

# Reakcja Fentona i jej modyfikacje w technologiach ochrony środowiska

## Fenton reaction and its modifications in environmental protection technologies

Anna Mielniczek<sup>\*)</sup>

**Słowa kluczowe:** reakcja Fentona, pogłębione utlenianie, rodniki hydroksylowe

### Streszczenie

Reakcja Fentona (RF) to jedna z metod pogłębionego utleniania, polegająca na wytwarzaniu rodników hydroksylowych w reakcji katalizowanego rozkładu nadtlenu wodoru (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Rodniki hydroksylowe (HO•) charakteryzują się wysokim potencjałem oksydacyjnym (2,76V) i nieselektywnym działaniem, umożliwiając utlenianie trudno biodegradowalnych związków organicznych. Z tego względu RF znalazła szerokie zastosowania w technologiach związanych z ochroną środowiska. Kluczowym aspektem wysokiej skuteczności utleniania jest zachowanie odpowiednich warunków środowiska reakcji, tj. kwasowego odczynu (pH 3-5) oraz stałej temperatury. Wzrost temperatury oraz silne zakwaszenie (pH <2) powodują utratę potencjału utleniającego, poprzez rozkład H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bezpośrednio do tlenu. Z kolei wzrost odczynu środowiska reakcji powoduje wytrącanie się powstających w reakcji związków żelaza, hamując dalsze procesy utleniania. W celu zwiększenia efektywności i zakresu stosowalności RF możliwe jest wprowadzanie modyfikacji, obejmujących zastąpienie klasycznego utleniacza lub katalizatora reakcji związkami alternatywnymi lub wzbogacenie reakcji o techniki fotokatalityczne lub elektrochemiczne. W zakresie technologii środowiskowych RF jest stosowana w oczyszczaniu ścieków przemysłowych, usuwaniu zanieczyszczeń z wód gruntowych oraz w remediacji skażonych gleb. Dzięki modyfikacjom, RF może być z powodzeniem stosowana w różnych warunkach środowiskowych, z wykorzystaniem metod in-situ oraz ex-situ. RF z powodzeniem stosuje się również jako proces wspomagający klasyczne metody fizycznego, chemicznego i biologicznego oczyszczania.

**Keywords:** Fenton reaction, advanced oxidation, hydroxyl radicals

### Abstract

The Fenton reaction (FR) is one of the advanced oxidation methods, which involves the production of hydroxyl radicals in the catalyzed decomposition of hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Hydroxyl radicals (HO•) are characterized by a high oxidation potential (2.76 V) and non-selective action, enabling the oxidation of organic compounds hardly undergoing biodegradation. For this reason, FR has found wide applications in environmental protection technologies.

The key aspect of high oxidation efficiency is maintaining appropriate conditions of the reaction environment, i.e. acidic reaction (pH 3-5) and constant temperature. An increase in temperature and strong acidification (pH <2) cause a loss of oxidation potential by decomposing H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> directly into oxygen. In turn, an increase in the pH of the reaction medium causes the precipitation of iron compounds formed in the reaction, inhibiting further oxidation processes. In order to increase the efficiency and range of applicability of FR, it is possible to introduce modifications, including replacing the classic oxidant or reaction catalyst with alternative compounds or enriching the reaction with photocatalytic or electrochemical techniques.

In the field of environmental technologies, FR is used in industrial wastewater treatment, groundwater pollutants removal and in the remediation of contaminated soils. Including possible modifications, FR can be successfully used in various environmental conditions, using in-situ and ex-situ methods. FR is also successfully used as a process supporting classical methods of physical, chemical and biological treatment.

## 1. Wstęp

Działalność bytowa i gospodarcza człowieka ma znaczący wpływ na stan środowiska naturalnego. Nasze działania ingerują w każdy z komponentów środowiska – wodę (powierzchniową i podziemną), glebę i atmosferę oraz mają wpływ na stan ekosystemów i żyjących w nich roślin i zwierząt. Nieodpowiednie postępowanie w zakresie prowadzenia procesów wydobywania surowców, produkcji i dystrybucji towarów a następnie przetwarzania odpadów, negatywnie wpływa na jakość środowiska naturalnego. Z tego względu konieczne jest podejmowanie działań prowadzących do eliminacji lub minimali-

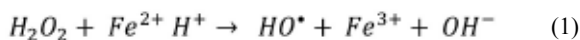
zacji szkodliwego wpływu działalności człowieka na środowisko. Działania te w pierwszej kolejności powinny mieć charakter prewencyjny i obejmować m. in. odpowiednie planowanie i projektowanie procesów (produkcyjnych, przetwórczych), skupiające się na ograniczeniu emisji zanieczyszczeń, zużycia wody oraz produkcji odpadów. Drugim zakresem tych działań powinno być minimalizowanie szkód środowiskowych, poprzez oczyszczanie wody i ścieków poprocesowych, remediację skażonych gruntów oraz odpowiednie zagospodarowanie odpadów. Jednym z chemizmów stosowanych w technologiach ochrony środowiska jest reakcja Fentona (RF).

<sup>\*)</sup> Anna Mielniczek, Politechnika Wrocławska, Katedra Inżynierii Ochrony Środowiska, ORCID: 0000-0002-0553-9609, Plac Grunwaldzki 9, 50-377 Wrocław, anna.janda@pwr.edu.pl

Jest to jedna z metod pogłębionego utleniania (AOPs – Advanced Oxidation Processes), która znalazła szerokie zastosowanie w usuwaniu zanieczyszczeń odpornych na biologiczny rozkład z niemal wszystkich komponentów środowiska naturalnego.

