

Innovatives, umweltverträgliches Verfahren zur
Entfernung von Kohlenwasserstoffen und
organischen Verbindungen aus Wässern mittels
funktionalisierter und wiederverwendbarer
Eisenoxidpartikel

AZ35355/01-23

Abschlussbericht

Laufzeit 01.04.2020 – 31.03.2022



Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	35355/01	Referat	23	Fördersumme	124.300 €
----	-----------------	---------	-----------	-------------	------------------

Antragstitel	Innovatives, umweltverträgliches Verfahren zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen und organischen Verbindungen aus Wässern mittels funktionalisierter und wiederverwendbarer Eisenoxidpartikel
---------------------	---

Stichworte	Abwasserreinigung, Recycling, Nanotechnologie
-------------------	--

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
12 Monate	01.04.2021	31.03.2022	1

Zwischenberichte	13.12.2021
------------------	-------------------

Bewilligungsempfänger	Prof. Marcus Halik	Tel	09131-85 70 367
	Friedrich Alexander Universität Erlangen-Nürnberg	Fax	
	Interdisziplinäres Zentrum für Nanostrukturierte Filme	Projektleitung	Prof. Marcus Halik
	Cauerstraße 3	Bearbeiter	Dr. Marco Sarcletti
	91058 Erlangen		

Kooperationspartner	Glatt Ingenieurtechnik GmbH Weimar
----------------------------	---------------------------------------

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Der Antragsteller hat ein Verfahren zur magnetischen Abscheidung von Kohlenwasserstoffen mittels superparamagnetischer Eisenoxid-Nanopartikel entwickelt und demonstriert.

Projektziel war die Entwicklung von geeigneten Verfahren zur Skalierung der Herstellung der entsprechenden Materialien als Grundvoraussetzung für die Kommerzialisierung. Ein in Gründung befindliches Start-up (MWC = Magnetic Water Cleaning) sollte im Rahmen des Förderprojektes eine kundenrelevante Machbarkeitsstudie zur Skalierung der der magnetischen Separation und somit zur Abwasserreinigung realisieren.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Es wurden zwei Arbeitspakete zur Skalierung der Methode geplant und realisiert.

1. Die Skalierung der Materialsynthese erfolgte in Kooperation mit der Glatt Ingenieurtechnik GmbH in Weimar. Dazu wurde eine Gasphasenbeschichtung (APPtech) der Nanopartikel geplant, umgesetzt und optimiert.
 - Parameterevaluation im Labor (Flüssigphase)
 - Parameteroptimierung und Transfer der Parameter zum Gasphasenprozess
 - Technische Umsetzung der APPtech Methode auf die Systeme
 - Charakterisierung der Produkte (Zusammensetzung)
 - Bau eines Magnetabscheider für Gas- und Flüssigabscheidung
 - Qualifikation der Produkte und Anpassung der Parameter
2. Die Nutzung eines eigens designten und gebauten Magnetabscheiders zur Abscheidung der der hergestellten Partikel aus der Wasserphase.
 - Qualifikation der Produkte (Effizienz der Partikel bei der Wasserreinigung)
 - Planung der Skalierung der technischen Umsetzung
 - Experimentelle Umsetzung und Auswertung

Ergebnisse und Diskussion

- Die Herstellung/Beschichtung der Funktionsmaterialien lässt sich technisch skalieren!
- Die Skalierungsfähigkeit wurde für zwei unterschiedliche Verfahren (Gas- und Flüssigphase) demonstriert.
- Dein funktionaler Trommelmagnetabscheider wurde entworfen, gefertigt und erfolgreich getestet.
- Der Trommelabscheider ist geeignet für Gasphasenabscheidung und Flüssigphasenabscheidung (Wasser).
- Die magnetische Abscheidung der Nanopartikel stellt die technisch größte Herausforderung bei der Skalierung zur Anwendung dar = weitere Entwicklungs-/Optimierungsbedarf!
- Die Herausforderung wächst in dem Maße wie die Partikelgröße abnimmt.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

1. Eingeladener Fachartikel im GDCh Magazin: M. Halik, M. Sarcletti, D. Zahn „*Magnetic Water Cleaning*“ **Nachrichten aus der Chemie** 2021, 69, 43-46.
<https://doi.org/10.1002/nadc.20214116548>
2. TV Bericht (Frankenschau) https://omd.fau.de/research/images/media/oilcatch_BR.mp4
3. Forschungsmagazin Friedrich <https://www.fau.de/2021/12/friedrich/der-letzte-raeumt-die-erde-auf/>

Fazit

Insgesamt war das Projekt sehr erfolgreich, da die Kernziele alle erreicht wurden. Die Materialverfügbarkeit erscheint absolut unkritisch lässt sich sicher in den Multi-Tonnen-Maßstab skalieren. Die Skalierung der Abscheidung auf technischen Dimensionen stellt derzeit und zukünftig die größte Herausforderung. Hier wurde bereits ein kompetenter Partner identifiziert.

Die ursprünglich geplante Ausgründung der MWC (start-up) wurde verschoben, da der potentielle Hauptkunde aufgrund der internationalen Spannungen in der Ölindustrie zurückgetreten ist.

Übersicht

Präambel - Projektziel.....	1
Das System zur magnetischen Abscheidung der Eisenoxidpartikel	1
Die Integration der Magnettrommel in der Herstellungsanlage.....	4
Einsatz der magnetischen Filtertrommel in der Reinigungsanlage	6
Ergebnisse entsprechend der Arbeitspakete.....	6
Qualifikation der technisch hergestellten SPIONs.....	7
Zusammenfassung.....	13
Ausblick.....	14

Präambel - Projektziel

Die Arbeitsgruppe von Prof. Marcus Halik hat ein Verfahren entwickelt, welches sich eignet, um organische Verunreinigungen mittels Adsorption an oberflächenmodifizierten superparamagnetischen Eisenoxidpartikeln aus Wasser zu entfernen. Beispiele für solche Verunreinigungen sind Erdöl, kleine Moleküle, Düngemittel oder Mikro- und Nanoplastik. Die Effektivität des Konzepts wurde bereits in Laborstudien demonstriert.

Ziel dieses Projekts ist es die technische Umsetzbarkeit des entwickelten Konzepts zu demonstrieren. Hierfür wurden zwei Arbeitspakete definiert: 1. die technische Herstellung des Materials und 2. die Reinigung in einer technischen Anlage (Technikumsmaßstab).

Als entscheidender Schritt in beiden Teilpaketen wurde die magnetische Separation der Nanopartikel identifiziert. Diese musste also optimiert werden.

