zeitkonstante $t = R \cdot C$ für die notwendigen Umladungen.

Kohlenstofffasern: Ein Gewebe aus *Karbonfasern* ist sehr gut elektrisch leitfähig, die Oberfläche und damit die Kapazität ist – bei gleicher Masse – allerdings deutlich geringer als bei Aktivkohle. Beides zusammen verringert die Zeitkonstante t auf einige Sekunden.

Ein 1 m langes Bündel aus 10000 Fasern mit jeweils 6 μm Durchmesser hat 0,19 m^2 Oberfläche und einen Längswiderstand von 57 Ohm. Der Stromfluss durch diesen relativ geringen Widerstand erzeugt wenig Verlustwärme, die das umgebende Wasser aufnimmt.

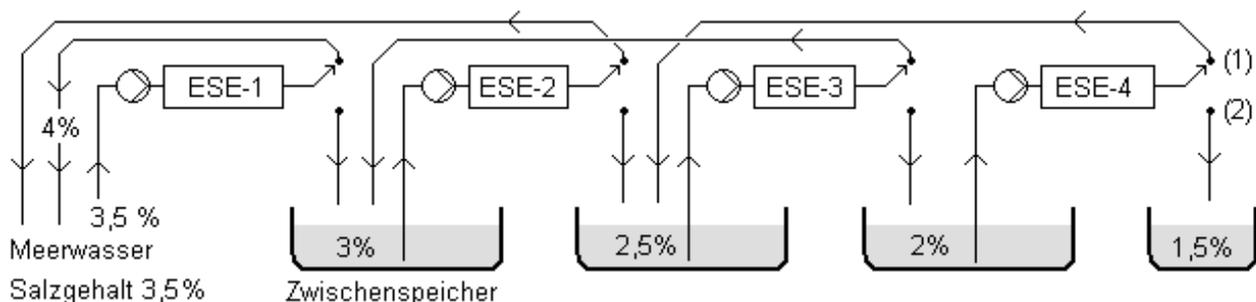
Ein Quadratmeter Karbongewebe der Dicke 0,5 mm besitzt etwa 400 g Masse und wird aus 222 cm^3 Faser gewebt; bei einer Dichte von 1,8 g/cm^3 beträgt die gesamte Fadenlänge 7900 km mit einer Oberfläche von 150 m^2 . Die spezifische Oberfläche liegt bei nur 0,4 m^2/g und ist etwa um den Faktor 5000 geringer als von Aktivkohle. Die Kapazität gegen das umgebende Meerwasser beträgt

etwa 10 F und beim Anlegen einer Spannung knapp unterhalb der Zersetzungsspannung wird eine Ladung von 10 As gebunden. Das entspricht $6 \cdot 10^{19}$ Na⁺-Ionen. Im Karbongewebe haben etwa 280 Gramm Meerwasser Platz, das $1,4 \cdot 10^{23}$ Na- bzw. Cl-Ionen enthält. Mit etwa $2 \cdot 2300$ m² Karbongewebe sollten sich alle Ionen elektrostatisch in elektrischen Doppelschichten binden lassen.

Eine Verringerung des Durchmessers der Karbonfasern auf 2 µm würde die Faserlänge verneunfachen und die gesamte Oberfläche um den Faktor 27 steigern. Das reduziert zwar die benötigte aktive Fläche auf $2 \cdot 83$ m², der Längswiderstand der Fasern würde aber auf den 81-fachen Wert steigen. Nachteilig ist aber die zunehmende Zeitkonstante $t = R \cdot C$ für die elektrische Auf- und Entladung, was aber die Arbeitsgeschwindigkeit sehr stark verringert. Diese Variante kann in einer Kleinanlage mit verringertem Wasserdurchsatz sinnvoll sein.

Die Entsalzungskaskade

Die vollständige Entsalzung des Meerwassers erfolgt stufenweise. Das Bild zeigt den Rohrleitungsplan einer Kaskade aus vier baugleichen Einheiten. Jede Einheit besteht aus einer Kreiselpumpe am Anfang der ESE und einem Hydraulikschalter am Ende.



