

Zur Herstellung von glasgekapselten superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikeln für die Entfernung von Schwermetallionen aus Industrieabwässern

T. S. Müller, P. Rogin, M. Mennig, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien gem. GmbH (INM), Saarbrücken

Einleitung

Die etablierten Techniken zur Aufarbeitung schwermetallbelasteter Industrieabwässer haben verschiedene Nachteile. Sie haben geringe Selektivitäten, produzieren große Mengen von Schlämmen oder sind nur schwer im Sinne eines Recyclings in den Produktionsprozeß integrierbar. Ausserdem versagen sie oft bei geringen Schwermetallkonzentrationen.

Durch die Kombination von gekapselten superparamagnetischen Eisenoxidnanopartikeln mit einer Oberflächenmodifikation durch Komplexbildner sollte ein Partikelsystem zur Abtrennung von Schwermetallionen aus wässrigen Systemen entwickelt werden. Diese Partikel sollten Metallionen komplexieren und anschliessend magnetisch abgetrennt werden. Nach einer Aufarbeitung sollten die Partikel resuspendiert und wiederverwendet werden. Aus Gründen der chemischen Stabilität ebenso wie einer leichteren magnetischen Abtrennung und eines verbesserten Handlings war dazu die Entwicklung eines glasgekapselten Kompositpartikelsystems nötig.

Synthese der superparamagnetischen Kompositpartikel

Es wurde eine neue Klasse von superparamagnetischen Kompositpartikel (SPMK) mit Größen im Bereich von 1 bis 5 µm entwickelt. Diese bestehen aus Borosilicatglaskügelchen, in die Eisenoxidnanopartikel eingebaut wurden und deren Oberfläche mit verschiedenen Komplexbildnern für Schwermetalle modifiziert wurde.

Elektrostatisch stabilisierte Suspensionen von Nanopartikeln des magnetischen Eisenoxides Maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) mit Durchmessern von 10 - 30 nm und Magnetisierbarkeiten von bis zu 80 EMU / g wurden über einen nasschemischen Weg der wachstumskontrollierten Fällung aus wässrigen Lösungen hergestellt. Diese Eisen-

oxidnanopartikel besitzen superparamagnetische Eigenschaften: Unter dem Einfluss eines äußeren Magnetfeldes werden solche Partikel magnetisiert, nach Abschalten des Feldes bleibt jedoch keine remanente Magnetisierung übrig, so dass diese Partikel nicht aggregieren. Einzelne Eisenoxidnanopartikel sind allerdings chemisch nicht stabil und wegen ihrer geringen Magnetkraft nicht magnetisch abtrennbar.

Erst durch den Einbau der Eisenoxidnanoteilchen in die Borosilicatmikrokugeln wird das geringe magnetische Moment der Nanoteilchen vervielfacht, so dass Teilchen mit genügender Magnetkraft und damit auch anwendungstauglichen Abtrenngeschwindigkeiten erhalten werden konnten. Nach der Abtrennung lassen sie sich wieder agglomeratfrei resuspendieren.

Das Borosilikatglas-Matrixmaterial wird über einen nasschemischen Sol-Gel-Prozess aus den organischen Vorstufen Tetraethoxysilan und Triethylborat (Zielzusammensetzung : 0,8 SiO₂ 0,2 B₂O₃) synthetisiert. Dieses Sol wird mit der Eisenoxidsuspension vermischt, wobei ein Volumenanteil des Eisenoxids in den SPMK von ca. 15 % angestrebt wurde, und in einem Sprühtrocknungsprozess bei 200 °C in Kompositgelpartikel, die tausende, isolierte Nanopartikel enthalten, überführt. Diese SPMK verfügen über Durchmesser zwischen 1 und 3 µm und Sättigungsmagnetisierungen von 17 - 25 EMU / g.