Das System zur magnetischen Abscheidung der Eisenoxidpartikel

Das Einsammeln der Eisenoxidpartikel ist der entscheidende Teil des Reinigungskonzepts. Nanopartikel können großtechnisch nicht über klassische Filterverfahren separiert werden. Durch ihr spezielles magnetisches Verhalten können die Eisenoxidnanopartikel allerdings mittels Magneten eingesammelt werden. Hierfür ist allerdings ein optimierter Setup mit sehr hoher Magnetfeldstärke und einer verlängerten Durchlaufzeit durch das Magnetfeld notwendig. Die verlängerte Durchlaufzeit ist notwendig, da die kleinen Partikel langsamer auf ein Magnetfeld reagieren, als makroskopische Eisenoxidpartikel. Des Weiteren ist zu beachten, dass die Nanopartikel, einmal an einem Magneten angehaftet, kaum mehr von diesem zu entfernen sind. Daher ist ein System notwendig, bei welchem der Magnetismus schaltbar ist. Es hat sich allerdings gezeigt, dass klassische schaltbare Elektromagnete keine nennenswerte Interaktion mit magnetischen Nanopartikeln aufweisen. Das kommt von dem extremen Abfall der Magnetfeldstärke auf kurzer Distanz solcher Systeme.

Daher musste ein Magnetfilter mit extrem starken konventionellen Magneten verwendet werden. Im Endeffekt wurde eine magnetische Filtertrommel auf Basis konventioneller Magnetabscheider für die Filterung makroskopischer Magnetspäne entwickelt (technische Zeichnung Anlage 1). Ein Model der Magnettrommel ist in Abbildung 2 gezeigt. Die Magnettrommel hat einen Zulauf über einen konventionellen 100 mm Rohranschluss, so dass die Trommel leicht in vorhandenen Anlagen integrierbar ist. **Die magnetische Filtertrommel wurde derart konzeptioniert, dass sie sowohl gasförmige als auch flüssige Trägermedien akzeptiert** – also Partikelabscheidung aus einem Gasflow (Glatt APPtec) wie zur Skalierung der Synthese als auch aus Wasser (Experimente zur Wasserreinigung) genutzt werden kann.

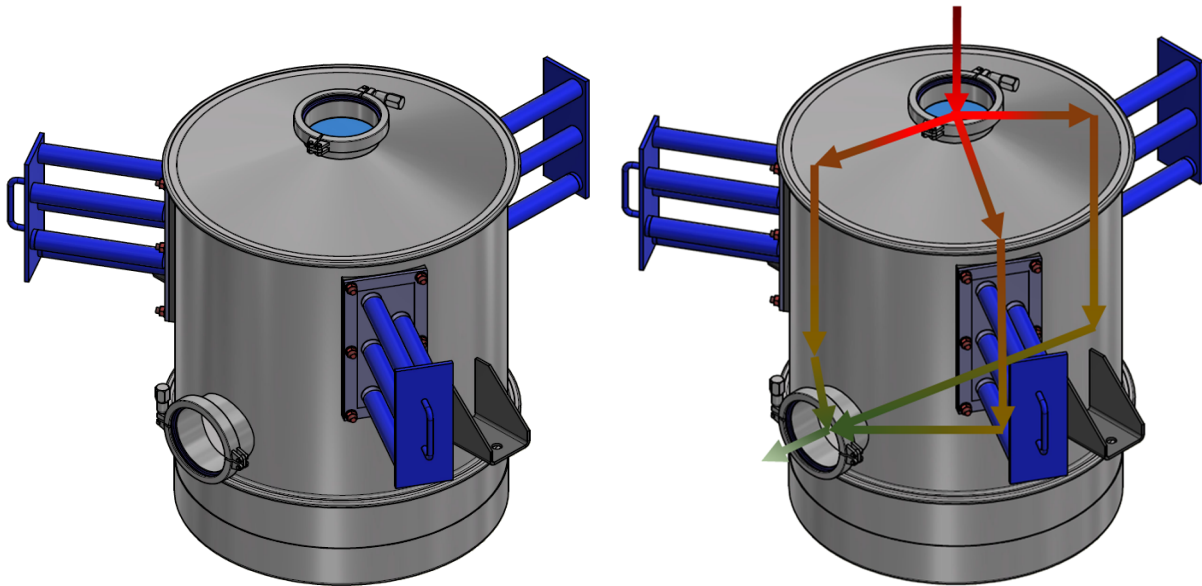


Abbildung 2. Model der Magnettrommel. Links: Der Fluss des Volumenstroms ist schematisch mit Pfeilen gezeigt.

Der Zustrom wird anschließend in drei Kammern aufgeteilt. Durch die Aufteilung in drei Kammern wird die Strömungsgeschwindigkeit reduziert, wodurch sich die Aufenthaltszeit in den Kammern erhöht. In diesen Kammern sind konventionelle Gitter-Magnetabscheider integriert (Abbildung 1). Für eine verlängerte Umströmungszeit sind diese allerdings vertikal angebracht. Die Magnetstäbe sitzen in einem Mantel und sind entnehmbar, wodurch die Magnetabscheider leicht entladen werden können und angesammeltes Material einfach entfernt werden kann. Der Auslass ist wie der Einlass über einen 100 mm Rohranschluss geregelt.



Abbildung 1. Foto eines Magnetgitters. Die sehr starken Magneten sorgen für eine gute Anlagerung der magnetischen Partikel. Durch das Mantelsystem können die Magneten leicht entfernt und der Magnetabscheider so gereinigt werden.

Alternative magnetische Abscheidesysteme (z.B. externer Magnet an der Außenwand des Strömungsrohres oder Fächermagnet im Durchfluss als Kartusche mit Gewindeflanschen –

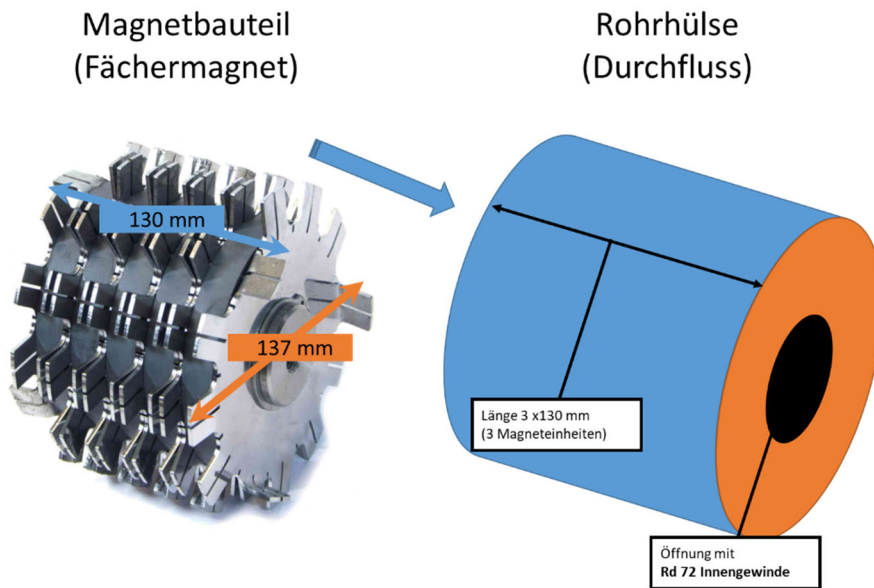


Abbildung 3) wurden entworfen und getestet aber aufgrund der mangelnden Effizienz bzw. Rückgewinnung der NPs und der limitierten Möglichkeit zur Reinigung nicht weiterverfolgt.

