TAML: Eine neue Methode zur weitergehenden oxidativen Abwasserreinigung?

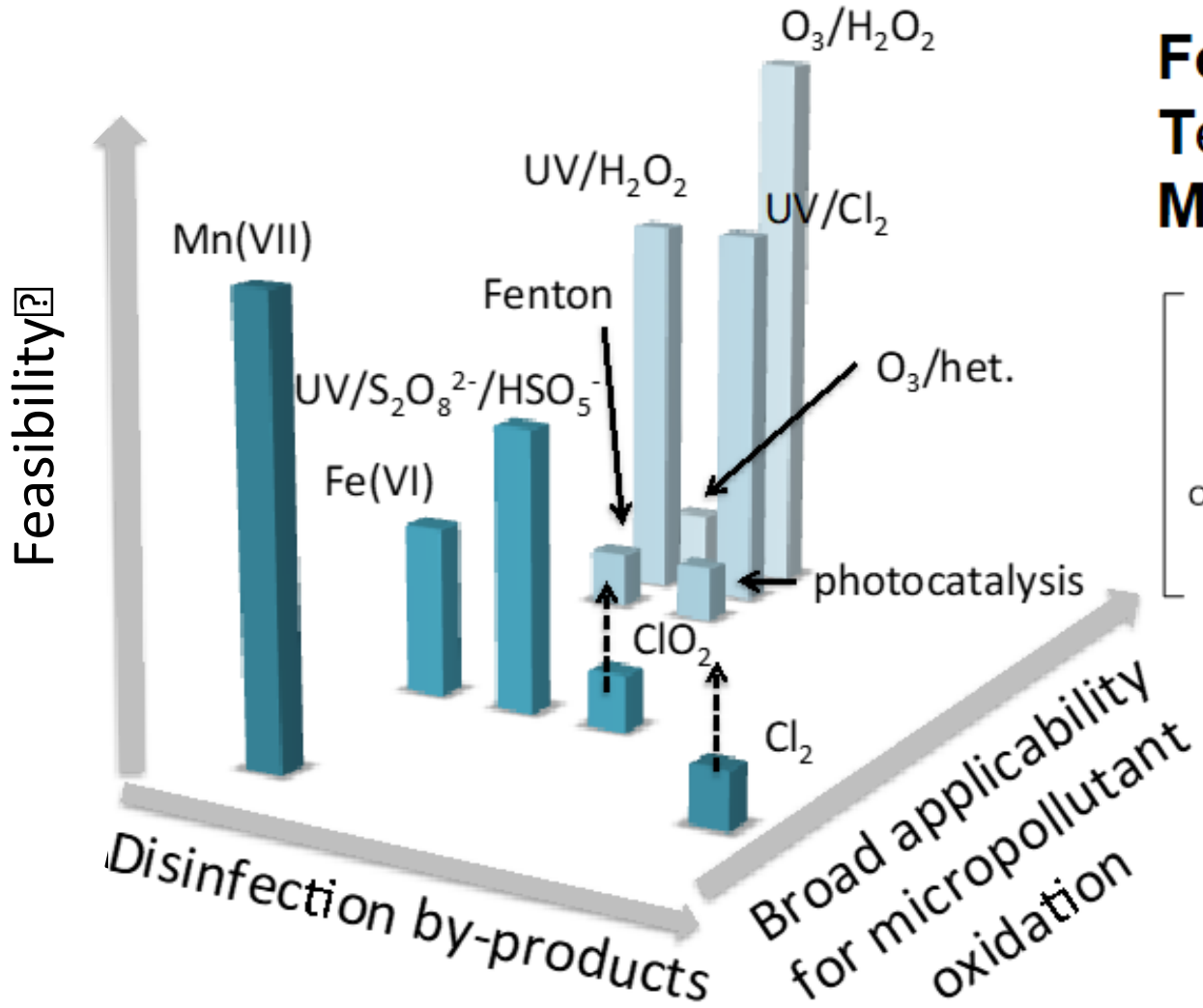
Urs von Gunten[1,2] und Urs Jans[1,3]

