

## **Wasserreinigung mit Nanomagnetpartikeln**

Ein weltweit steigender Lebensstandard und eine immer weiter wachsende Bevölkerung gehen einher mit einem zunehmenden Bedarf an Rohstoffen, unter anderem beispielsweise an wertvollen Metallen oder Nährstoffen wie Phosphat. Deren natürliche Reserven werden mehr und mehr ausgebeutet, um die Nachfrage zu befriedigen. Dies kann in Zukunft zu einer Verknappung vieler wichtiger Elemente führen. Um dem entgegen zu wirken, müssen Prozesse entwickelt werden, durch die eine Dissipation dieser Stoffe verhindert und eine Rückgewinnung ermöglicht wird.

Eine der Senken für Wertstoffe in gelöster Form ist Wasser, welches damit zu einer beachtenswerten zukünftigen Quelle rückgewinnbarer Rohstoffe werden könnte. Die Extraktion darin gelöster Stoffe würde zudem nicht nur dazu beitragen, deren Dissipation und damit Verlust zu stoppen, sondern auch das Wasser selbst – welches letztendlich unser wertvollster Rohstoff ist – zu reinigen und so beispielsweise als Trinkwasser wieder nutzbar zu machen.

Eine Möglichkeit dieser Herausforderung zu begegnen, ist der Einsatz von maßgeschneiderten Magnetträgerpartikeln. Deren Entwicklung und Nachweis ihrer prinzipiellen Einsetzbarkeit für Wasserreinigung und Wertstoffrückgewinnung war die Zielsetzung dieser Arbeit.

Dafür wurden neuartige, mikrometergroße, superparamagnetische Nanokompositmikropartikel synthetisiert. Mit einer entsprechenden chemischen Modifikation ihrer Oberfläche können solche Partikel genutzt werden, um im Wasser gelöste Substanzen einzufangen. Nach einer magnetischen Abtrennung ist das Wasser von diesen Stoffen befreit. Durch eine anschließende Regeneration der Partikel werden zum Beispiel Wertstoffe zurückgewonnen. Der Nanoeffekt Superparamagnetismus wird ausgenutzt, um solche Partikel magnetisch zu schalten. In einem äußeren Magnetfeld werden sie magnetisiert und von einem Feldgradienten angezogen; ohne Feld aber verschwindet die Partikelmagnetisierung vollständig. Dadurch sind die Partikel ohne magnetische Agglomeration redispersierbar, so dass der gesamte Prozess mehrfach wiederholt werden kann.

In einem Batch-, sowie einem kontinuierlichen Syntheseverfahren wurden undefinierte, lose Agglomerate (mit einer breiten Größenverteilung von 1–200  $\mu\text{m}$ ) von superparamagnetischen

Nanopartikeln (Durchmesser ~10 nm) aus einer Eisensalzlösung gefällt. Die Agglomerate wurden mit verdünnter Salpetersäure zu einem Sol (Dispersion von Nanopartikeln, mit einem hydrodynamischen Durchmesser von 10–20 nm) dispergiert.

Die Struktur der gefällten, sowie der salpetersauer peptisierten Nanopartikel wurde mit Röntgenmethoden (XRD, XANES, EXAFS, SAXS) untersucht. In beiden Fällen liegt Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) vor. Durch Röntgenanalysen, in Kombination mit HRTEM Untersuchungen, konnte zudem aufgezeigt werden, dass die peptisierten Partikel oberflächlich angeätzt sind.

Ungerichtete Brownsche Kräfte, die auf dispergierte Nanopartikel wirken, sind (normalerweise) deutlich größer als die eines Magnetfeldgradienten (zum Beispiel eines Handmagneten), weshalb eine Abtrennung der Nanopartikel aus einem Fluid so nicht möglich ist. Vielmehr wandert das gesamte Sol – ein sogenanntes Ferrofluid – im Magnetfeldgradienten. Im Hinblick auf die angestrebte Anwendung der Wasserreinigung und Wertstoffrückgewinnung werden jedoch separierbare Trägerpartikel benötigt. Aus diesem Grund wurden die Nanopartikel in eine Silicamatrix eingebunden, um so mikrometergroße Kompositpartikel zu erhalten. Der Superparamagnetismus wird dabei auf die Mikrometerskala übertragen. Die Partikel dieser Größe sind sehr gut abtrennbar.

In Vorbereitung auf die Mikropartikelherstellung wurden die dispergierten Nanopartikel zunächst mit Milchsäure (LA) oder dem Polycarboxylatetherpolymer MELPERS4343 (MP) stabilisiert, um eine unkontrollierte Agglomeration bei der Synthese der Silicamatrix (durch pH-Änderung oder Chemikalienzugabe) möglichst zu verhindern.

Der elektrosterische Abstoßungsmechanismus der MP modifizierten Nanopartikel wurde im Detail untersucht.