Abbildung 3. Foto eines Fächermagnetmoduls und schematische Darstellung

der Durchflusskartusche. Es wurde ein System mit 3 Fächermagneten konstruiert.

Die Integration der Magnettrommel in der Herstellungsanlage

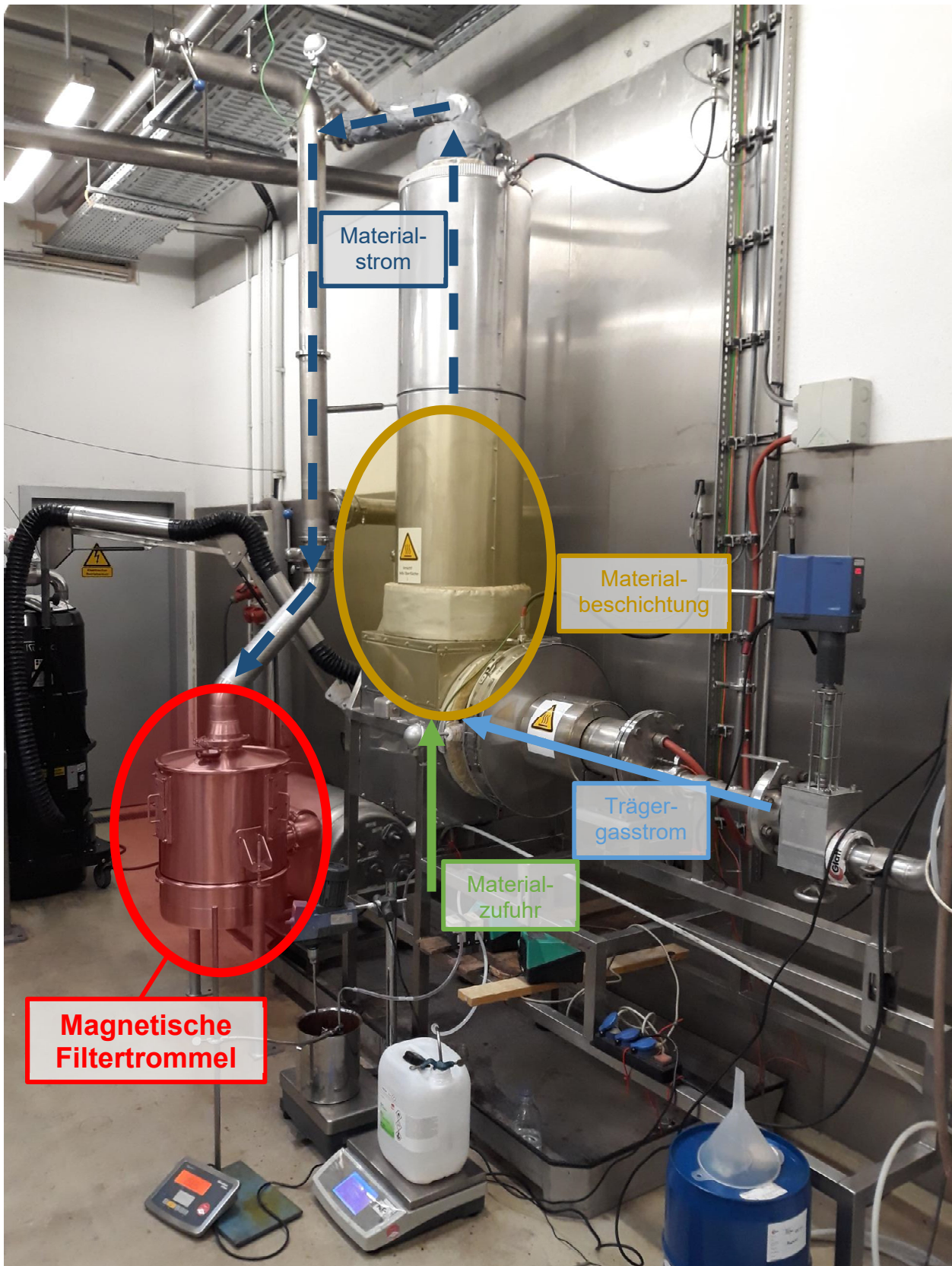


Abbildung 4. Foto der Herstellungsanlage mit integrierter magnetischer Filtertrommel.

Abbildung 4 zeigt die magnetische Filtertrommel integriert in der APPtec Herstellungsanlage des Kooperationspartners Glatt GmbH. In der Gasbeschichtungsanlage werden die magnetischen Eisenoxidpartikel beschichtet und anschließend im Gasstrom zur magnetischen Filtertrommel (Abbildung 5a) gefördert. Nach Beendigung der Reaktion werden die Magnetstäbe (blau) entfernt und das Produkt „fällt“ in den untenliegenden Sammelbereich (gelb) und kann nach Öffnen abgefüllt werden (Abbildung 5b).

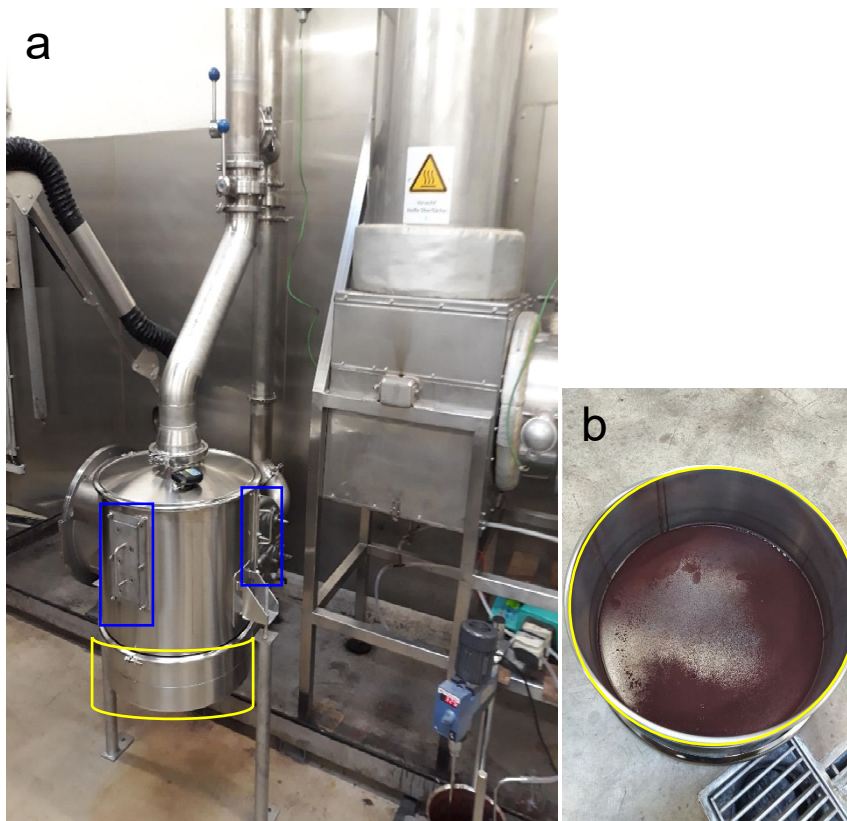


Abbildung 5. a) Foto der magnetischen Filtertrommel im Betrieb an der Herstellungsanlage. b) geöffneter Sammelbehälter mit Produkt.

