

Abschlussbericht

zur Forschungsarbeit

MBFSt-Kennziffer: 2685

**Selektive Abtrennung von Arsen aus Wässern zur
industriellen Nutzung**

Doktoranden: Dipl.-Ing. Ulf Daniel Kück
Dipl.-Ing. Viviane Dujardin

Antragsteller: Prof. Dr.-Ing. N. Rübiger
Institut für Umweltverfahrenstechnik
Universität Bremen
Postfach 330 440
28334 Bremen
Dezember 2008

Ausgangssituation und Problemstellung

Die Gefährdung durch Arsen im Grund- und Oberflächenwasser ist ein weltweites Problem. Besonders in Bangladesch und anderen Regionen des indischen Subkontinents sind große Mengen des Grundwassers mit hohen Arsenkonzentrationen verunreinigt (100 – 2000 ppm). Weiterhin sind hiervon Thailand, Taiwan, Vietnam, Mongolei und lateinamerikanische Länder wie Argentinien, Chile, Mexiko betroffen. Auch in der EU sowie bestimmten Gebieten der USA bestehen Schwierigkeiten, den von der WHO empfohlenen Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L einzuhalten [1].

Die Arsenbelastung wird nach heutigem Wissensstand als eine der problematischsten Wasserkontaminationen eingestuft [2]. Erhöhte Arsenkonzentrationen sind mit erheblichen Gesundheitsgefahren für die Bevölkerung verbunden (Folgeerscheinungen u.a. Hautverfärbungen, Geschwüre, kanzerogene Wirkungen, genotoxische Wirkungen).

Die natürliche geochemische Kontamination durch Auslaugung von Erzen und Mineralien liefert den Hauptanteil an gelöstem Arsen als drei- und fünfwertiges Ion. Erhöhte Arsenwerte in der Umwelt sind neben den natürlichen auch auf anthropogene Quellen (industrielle Produkte, Ablagerung von Produktionsrückständen, Einsatz arsenhaltiger Pestizide, Flutungswässer aus bergbaulichen Hinterlassenschaften) zurückzuführen [3].

In der Literatur werden eine Vielzahl von Arsenabtrennungen aus Wasser beschrieben. Die am häufigsten angewandten Methoden sind die Fällung (als As(III)sulfid, Calciumarsenat oder Eisenarsenat), Adsorption (auf Ferrihydrit/Eisenoxidhydroxid). Daneben existieren noch weniger verbreitete Methoden wie Oxidation/Reduktion, Elektrolyse, Lösemittelextraktion, Ionenaustausch, Membrantrennung und biologische Prozesse [4]. Welche Methode zum Einsatz kommt, hängt von lokalen und finanziellen Faktoren ab. Industrielle Abwässer werden meist in großtechnischen Anlagen durch Fällung und Adsorption abgetrennt. In den Dritte-Welt-Ländern, in denen die Arsenproblematik in Trink- und Oberflächenwässern immense Ausmaße angenommen hat, wird auf kostengünstige Arsenabtrennungsmethoden, meist Adsorptions- und Filtrationsmethoden zurückgegriffen [5,6].

Sowohl großtechnisch als Festbett als auch im privaten Gebrauch als Kartuschensystem lassen sich Adsorptionsmaterialien, vorwiegend auf Eisenoxidhydroxid-Granulat-Basis, einsetzen. Der Vorteil dieser Materialien liegt im Vergleich zu anderen Adsorbentien darin, dass sie eine hohe Arsenadsorptionskapazität besitzen und sie nicht wie Ionenaustauscherharze regelmäßig aufwändig regeneriert werden müssen. Dieses Granulat in der üblichen Größenordnung von Filtermaterialien (Millimeterbereich) muss allerdings nach der As-Beladung als Sondermüll entsorgt werden. Für die Arsenentfernung sind weitere Adsorberfestbettmaterialien auf Aluminiumoxid- und auf Eisenoxid-Basis verfügbar.

Je nach angewandter Methode treten eine große Anzahl von Nachteilen auf wie z.B. zu geringe Arsenadsorption durch unzureichende Adsorptionskapazitäten beim Einsatz von Adsorbermaterialien, Schwierigkeiten mit der Fest-Flüssig-Trennung gefällter Arsenverbindungen (rasche Verstopfung von Filtern), hoher Aufwand beim Regenerieren von Ionenaustauschermaterialien und die Reduzierung der As-Entnahme-Effektivität durch die gleichzeitige

Entfernung von anderen Anionen (Konkurrenzeffekte z.B. durch Phosphat, Silikat, Sulfat, Vanadat, organische Substanz), häufig wesentlicher Einfluss des pH-Wertes, aber besonders die hohen Kosten und die umweltbelastende Deponierung von arsenhaltigen Adsorbentmaterialien und Rückständen.

Ziel der Untersuchungen ist es, unter Einsatz von gezielt funktionalisierten superparamagnetischen Nanokompositpartikeln eine effiziente und umweltschonende Methode zur selektiven Arsenit- und Arsenatabtrennung aus Trink- und Oberflächenwässern zu erarbeiten [7,8]. Die superparamagnetischen funktionalisierten Kompositpartikeln werden dem zu reinigenden Wasser zugegeben, Arsenite und Arsenate werden spezifisch und selektiv aus dem Wasser auf der Partikeloberfläche adsorbiert und durch anschließendes Anlegen eines statischen Magnetfeldes gemeinsam mit den superparamagnetischen Partikeln abgetrennt. Die Adsorbentpartikel werden regeneriert und das sorbierte Material fällt in einer Lösung aufkonzentriert an und kann gegebenenfalls anderen Verwendungen oder einer gezielten Entsorgung zugeführt werden. Für die geplante Entwicklung wieder verwertbarer Adsorbentpartikel sind demnach die geeignete Funktionalisierung für die selektive Arsenentfernung, eine wirksame Regenerierbarkeit und gute magnetische Eigenschaften von entscheidender Bedeutung.

