

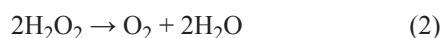
Anna Janda, Tadeusz Marcinkowski

Możliwości modyfikacji procesu Fentona w aspekcie skuteczności utleniania trudno biodegradowalnych zanieczyszczeń organicznych

Reakcja Fentona, jako jedna z metod pogłębionego utleniania, znalazła szerokie zastosowanie w oczyszczaniu wody i ścieków oraz procesach stabilizacji odpadów, w tym w obróbce osadów ściekowych oraz remediacji skażonych gleb i gruntów. Mechanizm klasycznego procesu Fentona polega na katalizowanym rozkładzie nadtlenu wodoru do rodników hydroksylowych zgodnie z reakcją:



Katalizatorem procesu zrywania wiązania w grupie nadtlenu są dwuwartościowe jony żelaza lub jony innych metali przejściowych [1]. Żelazo jest najbardziej rozpowszechnionym i najczęściej stosowanym katalizatorem reakcji Fentona. Rozkład H_2O_2 może zachodzić również na drodze konkurencyjnej reakcji, której produktem jest tlen:



Należy podkreślić, że produkty reakcji Fentona zawsze stanowią mieszaninę rodników HO^\bullet i O_2 [1, 2], przy czym udział procentowy poszczególnych form jest uzależniony od parametrów środowiska reakcji. W odniesieniu do mechanizmów pogłębionego utleniania powstający tlen stanowi utratę potencjału utleniającego układu.

Jako mechanizm rodnikowy, reakcja Fentona pozwala na utlenianie związków organicznych na drodze mechanizmów łańcuchowych. W kolejnych etapach utleniania, zapoczątkowanych tą reakcją, powstają rodniki o słabszym potencjale utleniającym, takie jak wodoronadtlenkowe (HO_2^\bullet) lub organiczne nadtlenu (ROO^\bullet), które wchodzi w reakcje z konkretnymi grupami funkcyjnymi związków organicznych. Odczynnik Fentona z powodzeniem przekształca trudno biodegradowalne związki organiczne do form mniej złożonych, charakteryzujących się znacznie mniejszą toksycznością, na przykład krótkołańcuchowych kwasów organicznych oraz soli nieorganicznych [3]. Niektóre źródła literaturowe podają, że w obecności tlenu mechanizmy reakcji Fentona mogą doprowadzić do niemal całkowitej mineralizacji zanieczyszczeń do dwutlenku węgla i wody [4, 5].

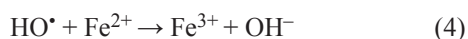
Z perspektywy utleniania zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych, rozkład substratów reakcji Fentona do tlenu, zgodnie z reakcją (2), stanowi utratę potencjału utleniającego, ponieważ może wspomagać jedynie procesy biologicznego utleniania zanieczyszczeń organicznych. Są to

jednak mechanizmy niewystarczające w odniesieniu do związków opornych na biodegradację, do których należą między innymi wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne (WWA) o liczbie pierścieni 4 i 5, polichlorowane bifenyle (PCB) czy benzen, toluen, etylobenzen i ksylene (BTEX) [6–8]. Dane literaturowe dowodzą, że w przypadku remediacji gleb uwalniane cząsteczki tlenu mogą wypełniać pory glebowe [4] oraz wspomagać ulatnianie zanieczyszczeń organicznych [6]. Z tego względu poszukuje się modyfikacji procesu Fentona zapewniających maksymalny udział rodników w produktach dysocjacji źródła tlenu, co pozwoliłoby na zwiększenie sprawności usuwania zanieczyszczeń. Celem modyfikacji reakcji Fentona jest również poszerzenie zakresu stosowalności tego procesu w technologiach ISCO (*in situ* chemical oxidation), w przypadku których silne zakwaszenie środowiska reakcji może prowadzić do zachwiania naturalnych warunków ekosystemu.