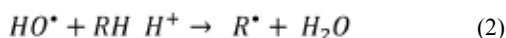
## 2. Klasyczna reakcja Fentona

W technologiach AOPs do utlenienia i mineralizacji związków organicznych wykorzystywane są czynniki bardziej reaktywne niż tlen. Chemizm RF opiera się na katalizowanym rozkładzie nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ ) do rodników hydroksylowych ( $HO^\bullet$ ) w kwasowym środowisku reakcji (1). Katalizatorem zerwania wiązania w grupie nadtlenu są najczęściej dwuwartościowe jony żelaza. Możliwe jest stosowanie również innych jonów metali przejściowych np. miedzi lub manganu [1]. Reagenty RF nazywane są odczynnikami Fentona.



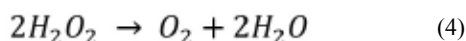
Rodniki  $HO^\bullet$  powstające podczas katalizowanego rozkładu  $H_2O_2$  są w literaturze charakteryzowane jako silne, nieselektywne utleniacze. Wysoki potencjał oksydacyjny  $HO^\bullet$  (2,76 V) umożliwia utlenianie substancji trudno biodegradowalnych, co w procesach biologicznych ze względu na ograniczoną przyswajalność substancji przez mikroorganizmy lub silną toksyczność jest trudne lub niemożliwe do osiągnięcia [17].

Chemiczne utlenianie zanieczyszczeń zachodzi w wyniku licznych, współzależnych mechanizmów łańcuchowych, zapoczątkowanych przez RF. Następujące po sobie reakcje rodnikowe, prowadzą do powstawania rodników organicznych ( $R^\bullet$ ) i organicznych rodników nadtlenu ( $ROO^\bullet$ ) (2 i 3) o słabszym potencjale utleniającym i większej selektywności, które reagują z poszczególnymi grupami funkcyjnymi zanieczyszczeń prowadząc do ich rozkładu [18]. Równania reakcji podano poniżej.



Przywołane procesy utleniania są niezwykle złożone, a ich przebieg nie został jednoznacznie poznany. Dokładny przebieg chemizmów łańcuchowych reakcji utleniania zainicjowanych poprzez RF jest w dużej mierze uzależniony od dostępnych substratów (organicznych i nieorganicznych) oraz warunków środowiska reakcji. Odczynnik Fentona przekształca trudno biodegradowalne związki organiczne do form mniej złożonych, np. krótkołańcuchowych kwasów organicznych oraz soli nieorganicznych [20]. Niektóre źródła literaturowe podają, że w obecności tlenu mechanizmy RF mogą doprowadzić do niemal całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń do dwutlenku węgla i wody [21].

Oprócz rozkładu  $H_2O_2$  do rodników  $HO^\bullet$  możliwy jest również jego rozkład bezpośrednio do tlenu (4) [1]. Produktami RF jest zawsze mieszanina rodników i tlenu, a ilość poszczególnych form jest uzależniona od parametrów środowiska reakcji, tj. odczynu i temperatury. Zarówno wzrost pH jak i temperatury promuje dysocjację  $H_2O_2$  bezpośrednio do tlenu, co w kontekście utleniania zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych stanowi spadek potencjału utleniającego. Uwalniający się tlen może stanowić substrat jedynie w procesach biologicznego utleniania.



Jony wodoru stanowią jeden z głównych substratów RF. Wysokie stężenie jonów  $H^+$  jest uzasadnione m. in. ze względu na fakt, że wraz ze wzrostem odczynu środowiska reakcji zmniejsza się wartość potencjału utleniającego  $HO^\bullet$ , który w warunkach zasadowych

obniża się do wartości 1,50 V [28]. Kolejną funkcją jonów  $H^+$  jest utrzymywanie żelaza w formie rozpuszczonej. Powstające w wyniku reakcji (R1) jony  $Fe^{3+}$  przy  $pH > 5$  przechodzą w formę koloidalną, co pogarsza termodynamiczne warunki dalszej dysocjacji  $H_2O_2$  do rodników [22]. Rozpuszczone formy żelaza charakteryzują się większą reaktywnością, co umożliwia katalizowanie RF i zwiększa ilość powstających rodników. Wraz ze wzrostem wartości pH ilość powstających rodników zmniejsza się na korzyść tlenu. Zbyt wysokie stężenie jonów  $H^+$  ( $pH < 2$ ) może jednak spowodować utratę  $HO^\bullet$  poprzez ich zużywanie na drodze konkurencyjnych reakcji z nieprereagowanymi substratami RF, które stają się ostatecznymi akceptorami wolnych rodników [12]. Ze względu na powyższe zależności klasyczna RF prowadzona jest w roztworach o odczynie kwasowym, przy pH w zakresie od 3 do 5.

