

Sulfate radical based oxidation in water treatment

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –

vorgelegt von

Holger Lutze

geboren in Geldern

Institut für Instrumentelle Analytische Chemie

der

Universität Duisburg-Essen

2013

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von April 2008 bis Juli 2013 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Torsten C. Schmidt am Institut für Instrumentelle Analytische Chemie der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Tag der Disputation:

Gutachter: Prof. Dr. Torsten C. Schmidt

Prof. Dr. Urs von Gunten

Vorsitzender: Prof. Dr. Elke Sumfleth

Abstract

In the past years sulfate radicals ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) are increasingly discussed as an oxidizing agent for pollutant degradation in water treatment. Indeed, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ has some unique features, such as being a very strong electron acceptor enabling the degradation of recalcitrant compounds which are refractory towards the strongest oxidant used in water treatment, i.e., the hydroxyl radical ($\bullet\text{OH}$) which is formed in advanced oxidation processes (AOPs) (e.g., ozonation or photolysis of hydrogen peroxide (UV/ H_2O_2)). One example is perfluorinated carboxylic acids (PFCAs), which can, albeit slow, be degraded by $\text{SO}_4^{\bullet-}$, but persist in AOPs. However, important aspects related to $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based water treatment such as energy demand and by-product formation, are hardly discussed in current literature. This point is targeted by the present study.

The influence of the water matrix on $\text{SO}_4^{\bullet-}$ -based oxidation has been investigated by monitoring the behavior of model pollutants in a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based process. It could be shown that for two types of natural organic matter (NOM) (humic acids extracted from Leonardith layers and Suwannee River NOM) degradation of pollutants by $\text{SO}_4^{\bullet-}$ is ≈ 2 -3 fold more effective than by $\bullet\text{OH}$. This indicates that $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reveals a smaller reaction rate towards NOM compared with $\bullet\text{OH}$. However, some pollutants react much faster with $\bullet\text{OH}$ than with $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (e.g., *tert*-butanol: $k(\bullet\text{OH}) \approx 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k(\text{SO}_4^{\bullet-}) \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), counterbalancing this effect.

In the next step formation of undesired by-products was investigated. One important by-product is the potential cancerogenic compound bromate (BrO_3^-) (EU- and US-EPA drinking water standard $10 \mu\text{g L}^{-1}$), that can be formed in ozonation. It was shown, that BrO_3^- is also formed in presence of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ in pure water containing Br^- . However, very little amounts of organic matter effectively inhibit BrO_3^- formation. Hence, a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based process could principally be used as substitute for ozonation if BrO_3^- formation cannot sufficiently be controlled in the ozone based process.

The presence of Cl^- and $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ has far-reaching consequences on $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based processes. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reacts fast with Cl^- ($\approx 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Thus, if Cl^- is present in the mM range a large fraction of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ is involved in oxidation of Cl^- yielding chlorine atoms (Cl^\bullet). In presence of water Cl^\bullet rapidly forms $\bullet\text{OH}$ and Cl^- . Hence, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ are converted to $\bullet\text{OH}$ and the $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based system turns into a conventional AOP. However, the fast reaction of Cl^\bullet plus HCO_3^- competes with the turnover of Cl^\bullet into $\bullet\text{OH}$, thus diminishing the oxidation strength.

The reaction of $\text{SO}_4^{\bullet-}$ plus PFCAs has drawn a lot of attention on $\text{SO}_4^{\bullet-}$ as a potential water treatment agent. It has been proposed in the literature, that PFCAs are degraded by $\text{SO}_4^{\bullet-}$ in a step-wise process, that is, the primary product per radical attack is a PFCA shortened by one CF_2 -unit, at $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ doses in large excess over PFCAs (≈ 50 fold). This process, finally leads to complete mineralization yielding F^- and CO_2 . The present study revealed, that at low $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ concentrations (2 fold excess over PFCA) another reaction pathway sets in, leading to simultaneous formation of PFCAs shortened by up to 4 carbons. Interestingly, the fluorine balance (fluoride plus fluorine bond to PFCAs) was not complete in case of PFCAs with carbon chains $> \text{C}_5$. That suggests the formation of products which have not been described in the literature yet. However, the rate constants of the reaction $\text{SO}_4^{\bullet-}$ plus different PFCAs (C_2 - C_8) are very small (1 - $4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) indicating that large amounts of energy are required for their degradation. Furthermore, perfluorinated sulfonic acids (PFSAs) are not degraded at all.

The present work has shown, that $\text{SO}_4^{\bullet-}$ can principally be used as an oxidant in water treatment. However, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based processes are strongly affected by the presence of main water constituents, i.e., Cl^- and HCO_3^- , which can largely affect reactions occurring in the water matrix and the efficiency of pollutant degradation. A reasonable application of UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ probably is restricted to boundary conditions such as low Cl^- concentration in the source water. Such kind of source waters can especially be found in areas of low population density and little industrial activities. With regard to perfluorinated compounds, however, it is questionable if a $\text{SO}_4^{\bullet-}$ based water treatment process represents a feasible tool for their degradation.