Durch den Einsatz der magnetischen Filtertrommel konnten bei der Herstellung in ersten Versuchen etwa **33 % des eingesetzten Materials** gewonnen werden. Das klingt zunächst nach einer schwachen Ausbeute. Vergleicht man es aber mit Vorversuchen ohne magnetische Filtertrommel, so wird die Effektivität schon in der ersten Entwicklungsstufe deutlich. In den Vorversuchen konnten nur etwa 5 % des eingesetzten Materials gewinnen werden. Dabei wurde das Material in

konventionellen Filtern und mittels einfachen Magneten eingesammelt. Es ist davon auszugehen, dass bei einer weiteren Optimierung eine weitere Verbesserung des Abscheidegrades möglich ist. So kann die Filtertrommel optimiert und mit weiteren Magnetstäben ausgestattet werden oder der Gasstrom kann weiter reduziert werden. Das Potential zum technischen Upscaling mittels des APPtec Verfahren wurde mit zwei unterschiedlichen Molekülen (Beschichtungen) gezeigt und auf diese Weise zwei unterschiedliche Kern-Hülle-Materialien hergestellt. Auch beim zweiten Material wurde ein Effizienz der Abscheidung von ca. 35% erreicht. Die Qualifikation der Materialien (s.u.) – also die Qualität – ist sehr gut. Somit lässt sich schlussfolgern, dass nicht das Verfahren der Beschichtung sondern, wie erwartet, das magnetische Abscheiden der Produkte die eigentliche technische Herausforderung darstellt.

Einsatz der magnetischen Filtertrommel in der Reinigungsanlage

Die magnetische Filtertrommel ist so konzipiert, dass sie nicht nur bei der Materialherstellung, sondern auch beim Materialeinsatz - der Wasserreinigung - genutzt werden kann. Auch hier ist die entscheidende Frage, wie hoch die Abscheideeffizienz im Durchflussbetrieb ausfallen wird. Die Antragsseitig geplanten Experimente bei der favorisierten Firma NTI als Kooperationspartner **konnten leider nicht umgesetzt werden**, da durch die Coronapandemie die Aktivitäten der Firma eingestellt wurden. Alternativ haben wir einen lokalen Branchenführer bei der Herstellung von Wasseraufbereitungssystemen, die INVENT Umwelt- und Verfahrenstechnik AG (<https://invent-uv.de/>) für unser Konzept begeistern können und mit dem ortsansässigen Partner erste Abscheidungsexperimente realisiert. Das experimentelle Setup zur Wasserreinigung erfolgte mittels kommerziellen Pumpen, Mischer und Dosierkomponenten der Invent AG und Integration unserer Filtertrommel. Die Entfernung der NPs wurde durch UV-VIS Spektroskopie als Funktion der Zeit (Anzahl der Durchflüsse bei konstanten Strömungsvolumen) dedektiert. Bei den Experimenten zur Abscheidung der Eisenoxid-NPs aus wässriger Phase (500 l Volumen im Umlauf) wurde der Schwerpunkt auf die Effizienz der Entfernung der NPs gelegt. Es zeigte sich, dass speziell die Primärpartikel (kleiner 50 nm Durchmesser) eine Herausforderung für die Magnetabscheidung (Filtertrommel sowie andere Konzepte) darstellen. Da sich in wässriger Phase die Agglomeration (Größe der der Agglomerate) über den pH-Wert einstellen lässt, wurden daraufhin verschieden Agglomeratgrößen eingestellt (50, 100, 200 nm) wobei eine signifikante Verbesserung der Entfernung (Effizienz 12% auf 85%) sowie eine schnellere Entfernung beobachtet wurde (siehe Abbildung 14).

Auch bei der Abscheidung der NPs aus Wasser (Reinigung) zeigt sich, dass die magnetische Entfernung die Schlüsselkomponente bei einer zukünftigen Anlage darstellt und zusätzliche Entwicklungsarbeit bis zur Marktreife erforderlich ist.

Ergebnisse entsprechend der Arbeitspakete

Arbeitspakete/Zeitplan (geplant)				Arbeitspakete/Zeitplan (realisiert)	
1. Skalierung: Herstellung Kern-Hülle-NPs (Recherche zu mögl. Verfahren bereits erfolgt!)				Zeit (real benötigt)	Status/Erfolg
1a	Flüssigphasen Funktionalisierung - Labor	Parameterevaluation	0-2 Monate	0-4 Monate	↑
1b	Flüssigphasen Funktionalisierung - Technikum	Machbarkeit/Qualität	3-9 Monate	4-9 Monate	↑
1c	Gasphasen Reaktion APPtec	Parameterevaluation	0-3 Monate	1-4 Monate	↑
1d	Gasphasen Reaktion APPtec	Skalierung Machbarkeit / Effizienz (magnetischen Produktabscheidung)	4-12 Monate	7-10 Monate	↑ M → E
1e	Labortest NPs aus 2.	Herstellung/Evaluation	4-12 Monate	5-12 Monate	↑
2. Skalierung der magnetischen Abwasserreinigung auf einer Pilotanlage				Zeit (real benötigt)	Status/Erfolg
2a	Planung und Logistik der Experimente		3-4 Monate	3-8 Monate (INVENT AG)	↑
2b	Paralleltests im Labor	benchmarking	5 Monat	3-10 Monate	↑
2c	1 Serie vor-Ort- Experimente	Auswertung/Bewertung	6-8 Monate	10-12 Monate	↗
2d	2 Serie vor-Ort- Experimente	Optimierung	9-11 Monate	Nicht realisiert	↓
2e	Abschluß und Auswertung	Machbarkeit und Effizienz	12 Monate	12 Monat / ongoing	↑ M → E

Qualifikation der technisch hergestellten SPIONs

Es wurden kommerzielle Eisenoxidpartikel verwendet die herstellungsbedingt eine „Vorbeschichtung“ besitzen. Bei der Vorbeschichtung auf den Fe_2O_3 Partikeln handelt es sich um Ölsäure. Diese kann während des Beschichtungsprozesses mit den verwendeten Phosphonsäure-Derivaten (**PA**) (Zielverbindung) ersetzt werden. Es muss allerdings davon ausgegangen werden, dass geringe Restmengen an Ölsäure an den Partikeln verbleiben und eine vollständige Beschichtung mit den Phosphonsäure-Derivaten daher nicht möglich ist.