Es gilt die generelle Eignung der Kinetik der Sorption mit funktionalisierten Partikeln zu untersuchen, die Wiederaufbereitungsmöglichkeit zu prüfen und erste Versuche zur Magnetabscheidung im Labormaßstab durchzuführen.



Abbildung 1: Abtrennungseffizienz bei der Magnetabscheidung

Arsenentfernung mit funktionalisierten, superparamagnetischen Kompositpartikeln

Versuchsdurchführung

Für die Untersuchungen wurden Kompositpartikel des Instituts für Neue Materialien (INM-GmbH) in Saarbrücken verwendet. Hierbei handelt es sich um feine glasartige Partikeln mit

einer auf Aminosilan basierenden Oberflächenmodifizierung. Die Größe dieser aus einem SiO_2 -Netzwerk bestehenden Partikeln liegt im Mikrometerbereich. Eingeschlossen in der Matrix befinden sich nanoskalige superparamagnetische Eisenoxide. Die Partikel selbst zeigen keinen eigenen Magnetismus, sondern werden erst beim Anlegen eines äußeren Magnetfeldes magnetisch (schaltbarer Magnetismus), siehe Abbildung 1.

Die Sorptionsversuche wurden als Batch-Versuche durchgeführt und dazu die Suspensionen (Lösung mit den Partikeln) in fest verschlossenen Gefäßen geschüttelt. Die Vorgehensweise war dabei wie folgt:

- Einwiegen der paramagnetischen Partikel
- Befüllung mit 20 ml Versuchslösung
- Verschlossene Probe im Ultraschallbad behandelt (10 sec)
- Gleichmäßiges Schütteln
- Abtrennung der Partikel mittels Permanentmagnet
- Absaugen bzw. Dekantieren des Überstandes zur Analyse

Diese Methode gewährleistete, dass alle Partikel vollständig suspendiert wurden. Zur magnetischen Abtrennung wurden sog. Seltene-Erden-Magneten am Boden des Probegefäßes angeordnet, die Abtrennung war bereits nach etwa 30 sec größtenteils beendet. Der Überstand der Versuchslösung konnte dann problemlos dekantiert werden, wenn der Magnet am Boden verblieb.

Untersuchungen mit Modelllösungen

Für die ersten Versuchsreihen wurden idealisierte Wässer mit genau bekannten Arsenkonzentrationen verwendet. Mit Diarsenpentoxid (As_2O_3) wurde eine Stammlösung (1000 mg/L) hergestellt und weiter auf eine Konzentration von 10.000 $\mu\text{g/L}$ verdünnt. Die zweite Stammlösung war die Grundlage für die weiteren Versuche. Alle Verdünnungsschritte wurden mit demineralisiertem Wasser durchgeführt.

Die Bestimmung der Arsen-Restkonzentration in der wässrigen Phase erfolgte mit der Graphitrohr-AAS-Messtechnik. Die entnommenen Proben wurden vor der AAS-Analyse einer Filtration (0,2 μm -Filter) unterzogen.

Praxisnahe Versuche

Für die praxisnahen Versuche wurden Wasserproben aus einem Versuchsbrunnen in der Nähe der Universität Bremen entnommen und analysiert. Da das Brunnenwasser kein natürliches Arsen enthält, wurde es künstlich zugesetzt.

Regeneration der Partikel

Ziel der Regeneration ist, die ursprüngliche Adsorptionsfähigkeit wiederherzustellen und dabei die Reaktivitätsverluste minimal zu halten, so dass die Partikel erneut eingesetzt werden können. Zu diesem Zweck wurden mit Arsen beladene Partikel mit Säure, Lauge und demineralisiertem Wasser behandelt, um eine Desorption des Arsens zu erreichen. Nach dem magnetisch unterstützten Dekantieren des Überstandes der Batch-Versuchsproben wurden

die Partikel mit der jeweiligen Spüllösung versetzt. Die aufbereiteten Partikel wurden erneut zur Arsenentfernung eingesetzt.

Versuchsergebnisse

Die durchgeführten Batch-Versuche zeigten, dass die superparamagnetischen Partikel zur Schadstoffeliminierung grundsätzlich geeignet sind. Arsen kann bei pH-Werten von 5 bis 6 mit rascher Kinetik adsorbiert werden.

Abbildung 2 zeigt eine grafische Darstellung der Konzentrationsabnahme einer 200 µg/L-As-Lösung nach verschiedenen Einwirkzeiten einer jeweils gleichen Partikelmenge. Es ist zu erkennen, dass Arsen zu Beginn der Reaktion sehr schnell an den Partikeln angelagert und eine geringe Arsen-Restkonzentration ($c < 5$ µg/L) bereits nach einer Reaktionszeit von unter 3 min erreicht wird. Die Adsorptionsgeschwindigkeit nimmt nach dieser Zeitspanne bis zur endgültigen Gleichgewichtseinstellung deutlich ab. Im Hinblick auf die technische Nutzung ist aber der erste Abschnitt der kinetischen Kurve von wesentlicher Bedeutung. Bestimmender Transportmechanismus ist die Filmdiffusion, der innere Stofftransport (Poren- und Oberflächendiffusion) spielt wegen der kompakten Partikelstruktur (keine innere Porosität) keine Rolle.