Parametry wpływające na przebieg reakcji Fentona

Głównymi parametrami decydującymi o dynamice i przebiegu łańcuchowych mechanizmów utleniania są temperatura i pH środowiska reakcji, które są ze sobą ściśle związane i decydują o końcowej skuteczności utleniania zanieczyszczeń [4, 6–14]. Podstawowym czynnikiem decydującym o przebiegu i sprawności reakcji Fentona jest wartość pH środowiska reakcji. Jony wodoru stanowią jeden z głównych substratów tej reakcji, która standardowo prowadzona jest w środowisku kwasowym. Wysokie stężenie jonów H^+ jest uzasadnione z kilku powodów. Pierwszym z nich jest siła potencjału utleniającego rodników HO^\bullet , która zmienia się wraz z wartością pH. W środowisku kwasowym potencjał rodników wynosi 2,8 V, co stanowi najwyższą wartość wśród wszystkich utleniaczy [1, 14, 15]. Wraz ze wzrostem wartości pH potencjał rodników zmniejsza się i w warunkach zasadowych osiąga 1,5 V. Kolejnym zadaniem jonów wodoru jest utrzymywanie żelaza w formie rozpuszczonej. Powstające w wyniku reakcji (1) jony Fe^{3+} przy $\text{pH} > 5$ przechodzą w formę koloidalną, co pogarsza termodynamiczne warunki dalszej dysocjacji H_2O_2 do rodników [16]. Rozpuszczone formy żelaza charakteryzują się większą reaktywnością, co w odniesieniu do katalizowania reakcji Fentona zwiększa ilość powstających rodników, a środowisko kwasowe tej reakcji promuje dodatkowo dysocjację reagentów zgodnie z reakcją (1). Wraz ze wzrostem wartości pH ilość powstających rodników zmniejsza się na korzyść tlenu [1, 2, 4, 10]. Ze względu na

te zależności klasyczna reakcja Fentona zachodzi najsukcesyjniej w środowisku kwasowym. Zakres pH obejmuje wartości od 3 do 5, przy czym w przypadku większości zanieczyszczeń organicznych najlepszą sprawność ich degradacji uzyskuje się przy $\text{pH} \approx 3$ [13, 17–21]. Odczyn środowiska decyduje zarówno o rodzaju zachodzącej reakcji dysocjacji substratów, jak i szybkości jej przebiegu, przy czym odczyn kwasowy przyspiesza dynamikę procesów dysocjacji H_2O_2 oraz następujących po nich procesów utleniania. Nadtlenek wodoru charakteryzuje się dużą niestabilnością, co potęguje szybkość przebiegu reakcji (1). Zbyt szybki rozkład H_2O_2 do rodników HO^\bullet może powodować ich utratę na drodze konkurencyjnych reakcji z nieprzereagowanymi substratami, głównie z jonami H^+ i Fe^{2+} :



Do substancji będących akceptorami rodników zaliczane są również jony węglanowe i wodorowęglanowe oraz substancje organiczne, takie jak lekkie alkohole (do 4 atomów węgla) [1, 2, 4, 6]. Utrata potencjału utleniającego na drodze reakcji konkurencyjnych ma miejsce przy $\text{pH} < 3$.

Temperatura wpływa w podobny sposób na przebieg dysocjacji reagentów. Badania wykazały, że optymalny zakres temperatury przebiegu reakcji Fentona wynosi 293–313 K, natomiast przy jej wyższych wartościach dochodzi do zbyt szybkiego rozkładu źródła tlenu, co prowadzi do utraty rodników [7, 9]. Wzrost temperatury, tak samo jak wzrost wartości pH, promuje rozkład H_2O_2 bezpośrednio do tlenu, dlatego istotny jest egzotermiczny charakter reakcji dysocjacji reagentów biorących udział w procesie Fentona [4, 22]. Ciepło wydzielane podczas zachodzących procesów akumuluje się, co może prowadzić do samoistnego podwyższania temperatury środowiska reakcji [9, 11, 12], która może osiągać nawet wartość 333 K [4].