Temperatura również wpływa na przebieg dysocjacji głównego reagentu RF tj.  $H_2O_2$ . Wysoka temperatura środowiska reakcji przyspiesza rozkład źródła tlenu. Istotny jest tutaj fakt, że zarówno dysocjacja reagentów biorących udział w RF jak i utlenianie związków organicznych mają charakter egzotermiczny. Wzrost temperatury, tak samo jak wzrost wartości pH, promuje dysocjację  $H_2O_2$  bezpośrednio do tlenu, co prowadzi do obniżenia potencjału utleniającego RF [11]. Ciepło, będące produktem zachodzących reakcji, może się akumulować, co w efekcie prowadzi do samoistnego podwyższenia temperatury środowiska reakcji [13]. Zależności pomiędzy pH a temperaturą środowiska reakcji oraz ich wpływ na przebieg RF przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Wpływ temperatury i pH na przebieg reakcji Fentona

Fig. 1. The influence of pH and temperature on the course of the Fenton reaction

Utrzymanie odpowiednich wartości temperatury i pH umożliwia skuteczne utlenianie zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych. Niestety, ze względu na egzotermiczny charakter zachodzących reakcji jak również wydzielanie pośrednich, kwasowych produktów utleniania, parametry te są trudne do regulowania. Z tego względu obecnie poszukuje się alternatywnych rozwiązań dla klasycznej RF.

## Modyfikacje reakcji Fentona

Modyfikacje klasycznej RF pozwalają na pokonanie problemów procesowych prowadzących do utraty potencjału utleniającego oraz umożliwiają prowadzenie procesu przy wyższych wartościach pH, co pozwala ograniczyć ingerencję w naturalne ekosystemy np. podczas działań *in-situ*.

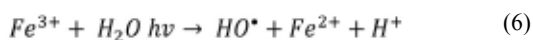
Jedną z modyfikacji RF, nazywaną w literaturze angielskiej mianem *Fenton-like process* (tłum. proces podobny do procesu Fentona), polega na zastąpieniu klasycznego katalizatora reakcji innymi formami żelaza [29]. Modyfikacja ta obejmuje utlenianie w układzie heterogenicznym (niejednorodnym) i homogenicznym (jednorodnym). W systemach heterogenicznych kataliza zachodzi na powierzchni katalizatora który stanowią m. in. naturalne minerały zawierające żelazo (piryt, magnetyt, getyt, hematyt lub zeolity). Takie rozwiązania są stosowane zazwyczaj podczas remediacji gleb bogatych w wymienione powyżej minerały co pozwala wyeliminować konieczność dawkowania zewnętrznego źródła żelaza i tym samym obniżyć koszty

procesu [27]. W systemach homogenicznych kataliza zachodzi w całej objętości oczyszczanego medium. Rolę katalizatora pełnią najczęściej jony  $Fe^{3+}$  w połączeniach organicznych. Ligandy jonowo-organiczne charakteryzuje większa rozpuszczalność przy wyższych wartościach pH, co zwiększa ich reaktywność [31]. Do wytworzenia kompleksów jonowo-organicznych wykorzystuje się środki chelatujące tj. związki zawierające więcej niż dwie grupy funkcyjne zdolne do oddania pary elektronów [5]. Funkcję chelatorów pełnią zazwyczaj kwasy organiczne – etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), etylenodiamino-N,N-dibursztynowy (EDDS) lub cytrynowy. Naukowcy zwracają jednak uwagę, że zastosowanie chelatorów organicznych zwiększa ładunek węgla organicznego w układzie, co wiąże się z koniecznością jego późniejszego usunięcia. Alternatywnym rozwiązaniem jest stosowanie chelatorów nieorganicznych np. polioksometalanów [36].

Kolejna modyfikacja RF obejmuje zastąpienie klasycznego źródła tlenu substancjami pochodnymi należącymi do grupy ORC (oxygen release compounds), czyli grupy związków posiadających zdolność do uwalniania tlenu. Ideą procesu jest wykorzystanie związków o większej stabilności od  $H_2O_2$ , dzięki czemu ich rozkład, a następnie proces generowania rodników, zachodzi mniej dynamicznie i nie przyczynia się do gwałtownego wzrostu temperatury środowiska reakcji. Jako alternatywne substraty RF najczęściej stosuje się nadtlenki metali – wapnia ( $CaO_2$ ), magnezu ( $MgO_2$ ) i cynku ( $ZnO_2$ ) oraz nadwęglan sodu ( $Na_2CO_3 \cdot 3H_2O_2$ ). Pożądane jest aby związki ORC charakteryzowały się słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz wysoką zawartością tlenu [1]. Równanie reakcji rozkładu nadtlenków metali ( $MeO_2$ ) do  $H_2O_2$  przedstawiono poniżej (5).

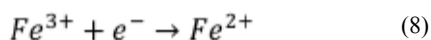
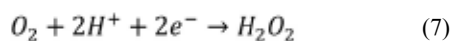


Aby zwiększyć ilość generowanych rodników, możliwe jest zastosowanie promieniowania UV. Fotokatalityczna RF, w uproszczeniu nazywana mianem UV-Fenton lub foto-Fenton, obejmuje fotoredukcję jonów  $Fe^{3+}$ , powstających w reakcji R1 do jonów  $Fe^{2+}$ , prowadzącą do powstania dodatkowych rodników  $HO^\bullet$  (6) [30].



Promieniowanie nadfioletowe można wykorzystać, zarówno w procesach hetero – jak i homogenicznych. Większa ilość rodników  $HO^\bullet$  generowanych w procesie UV-Fenton zwiększa skuteczność usuwania zanieczyszczeń, w porównaniu z klasyczną RF [23]. W krajach o dużym rocznym nasłonecznieniu możliwe jest wykorzystanie promieniowania słonecznego.