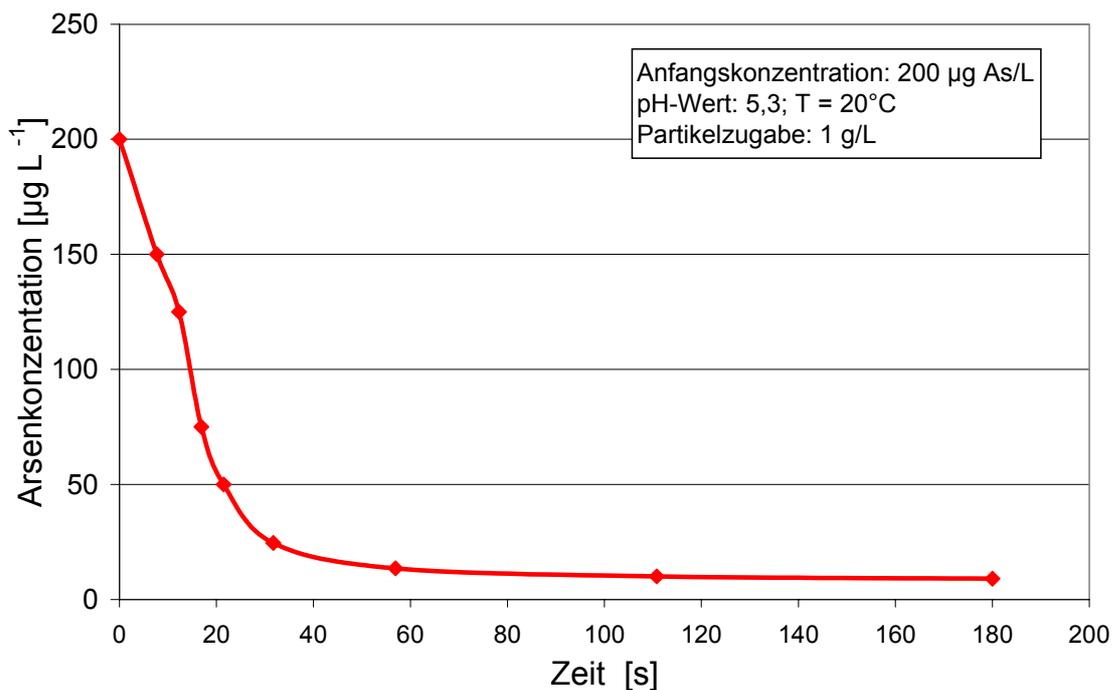


Abbildung 2: Adsorptionskinetik

Die Filmdiffusion hängt von den hydrodynamischen Bedingungen ab. Bei den Batch-Versuchen wurde intensiv geschüttelt, eine definierte Strömungsgeschwindigkeit lässt sich allerdings nicht angeben. Versuche mit unterschiedlichen As-Ausgangskonzentrationen zeigten, dass die Kinetik bei allen Untersuchungen identisch war.

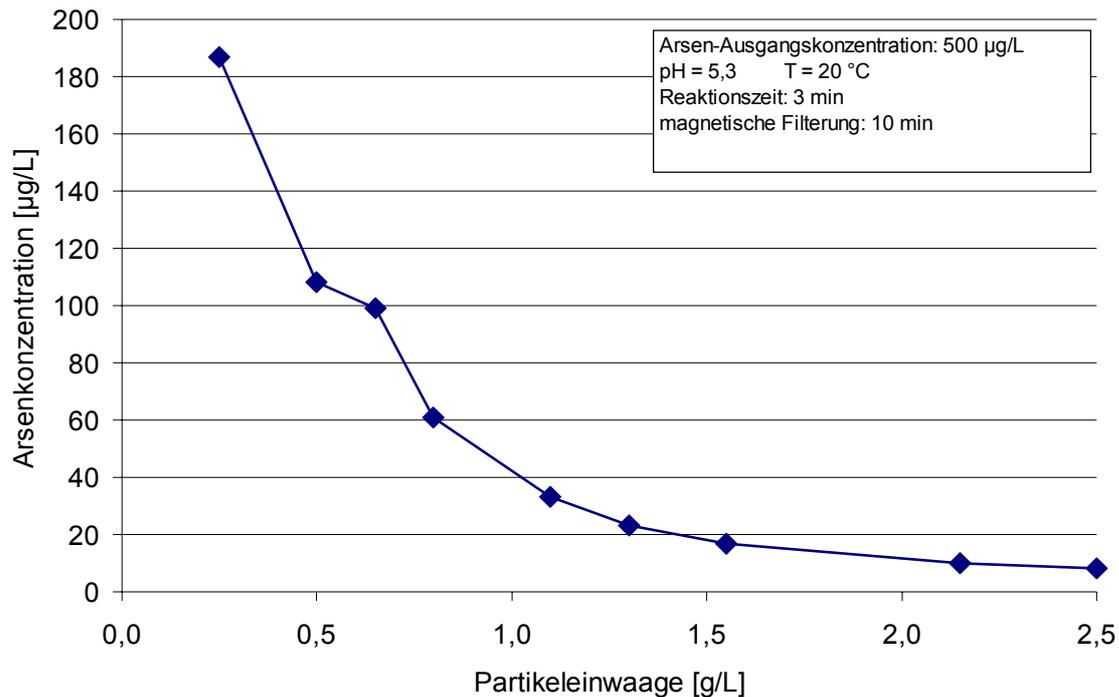


Abbildung 3: Einfluss der Partikelmenge auf die Arsenrestkonzentration

Aus Abbildung 3 geht hervor, welche Menge an paramagnetischen Partikeln benötigt wird, eine As-Ausgangskonzentration von 500 µg/L auf eine Restkonzentration unter den Trinkwasser-Grenzwert von 10 µg/L zu reduzieren.

Adsorptionsgleichgewicht

Um die Beladung bzw. die Adsorptionskapazität der untersuchten Modellsubstanzen an den paramagnetischen Partikeln beschreiben zu können, wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen. Die Darstellung der Adsorptionsisothermen erfolgte mit der Freundlich-Isothermengleichung.