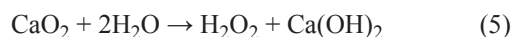
Utrzymanie odpowiednich wartości temperatury i pH jest podstawowym elementem umożliwiającym skuteczne utlenianie zanieczyszczeń trudno biodegradowalnych. Zapewnienie niskiej wartości pH środowiska reakcji, promującej rozkład H_2O_2 do rodników, sprawdza się jedynie w początkowej fazie procesu. Ze względu na wydzielanie się pośrednich produktów utleniania w postaci kwasów organicznych wartość pH może się zmniejszać, promując zachodzenie konkurencyjnych reakcji (3) i (4) [14]. Dodatkowo, na skutek wydzielania się pobocznych produktów reakcji Fentona, takich jak ciepło, dochodzi do zmiany parametrów środowiska reakcji. Silnie kwasowe środowisko reakcji przyspiesza rozkład substratów, nasilając wzrost temperatury. Zmiany te bardzo często powodują niepożądaną drogę dysocjacji pozostałych substratów i w konsekwencji prowadzą do ograniczenia skuteczności utleniania zanieczyszczeń.

Obecnie poszukuje się alternatywnych rozwiązań dla klasycznej reakcji Fentona, które obejmują głównie możliwość wykorzystania innych form źródła tlenu lub katalizatorów tej reakcji. Możliwe jest również wykorzystanie dodatkowego katalizatora, zwiększającego ilość powstających rodników HO^\bullet . Celem stosowania zmodyfikowanych technologii procesu Fentona jest przede wszystkim pokonanie problemów procesowych prowadzących do utraty potencjału utleniającego oraz możliwość prowadzenia go w innych warunkach środowiska reakcji bez znaczącego spadku skuteczności utleniania zanieczyszczeń. Zmiana parametrów dotyczy przede wszystkim możliwości zwiększenia wartości pH prowadzonego procesu, ponieważ

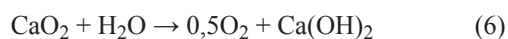
środowisko silnie kwasowe wymagane w klasycznej reakcji Fentona prowadzi do zachwiania naturalnych warunków panujących w medium poddawanym oczyszczaniu oraz zwiększa ruchliwość metali toksycznych.

Alternatywne źródło tlenu

Jedną z głównych przyczyn niskiej skuteczności chemicznego utleniania zanieczyszczeń jest niestabilność H_2O_2 , prowadząca do zbyt gwałtownego wytworzenia rodników HO^\bullet i ich utraty na drodze konkurencyjnych reakcji (3) i (4). Modyfikacja klasycznej reakcji Fentona (modified Fenton chemistry) może obejmować zastąpienie źródła tlenu (ciekły H_2O_2) substancją pochodną, która ulegnie rozkładowi do H_2O_2 . Jako alternatywne źródło tlenu wykorzystuje się nadtlenki metali, a głównie nadtlenek wapnia (CaO_2), którego rozkład przebiega zgodnie z reakcją:



Oczywiście, tak jak w przypadku klasycznego źródła tlenu, związki alternatywne również mogą dysocjować bezpośrednio do tlenu według reakcji:



Stosowanie CaO_2 było powszechnie wykorzystywane w technologiach związanych z ochroną środowiska, gdzie stanowił on źródło tlenu wspomagającego bioremediację skażonych wód i gleb [23, 24], natomiast jego potencjał, jako substratu w reakcji Fentona, dostrzeżono stosunkowo niedawno. Związki stosowane jako alternatywne źródło tlenu muszą charakteryzować się słabą rozpuszczalnością w wodzie oraz wysoką procentową zawartością tlenu. Zawartość tlenu w CaO_2 jest ściśle uzależniona od technologii jego wytwarzania i mieści się w zakresie 13–18% [25]. Maksymalna stechiometryczna ilość H_2O_2 powstającego na drodze rozkładu CaO_2 wynosi 0,47 g H_2O_2 /g CaO_2 [7].