Inną grupę metod AOPs stanowią procesy elektrochemiczne, w tym reakcja elektro-Fenton. Ideą tego procesu jest generowanie utleniacza ( $H_2O_2$ ), bezpośrednio w oczyszczanym medium, poprzez ciągłą, dwuelektronową reakcję redukcji tlenu rozpuszczonego lub powietrza na odpowiedniej katodzie (7). Dużą zaletą procesu elektro-Fenton, w porównaniu do klasycznej RF, jest ograniczenie ilości zużywanych reagentów – zarówno poprzez eliminację konieczności dawkowania  $H_2O_2$ , jak również poprzez regenerację źródła żelaza zachodzącą w wyniku redukcji jonów  $Fe^{3+}$  na katodzie (8) [25].



#### 4. Zastosowanie reakcji Fentona w technologiach ochrony środowiska

Liczne badania literaturowe wykazały, że utlenieniu, przy zastosowaniu klasycznej i zmodyfikowanej RF, ulegają bardzo złożone i odporne na biologiczny rozkład związki organiczne, takie jak keto-

ny, fenole, benzen i nitrobenzen, toluen, ksylen, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA), polichlorowane bifenyle (PCB), pestycydy i wiele innych.

##### 4.1. Samodzielne zastosowanie reakcji Fentona

RF umożliwia odbarwianie ścieków komunalnych i przemysłowych. Zanieczyszczenie odbiorników substancjami barwiącymi może doprowadzić do zachwiania równowagi tlenowej ekosystemów wodnych. Wprowadzenie do odbiornika ścieków o intensywnej barwie, zmniejsza ilość przenikających do wody promieni słonecznych, co spowalnia lub hamuje fotosyntezę roślin wodnych powodując ich obumieranie. Dodatkowo rozkład barwników powoduje nadmierne zużywanie tlenu rozpuszczonego w wodzie. Klasyczny odczynnik Fentona z powodzeniem wykorzystano m. in. do odbarwiania ścieków z przemysłu tekstylnego, zanieczyszczonego pięcioma rodzajami barwników. Pogłębione utlenianie pozwoliło na obniżenie intensywności barwy o 97% oraz ChZT (chemicznego zapotrzebowania tlenu) o 90% [16]. Proces przeprowadzono przy pH 3,5 a ścieki oczyszczone wymagały neutralizacji. RF wykorzystano również do oczyszczania ścieków powstających w procesach barwienia agatu, charakteryzujących się silną barwą i mętnością. Ścieki zawierały trzy rodzaje barwników. Dawki reagentów RF wynoszące 0,16  $gFeSO_4/dm^3$  oraz 2  $cm^3H_2O_2/dm^3$  pozwoliły na całkowitą dekoloryzację ścieków oraz obniżenie ChZT do 21  $mg/dm^3$  [20].

Barbusiński [1] wykorzystał klasyczną i zmodyfikowaną RF do oczyszczania silnie stężonych ścieków koksowniczych, zawierających fenole, cyjanki i rodanki. ChZT oczyszczanych ścieków mieściło się w zakresie od 3341 do 4332  $mgO_2/dm^3$ . W badaniach jako reagenty wykorzystano 35% roztwór  $H_2O_2$  (Perhydrol) oraz handlowo dostępne preparaty PermeOx, PermeOx Plus, Ixper i Drilllox, o zawartości odpowiednich nadtlenków metali ( $CaO_2$  lub  $MgO_2$ ) w zakresie od 35% do 75%. Uzyskana efektywność usuwania zanieczyszczeń była najwyższa dla substancji PermeOx Plus zawierającej 75%  $CaO_2$  i wynosiła od 70,4% (rodanki) do 99,9% (fenole).

Proces UV-Fenton został z powodzeniem wykorzystany w oczyszczaniu ścieków powstających podczas tłoczenia oliwy z oliwek, charakteryzujących się bardzo wysokim ładunkiem związków organicznych. Badania wykazały, że efektywność usuwania związków organicznych w procesie UV-Fenton jest uzależniona od zastosowanych dawek reagentów oraz rodzaju lampy UV. W przedstawionych badaniach najwyższy stopień obniżenia ChZT oraz mętności ścieków, przekraczający 90%, uzyskano dla dawki  $H_2O_2 > 8g/dm^3$  przy zastosowaniu średniociśnieniowej lampy UV [7].

Zmodyfikowana RF pozwala na usuwanie z wody szkodliwych substancji. W badaniach [32] wykorzystano RF z utleniaczem w postaci  $CaO_2$  do usuwania benzenu. Dla czasu reakcji 30 minut testowano różne kombinacje stosunków molowych  $CaO_2/Fe^{2+}/benzen$  w zakresie od 1/1/1 do 10/10/1. Efektywność usuwania benzenu zwiększała się wraz ze wzrostem dawek reagentów, osiągając wartości na poziomie kolejno 26, 48, 89, 100 i 98%. Proces usuwania benzenu zachodził najbardziej dynamicznie w ciągu pierwszych 5 minut, później dochodziło prawdopodobnie do wyczerpywania katalizatora reakcji. Analizy prowadzone z wykorzystaniem elektronowego rezonansu paramagnetycznego wykazały, że usuwanie benzenu zachodziło zarówno przy udziale rodników  $HO^\bullet$  jak i anionorodników ponadtlenkowych  $O_2^{\bullet-}$ . Dla testu kontrolnego, bez dawkowania reagentów RF, redukcja benzenu wyniosła jedynie 7%. RF została również wykorzystana w badaniach nad usuwaniem z wód gruntowych trichloroetylenu (TCE) – kiedyś popularnego i szeroko stosowanego rozpuszczalnika tłuszczów, wykazującego właściwości rakotwórcze i narkotyczne. Badania [35] wykazały kolejno 29, 55 i 93,5%-ową skuteczność usuwania TCE w ciągu 15 minut procesu przy stosunku molowym reagentów i zanieczyszczeń  $CaO_2/Fe^{2+}/TCE$  na poziomie 2/2/1, 4/4/1 i 8/8/1. W ciągu 3 pierwszych minut efektywność usuwania TCE była największa. Ci sami autorzy kon-