[1]Eawag, Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology

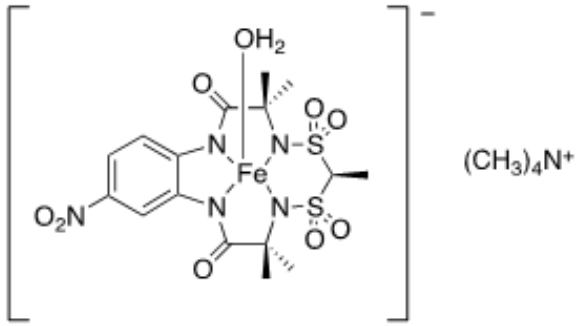
[2]EPFL, Ecole Polytechnique Fédérale Lausanne

[3]The City College of New York

Suche nach dem perfekten Oxidationsmittel

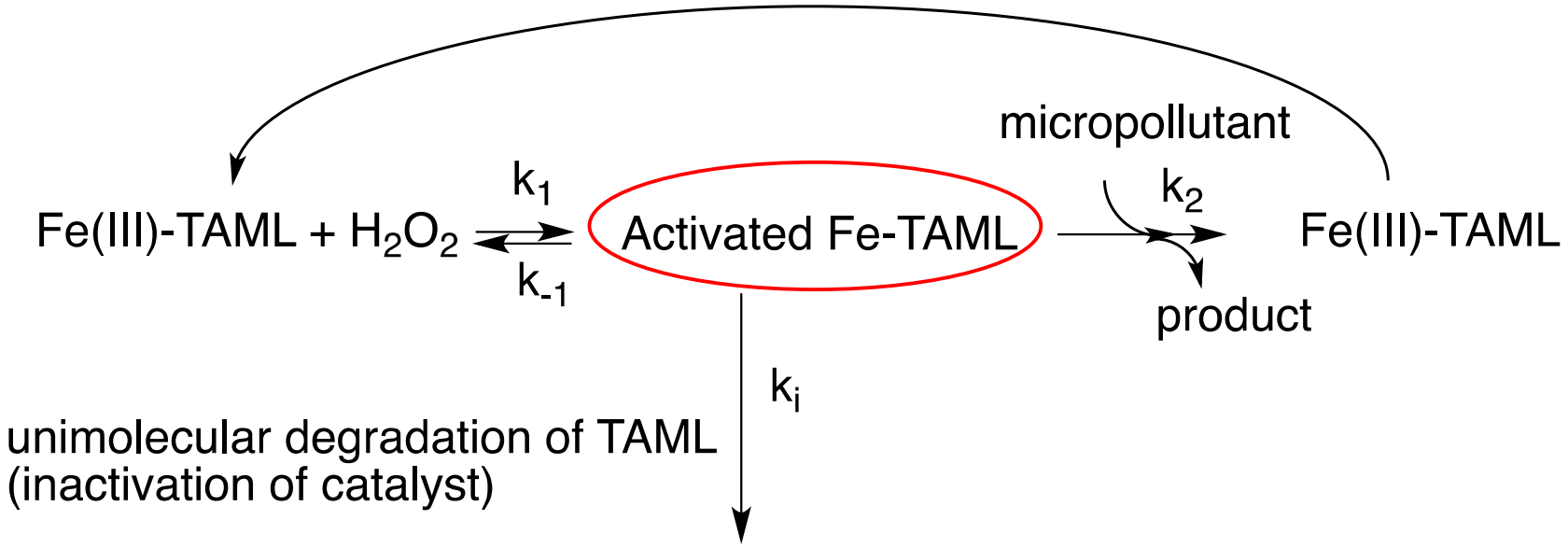


Fe-TAML?
Tetra**A**mido-
Macrocyclic **L**igand



von Gunten, ES&T, 2018; Collins et al. Chem Rev. 2017

Oxidation von Spurenstoffen: Katalytische Wirkung von Fe-TAML



Jans et al., ES&T, 2021