Wykorzystanie alternatywnego źródła tlenu wydłuża proces wytwarzania rodników z jednej do dwóch reakcji, co teoretycznie zwiększa ryzyko utraty ich potencjału utleniającego. Szybkość oraz droga reakcji rozkładu, tak jak w przypadku H_2O_2 , są bezpośrednio uzależnione od środowiska reakcji [7]. W tej konfiguracji procesu wartości pH i temperatury wpływają nie tylko na przebieg dysocjacji H_2O_2 do rodników HO^\bullet , ale również – w początkowym etapie – na rozkład CaO_2 do H_2O_2 , zgodnie z reakcją (5), co nie wymaga jednak tak wysokiego stężenia jonów H^+ , jak w przypadku reakcji (1), dzięki czemu jej pożądany przebieg jest możliwy w szerokim zakresie pH [4, 10]. Powstające ilości H_2O_2 i O_2 oraz wzrost temperatury podczas rozkładu CaO_2 przy różnych wartościach pH zawiera tabela 1 [4]. Zestawione w niej wyniki badań wskazują, że zastosowanie alternatywnego źródła tlenu pozwala na uzyskanie wysokiego procentowego udziału H_2O_2 w produktach rozkładu CaO_2 przy pH zbliżonym do obojętnego. Wyniki te świadczą o preferowaniu reakcji (5) w szerokim zakresie wartości pH. Odczyn zbliżony do obojętnego pozwala na zmniejszenie dynamiki procesu rozkładu, a tym samym wydłużenie procesu utleniania [4]. Znaczący spadek ilości powstającego H_2O_2 można zaobserwować dopiero przy $\text{pH} = 9$. Rozkład CaO_2 , podobnie jak rozkład H_2O_2 , jest procesem egzotermicznym. Mniejsza ilość ciepła wydzielającego się na drodze reakcji (5) niż reakcji (1) oraz powolny rozkład CaO_2 nie powodują gwałtownego wzrostu temperatury środowiska reakcji w początkowej fazie procesu [16].

Tabela 1. Procentowy udział produktów rozkładu CaO_2 oraz wzrost temperatury w zależności od wartości pH środowiska reakcji [4]

Table 1. The percentage share of CaO_2 decomposition products and temperature increase as a function of reaction pH [4]

pH	Udział H_2O_2 , %	Udział O_2 , %	Wzrost temperatury, K
6	82	18	8,2
7	74	26	3,7
8	65	35	1,8
9	47	53	0,7

W przypadku zastosowania alternatywnego źródła tlenu w postaci CaO_2 , jego rozkład według reakcji (5) powoduje wydzielanie produktu alkalicznego – $\text{Ca}(\text{OH})_2$, którego obecność zwiększa wartość pH. Jego alkalizujący wpływ może zostać zrównoważony dawkowaniem środków buforujących, takich jak kwas cytrynowy [26]. W praktyce powolny rozkład alternatywnego źródła tlenu nie powoduje kumulacji zasadowych produktów rozkładu, dzięki czemu nie przewyższają one naturalnych właściwości buforujących oczyszczanego medium. Należy również zwrócić uwagę, że naturalne właściwości buforujące są dodatkowo wspomagane kwasowymi pośrednimi produktami utleniania, których ilość jest uzależniona od początkowego stężenia związków organicznych.

Autorzy pracy [27] wykorzystali CaO_2 do stabilizacji gleby zanieczyszczonej olejem syntetycznym o nazwie handlowej Aroclor 1016, zawierającym 2- i 3-pierścienio-we PCB. Jest to substancja powszechnie stosowana jako izolator w przewodach elektrycznych, co powoduje jej przenikanie do gruntu w wyniku awarii oraz nieszczelności instalacji. Wartość pH stabilizowanej gleby wynosiła 5,5, a naturalne związki organiczne stanowiły środek chelatujący powstające jony Fe^{3+} . Stabilizowana gleba zawierała wystarczającą ilość naturalnie występującego żelaza, dlatego dodatkowy katalizator reakcji Fentona nie został zastosowany. Obniżenie stężenia zanieczyszczeń badano po upływie 1 d i 3 d. W zakresie stosunku molowego CaO_2 :olej od 0,005:1 do 0,3:1 po 1 d trwania procesu uzyskano skuteczność wynoszącą 25÷65%. Wydłużenie czasu trwania procesu pozwoliło na zwiększenie sprawności usuwania oleju Aroclor 1016 w zakresie od 48 do 100%. Autorzy podkreślają, że część zanieczyszczeń została zaadsorbowana na powierzchni wydzielającego się $\text{Ca}(\text{OH})_2$, co ograniczyło wydajność ekstrakcji w procesie ich oznaczania [27].