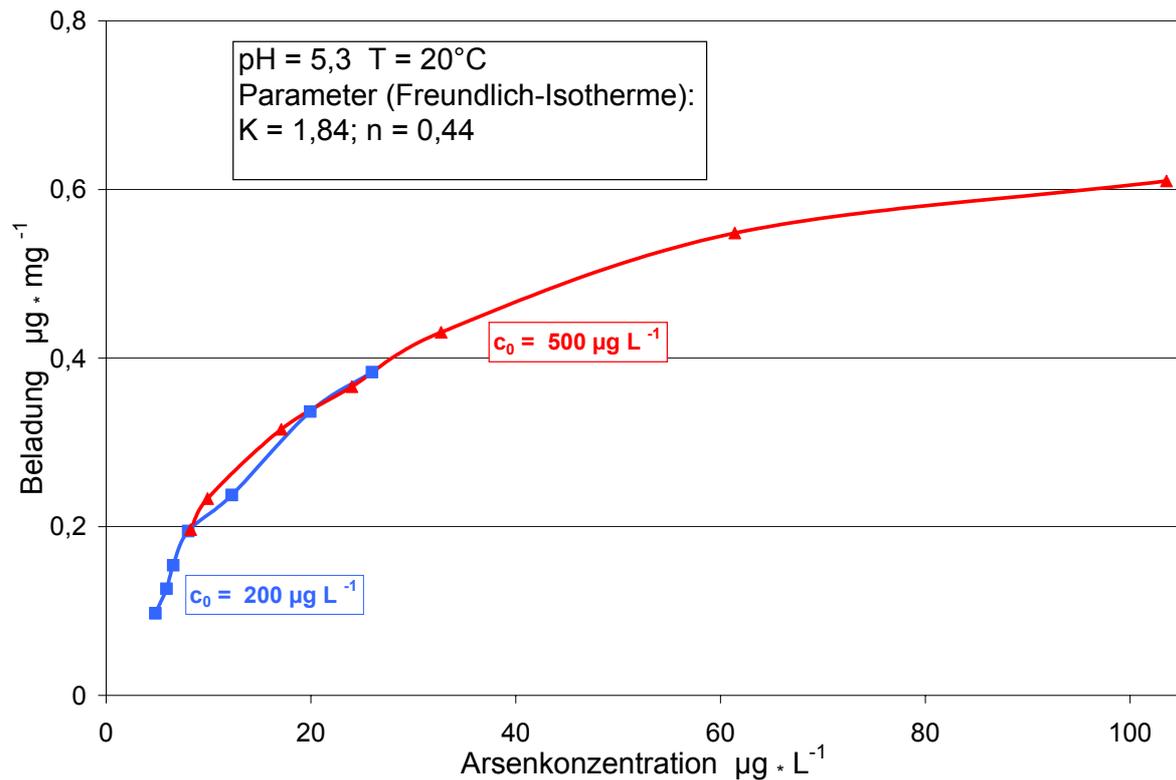


Abbildung 4: Adsorptionsisotherme

In Abbildung 4 ist das Ergebnis einer solchen Messung beispielhaft dargestellt. Die As-Adsorption aus der Modelllösung an die Partikeln ist im unteren Konzentrationsbereich (bis ca. $110 \mu\text{g/L}$) durch die Isothermengleichung nach Freundlich gut beschreibbar. Die charakteristischen Konstanten K und n sind der Abbildung zu entnehmen. Weitere Messungen zeigten, dass die Beladung des Adsorbens mit abnehmender Temperatur zunimmt. Im Folgenden wird darauf nicht weiter eingegangen, da die Batchversuche unter Raumbedingungen durchgeführt wurden.

Einfluss des pH-Wertes auf die Adsorption

Zur Bestimmung des Einflusses des pH-Wertes auf die Adsorption an paramagnetischen funktionalisierten Partikeln wurden Adsorptionsversuche für pH-Werte zwischen 2,2 und 10,3 durchgeführt. Als Eingabekonzentration wurde eine $200 \mu\text{g/L}$ –Arsenlösung verwendet.