Die Zahlenwerte gelten unter der Annahme, dass jede Entsalzungseinheit den Salzgehalt um 0,5 % senken kann. Der tatsächliche Trennfaktor muss experimentell ermittelt werden. Die Kaskade kann sinngemäß nach rechts verlängert werden, bis in der letzten Stufe der angestrebte Salzgehalt unterschritten wird. Die Wiederverwendung des teilweise entsalzten Wassers verringert den Energiebedarf.

Die Entsalzung erfolgt in folgenden Schritten:

1. Die ESE ist mit Meerwasser gefüllt, der Salzgehalt beträgt 3,5 %. Der Anschluss der ESE wird mit der Spannungsversorgung verbunden. Enthält das Rohr n Kondensatoren, ist die Gesamtspannung n -mal so groß wie die Zersetzungsspannung der Meerwassers. Bei gleichartigen Kondensatoren stellen sich die korrekten Einzelspannungen automatisch ein und man kann meist auf eine Symmetrierung verzichten.
2. Die Na⁺ – Ionen lagern sich an den negative Elektrode und werden durch elektrostatische Kräfte an der dünnen Helmholtz-Schicht fixiert, sich sich um jede Karbonfaser bildet. Der positive Pol bindet genauso viele Cl⁻ – Ionen. Entsprechendes gilt auch für andere Ionensorten wie Ca und Mg. Diese gebundenen Ionen fehlen dem Wasser außerhalb der Helmholtz-Schichten, was einer Entsalzung entspricht. Mehr Karbonfasern können mehr Ionen binden, vergrößern aber auch den Strömungswiderstand.
3. Bei unveränderter Spannung wird das Wasser in der ESE ausgetauscht. Durch Nachpumpen von Meerwasser (3,5 %) wird das teilweise entsalzte Wasservolumen (3 % Salzgehalt) in ein Reservoir geleitet. Bei eingeschalteter Spannung haften die gebundenen Ladungsträgern, getrennt durch die Helmholtz-Schicht, fest an den Karbonfasern und lassen sich bei geringer Geschwindigkeit nicht durch die Bewegung des Wasser fortspülen.
4. Die ESE wird von der Spannungsversorgung abgeklemmt und kontrolliert entladen (nicht kurzgeschlossen). Diese Wiedergewinnung der Energie steigert den Wirkungsgrad der

Anlage. Die Helmholtz-Schichten verschwinden, die Ionen lösen sich von den Elektroden, diffundieren zurück in das Wasser und die Salinität in der ESE steigt auf 4 %. Es wird so viel Meerwasser nachgepumpt, dass dieses salzreiche Wasser aus dem Rohr in einen Behälter fließt und die ESE wieder mit Meerwasser (3,5 % Salzgehalt) gefüllt ist.

Durch zyklische Wiederholung dieser Schritte trennt die ESE das Wasservolumen in zwei Teilmengen mit unterschiedlichem Salzgehalt, die nacheinander das ESE verlassen. Die Trennung erfolgt durch Umlenkung des Wasserstromes. Der Anteil mit verringertem Salzgehalt fließt in ein Auffangbecken. Der Anteil mit erhöhtem Salzgehalt wird „Brine“ genannt und kann in das Meer zurück gepumpt oder - in einem mehrstufigen System - wiederverwendet werden. Die Zwischenspeicherung des teilweise entsalzten Wassers in Reservoirs erlaubt einen asynchronen Betrieb der aufeinander folgenden Blöcke und vereinfacht die Überwachung der Funktionsweise.

Abhängig von der technischen Realisierung und der Salinität können sich unterschiedliche Werte für den Entsalzungsgrad pro ESE ergeben. Das kann durch die Anzahl der Kaskadenstufen korrigiert werden.