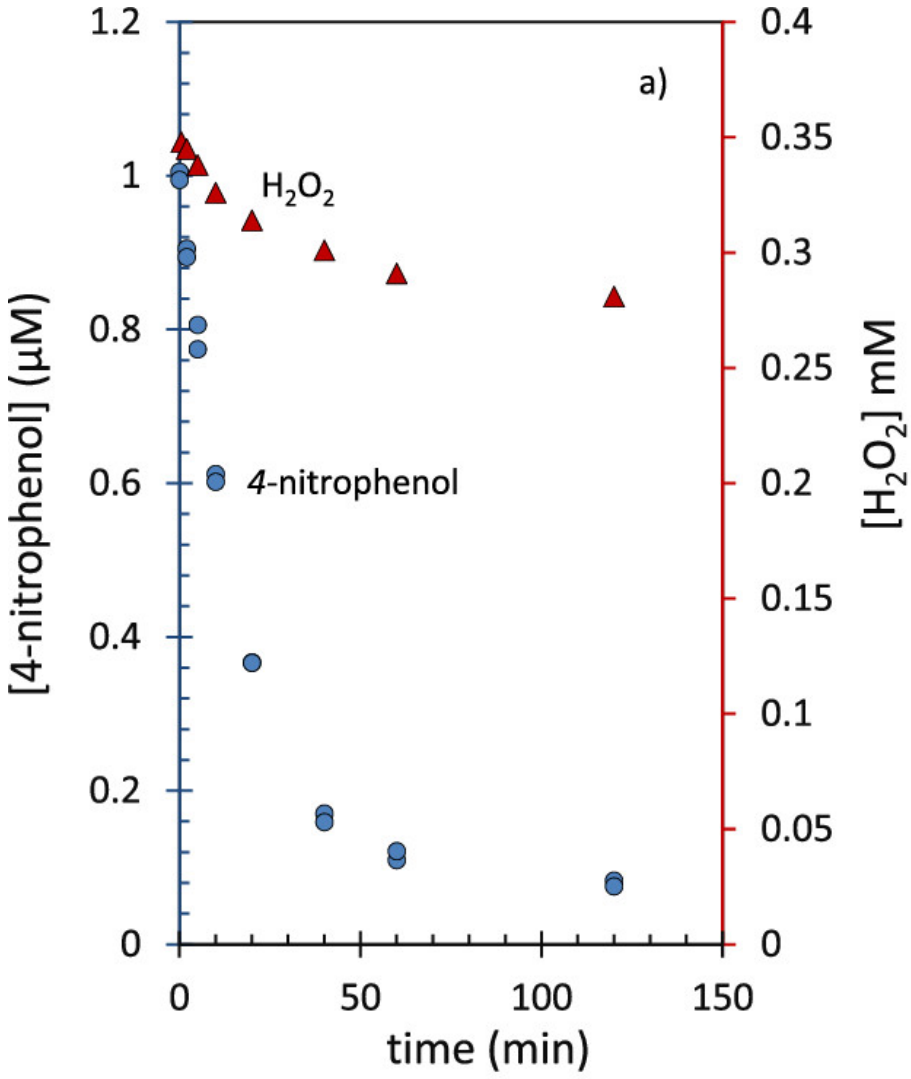
Effizienz von Fe-TAML im Ablauf einer Kläranlage

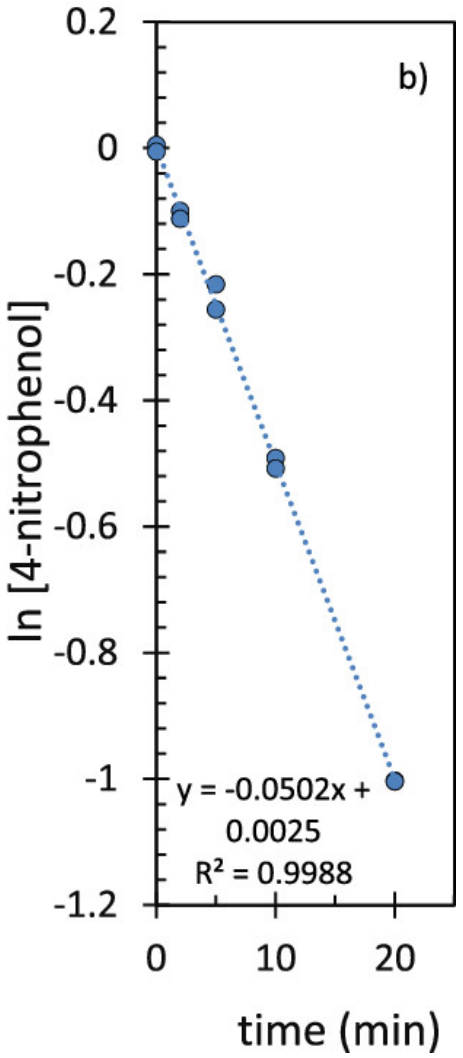
- Abwasser mit DOC 5.4 mg/L, pH 8.5
- Fe-TAML: 45 – 180 nM (27 – 108 µg/L)
- H_2O_2: 330 − 660 µM (11− 22 mg/L)
- pH Effekt
- Test des Abbaus von verschiedenen elektronenreichen Substanzklassen (1-5 µM)
  - Aktivierte Aromaten (Phenole)
  - Polyaromaten
  - Amine (primäre, sekundäre, tertiäre)
  - Olefine
- Ausgewählte Transformationsprodukte
- Rolle von Bromid und Iodid