Zusammenfassung

Seit einigen Jahren wird der Einsatz von Sulfatradikalen ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) als potenzielles Oxidationsmittel in der Wasseraufbereitung diskutiert, welches z.B. bei der Photolyse von Peroxodisulfat ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) entsteht. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sind starke Oxidationsmittel, die den Abbau von sehr stabilen Schadstoffen ermöglichen könnten. Ein Beispiel sind perfluorierte Carbonsäuren, die durch $\text{SO}_4^{\bullet-}$ abgebaut werden jedoch in Gegenwart hochreaktiver Hydroxylradikale ($\bullet\text{OH}$), die in sog. Advanced Oxidation Processes (AOP) z.B. beim Einsatz von Ozon gebildet werden, persistieren. Allerdings sind wichtige Aspekte einer potenziellen Anwendung von $\text{SO}_4^{\bullet-}$ als Wasseraufbereitungsverfahren, wie Energieaufwand und Nebenproduktbildung, bislang kaum untersucht. Dies ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

In einem ersten Schritt wurde der Einfluss von natürlichem organischem Material (NOM) auf die Effizienz des Schadstoffabbaus untersucht und mit dem Einsatz von $\bullet\text{OH}$ verglichen. Dabei zeigte sich, dass $\text{SO}_4^{\bullet-}$ in Gegenwart von zwei Arten NOM (Suwannee River und aus Leonardith-Material extrahierte Huminsäuren), 2-3-fach effizienter war als in einem analogen $\bullet\text{OH}$ basierten Verfahren, was auf eine geringere Reaktivität der $\text{SO}_4^{\bullet-}$ mit NOM zurückgeführt werden kann. Allerdings reagieren einige Schadstoffe deutlich langsamer mit $\text{SO}_4^{\bullet-}$ im Vergleich zu $\bullet\text{OH}$ (z.B. *tert*-Butanol $k(\bullet\text{OH}) \approx 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k(\text{SO}_4^{\bullet-}) \approx 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), was sich kompensatorisch auf diesen Effizienzgewinn auswirkt.

Im Weiteren wurde die Bildung von Bromat (BrO_3^-) untersucht. BrO_3^- ist ein wichtiges Nebenprodukt das beim Einsatz von Ozon in Gegenwart von Bromid (Br^-) entstehen kann (EU und US-EPA Trinkwassergrenzwert: $10 \mu\text{g L}^{-1}$). Während $\text{SO}_4^{\bullet-}$ in Reinstwasser Br^- zu BrO_3^- oxidiert, führt die Gegenwart von NOM zu einer sehr effizienten Unterdrückung dieser Reaktion. Damit ist die übermäßige Bildung von BrO_3^- auch in $\text{SO}_4^{\bullet-}$ basierten Prozessen nicht zu erwarten. Bei einer übermäßigen Bildung von BrO_3^- in einem Ozon-basierten Prozess könnte ein $\text{SO}_4^{\bullet-}$ basiertes Verfahren eine günstigere Alternative darstellen.

Die Effizienz des Spurenstoffabbaus durch $\text{SO}_4^{\bullet-}$ hängt entscheidend von der Cl^- und $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ Konzentration ab. $\text{SO}_4^{\bullet-}$ reagieren rasch mit Cl^- ($\approx 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) wobei Chloratome (Cl^\bullet) gebildet werden, die in Wasser zu $\bullet\text{OH}$ umgesetzt werden. Bei mittleren bis hohen Cl^- Konzentrationen ($\geq 1 \text{ mM}$) wird dabei ein Großteil der $\text{SO}_4^{\bullet-}$ in $\bullet\text{OH}$ umgesetzt und der $\text{SO}_4^{\bullet-}$ basierte Prozess wird zu einem konventionellem AOP. In diesem System kann dabei die schnelle Reaktion von $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ mit Cl^\bullet zu einer Herabsetzung der Oxidationskraft führen.

Die Möglichkeit perfluorierte Tenside durch $\text{SO}_4^{\bullet-}$ abzubauen ist in den letzten Jahren auf großes wissenschaftliches Interesse gestoßen. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit deuten darauf hin, dass in Gegenwart niedriger Konzentrationen an $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ wenige Angriffe des $\text{SO}_4^{\bullet-}$ bereits zu einer Mineralisierung von perfluorierten Carbonsäuren (PFCA) mit Kohlenstoffkettenlängen von $< \text{C}_5$ führen können. Bei größeren PFCA konnte die Fluorbilanz aus Fluorid und organisch gebundenem Fluor nicht geschlossen werden, was auf die Bildung bislang nicht identifizierter Produkte hindeutet. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Reaktion $\text{SO}_4^{\bullet-}$ plus PFCA ($\text{C}_4\text{-C}_8$) ergab jedoch sehr geringe kinetische Konstanten von $1\text{-}4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dadurch ist der Energieaufwand, der für den Abbau dieser Stoffe in einem $\text{SO}_4^{\bullet-}$ basierten Prozess aufgebracht werden muss, sehr hoch. Zudem werden perfluorierte Sulfonsäuren durch $\text{SO}_4^{\bullet-}$ nicht abgebaut.

Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, dass $\text{SO}_4^{\bullet-}$ in der Wasseraufbereitung prinzipiell als Oxidationsmittel eingesetzt werden können. Dabei hat allerdings die Zusammensetzung der Wassermatrix vor allem bezüglich der Menge an Cl^- und HCO_3^- einen sehr großen Einfluss auf die Effizienz eines $\text{SO}_4^{\bullet-}$ basierten Verfahrens. Ein sinnvoller Einsatz eines solchen Verfahrens ist vermutlich nur in Gegenwart kleiner Cl^- Konzentrationen möglich. Solche Rohwässer können in Gegenden mit geringer Bevölkerungsdichte und geringer industrieller Aktivität vorkommen. Es bleibt jedoch weiterhin fraglich, ob $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ein geeignetes Oxidationsmittel für den Abbau von perfluorierten Verbindungen in der Wasseraufbereitung darstellt.