Zmodyfikowana reakcja Fentona jest technologią pozwalającą na usuwanie lekkich i ciężkich WWA. Węglowodory o liczbie pierścieni 4 i więcej charakteryzują się większą hydrofobowością, przez co są bardziej odporne na degradację. Autorzy publikacji [4, 8, 28, 29] wykorzystali zmodyfikowaną reakcję Fentona z zastosowaniem dodatkowych reagentów – olejów kukurydzianego i palmowego. Utlenienie olejów doprowadziło do powstania środków o właściwościach zbliżonych do surfaktantów, które zwiększyły rozpuszczalność ciężkich WWA, dzięki czemu możliwe było ich utlenienie. Uzyskana sprawność usuwania tych węglowodorów zwiększyła się z 17% (bez zastosowania olejów) do 47% (z olejami) [29]. Z kolei autorzy publikacji [28] wykorzystali oleje roślinne jako dodatkowe reagenty zarówno w klasycznej, jak i zmodyfikowanej reakcji Fentona. W przypadku zastosowania

alternatywnego źródła tlenu ilość powstających surfaktantów była dwukrotnie większa niż w reakcji klasycznej, co pozwoliło na poprawę skuteczności utleniania WWA z 71,3% do 92,3%.

Zmodyfikowana reakcja Fentona jest również skuteczną metodą usuwania benzenu z wody. W publikacji [6] wykazano, że utlenianie benzenu zachodziło zarówno dzięki rodnikom hydroksylowym (HO^\bullet), jak i rodnikom anionowym ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Osiągnięcie 100% skuteczności w czasie 0,5 h wymagało jednak 8-krotnej nadwyżki dawki reagentów (Fe^{2+} , CaO_2) w stosunku do ilości utlenianego zanieczyszczenia. Podobne warunki prowadzenia procesu pozwoliły na 93% usunięcie tetrachloroetanu z wody w czasie 0,25 h [30].

Autor pracy [9] wykazał, że CaO_2 , jako źródło tlenu w reakcji Fentona, pozwala na skuteczne oczyszczanie silnie stężonych ścieków koksowniczych zanieczyszczonych fenolami, cyjankami, rodankami oraz związkami organicznymi. W badaniach wykorzystano dostępne w handlu produkty zawierające co najmniej 75% CaO_2 – PermeOx, PermeOx Plus oraz Ixper 75C. Po 2 h trwania procesu uzyskano sprawność usuwania fenoli i cyjanków na poziomie 99,9%, natomiast rodanków w zakresie 66,7÷70,5%. Jednocześnie stopień zmniejszenia wartości ChZT ścieków wyniósł 79%. Zaobserwowano również zmniejszenie toksyczności oczyszczonych ścieków, określane na podstawie inhibicji funkcji życiowych bakterii *Vibrio Fischeri*, ze 100% do 20%.

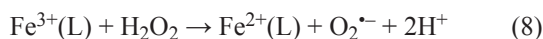
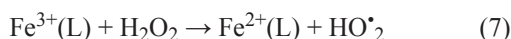
Alternatywna forma katalizatora

Coraz szerzej stosowanym rozwiązaniem, stanowiącym drugi kierunek modyfikacji reakcji Fentona, jest zastąpienie klasycznego katalizatora tej reakcji innymi formami żelaza (Fenton-like process) [16–18, 31, 32]. Zachowanie niskiego pH jest warunkiem koniecznym przede wszystkim ze względu na utrzymanie powstających w wyniku reakcji (1) jonów Fe^{3+} w formie rozpuszczonej, ponieważ ich wytrącanie przy $\text{pH} > 5$ powoduje, że dalszy rozkład H_2O_2 zgodnie z reakcją (1) staje się termodynamicznie niekorzystny [16] oraz wolniejszy w wyniku mniejszej reaktywności koloidalnych form żelaza [14, 21]. Proces Fentona modyfikowany w ten sposób można podzielić na dwie grupy – hetero- i homogeniczne, gdzie kataliza zachodzi odpowiednio tylko na powierzchni katalizatora lub w całej objętości oczyszczanego medium. Systemy heterogeniczne (niejednorodne) jako katalizator wykorzystują głównie naturalne minerały zawierające żelazo (piryt, hematyt, magnezyt, getyt lub zeolity), które charakteryzują się mniejszą reaktywnością niż żelazo w formie jonowej. Takie rozwiązania dobrze sprawdzają się podczas remediacji gleb bogatych w minerały żelazonośne, dzięki czemu dodatkowe dawkowanie żelaza okazuje się niepotrzebne [19, 20, 33]. W systemach homogenicznych (jednorodnych) rolę katalizatora najczęściej spełniają jony Fe^{3+} w połączeniach organicznych, co zwiększa ich rozpuszczalność przy odczynie bliskim obojętnego, a tym samym zwiększa ich reaktywność [14–17, 21, 32] oraz polepsza termodynamiczne warunki przebiegu reakcji (1) [16].