Jans et al., ES&T, 2021

Abbau von Nitrophenol durch Fe-TAML/H_2O_2

180 nM Fe-TAML and 330 µM H2O2, pH 8.5

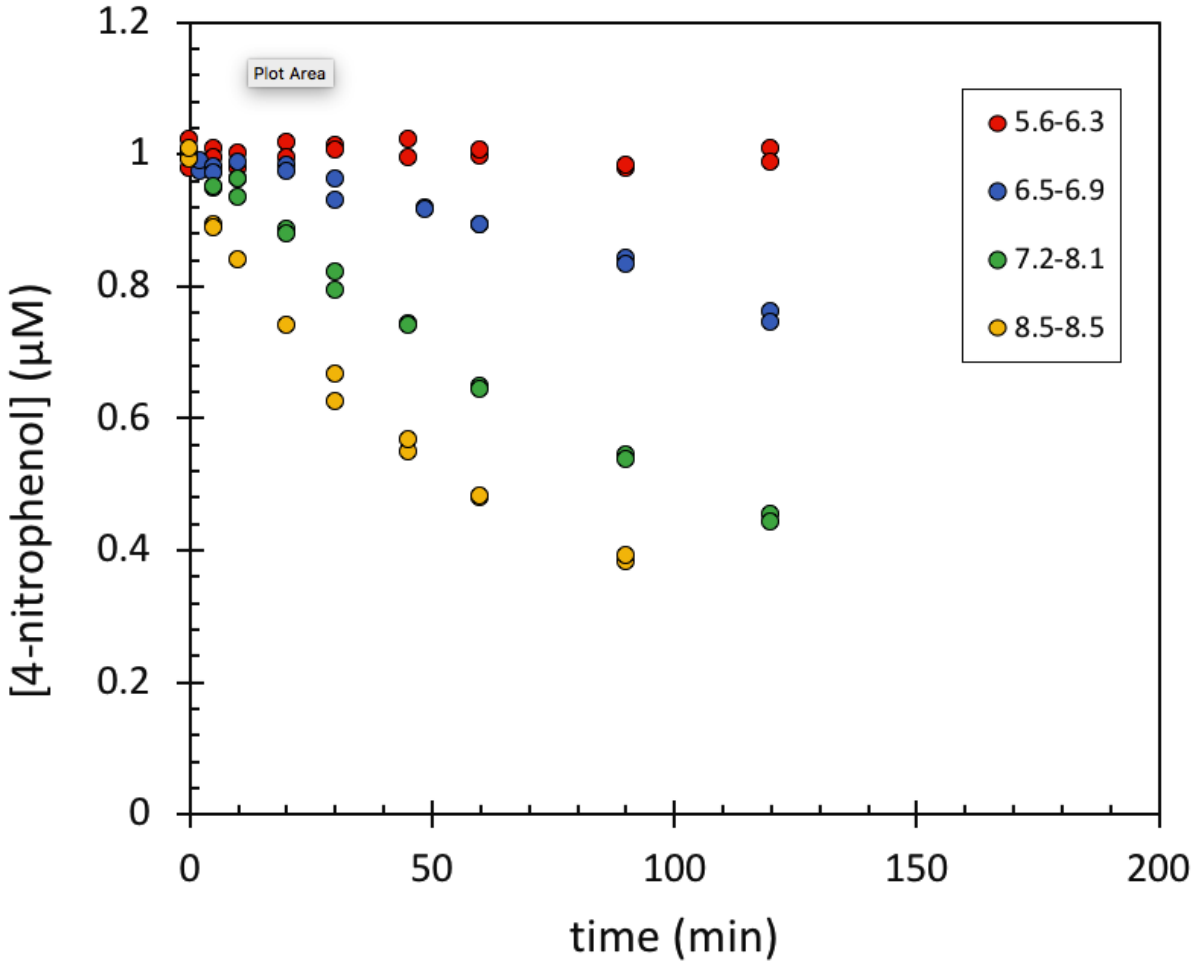




Jans et al., ES&T, 2021

Abbau von Nitrophenol: Rolle des pHs

90 nM Fe-TAML and 330 µM H_2O_2



Jans et al., ES&T, 2021

Abbau von von verschiedenen funktionellen Gruppen

Funktionelle Gruppe	pK_a	Abbau nach 15 min (%)	k_{obs} (min^{-1}) in WW	$k_{phenolate}$ (min^{-1})
Phenole				
Phenol	10.0	79	0.10 ± 0.01*	2.2
4-Methyl phenol	10.3	100	0.42	23