Gasphasenbeschichtung mit PAC_{18}

Am ersten Versuchstag sollten die Fe_2O_3 Partikel mit n-Octadecylphosphonic acid (**PAC_{18}**) beschichtet werden. Wie bereits erläutert haben die gewonnenen Ergebnisse nur eine geringe Aussagekraft zur Vergleichbarkeit mit vorherigen Mustern oder Laborreferenzen.

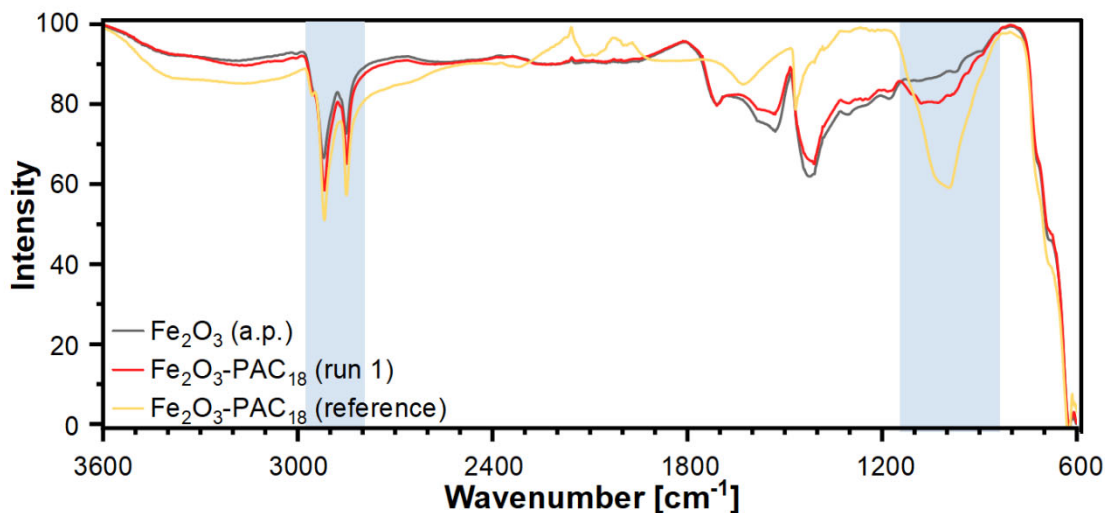


Abbildung 6. FTIR Analyse der Fe_2O_3 Partikel vor und nach der Beschichtung mit PAC_{18} .

Dennoch zeigen FTIR (Abbildung , Abbildung) und TGA (Abbildung) Analysen, dass eine Beschichtung der Partikel mit PAC_{18} grundsätzlich stattgefunden hat. Bei der Analyse der FTIR Spektren sind vor allem zwei Bereiche von Interesse. Das ist zum einen der Bereich von $2'950 - 2'800 \text{ cm}^{-1}$. In diesem Bereich liegen die CH_2 Schwingungen, welche durch die Alkyl-Kette von PAC_{18} verursacht werden. Auch Ölsäure besitzt CH_2 Gruppen, weshalb hier nur eine schwache Zunahme der Schwingung im Vergleich zu vor der Beschichtung zu beobachten ist. Der zweite Bereich von besonderem Interesse liegt zwischen $1'150$ und 850 cm^{-1} . Hier treten charakteristische PA-Schwingungen auf. Während mehrere vereinzelte Peaks auf die Präsenz ungebundener PA hindeuten, bedeutet ein breiter Peak über den gesamten Bereich, dass die PA Moleküle an das Fe_2O_3 angebinden haben. Wie in Abbildung klar ersichtlich, hat also eine Anbindung von PAC_{18} an den Partikeln stattgefunden. Die starken Peaks im Bereich von $1'700$

bis $1'400\text{ cm}^{-1}$ zeigen allerdings auch, dass die vorhandene Ölsäure nicht vollständig verdrängt wurde. Die Beschichtung besteht folglich aus einer Mischung von PAC₁₈ und Ölsäure. Der Vergleich mit einer früheren Referenzprobe, hergestellt mit unbeschichtetem Fe₂O₃ (Fe₂O₃-PAC₁₈ (reference)) zeigt entsprechend deutliche Unterschiede.

Nach den Beschichtungsversuchen wurden Materialproben an unterschiedlichen Stellen der Versuchsanlage entnommen. Primär wurde Material an den eingesetzten Magneten entnommen (Fe₂O₃-PAC₁₈ (run 1) und Fe₂O₃-PAC₁₈ (run 2)). Des Weiteren wurde das Material, welches sich an anderen Stellen der Anlage abgelagert hat (Fe₂O₃-PAC₁₈ (plant)) und welches sich in den konventionellen Filtern angesammelt hat (Fe₂O₃-PAC₁₈ (filter)) gesammelt und analysiert. Die TGA Analyse (Abbildung) zeigt deutlich Unterschiede zwischen den Materialien. So ist der Massenverlust der Proben, welche aus der Anlage bzw. dem Filter genommen wurden, deutlich höhere als der der Proben von den Magneten. Das lässt sich dadurch erklären, dass sich an den Wänden der Anlage und vor allem in den Filtern auch unreaktierte PA anlagert. Diese wird mit eingesammelt und verändert so die Gesamtkomposition der Probe. Diese Annahme wird durch den reduzierten Massenverlust der Filter-Probe nach waschen in Methanol bestätigt.

Insgesamt konnten bei den Versuchen 1.3 kg reines Produkt hergestellt werden. Einen erheblichen Zeitaufwand nahmen die Parameterfindung, Probenentnahme und die Reinigung der Anlage in Anspruch, so dass die reine Reaktionszeit kurz war. Die Menge ist durch Dimensionierung der Anlage, Zeit und andere Parameter in den Tonnenmaßstab skalierbar.

