

## **FKZ 2704**

Abschlussbericht zum Thema

# **Chancen und Risiken von nanoskaligen Katalysatoren zur Wasserreinigung**

## **Hintergrund und Problemstellung**

In der Industrie fallen regelmäßig Abwässer mit organischer Grundlast (z.B. Ethanol) an, die zusätzlich mit Halogenkohlenwasserstoffen (HKW) kontaminiert sind. Nach Stand der Technik müssen diese Abwässer sehr aufwendig und kostenintensiv entsorgt werden und stellen deshalb besonders für kleinere Unternehmen einen bedeutenden Kostenfaktor dar. Mit Hilfe der Pd-katalysierten Hydrodehalogenierung soll in einem möglichst einfachen Prozess *selektiv* die Mindergehaltskomponente HKW aus dem Abwasser entfernt werden. Erst durch deren Eliminierung werden die Anforderungen für eine Einleitung der Abwässer in biologische Behandlungsanlagen erfüllbar (z.B. Einleitgrenzwert < 3 mg/L AOX).

Der grundlegende Gedanke dieser Forschungsarbeit lag darin begründet, nanoskalige Katalysatoren für die Detoxifizierung kontaminierter Wässer herzustellen und zu testen. Unter Detoxifizierung soll dabei die selektive Umwandlung persistenter, halogenorganischer Verbindungen in halogenfreie, leichter biologisch abbaubare organische Verbindungen verstanden werden. Das angestrebte Wasserreinigungsverfahren soll auch auf komplex und hoch kontaminierte Abwässer anwendbar sein.

Ein weiterer Aspekt der Forschungsarbeit war es, mögliche Risiken der Kleinstpartikel abzuschätzen, um einen weitestgehend sicheren Einsatz des Verfahrens gewährleisten zu können.

## **Ausgewählte Untersuchungen und Ergebnisse des Projektes**

### Entwicklung und Testung eines Hochleistungskatalysators

Die Herstellung von Pd/Magnetit Nanokatalysatoren erfolgte auf der Basis eines nanoskaligen, ferrimagnetischen Trägermaterials Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $d_{\text{Partikel}} = 20\text{-}30\text{ nm}$ ), welches mit einer geringen Menge der katalytisch wirksamen Komponente Palladium (0,15 Ma-% Pd) nasschemisch imprägniert wurde. Der Einsatz von Pd/Magnetit bietet

gegenüber konventionellen Pd Katalysatoren (wie Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entscheidende Vorteile. Die hohe intrinsische katalytische Aktivität des Palladiums kann effektiv ausgenutzt werden, da diese Nanokatalysatoren eine vergleichsweise große spezifische Oberfläche bieten, eine hohe Anzahl an katalytisch wirksamen Pd-Oberflächenatomen zur Verfügung stellen und eine Minimierung von Stofftransportprozessen erreicht werden kann. Ein weiterer Vorteil für eine technische Anwendung stellt das magnetische Trägermaterial dar, welches gewährleistet, dass diese Partikel hocheffizient und elegant auf dem Weg der Magnetoseparation aus dem gereinigten Abwasser abgeschieden werden können.

Die entwickelten Pd/Magnetit Nanokatalysatoren [1, 2] wurden hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität in mehreren Reaktorkonzepten getestet. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Katalysator bei der reduktiven Dechlorierung verschiedener Kontaminanten wie z.B. Trichlorethen (TCE) oder Monochlorbenzol (MCB) extrem hohe katalytische Aktivitäten aufweist (z.B.  $A_{Pd,TCE} = 22500 \text{ l} \cdot \text{g}_{Pd}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Eine derart hohe spezifische katalytische Aktivität  $A_{Pd}$  bedeutet, dass 1000 l kontaminiertes Wasser unter Einsatz von 1 g Palladium innerhalb von nur 16 Sekunden abgereinigt werden können. Es wurden mehrere Pd/Magnetit-Katalysatoren mit unterschiedlichen Massenanteilen an Pd getestet (0,15 – 5 Ma-% Pd). Dabei konnte gezeigt werden, dass der Katalysator mit der geringsten Pd-Beladung (0,15 Ma-% Pd) die höchste katalytische Aktivität aufweist. Dieses Ergebnis ist auch im Hinblick auf eine effektive Ausnutzung der Edelmetallkomponente Palladium und Ressourcenschonung als sehr positiv zu bewerten. Weiterhin wurden Tests zur Langzeitstabilität und zum Leachingverhalten durchgeführt. Pd/Magnetit erwies sich in einem großen pH-Wert-Bereich als stabil einsetzbar und katalytisch hoch aktiv.