Verdichtung der SPMK

Die aus der Sprühtrocknung erhaltenen Partikel verfügen allerdings noch nicht über notwendige chemische Stabilität. Die Maximaltemperaturen von 180 – 200 °C führen nicht zur Ausbildung von porenfreien Partikeln. Im Kontakt zu aggressiven Medien können insbesondere die Eisenoxidnanopartikel angegriffen werden, was zum Verlust der magnetischen Eigenschaften führt. Systematische Untersuchungen (siehe Abb. 1) des Verhaltens der Partikel bei Temperaturbehandlungen bis 600 °C zeigten, dass die magnetischen Eigenschaften bei Temperaturen bis 400 °C besser werden. In Abb. 1 erkennt man eine Steigerung der Sättigungsmagnetisierung um 10 – 15 % durch Reduktion des Gehaltes der Partikel an organischen Resten. Temperaturen über 400 °C führen dagegen zu einer deutlichen Verschlechterung der magnetischen Eigenschaften. Ab etwa 600 °C verschwindet die Magnetisierbarkeit völlig, da sich die thermodynamisch stabilere, aber unmagnetische Hämatitphase (α -Fe₂O₃) bildet.

Die chemische Stabilität der Partikel wiederum steigt mit wachsender Temperatur. Während Partikel, die nur im Sprühtrockner getrocknet wurden, in 1 N Natronlauge aufgelöst werden oder auf eine einstündige Behandlung mit 5 % Oxalsäurelösung bei 40 °C mit Entfärbung unter Auflösung der Eisenoxidnanopartikel reagieren, hatten mit höheren Temperaturen behandelte Partikel diesen Angriffen immer besser Stand. Partikel, die bei 400 °C verdichtet wurden, zeigen unter dem Angriff der Oxalsäure nahezu keinen Verlust an Magnetisierbarkeit mehr.

Daher wurden die Partikel vor der Weiterverarbeitung einer Temperaturbehandlung über 12 Stunden bei 400 °C unterzogen.