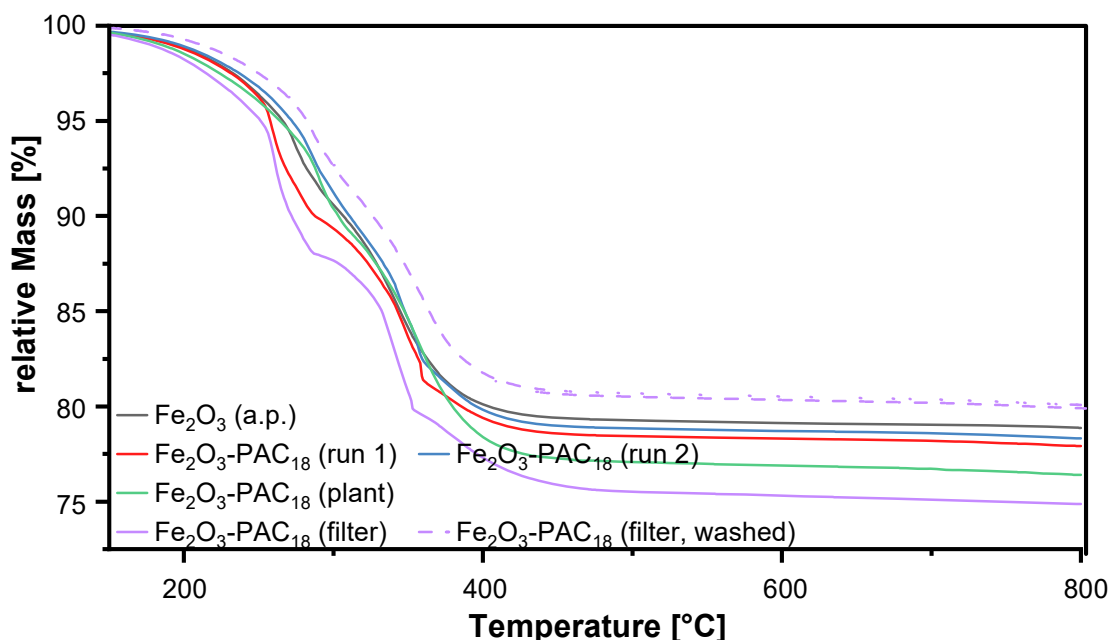


Abbildung 7. TGA Analyse der Fe₂O₃ Partikel vor und nach der Beschichtung mit PAC₁₈.

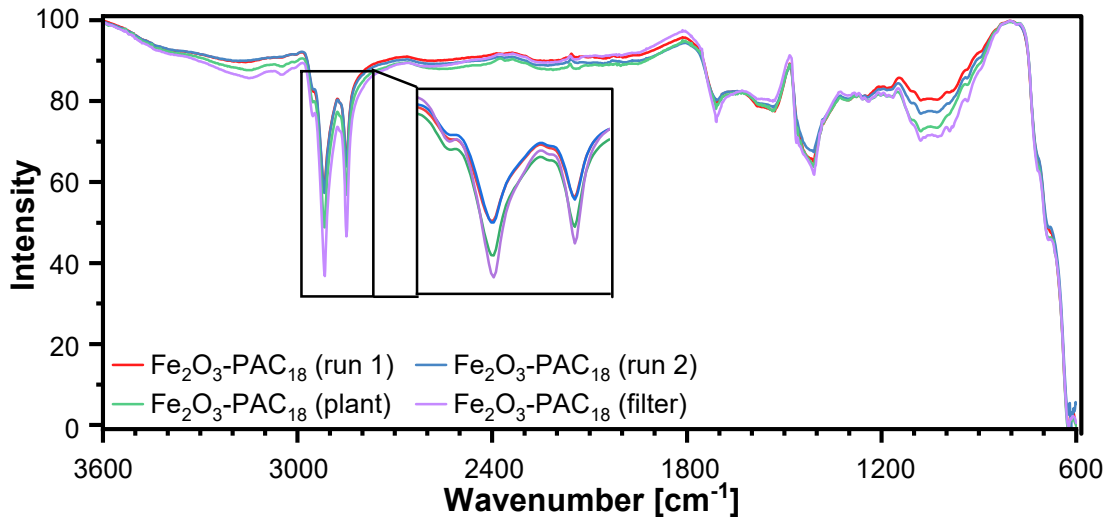


Abbildung 8. FTIR Analyse von Fe_2O_3 -PAC₁₈ aus verschiedenen Bereichen der Beschichtungsanlage.

Gasphasenbeschichtung mit PAC₁₂NC₁₈

In einem zweiten Beschichtungsversuch wurden die Fe_2O_3 Partikel mit (12-Dodecylphosphonic acid)-N,N-Dimethyl-Noctadecylammonium chloride (**PAC₁₂NC₁₈**) beschichtet. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen der PAC₁₈-Beschichtung. Ein Aufbringen von PAC₁₂NC₁₈ war erfolgreich (vgl. Abbildungen 9 und 10) die Ölsäure wurde allerdings nicht vollständig ersetzt. Auffällig ist allerdings, dass zwischen den Proben, welche an den Magneten und in der Anlage eingesammelt wurden kein messbarer Unterschied erkennbar ist. Es scheint, dass sich kein PAC₁₂NC₁₈ in der Anlage abgelagert hat. Umgekehrt ist der nicht-reagierte Anteil an PAC₁₂NC₁₈ in den konventionellen Filtern sehr hoch, wie der Massenverlust von mehr als 40 % zeigt. Auch in diesem Fall lässt sich ein Großteil des Überschusses durch Waschen in Methanol entfernen.

Von dem zweiten Produkt wurden in der knappen verbleibenden Restzeit (Anlagenzeit) 350 g hergestellt. Auch hier ist eine Skalierung möglich.

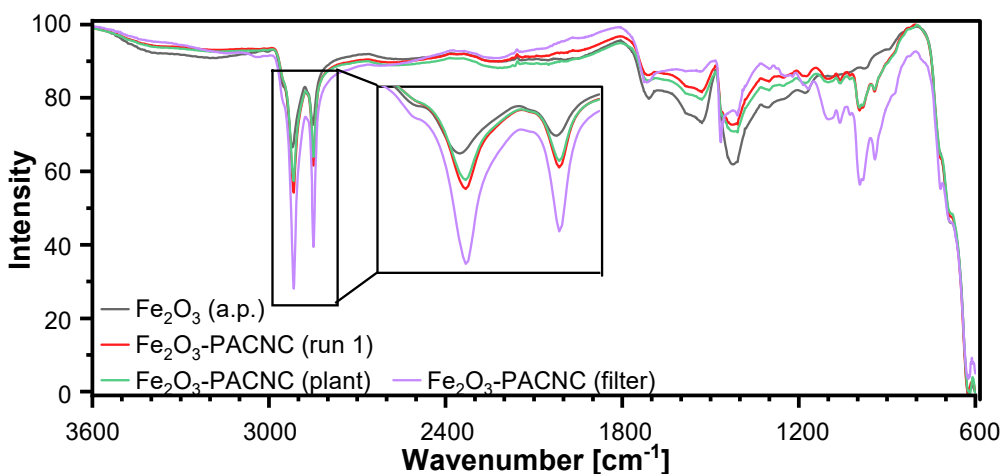


Abbildung 9. FTIR Analyse der Fe_2O_3 Partikel vor und nach der Beschichtung mit PAC₁₂NC₁₈.