tynuowali badania nad zmodyfikowaną RF pod względem zarówno źródła tlenu ( $\text{CaO}_2$ ) jak i formy żelaza ( $\text{Fe}^{3+}$ ), dodatkowo stosując chelatory w postaci kwasu cytrynowego i askorbinowego [34]. Zastosowanie kwasów pozwoliło na utrzymanie stałego poziomu pH oraz zachowanie jonów  $\text{Fe}^{3+}$  w formie rozpuszczonej i w efekcie polepszyło efektywność usuwania TCE. Dalsze analizy przy użyciu akceptorów wolnych rodników pozwoliły na określenie szczegółowego mechanizmu chemicznego utleniania, które zachodziło głównie przy udziale rodników  $\text{HO}^\cdot$ .

RF jest stosowana w remediacji skażonych gleb i gruntów. Klasyczna RF okazała się być efektywna w usuwaniu WWA. Autorzy badań [6] analizowali wpływ procesu pogłębionego utleniania na mineralizację zarówno WWA lekkich (o liczbie pierścieni  $< 5$ ) jak i ciężkich (o liczbie pierścieni  $\geq 5$ ). W testach laboratoryjnych wykorzystano próbkę gleby o stężeniu WWA lekkich 1600 mg/kg oraz ciężkich 1200 mg/kg, osiągając obniżenie stężenia dla obu grup związków do wartości poniżej 100 mg/kg, uzyskując tym samym efektywność na poziomie odpowiednio 96% i 91%. Czas trwania procesu wynosił 12h. Zależność pomiędzy liczbą pierścieni a podatnością na chemiczne utlenianie WWA została dokładnie przebadana przez Jonsona i współautorów [14]. Dowiedziono, że głównym parametrem wpływającym na podatność utleniania WWA jest rozpuszczalność w wodzie, a tym samym w roztworze glebowym, w którym zachodzi proces. WWA o liczbie pierścieni aromatycznych w zakresie 2-3 są znacznie lepiej rozpuszczalne w wodzie niż lipofilowe WWA o liczbie pierścieni 4-6. Z tego powodu utlenianie WWA lekkich zachodzi szybciej i bardziej efektywnie. W prezentowanych badaniach efektywność utleniania WWA o liczbie pierścieni 2 i 3 wyniosła odpowiednio 89 i 59% natomiast dla WWA ciężkich mieściła się w zakresie 0-38%. Szczegółowa analiza wyników pozwoliła również stwierdzić, że antracen (3 pierścienie), piren (4 pierścienie) i benzo-a-piren (5 pierścieni) są łatwiej degradowane na drodze chemicznego utleniania niż inne WWA o zbliżonej budowie.

Autorzy badań [8] wykazali wysoką skuteczność RF wykorzystującej jako źródło tlenu  $\text{CaO}_2$  i  $\text{MgO}_2$  w usuwaniu z gleby syntetycznych olejów izolujących przewody elektryczne. Syntetyczne oleje izolujące to mieszaniny chloropochodnych difenylu. Rolą izolatorów jest zapobieganie utlenianiu miedzi. Ze względu na ich zastosowanie oleje izolujące mogą łatwo przenikać do gruntu i wód gruntowych poprzez niekontrolowane wycieki i awarie instalacji podziemnych. W analizowanych badaniach skażona gleba była zanieczyszczona głównie olejami składającymi się z 2- i 3-pierścieniowych PCB. Dla obu utleniaczy przy stosunku molowym utleniacz/olej na poziomie 3/10 osiągnięto całkowite usunięcie zanieczyszczeń po 3d procesu.

Ciekawym rozwiązaniem remediacji wód gruntowych jest utlenianie z wykorzystaniem przepuszczalnej bariery reaktywnej (PRB – Permeable Reactive Barrier). PRB jest to technologia polegająca na zastosowaniu odpowiednich konstrukcji inżynierskich w środowisku gruntowo-wodnym, pozwalających na samooczyszczanie wód gruntowych na drodze mechanizmów utleniania biologicznego i chemicznego. Bariera częściowo lub w całości wypełniona jest materiałem reaktywnym. W przypadku remediacji na drodze RF, PRB najczęściej wypełniona jest zakapsułowanymi cząsteczkami  $\text{CaO}_2$ , które w wyniku kontaktu z wodą gruntową ulegają powolnemu rozkładowi uwalniając źródło tlenu. W przypadku gdy oczyszczana gleba nie jest bogata w naturalne minerały żelaza PRB zawiera również katalizator reakcji. Zastosowanie PRB pozwala na usuwanie ze środowiska wodno-gruntowego zanieczyszczeń takich jak azotany oraz WWA [24].