Die stabilisierten Sole wurden mit zwei Silicaprekursoren zur Reaktion gebracht [TEOS: Tetraethoxysilan bzw. SS: Natriumsilikatlösung (Wasserglas)]. Nicht nur durch die Hydrolyse-Kondensationsreaktionen von TEOS, sondern auch durch Fällung von Silica aus SS in einer ammoniakalischen Umgebung in Anwesenheit von Nitrat können chemisch (pH 0–12) und mechanisch stabile, superparamagnetische Nanokompositmikropartikel erhalten werden (durchschnittliche Größe: 20  $\mu\text{m}$ ; Sättigungsmagnetisierung: 30 emu/g; spezifische

Oberfläche: 75 m<sup>2</sup>/g). Das dafür entwickelte, wasserglasbasierte Verfahren ist einfach, schnell, kostengünstig und aufskalierbar.

An den verschiedenen Nanokomposit-Partikelsystemen wurde untersucht, in wieweit die Stabilisierung (LA oder MP) und die Silicamatrix (basierend auf TEOS oder SS) Einfluss auf magnetische Eigenschaften haben. Die Stabilisierung der Nanopartikel bestimmt deren Verteilung in der Matrix (TEM) und damit deren magnetische Wechselwirkungen (ZFC/FC-Messungen). Unabhängig von der Silicamatrix lagen LA stabilisierte Nanopartikel homogener verteilt vor, woraus eine einheitlichere magnetische Interaktion im Vergleich zu MP stabilisierten Nanopartikeln resultierte. Bei MP modifizierten Nanopartikeln wurde eine Clusterung in den Kompositen beobachtet. Es konnten Indizien für eine Polydispersität der Cluster anhand von Messung der magnetischen Interaktionen mittels ZFC/FC-Untersuchungen gefunden werden. Solche Messungen könnten generell genutzt werden, um die Verteilung von Nanopartikeln in Kompositen zu ermitteln.

Für Anwendungen als magnetisch abtrennbare Fängerpartikel wurden die Oberflächen der Nanokompositmikropartikel auf folgende Weise modifiziert.

Selektive Adsorption von Hg(II)-Ionen wurde durch eine Silanisierung mit 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan erreicht. Eine hohe Selektivität für Cu(II)-Ionen wurde durch Imprägnierung der Partikel mit 2-Hydrox-5-Nonylacetophenon Ketoxim (LIX84) erzielt. Die Affinität beider Modifikationen zu ihren Zielionen gegenüber anderen Elementen wurde in einer Lösung von unterschiedlichen Schwermetallionen getestet. Die Partikel wurden regeneriert und mehrfach wiederverwendet.

Für die Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser wurde ein Ionentauscher auf die Partikel aufgebracht. Dazu wurden Layered double hydroxides (LDH), Tonminerale, welche selektiv Anionen interkalieren können, aus wässrigen Lösungen in verschiedenen Zusammensetzungen ausgefällt (MgAl, MgFe, MgAl-Zr, MgFe-Zr LDH), mit XRD, ICP-OES und DTA-TG untersucht und durch Ultraschallbehandlung auf den Mikropartikeln deponiert. Dies war sowohl im Batch- als auch in einem kontinuierlichen Verfahren (Ultraschalldurchflusszelle) möglich. Die so erhaltenen Kompositpartikel sind gut magnetisch separierbar und haben eine spezifische Oberfläche von ca. 100 m<sup>2</sup>/g. Die Partikelsysteme wurden in Abwasser auf ihre Phosphatadsorptions-Kapazität und -Selektivität getestet. Für

das beste System (MgFe-Zr-Mikopartikelsystem) wurde die Adsorptionskinetik bei verschiedenen pH-Werten, sowie die Adsorptionsisotherme bestimmt. Die Wiederverwendbarkeit der Partikel wurde in 15 Adsorptions-Desorptionszyklen im Labormaßstab demonstriert. Zudem wurde ein erstes Pilotanlagenexperiment mit 125 l Abwasser durchgeführt.

Unmodifizierte Nanokompositmikropartikel wurden als Flockungshilfsmittel für eine Eisenhydroxid-Fällung verwendet. Durch sie werden in Wasser gelöste Schwermetallionen mitgefällt und eingefangen. Der Niederschlag bildet sich bzw. adsorbiert auf der Oberfläche der Mikropartikel und wird zusammen mit ihnen in einem Magnetfeldgradienten abgetrennt. In einer sauren Regenerationslösung werden die Partikel durch Auflösen der Hydroxidflocken gereinigt. Dabei schützt die Silicaoberfläche die superparamagnetischen Magnetitpartikel vor der Säure. Die Mikropartikel werden erneut eingesetzt. Eine Wiederholung des Abtrenn- und Regenerationsprozesses führt zu einer Anreicherung der Schwermetallionen in der Waschlösung, wodurch der Weg für ein anschließendes Recyclingverfahren bereitet wird.