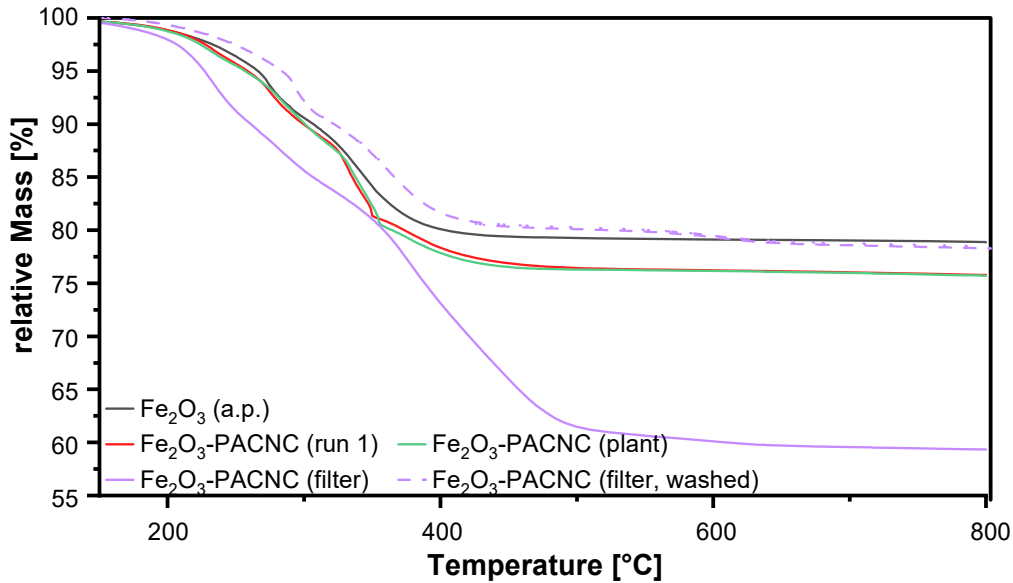


Abbildung 10. TGA Analyse der Fe_2O_3 Partikel vor und nach der Beschichtung mit PAC12NC18.

Beschichtung mit PAC₁₈ (Flüssigphase)

Parallel dazu wurden flüssigphasen-basierte Skalierungsexperimente durchgeführt (Arbeitspaket 1b). Hier entfällt die magnetische Abscheidung bzw. ist unkritisch, da die Abscheidung des Produktes durch alternative Zentrifugation erfolgen kann. Bei diesen Reaktionen wurde ein Startmaterial ohne Ölsäure-Vorbeschichtung verwendet (deutlich erkennbar am Referenzspektrum FeO_x a.p. Abbildung 11). Das Spektrum des Produktes (rot) zeigt typische Signaturen für die Belegung mit PAC₁₈. Die Belegungsdichte der NPs mit PAC18 entspricht einer dicht gepackten Monolage entsprechend der TGA Daten (Abbildung 12). Von diesem Material wurden im Semi-Technikums-Maßstab (10 l batch) 750 g hergestellt. Dieses Verfahren lässt sich nach aussagen des Partners auf 20 Tonnen/batch skalieren.

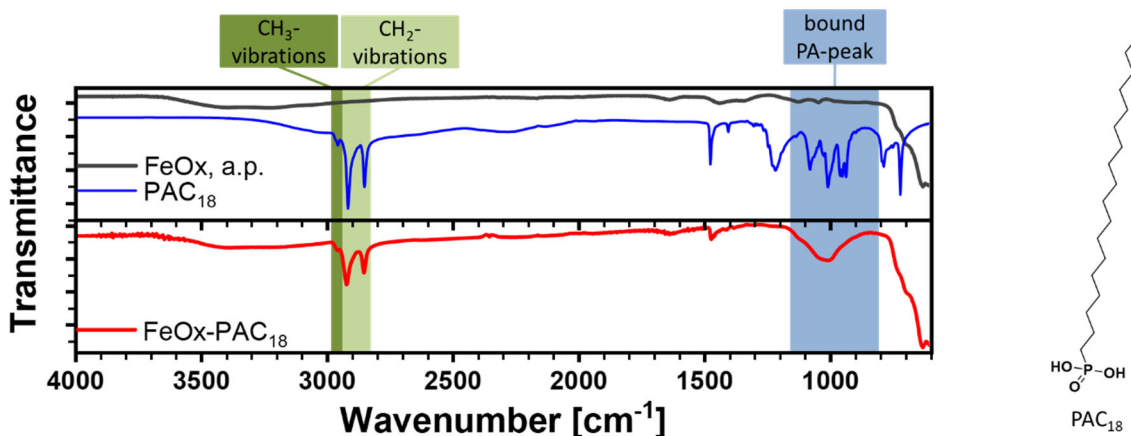


Abbildung 11. FTIR Analyse der FeO_x Partikel vor und nach der Beschichtung mit PAC₁₈ sowie PAC18 als Referenz.

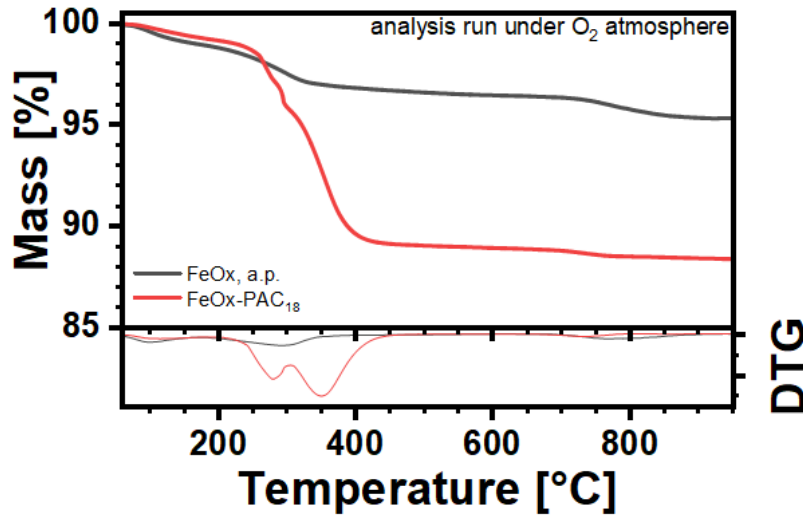


Abbildung 12. TGA Analyse der FeOx Partikel vor und nach der Beschichtung mit PAC18.