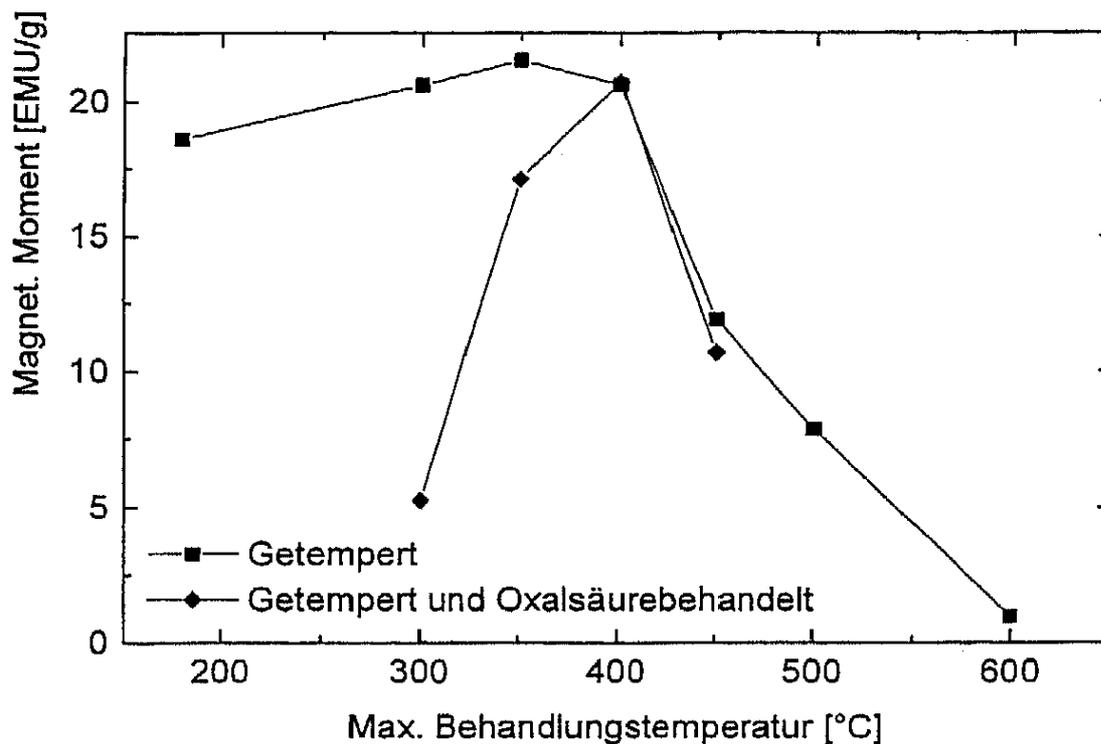


Abb. 1 : Variation der magnetischen Momente einer SPMK-Probe nach Temperaturbehandlung ■ sowie nach anschließenden Auslaugversuchen mit 5% Oxalsäure (1h, 40 °C) ◆

Oberflächenmodifikation

Die Modifizierung der Glas-Komposit-Partikel mit Schwermetallkomplexbildnern erfolgte abschliessend durch nasschemische Behandlung bei 90 °C. Dazu wurden Moleküle verwendet, die neben einer Siliziumtrialkoholatgruppe zur Anbindung an die SPMKs noch über organische Reste mit der Fähigkeit zur Komplexbildung bzw. Chelatisierung von Metallionen verfügen. Exemplarisch dafür sei N-

(Trimethoxysilylpropyl)-ethylendiaminetriessigsäure (EDTriA-TMS) genannt. Neben diesem kommerziell erhältlichen Komplexbildner wurden auch neue Modifikatoren entwickelt.

Durch den Einsatz anderer Oberflächengruppen eröffnen sich Möglichkeiten zur Herstellung suspendierbarer Adsorbentmaterialien, welche für die Magnetabscheidung von Komponenten aus flüssigen Medien eingesetzt werden kann. Denkbar sind zum Beispiel Systeme zur Abtrennung biologischer Moleküle über das Schlüssel-Schloss-Prinzip.

Ergebnisse der Abwasserreinigungsversuche

Stand der Technik zur Entfernung von Schwermetallionen aus industriellen Abwässern ist die Chemisch-Physikalische Behandlung (CPT – Chemical-Physical-Treatment), ein Kombination von Redoxverfahren mit Fällungen und Filtrationen. Die neuentwickelte Technik steht keineswegs in Konkurrenz zu der CPT, sondern ergänzt diese nach unten, da besonders gute Ergebnisse bei der Abtrennung von Schwermetallen im Bereich der Einleit-Grenzwerte für Abwässer erzielt wurden. Ausgehend von Metallkonzentrationen kleiner 50 ppm konnten bei Metallen wie Cr, Cd oder Zn in neutraler bis leicht basischer Lösung Abtrennraten zwischen 80 und 99 % in einem einzelnen Trennschritt gefunden werden. Die beladenen Partikel werden magnetisch aus der Lösung entfernt. Die Schwermetallionen werden durch Behandlung der SPMKs z.B. durch verdünnte Mineralsäuren dekomplexiert. Die Wiederfindungsraten in entsprechenden Elutionslösungen betragen 80 bis 95 %. Dieses Recycling konnte bis zu 20 mal mit Ausbeuten bis zu 95 % wiederholt werden.

Da zum Freisetzen der Ionen bei der Wiederaufarbeitung im Vergleich zur Beladung erheblich geringere Volumina benötigt werden, können die Schwermetallionen angereichert werden, so dass ein Recycling der Metalle z.B. durch Elektrolyse möglich ist. Die regenerierten SPKM's können dem Prozeß wieder zugeführt werden.

Ein möglicher Einsatz der neuen Technik lohnt sich daher besonders dann, wenn das abzutrennende Schwermetall besonders giftig (z.B. Cd) oder besonders wertvoll (z.B. Pd) ist.

Die Entwicklung wurde unterstützt durch die Europäische Kommission im Rahmen eines BRITE-EURAM-Projektes.