In der vorliegenden Arbeit wurde die prinzipielle Funktionalität von superparamagnetischen Nanokompositmikropartikeln für die Wasserreinigung und Rückgewinnung von Wertstoffen gezeigt. Eine Voraussetzung für eine technische Anwendung der Partikel ist die Optimierung des Syntheseprozesses für ihre großmaßstäbliche Herstellung. Des Weiteren ist die systematische Untersuchung der Oberflächenfunktionalisierungen wichtig. In diesem Zusammenhang sollte der Verlust an funktionellen Gruppen, bzw. im Falle von Phosphatrecycling der Verlust an LDH, genau nachverfolgt werden. In Kombination mit einem besseren Verständnis der Verknüpfungsmechanismen der funktionellen Moleküle (oder Verbindungen) mit der Oberfläche der Partikel könnte es so möglich sein, die Verknüpfungsstabilität zu verbessern und damit Verluste zu verringern oder zu vermeiden. Das gilt vor allem für das LDH System, da Ablösen von LDH, während der Durchführung des ersten Pilot-Versuchs zur Phosphatrückgewinnung, eine der möglichen Ursachen für eine Verminderung der Phosphatadsorptionsleistung gewesen sein könnte. Darüber hinaus sollte der Einfluss unterschiedlicher Abwasserchemie auf das Adsorptionsverhalten und die Selektivität der Partikel untersucht werden. Zu guter Letzt gilt es einen Weg zu finden, wie die angereicherten Wertstofflösungen tatsächlich in nutzbare Produkte überführt werden können, beispielsweise Phosphat in Düngemittel oder Schwermetalllösungen in Metalle. In diesem Zusammenhang wird es entscheidend sein, zunächst den Desorptions- und

Rückgewinnungsprozess zu optimieren um angereicherte Wertstoffe in einer Quantität und Qualität zu bekommen, die über das, was in den ersten Ergebnissen in der vorliegenden Arbeit zur prinzipiellen Machbarkeit des Verfahrens gezeigt wurde, hinausgeht.

Grundsätzlich stellen die Partikel eine Technologieplattform für eine Vielzahl von Anwendungsfeldern dar (Abbildung 1). Geeignete (neue) Oberflächenmodifikationen der Partikel machen diese zu (selektiven) Fängern für eine Vielzahl anorganischer (zum Beispiel Schwermetalle) oder organischer (zum Beispiel Medikamentenrückstände, Pestizide etc.) Spurenstoffe in Wässern. Rückgewinnung von Wertstoffen aus Prozesswässern ist denkbar; in diesem Zusammenhang wäre es möglicherweise besonders attraktiv, wenn es gelänge, das Prinzip der Magnetpartikelabtrennung mit elektrochemischen Abscheideverfahren zu kombinieren. Im Bereich der Biotechnologie könnten die Partikel ebenfalls Anwendung finden und – aufgrund der Kostengünstigkeit der Chemikalien, die zu ihrer Herstellung benötigt werden, sowie ihrem Aufskalierungspotenzial – zu anderen bereits bestehenden Partikelsystemen konkurrenzfähig sein. Ein weiterer interessanter Forschungsbereich ist Signalverstärkung mithilfe der Partikel: Hierbei ist angedacht, dass eine hochverdünnte Substanz in Lösung von den Partikeln eingefangen und durch ein Magnetfeld zu einem Sensor transportiert wird. Die Aufzeichnung eines Signals (Fluoreszenz, Lichtabsorption, elektrochemische Potenzialänderung etc.), zurückgeführt auf den an die Partikel gebundenen Stoff, würde dessen Nachweis ermöglichen.

Als ein letztes Einsatzfeld das hier Erwähnung finden soll (neben noch vielen weiteren Möglichkeiten) könnte es lohnend sein, teure anorganische (zum Beispiel Platingruppenmetalle) oder bioorganische (zum Beispiel Enzyme) Katalysatoren auf den Partikeloberflächen zu immobilisieren. Feinverteilte Katalysatorpartikel in einem Fluid würden zu schnellen Reaktionsumsätzen führen, da die Diffusionswege der Reaktanten kurz sind. Durch Magnetseparation wäre die Rückgewinnung und Wiederverwendbarkeit der Katalysatoren aus den Reaktorlösungen auf einfache Weise möglich.



*Beispiele potenzieller Anwendungsfelder superparamagnetischer Nanokompositmikropartikel*

*Synthesis and Characterisation of Superparamagnetic Nanocomposite Particles for Water Purification and Resources Recovery, Dissertation von Karl Mandel, durchgeführt am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg, Betreuer: Prof. Dr. Gerhard Sextl, Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese und Leiter des Fraunhofer ISC, kostenloser Download: [http://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/files/6765/Karl\\_Mandel\\_Dissertation.pdf](http://opus.bibliothek.uni-wuerzburg.de/files/6765/Karl_Mandel_Dissertation.pdf)*

*Karl Mandel wurde am 2. Dezember 2014 für seine Dissertation in Berlin mit dem Deutschen Studienpreis der Körber-Stiftung in der Sektion Natur- und Technikwissenschaften ausgezeichnet.*