Das Wasser durchquert eine ESE-Rohr der Länge L mit der Geschwindigkeit v und benötigt dafür die Zeit L/v . Eine einfache Zeitsteuerung reagiert auf keine Ungenauigkeiten dieser Werte und deshalb wird das Ventil am Ende der ESE nicht immer zum richtigen Zeitpunkt umschalten. Dann wird Wasser in das falsche Reservoir geleitet und die Ausbeute sinkt. Eine Regelung kann den optimalen Umschaltzeitpunkt durch (induktive) Messung der Leitfähigkeit am Ausgang der ESE finden und die Ausbeute an entsalztem Wasser steigern. Das Protokoll der Messungen kann auch schleichende Änderungen dokumentieren.

Wassermengen

Wegen der Rückführung unterscheiden sich die Umlaufmengen aufeinander folgender Entsalzungsstufen. In der Tabelle zeigen die beiden Pfeile, woher die dritte Stufe das Wasser bezieht. Diese Menge (Salinität 2,5 %) wird durch die ESE in zwei gleich große Teilmengen getrennt, die sich im Salzgehalt unterscheiden und deshalb in benachbarten Stufen weiter behandelt werden.

Salzgehalt		3,5%	3,0%	2,5%	2,0%	1,5%	1,0%	0,5%
	Aus dem Meer	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Stufe 6	Stufe 7
Input	1000	1750	1500	1250	1000	750	500	250
Out - 0,5%		875	750	625	500	375	250	125
Out + 0,5%		875	750	625	500	375	250	125
	4% in das Meer							

Bei diesem Aufbau der Kaskade wird der größte Teil des vorgereinigten Meerwassers als *Brine* in das Meer zurück geleitet, nur ein geringer Teil (125 Einheiten) verlässt die Kaskade als Trinkwasser (grünes Feld). Der Wasserumsatz innerhalb der Kaskade beträgt

$$u = \frac{7000}{125} = 56 \quad \text{Pro Liter Trinkwasser müssen 56 Liter salzhaltiges Wasser gefiltert werden.}$$

Falls das Angebot an Meerwasser begrenzt ist, beispielsweise durch hohe Transportkosten, lässt sich die Salinität der *Brine* durch eine symmetrische Kaskade erhöhen. Das vergrößert den apparativen Aufwand und die Umlaufmenge innerhalb der Anlage und verringert die abzuführende Menge konzentrierter Salzlösung.

Die folgende Tabelle zeigt die Wassermengen in einer symmetrischen Kaskade, wobei die gleiche Menge (1000 Einheiten) vorgereinigtes Meerwasser in die siebte Stufe gespeist wird. Dazu addieren sich jeweils 3000 Einheiten Wasser von den beiden benachbarten Stufen.

Salzgehalt	6,5%	6,0%	5,5%	5,0%	4,5%	4,0%	3,5%	3,0%	2,5%	2,0%	1,5%	1,0%	0,5%
	Stufe 1	Stufe 2	Stufe 3	Stufe 4	Stufe 5	Stufe 6	Stufe 7	Stufe 8	Stufe 9	Stufe 10	Stufe 11	Stufe 12	Stufe 13
Input	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	6000	5000	4000	3000	2000	1000
Out - 0,5%	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3000	2500	2000	1500	1000	500
Out + 0,5%	500	1000	1500	2000	2500	3000	3500	3000	2500	2000	1500	1000	500
	7% in das Meer												

Ein Vergleich mit der unsymmetrischen Kaskade zeigt: Die symmetrische Kaskade enthält die siebenfache Wassermenge und ist entsprechend größer zu bemessen. Dafür steigt die Trinkwassermenge von 125 auf 500 Einheiten und der spezifische Energiebedarf erhöht sich um 75 %, denn der Wasserumsatz innerhalb der Kaskade beträgt nun $u = \frac{49000}{500} = 98$

Abschließende Bemerkung

Möglicherweise kann das beschriebene Verfahren zur Entsalzung von Meerwasser die Energiekosten so weit senken, dass das entsalzte Wasser zur Bewässerung von Feldern eingesetzt werden kann. Das würde die Ernährungssituation in weiten Teilen der Welt revolutionieren.