Pd/Magnetit besitzt im Vergleich zu anderen in der Literatur beschriebenen Nanokatalysatoren (Pd-Nanopartikel, Pd-Gold-Katalysatoren) eine extrem hohe katalytische Leistungsfähigkeit und zeichnet sich auch durch die leichte Abscheidbarkeit aus wässrigen Systemen aus [3]. Da nur sehr wenig Palladium eingesetzt werden muss und das Trägermaterial Magnetit kommerziell preisgünstig zur Verfügung steht, ist dieser Katalysator auch unter ökonomischen Gesichtspunkten sehr attraktiv.

#### Testung verschiedener Reaktorkonzepte und Einfluss von Matrixeffekten

Der Pd/Magnetit Katalysator wurde in verschiedenen Reaktorkonzepten, wie z.B. dem Batchreaktor (geeignet für kleinere bzw. diskontinuierlich anfallende Abwassermengen) oder in einem kontinuierlich betriebenen Durchflussreaktor für größere, kontinuierlich anfallende Abwasserströme erfolgreich getestet. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich Pd/Magnetit in den unterschiedlichen Wasserreinigungskonzepten hervorragend eignet. Die Abscheidung des

Katalysatormaterials erfolgte dabei auf dem Weg der Magnetoseparation mit einer sehr hohen Effizienz. Die Kombination aus hoher Reaktivität des Katalysators und sicherer Katalysatorrückgewinnung macht diese Option zur Abwasserbehandlung besonders attraktiv. Außerdem wurde während der Testphase besonderer Wert auf die Entwicklung einer Einfachtechnologie gelegt, welche ohne große technische Investitionen auch in kleineren und mittelständischen Unternehmen zum Einsatz kommen könnte.

In Verbindung mit der Testung der katalytischen Leistungsfähigkeit von Pd/Magnetit wurden auch umfangreiche Untersuchungen hinsichtlich möglicher Abwasserinhaltsstoffe und deren Einfluss auf den Katalysator durchgeführt. Dies soll dazu dienen, eine prinzipielle Voraussage darüber treffen zu können, welche Art von Abwässern mit dem Katalysator behandelt werden können. Aus der Literatur war bereits bekannt, dass Katalysatorgifte im Wasser die katalytische Aktivität von Pd stark mindern und beeinträchtigen können. Es war daher von Interesse, potentielle Störstoffe zu identifizieren und zu untersuchen, wie empfindlich speziell der Pd/Magnetit-Nanokatalysator auf verschiedene Wasserinhaltsstoffe und Matrixeffekte (Wasserhärte, Metallionen, Lösungsmittel, Salze) reagiert. Dabei konnten einige Katalysatorgifte identifiziert werden, es konnte aber auch gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität von Pd/Magnetit durch eine Vielzahl von Wasserinhaltsstoffen nicht oder nur in geringem Maß beeinträchtigt wird [4]. Im Department für Umwelttechnologie des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung werden außerdem Untersuchungen zu Katalysatorschutz und -regenerierung durchgeführt. Dabei gibt es schon einige viel versprechende Ansätze (z.B. hydrophobe Umhüllung von Katalysatoren), welche in Zukunft gegebenenfalls auch auf den Pd/Magnetit Katalysator übertragen werden können. Derartige Untersuchungen waren jedoch nicht Gegenstand dieses Projektes.

#### Untersuchungen zur Toxizität des Pd/Magnetit Nanokatalysators

Die getesteten Wasserreinigungstechnologien sind zwar derart konzipiert, dass keine Partikel in die Umwelt entlassen werden sollen, jedoch ist es wünschenswert auch Aussagen über ein „worst case szenario“ wie z.B. das Versagen der Magnetabscheidung oder eine andere unerwünschte Freisetzung der Partikel in die Umwelt treffen zu können. Nur mit Abschätzungen von möglichen Gefahrenpotentialen einer neuen Technologie besteht die Chance, diese in eine reale Anwendung zu überführen. In Zusammenarbeit mit dem Department für Zelltoxikologie des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung wurden Untersuchungen mit dem katalytisch aktivsten Pd/Magnetit Katalysator (0,15 Ma-% Pd) mittels bereits etablierter Testmethoden zur Partikeltoxizität durchgeführt. Dabei wurden drei mögliche Expositionspfade betrachtet. Stellvertretend für eine direkte Exposition des