4-Chlorophenol	9.4	98	0.27 ± 0.01*	0.27
4-Nitrophenol	7.2	21	0.016	0.02
2,5-Dimethyl phenol	10.2	100	0.83	42
2,4,6-Trimethyl phenol	10.9	100	1.7 ± 0.2*	490
2,4,6-Trichlorophenol	6.2	100	0.22	0.22
Aromatische Verbindungen				
1-Methoxy naphthalen		85	0.14	
Anisol		14	0.0098	
Benzaldehyd		0	too slow	
Amine				
N,N-Dimethyl benzylamin		15	0.011	
N-Methyl benzylamin		8	0.0037	
Benzylamin		0	too slow	
Olefin				
Zimtsäure		2	0.0013	

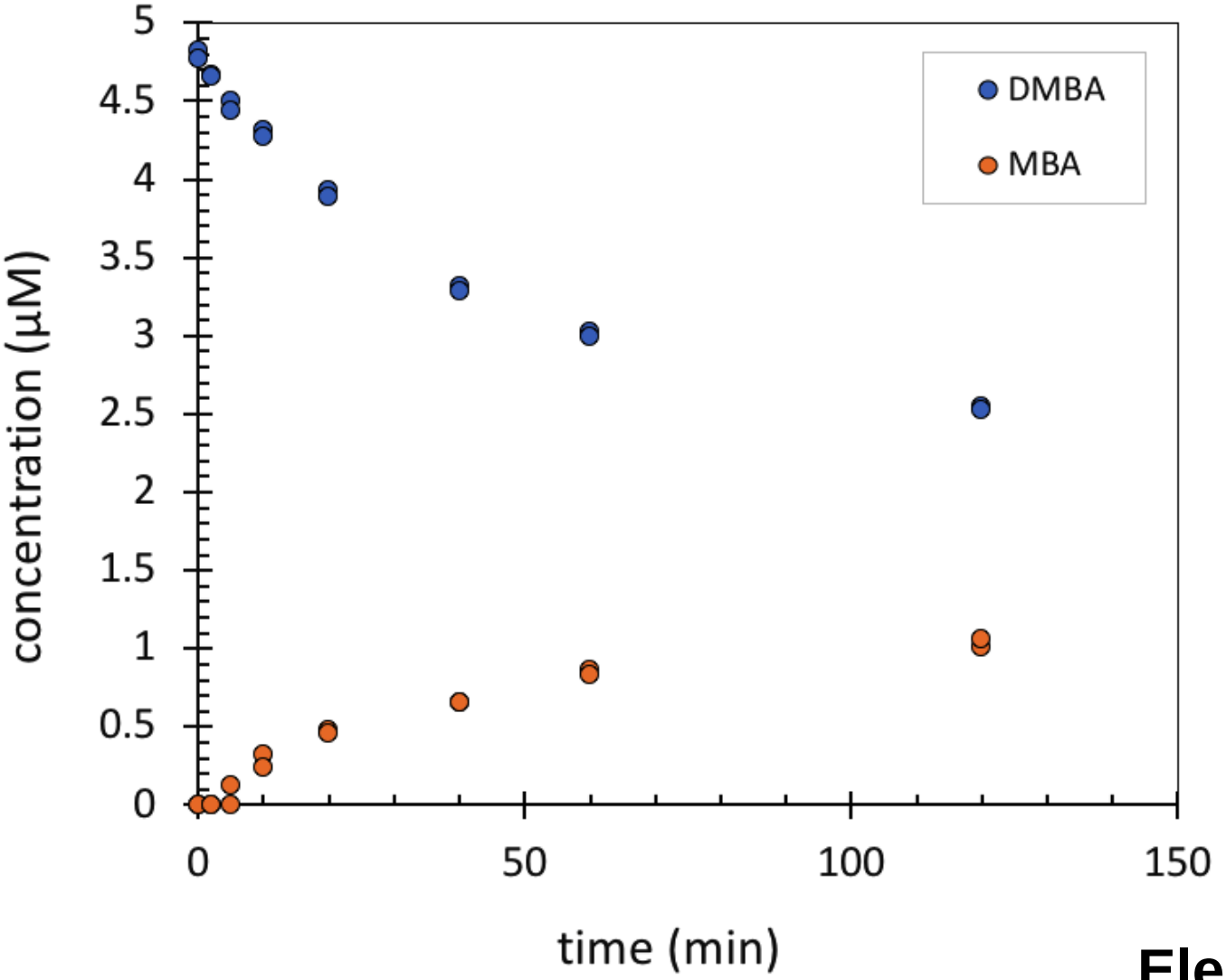
Fe-TAML/H_2O_2:

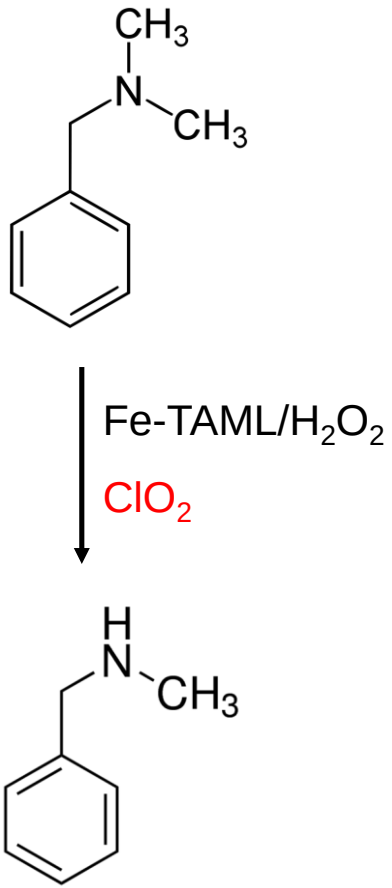
- Ausgezeichnet für Phenole (ausser Nitrophenol)
- Ausgezeichnet für Polyaromaten
- Schlecht für andere (aktivierte) Aromaten
- Mässig für 3^o Amine
- Schlecht für 1^o & 2^o Amine
- Schlecht für Olefine