Anwendung der hergestellten Materialien als Sorptionsmittel

Die im Technikumsmaßstab hergestellten NPs wurden bzgl. ihrer Performance als Sorptionsmittel getestet. Dies erfolgte analog eines im Labor standardisierten Protokolls analog Referenz 1 (Sarclotti et al. Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 1805742). Ermittelt wurde die Entfernung von Rohöl der Sorte Saharan Blend aus Wasser in mindestens 7 unabhängigen Experimenten. Dargestellt in Abbildung 13 ist die Entfernte Menge an Kohlenwasserstoffen HCC_M in Gramm pro eingesetztes Gramm NP. Die Ergebnisse für alle NPs sind relativ ähnlich mit etwas größerer Schwankung bei den APPtec Gasphasenpartikeln. Prinzipiell funktionieren die hergestellten Produkte sehr gut und vergleichbar mit den Laborproben ref. 1. Alle Verbindungen lassen sich auch wiederverwenden. Dazu wurde jedes System mindestens 3 mal „recycelt“ ohne das eine Abnahme in der Performance bei der Entfernung von Rohöl beobachtet wurde.

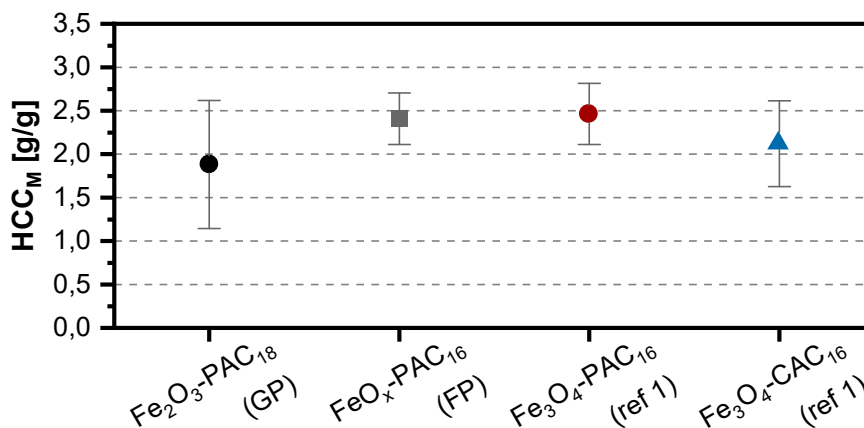


Abbildung 13. Vergleich der Extraktionskapazität von Saharan Blend Erdöl für FeO_x-PAC₁₈ aus den Beschichtungsversuchen mit Referenzen. (GP = Gasphase APPtec; FP = Flüssigphase, ref 1 = Sarclotti et al. Adv. Funct. Mater. 29 (2019) 1805742).

Anwendung der Filtertrommel in der Reinigungsanlage

Wie bereits im o.g. Kapitel beschrieben stellt die vollständige Entfernung der Eisenoxidpartikel aus Wasser die größte Herausforderung im technischen Sinne dar. Die Absorption (Rostfärbung) wurde als Messgröße für die magnetische Entfernung genutzt und als Funktion der Abscheidezeit sowie für verschiedene Große Agglomerate [f(pH)] gemessen (Abbildung 14). Dabei zeigte sich, dass die Partikel/Agglomeratgröße einen starken Einfluss auf die Effizienz der Abscheidung in Bezug auf Quantität und Zeit hat. Selbst für 300 nm große Agglomerate konnten 85% der ursprünglichen Menge der Eisenoxid-NPs entfernt werden.

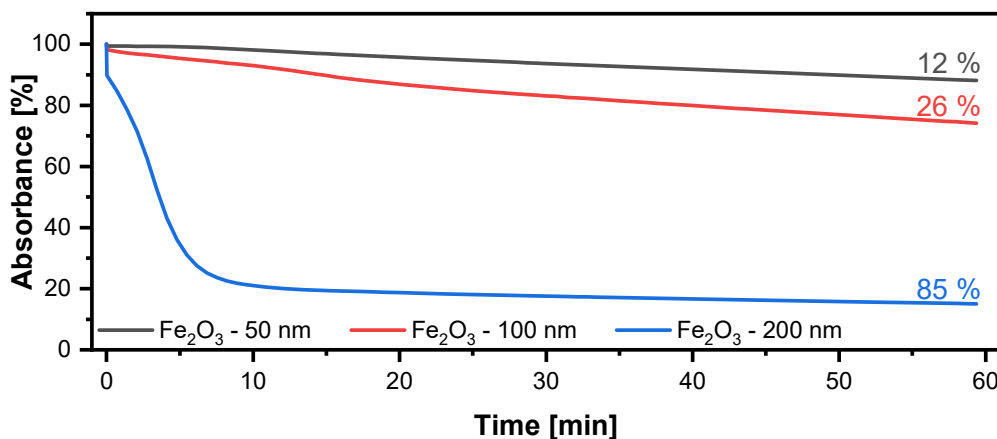


Abbildung 14. Abnahme der Absorption des Wassers mit Eisenoxid als Funktion der Zeit und für drei verschiedene Agglomeratgrößen.

Zusammenfassung der Ergebnisse

- Die Herstellung/Beschichtung der Funktionsmaterialien lässt sich technisch skalieren!
- Die Skalierungsfähigkeit wurde für zwei unterschiedliche Verfahren (Gas- und Flüssigphase) demonstriert.
- Dein funktionaler Trommelmagnetabscheider wurde entworfen, gefertigt und erfolgreich getestet.
- Der Trommelabscheider ist geeignet für Gasphasenabscheidung und Flüssigphasenabscheidung (Wasser).
- Die magnetische Abscheidung der Nanopartikel stellt die technisch größte Herausforderung bei der Skalierung zur Anwendung dar = weitere Entwicklungs-/Optimierungsbedarf!
- Die Herausforderung wächst in dem Maße wie die Partikelgröße abnimmt.

Insgesamt würde ich das Projekt als vollen Erfolg bezeichnen, da die Kernziele alle erreicht wurden (wenn auch bei der Wassertestung mit neuem lokalen Partner) und gleichzeitig die aktuellen Herausforderungen identifiziert wurden.

Ein kleiner Ausblick

1. Die Entwicklung eines hoch-effizienten Magnetabscheiders für superparamagnetische Eisenoxid Nanopartikel wäre ein ideales Entwicklungsprojekt (Förderprojekt) für die DBU um diese potente Technologie zu ermöglichen. Dabei wäre ein gemeinschaftliches Förderprojekt der FAU und INVENT AG der natürliche Ansatz.
2. Die wissenschaftliche Entwicklung schreitet voran: ... nach Öl, Glyphosat, Nano-/Mikroplastik stehen derzeit die magnetische Entfernung von Hormonen und PFAS (polyfluorierte Verbindungen) auf der Agenda – hier präsentiert durch **DBU Stipendiat** Lukas Müller auf der **71. Lindauer Nobelpreisträgertagung** am 27.06.2022.



Wir danken der Deutschen Bundesstiftung Umwelt ganz herzlich für ihre finanzielle Unterstützung – insbesondere danken wir Herrn Dipl.-Ing. Franz-Peter Heidenreich Referat 23 „Kreislaufführung und Bautechnik“ und Frau Lisa Wendt für die tolle Projektbegleitung.

Prof. Dr. Marcus Halik (Antragsteller)

Erlangen – 29.06.2022