Menschen gegenüber Pd/Magnetit Nanokatalysatoren wurden humane Hautzellen und Darmzellen untersucht. Dabei wurde eine Arbeitsplatzexposition (Aufnahme über die Haut) oder eine Aufnahme über Nahrung bzw. Trinkwasser (Aufnahme über den Verdauungstrakt) simuliert. Da das vorbehandelte Abwasser zunächst eine Kläranlage durchlaufen würde und dann in den Vorfluter entlassen wird, wurden auch Kiemenzellen der Regenbogenforelle mit Partikeln exponiert, um eine mögliche Aufnahme durch Fische in Fließgewässern zu untersuchen. Lebende Zellen stellen ein extrem sensitiv auf Umwelteinflüsse reagierendes Testsystem dar. Die Zellen wurden kultiviert und für Inkubationszeiten von jeweils 1 Stunde und 3 Tagen gegenüber unterschiedlichen Partikelkonzentrationen ( $5-25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  Pd/Magnetit bzw. reine Magnetitpartikel) exponiert. Die gewählten Konzentrationen sind bereits als vergleichsweise hoch einzuschätzen. Nach der Inkubationszeit wurden drei Endpunkte (Integrität der Zellmembran, Integrität der Lysosomen und metabolische Aktivität der Zellen) mit Hilfe von Fluoreszenzfarbstoffen untersucht. Weiterhin wurde die Bildung von oxidativen Spezies (Radikale) in der Zelle untersucht. Diese könnten die Zellen und ihre Organellen irreversibel schädigen bzw. wichtige Stoffwechselfvorgänge hemmen.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist als positiv und viel versprechend einzuschätzen. Die getesteten Zellsysteme zeigten nach direkter Zugabe der Partikel eine leichte Beeinträchtigung ihrer Vitalität, was jedoch lediglich eine Reaktion auf die geringfügige Veränderung ihres Umgebungsmilieus darstellt. Nach einer Expositionszeit von 3 Tagen gegenüber den unterschiedlichen Partikelkonzentrationen konnte die vollständige Zellvitalität wieder erreicht werden. Eine vermehrte Bildung von oxidativen Spezies in den Zellen nach Zudosierung der Nanokatalysatoren konnte nicht beobachtet werden. Man kann anhand der Testergebnisse davon ausgehen, dass die Partikel keine akute Toxizität gegenüber den getesteten Zellsystemen aufweisen. Weder reine nanoskalige Magnetitpartikel noch die Kombination Pd auf Magnetit zeigten eine akute toxische Wirkung. Bei den reinen Magnetit-Partikeln war dies gegebenenfalls zu erwarten. Nanoskaliger Magnetit wird in der humanmedizinischen Forschung als Trägermaterial für organische Moleküle oder Zellen getestet. Die katalytisch hoch aktive Kombination aus Palladium und Magnetit wurde bisher jedoch noch nicht untersucht. Die detaillierten Ergebnisse dieser Arbeiten werden in einer Publikation veröffentlicht [5].

## **Publikationen**

(1)Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D. Novel nano-catalysts for wastewater treatment, *Global NEST Journal* **2008**,10, 1, 47-53.

- (2) Mackenzie, K., Hildebrand, H., Kopinke, F.-D. Nano-catalysts and colloidal suspensions of Carbo-Iron for environmental application", *Nanotech* **2007**, 2, Technical Proceedings of the 2007 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show, ISBN: 1420061836, pp. 639-642.
- (3) Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D. Highly active Pd-on-magnetite nano-catalysts for aqueous phase hydrodechlorination reactions, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, submitted.
- (4) Hildebrand, H., Mackenzie, K., Kopinke, F.-D. Development of Pd-on-magnetite nano-catalysts for application in wastewater treatment – Influence of water constituents, *Appl. Catal. B*, **2009**, in preparation.
- (5) Hildebrand, H., Kuehnel, D., Potthoff, A., Mackenzie, K., Schirmer, K. Highly active Pd-on-magnetite nano-catalysts for selective wastewater decontamination –particle toxicity evaluation, *Toxicol. Lett.*, **2009**, in preparation.