#### 4.2. Reakcja Fentona w technologiach łączonych

RF może zostać wykorzystana jako proces wspomagający biologiczne metody oczyszczania wody i ścieków, remediacji gruntów oraz stabilizacji odpadów.

Badania przeprowadzone na strumieniu ścieków mleczarskich wykazały, że poprzedzenie tlenowego oczyszczania ścieków w procesie osadu czynnego utlenianiem chemicznym pozwoliło na wzrost efektywności obniżenia ChZT o 26%. Zaobserwowano również wzrost wartości stosunku  $\text{BZT}_5/\text{ChZT}$ , będącego miarą podatności związków na biologiczny rozkład, z wartości 0,36 do 0,93 [15]. Wyniki te świadczą o zwiększeniu podatności związków organicznych na rozkład biologiczny poprzez ich częściowe utlenienie oraz przekształcenie do form prostszych, bardziej dostępnych dla mikroorganizmów. Autorzy badań [4] wykorzystali RF jako metodę doczyszczania ścieków z produkcji konserw rybnych, które w pierwszym etapie były oczyszczane w procesach biologicznych. Zastosowanie klasycznego odczynnika Fentona pozwoliło na obniżenie ChZT do wartości dopuszczalnej i umożliwiło odprowadzenie ścieków do odbiornika. W badaniach [3] analizowano wpływ wstępnego chemicznego oczyszczania ścieków z przemysłu farmaceutycznego na efektywność dalszego, biologicznego oczyszczania. Jako proces wstępnego oczyszczania zastosowano klasyczną RF, proces foto-Fenton wykorzystujący energię słoneczną oraz proces Elektro-Fenton. Badania wykazały, że kombinacja procesów foto-Fenton – oczyszczanie biologiczne pozwoliła osiągnąć najwyższą skuteczność obniżenia ChZT, wynoszącą 84%.

Klasyczną RF wykorzystano również w celu zwiększenia efektywności biodegradacji WWA w glebach z terenów poprzemysłowych [19]. Ze względu na zapewnienie optymalnych warunków dla mikroorganizmów proces prowadzono w formie zmodyfikowanej – przy pH bliskim obojętnemu z wykorzystaniem jonów  $\text{Fe}^{3+}$  oraz środków chelatujących w postaci kwasu galusowego i katecholu. Przeprowadzono dwie serie badawcze w różnych sekwencjach – pierwsza z nich obejmowała wstępną stabilizację gleby metodą chemiczną ( $\text{RF} \rightarrow \text{Bio}$ ), a druga wstępną remediację metodą biologiczną ( $\text{Bio} \rightarrow \text{RF}$ ). Wyniki badań jednoznacznie wykazały, że kolejność prowadzenia procesów stabilizacji i bioremediacji ma znaczący wpływ na końcową efektywność usuwania WWA. Najlepsze wyniki uzyskano dla sekwencji  $\text{Bio} \rightarrow \text{RF}$  z zastosowaniem chelatora w postaci katecholu, osiągając efektywność usuwania lekkich WWA w zakresie 98–100% oraz ciężkich WWA w zakresie 67–85%. Wstępna bioremediacja doprowadziła do ponad 80-proc. usunięcia naftalenu, fluorenu i fenantrenu. Następująca RF wspomogła utlenianie WWA o większej liczbie pierścieni – pirenu, benzo-a-pirenu oraz chryzenu. Zaletą kombinacji procesu  $\text{Bio} \rightarrow \text{RF}$  jest zmniejszenie dawek reagentów w porównaniu do samodzielnego zastosowania RF. Konieczność zachowania naturalnego pH oczyszczanej gleby w celu utrzymania populacji bakterii remediacyjnych zmniejsza ryzyko zachwiania naturalnych warunków ekosystemowych gleby, co miałyby miejsce przy zastosowaniu klasycznej RF prowadzonej przy pH w zakresie 3-5.

RF znalazła zastosowanie jako reakcja wspomagająca fermentację metanową osadów ściekowych. Badania wykazały [33], że dezintegracja osadów nadmiernych, jako proces wstępnej obróbki przed właściwą stabilizacją beztlenową, pozwoliła na zwiększenie produkcji biogazu o 35%. Osiągnięto również wyższą efektywność rozkładu związków organicznych tj. wyższy stopień przefermentowania osadów. W innych badaniach [10] wykazano, że wstępna obróbka odpadów słomy na drodze zmodyfikowanej RF doprowadziła do ponad trzykrotnego wzrostu produkcji biogazu.

RF została wykorzystana jako proces wspomagający fizyczno-chemiczne metody oczyszczania odcieków ze składowiska odpadów komunalnych. Badania wykazały, że połączenie metody koagulacji-flokulacji oraz zaawansowanego utleniania pozwoliło na wzrost obniżenia ChZT z 46% do 62% oraz mętności z 63% do 76% w porównaniu z samodzielnym zastosowaniem procesów fizyczno-chemicznych [26]. Inne badania [9] wykazały, że proces foto-Fenton pozwolił na usunięcie resztkowych pestycydów i obniżenie toksyczności ścieków z produkcji pestycydów oczyszczanych w klasycznym układzie koagulacja-flokulacja-sedymentacja.