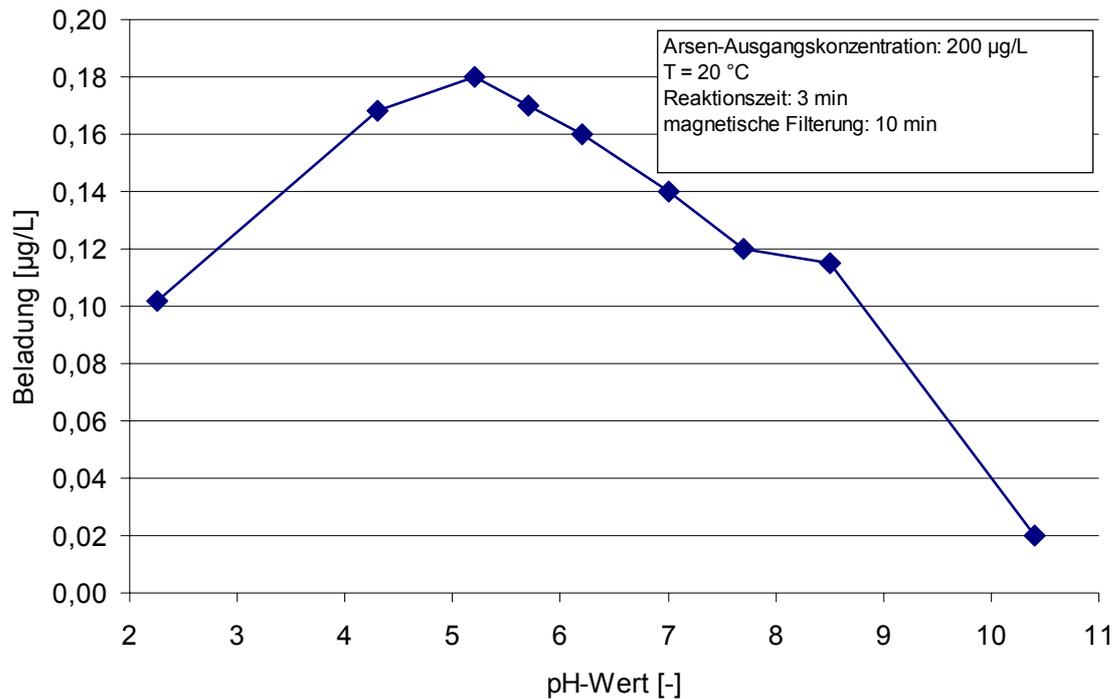


Abbildung 5: Abhängigkeit des Adsorptionsprozesses vom pH-Wert

Der Verlauf der Messwerte in Abbildung 5 zeigt deutlich, dass im Bereich um den pH-Wert 5,5 das Maximum der As-Adsorption vorliegt. Mit zunehmendem pH-Wert, vor allem größer als 7, nimmt das Sorptionsvermögen deutlich ab. Bei einem pH-Wert von 10,3 werden nur noch etwa 10 % des Arsens von den Partikeln sorbiert. Mit abnehmendem pH-Wert, im stark sauren Bereich (pH = 2,2), werden noch fast 50 % des enthaltenen Arsens aus der Lösung entfernt.

Im Hinblick auf eine Anwendung in der Grundwasseraufbereitung sind die pH-Werte zwischen 5 und 8 von Interesse. Die geringe Beladung im sehr sauren pH-Bereich und im basischen Bereich erklärt sich wie folgt. Im sehr sauren pH-Bereich verschiebt sich die Speziesverteilung des Arsens immer weiter in Stabilitätsfelder von Phasen, die keine negative Ladung tragen. Im alkalischen Bereich liegt das Problem in der nicht mehr vorhandenen Protonierung des Amino-Silans, mit dem die Partikel funktionalisiert wurden. Wegen der fehlenden freien Protonen in der Lösung trägt die Oberfläche der Partikel keine positive Ladung, die Fähigkeit zur Sorption von Arsen ist nicht mehr gegeben.

Regeneration der Arsen-beladenen Partikel

Sowohl mit Säure, Lauge als auch mit demineralisiertem Wasser ist eine Desorption möglich. Die Methode mit den besten Aussichten ist die Spülung mit Lauge. Bei der Regenerierung mit NaOH (0,1 molar) lag die erneute Beladung nur um etwa 1 % niedriger als im ersten Durchgang.

Beladung der Partikel unter realen Bedingungen

Zur Bestimmung möglicher Konkurrenzphänomene wurden Versuche mit Grundwasser, also einem realen Vielstoffgemisch, durchgeführt. Für die Sorptionsversuche wurde aus der Stammlösung die gewünschte Arsenkonzentration zugesetzt.

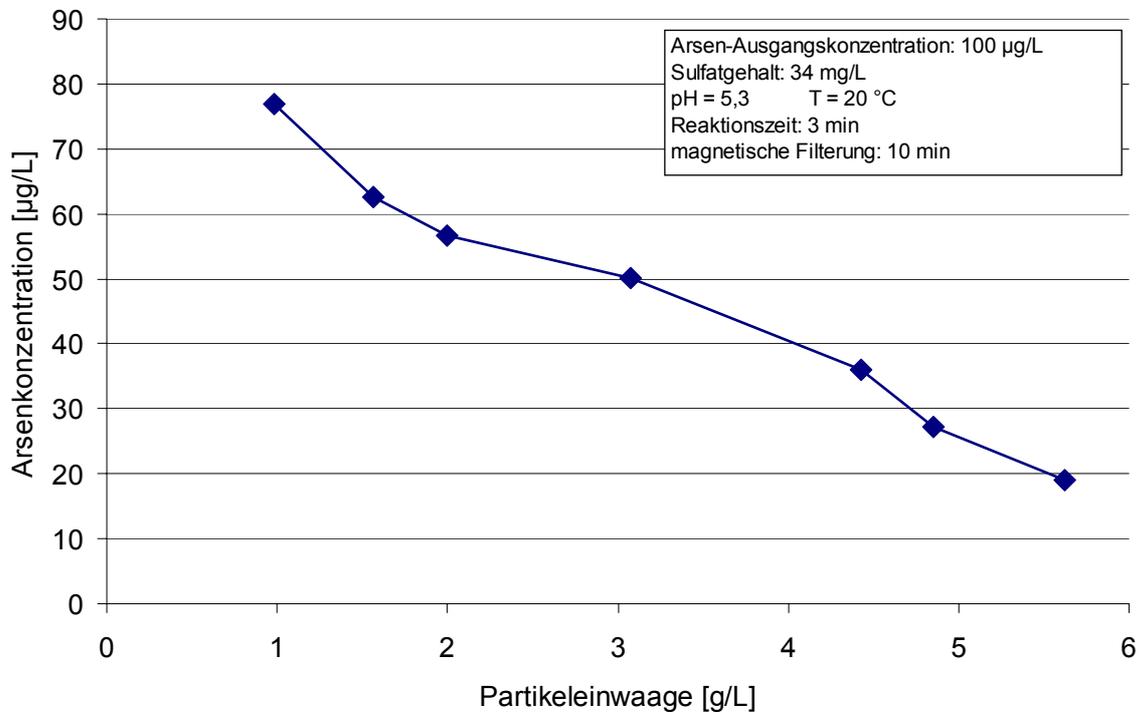


Abbildung 6: Arsen-Adsorption mit Grundwasser

Abbildung 6 zeigt Versuche mit künstlich mit Arsen kontaminiertem Grundwasser. Im Gegensatz zu den Messungen mit Modelllösungen ist die sorptive Wirkung der Partikel in Bezug auf Arsen sehr eingeschränkt. Unter idealen Bedingungen ist weniger als ein Fünftel der hier notwendigen Partikelmenge ausreichend, um bei gleichen Bedingungen den Grenzwert zu unterschreiten (Temperatur, pH-Wert, Wirkdauer).