=> Ähnliche Selektivität wie ClO_2

Jans et al., ES&T, 2021

Reaktionsprodukte: Reaktion von Dimethylbenzylamine mit Fe-TAML/H_2O_2



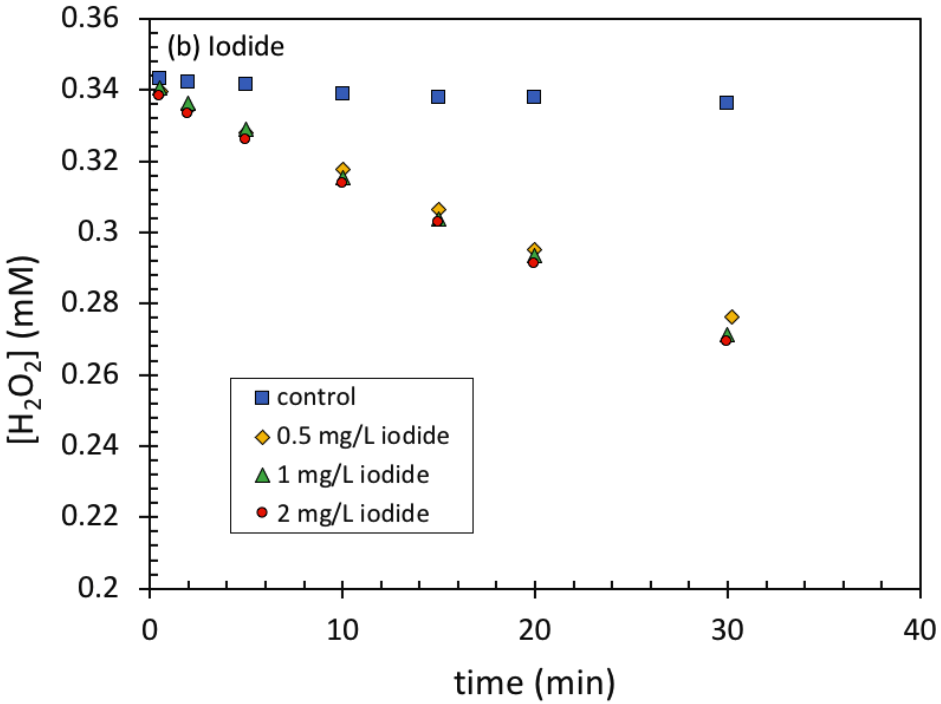


Elektronentransfer

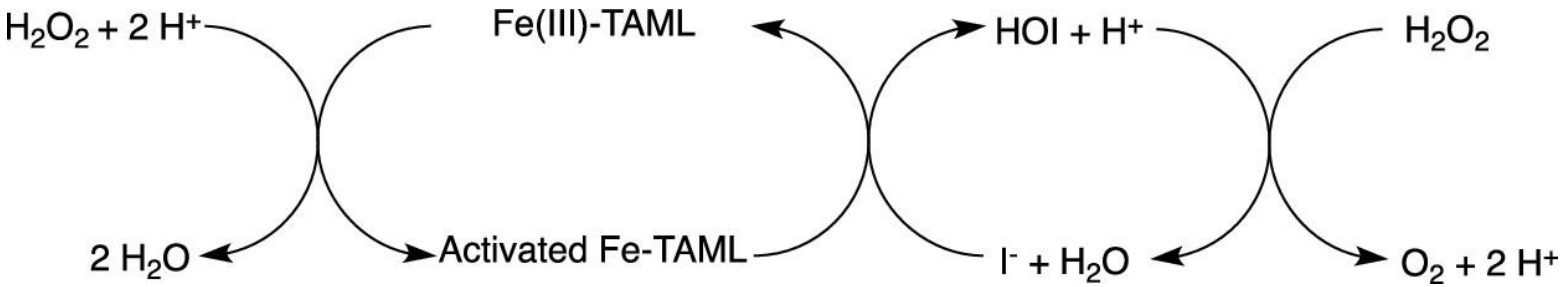
Jans et al., ES&T, 2021

Fe-TAML/H_2O_2: Werden Bromid/Iodid oxidiert?

- Bromid: Keine Reaktion
- Iodid reagiert, beschleunigter Abbau von H_2O_2



180 nM Fe-TAML
340 µM H_2O_2
pH = 7.9-8.0



Jans et al., ES&T, 2021

Schlussfolgerungen

- Fe-TAML/H_2O_2 ist ein selektives Oxidationssystem ohne Breitenwirkung
- Relativ hohe Massenkonzentrationen von Fe-TAML (> 10 µg/L Bereich) und H_2O_2 (> 10 mg/L) notwendig
- Geeignet zum Abbau von phenolischen Verbindungen und teilweise tertiären Aminen
- Sehr Ähnliches Verhalten wie ClO_2 (Huber et al. 2005, "Oxidation of pharmaceuticals during water treatment with chlorine dioxide." Water Research **39**(15): 3607-3617).
- Reagiert nicht mit Bromid
- Möglicher Iodid-Effekt

=> Als Ersatz für Ozon nicht geeignet

Verdankungen

- Terrence Collins (Carnegie Mellon University) für Fe-TAML
- Carsten Prasse (Johns Hopkins University) für LC-MS/MS Analytik
- Elisabeth Salhi für Laborunterstützung
- Eawag und CUNY für Finanziereung