## 5. Podsumowanie

Procesy oparte na RF znalazły szerokie zastosowanie w technologiach związanych z inżynierią i ochroną środowiska. Odczynnik Fentona, jako źródło rodników HO<sup>•</sup>, jest skuteczną metodą utleniania wielu związków organicznych niepodatnych na biologiczny rozkład. Łańcuchowe procesy utleniania mogą doprowadzić do niemal całkowitej mineralizacji substancji organicznych do dwutlenku węgla i wody.

Mechanizmy klasycznej RF posiadają pewne ograniczenia wynikające głównie z współzależnej relacji pomiędzy odczynem i temperaturą środowiska reakcji. Parametry te regulują dynamikę oraz rodzaj zachodzących chemizmów dysocjacji źródła tlenu, co wpływa na ilość powstających rodników oraz na czas ich kontaktu ze stabilizowanymi zanieczyszczeniami. W zależności od rodzajów stabilizowanych odpadów możliwe jest zastosowanie modyfikacji klasycznej RF poprzez zmianę źródła tlenu lub żelaza oraz zastosowanie dodatkowego katalizatora reakcji w postaci promieniowania UV. Modyfikacje te zwiększają aplikacyjność procesu w różnych warunkach środowiska reakcji.

Przedstawione i omówione w niniejszej publikacji doniesienia literaturowe dowodzą, że zarówno klasyczna jak i zmodyfikowana RF mogą zostać z powodzeniem wykorzystane w procesach oczyszczania wody i ścieków, remediacji gleby oraz przetwarzania odpadów. Możliwe jest również wdrażanie RF jako technologii wspomagającej procesy biologicznego i fizyczno-chemicznego oczyszczania, remediacji oraz fermentacji. Takie rozwiązania pozwalają na osiągnięcie licznych korzyści ekologicznych i ekonomicznych.