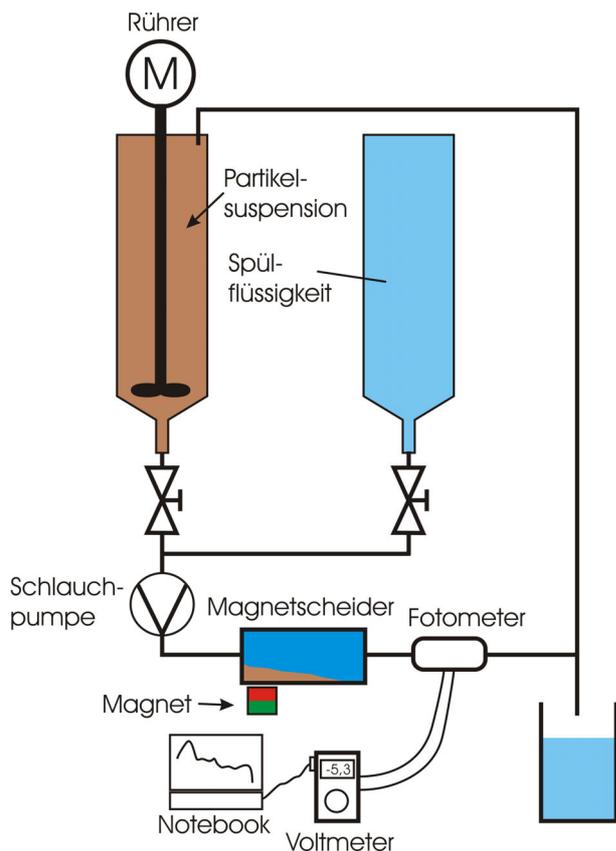
Die starke Abschwächung der Reinigungsleistung ist auf die neben dem Arsen im Grundwasser enthaltenen Fremdionen zurückzuführen. Das mengenmäßig dominierende Anion im Grundwasser ist das Sulfat. Sulfat lagert sich aufgrund seiner negativen Ladung ebenfalls sehr gut an der positiven Ladung der protonierten Aminogruppe an. Damit blockiert das Sulfat diese für das ebenfalls negativ geladene Arsenat. Erst die Zugabe von sehr großen Mengen des Adsorbens hat eine deutliche Reduzierung des Arsens zur Folge. Weitere vorhandene Anionen (Cl^- , HCO_3^- , NO_3^-) spielen bei diesen untersuchten Prozessen aber keine Rolle.

Magnetabscheider-Versuche

Versuchsdurchführung

Für die Untersuchung der magnetischen Abscheidung der paramagnetischen Mikropartikel aus dem Wasserstrom wurde ein einfacher Versuchsaufbau erstellt (vgl. Abbildung 7). Dieser besteht im Wesentlichen aus

- der Mischkammer mit Rührer (Adsorptionsprozess bzw. Regenerierprozess der Partikel)
- dem Spülflüssigkeitsbehälter
- der Schlauchpumpe (Transport der Partikelsuspension bzw. Spülflüssigkeit in den Magnetabscheider)
- dem Auffanggefäß (Speicherung des partikelfreien gereinigten Wassers)
- dem Magnetabscheider (Plexiglas-körper, im Inneren ist der durchströmte Querschnitt trichterförmig erweitert, konstante Kanalhöhe)
- dem Fotometer (Trübungsmessung über Extinktion).



Das Fotometer registriert die Trübungsänderungen in der Flüssigkeit in Form von Spannungsänderungen an der Fotodiode. Dieser Spannungsverlauf über die Zeit wird aufgezeichnet.

Abbildung 7: Versuchsaufbau Magnetabscheidung

Bei den Abscheider-Versuchen wurden die Eingabekonzentration, die Durchflussgeschwindigkeit und die Anzahl der Magneten variiert.

Eine detaillierte Darstellung des kontinuierlichen Magnetabscheiders zeigt Abbildung 8.

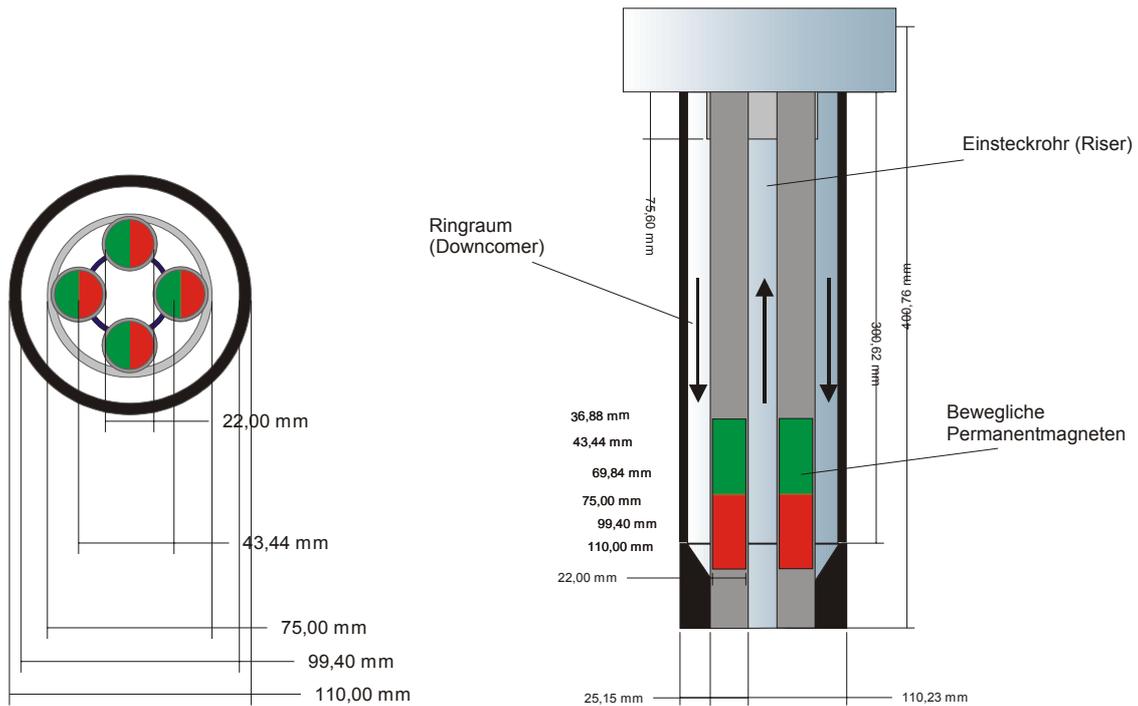


Abbildung 8: Schematische Darstellung des kontinuierlichen Magnetabscheiders

Ergebnisse der Magnetabscheider-Versuche (Fotometrische Messung der Abscheiderate)

Die Abhängigkeit der Abtrennungseffizienz von der Feldstärke bei konstanter Durchflussgeschwindigkeit ist in Abbildung 9 dargestellt. Die unterschiedlichen Feldstärken wurden durch verschiedene Abstände der Magneten vom Abscheider eingestellt. Die beiden Kurven unterscheiden sich durch die Anzahl der angelegten Magneten. Im Laufe der Versuche verblieb insbesondere die sehr feine Fraktion trotz magnetischer Abtrennung in der Lösung. Die magnetische Abtrennungseffizienz ist mit der verwendeten Versuchsanordnung noch nicht ausreichend. Sie beträgt etwa 40 % bei einem Durchfluss von 12 ml/min. Für diesen Fall wäre eine Nachbehandlung des Wassers notwendig. Eine Verbesserung der Abscheiderate kann durch Optimierung der magnetischen Abscheideeinrichtung erreicht werden.

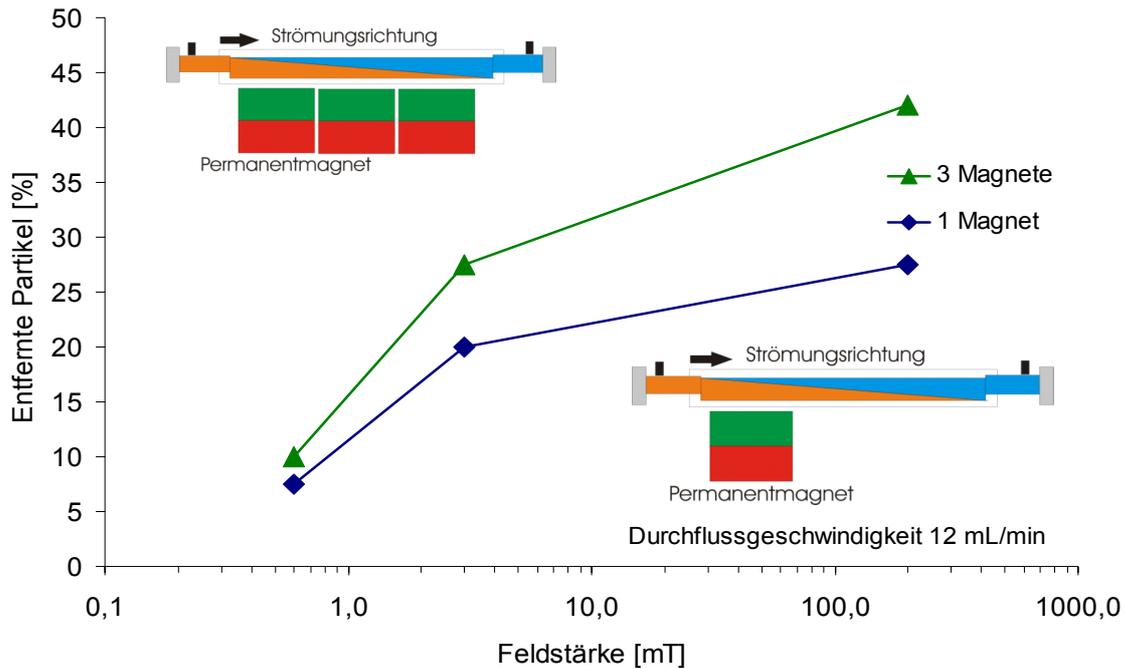


Abbildung 9: Abtrennungseffizienz bei der Magnetabscheidung

Hierzu wurde im Rahmen des Folgeprojektes ein Magnetabscheider konzipiert, konstruiert und gebaut, mit dem eine kontinuierliche Abtrennung der Partikel und Regeneration möglich ist. Wesentliche Verbesserungen hinsichtlich der Laborapparatur wurden erzielt durch

- den Einsatz stärkerer Magneten
- den Einbau einer magnetisierbaren Abscheidematrix direkt in den Flüssigkeitsstrom
- den Einsatz paramagnetischer Partikel mit engerer Korngrößenverteilung
- einen Kompromiss zwischen größeren Partikeln und rascher Adsorptionskinetik (große äußere Oberfläche)
- Konstruktive Veränderungen der Abscheidevorrichtung.

Als wesentliches Funktionsprinzip des kontinuierlich arbeitenden Magnetseparators wurden extrem starke Permanentmagneten in mehreren, kreisförmig angeordneten Adsorberrohren installiert. Die kreisförmig angeordneten Adsorberrohre bilden ein Einsteckrohr, um welches sich eine Schlaufenströmung ausbildet. Die analog zu einem Airlift-Schlaufentraktor mit Druckluft angetriebene Flüssigkeitsschleife erzeugt sehr hohe Flüssigkeitsschleifengeschwindigkeiten und sorgt somit für eine sehr gute Suspendierung der paramagnetischen Partikel. Hierdurch können eine sehr gute Stofftransport sowie eine effektive Beladung der superparamagnetischen Nanokompositpartikeln mit Arsen erfolgen. Im Beladungszustand befinden sich die Magnete außerhalb der Adsorberrohre, so dass eine vollständige Suspendierung der Partikel ohne Wandanhaftung erfolgt. Nach erfolgter Beladung werden die Permanentmagnete in die Adsorberrohre eingeführt, wodurch die Magnetfeldkraft zu einer sehr schnellen Abscheidung der beladenen Partikel an der Wandung der Adsorberrohre führt. Die somit vollständig immobilisierten, beladenen Partikel werden aufgrund der großen Adsorberober-

fläche zu 98% vom zu reinigenden Wasser abgetrennt. Die Abscheidung der Partikel am Adsorberrohr kann in Abbildung 10 betrachtet werden.