## LITERATURA

- [1] Barbusiński Krzysztof. 2013. "Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych". Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- [2] Barros A.L., T.M. Pizzolato, E. Carissimi, I.A.H. Schneider. 2006. "Decolorizing dye wastewater from the agate industry with Fenton oxidation process". *Minerals Engineering* 19 (1): 87-90. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.04.004>
- [3] Changotra Rahil, Himadri Rajput, Amit Dhir. 2019. "Treatment of real pharmaceutical wastewater using combined approach of Fenton applications and aerobic biological treatment". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 376: 175-184. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.02.029>
- [4] Cristóvão Raquel O., Cristiana Gonçalves, Cidália M. Botelho, Ramiro J.E. Martins, Rui A.R. Boaventura. 2014. "Chemical oxidation of fish canning wastewater by Fenton's reagent". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (4): 2372-2376. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.12.023>
- [5] Dwyer F.P., D.P. Mellor. 1964. "Chelating Agents and Metal Chelates". Academic Press, New York.
- [6] Ferrarese Elisa, Gianni Andreotolla, Irina Aura Opera. 2008. "Remediation of PAH-contaminated sediments by chemical oxidation". *Journal of Hazardous Materials* 152: 128-139. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.06.080>
- [7] Garcia Cristina Agabo, Gassan Hodaifa. 2017. "Real olive oil mill wastewater treatment by photo-Fenton system using artificial ultraviolet light lamps". *Journal of Cleaner Production* 162: 743-753. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.06.088>
- [8] Goi Anna, Marika Viisimaa, Marina Trapido, Rein Munter. 2011. "Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides". *Chemosphere* 82: 1196-1201. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.053>
- [9] Gomes Júnior Oswaldo, Maria Gabriela B. Santos, Arlene B.S. Nossol, Maria Clara V.M. Starling, Alam G. Trovó. 2021. "Decontamination and toxicity removal of an industrial effluent containing pesticides via multistage treatment: Coagulation-flocculation-settling and photo-Fenton process". *Process Safety and Environmental Protection* 147: 674-683. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.021>
- [10] Huang Weiwei, Fei Yang, Wenli Huang, Zhongfang Lei, Zhenya Zhang. 2020. "Enhanced methane production from anaerobic digestion of rice straw pretreated by Fe<sup>2+</sup>/CaO<sub>2</sub> catalyzed Fenton-like process". *Bioresour. Technol. Rep.* 11. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100472>
- [11] Iwamatsu Kazuhiro, Sara Sundin, Jay A. LaVerne. 2018. "Hydrogen peroxide kinetics in water radiolysis". *Radiation Physics and Chemistry* 145: 207-212. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.11.002>
- [12] Janda Anna, Tadeusz Marcinkowski. 2019. "Możliwości modyfikacji procesu Fentona w aspekcie skuteczności utleniania trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych". *Ochrona Środowiska* 41 (1): 47-53.
- [13] Janda Anna, Tadeusz Marcinkowski. 2020. "Preliminary assessment of the susceptibility of selected animal waste to stabilization in the Fenton process". *Environment Protection Engineering* 46 (4): 5-20. <http://dx.doi.org/10.37190/epe200401>
- [14] Jonsson Sofia, Ylva Persson, Sofia Frankki, Bert van Bavel, Staffan Lundstedt, Peter Haglund, Mats Tysklind. 2007. "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in contaminated soils by Fenton's reagent: a multivariate evaluation of the importance of soil characteristics and PAH properties". *Journal of Hazardous Materials* 149: 86-96. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.03.057>
- [15] Krzemińska Dorota, Ewa Neczaj, Kamila Parkitna. 2013. "Zastosowanie reakcji Fentona do wspomaganego biologicznego oczyszczania ścieków z przemysłu mleczarskiego". *Rocznik Ochrona Środowiska* 15 (1): 2381-2397.
- [16] Kuo W.G. 1992. "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent". *Water Research* 26 (7): 881-886. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90192-7)
- [17] Ledakowicz Stanisław, Dorota Olejnik, Jan Perkowski, Henryk Żegota. 2017. "Wykorzystanie procesów pogłębioego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-114". *Przemysł Chemiczny* 80 (10): 453-459.
- [18] Lu Shuguang, Xiang Zhang, Yunfei Xue. 2017. "Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review". *Journal of Hazardous Materials* 337: 163-177. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.064>
- [19] Nam Kyoungphile, Wilson Rodriguez, Jerome J. Kukor. 2001. "Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction". *Chemosphere* 45 (1): 11-20. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(01\)00051-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(01)00051-0)
- [20] Neyens E., J. Baeyens. 2003. "A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique". *Journal of Hazardous Materials* 98 (1-3): 33-50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00282-0](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00282-0)
- [21] Northup Abraham, Daniel Cassidy. 2008. "Calcium peroxide (CaO<sub>2</sub>) for use in modified Fenton chemistry". *Journal of Hazardous Materials* 152 (3): 1164-1170. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.096>
- [22] Pan Yue, Hanrui Su, Yitong Zhu, Hamed Vafaei Molamahmood, Mingce Long. 2018. "CaO<sub>2</sub> based Fenton-like reaction at neutral pH: Accelerated reduction of ferric species and production of superoxide radicals". *Water Research* 145: 731-740. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.020>
- [23] Pariente Isabel M., Fernando Martinez, Juan Antonio Malero, Juan Angel botas, Theodora Velegraki, Nikolaos P. Xekoukoulotakis, Dionissios Mantzavinos. 2008. "Heterogeneous photo-Fenton oxidation of benzoic acid in water: Effect of operating conditions, reaction by-products and coupling with biological treatment". *Applied Catalysis B: Environmental* 85 (1-2): 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.06.019>
- [24] Pawluk Katarzyna. 2011. "Konstrukcje inżynierskie wspomagające procesy oczyszczania środowiska gruntowo-wodnego". *Przegląd naukowy – Inżynieria i Kształtowanie Środowiska* 53: 258-271.
- [25] Pushpalatha M., B.M. Krishna. 2017. "Electro – Fenton Process for WasteWater Treatment A Review". *International Journal of Advanced Research, Ideas and Innovations in Technology* 3 (1): 439-451.
- [26] Smaoui Yosr, Salma Mseddi, Najla, Sami Sayadi, Jalel Bouzid. 2019. "Evaluation of influence of coagulation/flocculation and Fenton oxidation with iron on landfill leachate treatment". *Environment Protection Engineering* 45 (1): 139-153. <http://dx.doi.org/10.37190/epe190111>
- [27] Usman M., P. Faure, C. Ruby, K. Hanna. 2012. "Remediation of PAH-contaminated soils by magnetic catalyzed Fenton-like oxidation". *Applied Catalysis B: Environmental* 117-118: 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.01.007>
- [28] Wang Jian Long, Le Jin Xu. 2012. "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application". *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (3): 251-325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>
- [29] Wang Nannan, Tong Zheng, Guangshan Zhang, Peng Wang. 2016. "A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 4: 762-787. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.12.016>
- [30] Wang Yong, Yunkai Sun, Weiguang Li, Wende Tian, Angelidaki Irini. 2015. "High performance of nanoscaled Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysing UV-Fenton under neutral condition with a low stoichiometry of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Kinetic study and mechanism". *Chemical Engineering Journal* 267: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.08.016>
- [31] Xia ligang, Jing Bai, Jinhua Li, Linsen Li, Shuai Chen, Qunjie Xu, Baoxue Zhou. 2018. "High-efficient energy recovery from organics degradation for neutral wastewater treatment based on radicals catalytic reaction of Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>-EDTA complexes". *Chemosphere* 201: 59-65. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.150>
- [32] Xue Yunfei, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Zhouwei Miao, Mark L. Brusseau, Minhui Xu, Xiaori Fu, Xiang Zhang, Zhaofu Qiu, Qian Sui. 2016. "The destruction of benzene by calcium peroxide activated with Fe(II) in water". *Chemical Engineering Journal* 302: 187-193. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.016>
- [33] Zawieja Iwona, Kinga Brzeska. "Biogas production in the methane fermentation of excess sludge oxidized with Fenton's reagent". *E3S Web of Conferences* 116. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201911600104>
- [34] Zhang Xiang, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Zhouwei Miao, Minhui Xu, Xiaori Fu, Muhammad Danish, Mark L. Brusseau, Zhaofu Qiu, Qian Sui. 2016. "Enhanced degradation of trichloroethene by calcium peroxide activated with Fe(III) in the presence of citric acid". *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 10 (3): 502-512. <https://doi.org/10.1007/s11783-016-0838-x>
- [35] [35] Zhang Xiang, Xiaogang Gu, Shuguang Lu, Zhouwei Miao, Minhui Xu, Xiaori Fu, Zhaofu Qiu, Qian Sui. 2015. "Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by calcium peroxide activated with ferrous ion". *Journal of Hazardous Materials* 284: 253-260. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.030>
- [36] Zhang Ying, Minghua Zhou. 2019. "A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values". *Journal of Hazardous Materials* 362: 436-450. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.035>