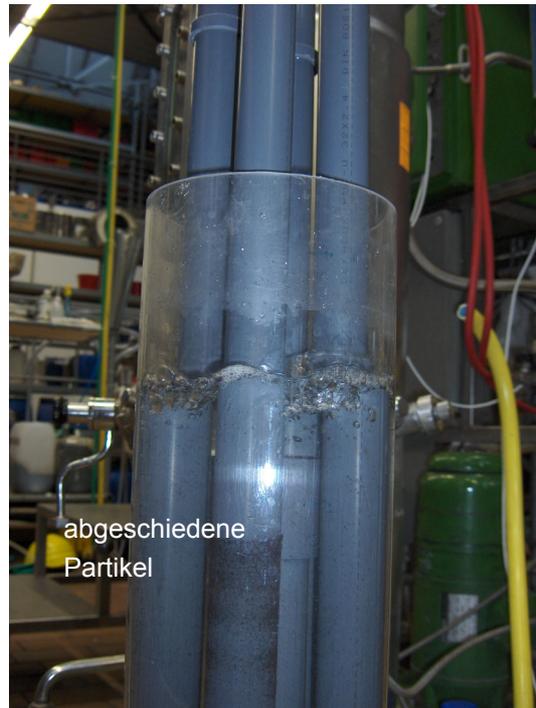


Abbildung 10: Test der Magnetseparation am transparenten Acrylglasmodell

Eine nachgeschaltete Filtration zur Sicherstellung der Wasserqualität ist somit auch mit dem verbesserten Magnetseparator unvermeidbar. Es zeigt sich aber, dass bei nachlassender Wirkung der superparamagnetischen Kompositpartikel eine einfache Abtrennung der Partikel aus dem Apparat möglich ist. Hierfür werden die Permanentmagneten langsam aus den Adsorberrohren herausgefahren und hierdurch die magnetischen Partikel an der Adsorberrohr Außenwand entlang aus der Flüssigkeit herausgeführt. Die verbrauchten Partikel werden am Kopf des Magnetseparators gesammelt und können anschließend sehr einfach abgetrennt und gegen aktive Partikel ersetzt werden.



Abbildung 11: Demonstrationsanlage für kontinuierliche Magnetseparation

Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Untersuchungen mit Aminosilan-funktionalisierten superparamagnetischen Adsorberkompositpartikeln zeigten, dass

- Arsen aus Modelllösungen bei pH 5 bis 6 mit rascher Kinetik (Reaktionszeit < 3 min) adsorbiert werden kann und
- auch nach der Regenerierung der Kompositpartikel fast die volle Adsorptionskapazität erhalten bleibt.
- Mit steigendem pH-Wert wird die Wirksamkeit der Arsen-Entfernung aufgrund der zu geringen Protonierung des Amino-Silans jedoch herabgesetzt.
- Eine rasche magnetische Abtrennung der Mikropartikel aus der Lösung konnte in einer einfachen Labortestzelle nachgewiesen werden.
- Für die Anwendung auf reale Wässer sind weitere Optimierungen der Oberflächenfunktionalisierungen mit dem Ziel höherer Selektivität und Einsatzmöglichkeiten bei höheren pH-Werten erforderlich.
- Für die kontinuierliche Magnetabscheidung konnte erfolgreich ein Magnetseparator konzipiert und erprobt werden, siehe Abbildung 11.

Literatur

- [1] M. Berg, Arsen im Trinkwasser – neuer Brennpunkt Vietnam, EAWAG news, Vol. 53, S. 12-14, 1999
- [2] C. K. Jain, I. Ali, *Arsenic Occurrence, Toxicity and Speciation Techniques*, Wat. Res. Vol. 34, No. 17, pp. 4304-4312, 2000
- [3] A. Garcia-Sanchez, E. Alvarez-Ayuso, *Arsenic in soils and waters and its relation to geology and mining activities (Salamanca Province, Spain)*, Journal of Geochemical Exploration, Vol. 80, pp. 69-79, (2003)
- [4] R.G. Robins, T. Nishimura, P. Singh, *Removal of Arsenic from Drinking Water by Precipitation, Adsorption or Cementation*, International Workshop on Technologies for Arsenic Removal from Drinking Water, Dhaka 2001
- [5] *Arsenic in water supplies*, www.usaid.gov/au/publications/pdf/arsenic-guide-feb04.pdf
- [6] D. Müller, L. Nett, *Arsen im Trinkwasser- Brennpunkt Vietnam*, Referat, Abteilung Bodenkunde und Bodenphysik, Institut für Geoökologie, TU Braunschweig, 2003
- [7] ZM Saiyed, SD Telang, CN Ramchand, *Application of magnetic techniques in the field of drug discovery and biomedicine*, BioMagnetic Research and Technology 2003, 1
- [8] Patent DE 101 536 39 A1, *Superparamagnetisches Eisenoxid enthaltende Kompositpartikel*, S. Holzer, W. Krause, C. Lesniak, H. Schmidt, Institut für Neue Materialien, Anmeldetag: 31.10.2001
- [10] H. Nirschel, M. Stolarski, C. Eichholz, K. Keller, *Auf dem Sprung. Die selektive Magnetseparation steht vor der industriellen Umsetzung*, CIT plus, Vol. 9, pp. 52-55, (2008)