Do wytworzenia kompleksów jonowo-organicznych wykorzystuje się takie środki chelatujące, jak kwasy etylenodiaminotetraoctowy (EDTA), (etylenodiamino-N,N-dibursztynowy (EDDS) oraz cytrynowy lub cyklodekstryny [3, 12, 16, 17]. Stosowane chelatory muszą zawierać więcej niż dwie grupy funkcyjne zdolne do oddania pary

elektronów [34]. Zakres wartości pH, w jakim proces Fentona może być prowadzony zależy od zastosowanego środka chelatującego oraz kompleksów, które utworzył on z katalizatorem [3]. Przykładowo, kompleks Fe(III)-EDDS w zakresie pH od 2 do 11 przybiera takie formy, jak $\text{Fe}(\text{EDDS})^-$, $\text{Fe}(\text{OH})(\text{EDDS})^{2-}$ lub $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{EDDS})^{3-}$. Pierwsza z nich przeważa w zakresie odczynu kwasowego i zanika przy $\text{pH} \approx 8$, natomiast pozostałe pojawiają się przy $\text{pH} = 5$ i dominują w zakresie odczynu zasadowego [3]. Zdecydowanie najczęściej stosowanymi chelatorami są kwasy EDTA oraz EDDS [3, 4, 18], przy czym EDDS jest substancją łatwiej biodegradowalną oraz bardziej przyjazną środowisku niż EDTA [35]. Badacze wskazują jednak na dodatkowy ładunek węgla organicznego wprowadzanego do układu wraz z chelatorami organicznymi. Alternatywą może okazać się stosowanie chelatorów nieorganicznych, takich jak polioksymetalany [3].

Proces Fentona z zastosowaniem jonów Fe^{3+} i chelatorów organicznych wykorzystuje klasyczny cykl Habera-Weissa. W pierwszej fazie procesu kompleks żelazowo-organiczny ($\text{Fe}(\text{III})\text{-L}$) z udziałem H_2O_2 jest redukowany do połączeń organicznych $\text{Fe}(\text{II})\text{-L}$:



które w dalszym etapie katalizują rozkład źródła tlenu zgodnie z reakcją (1). W wyniku reakcji (7) i (8) powstają rodniki wodoronadtlenkowe (HO^{\bullet}_2) o potencjale oksydacyjno-redukcyjnym 1,70 V [1, 14, 15] oraz rodniki anionowe ($\text{O}_2^{\bullet-}$). Rodniki te charakteryzują się selektywnym działaniem i pomimo mniejszej siły utleniania, również reagują ze związkami organicznymi [16, 28] powodując ich utlenienie i mineralizację.

Alternatywną formę żelaza jako katalizatora reakcji Fentona może stanowić również żelazo metaliczne (Fe^0), które w kwasowym środowisku reakcji uwalnia jony Fe^{2+} . Jedną z możliwości stanowi w tym przypadku wykorzystanie wiórków stalowych. Metoda ta polega na początkowym roztwarzaniu wiórków (Fe^0) do jonów Fe^{2+} , które w dalszych etapach procesu stanowią homogeniczny katalizator reakcji Fentona [9].

W pracy [34] porównano dynamikę i skuteczność reakcji Fentona katalizowanej jonami Fe^{2+} oraz pirytem w warunkach obojętnego pH stabilizowanej gleby. Wyniki badań wykazały możliwość uzyskania takiej samej skuteczności usuwania 2,4,6-trinitrotoluenu przy 10-krotnie mniejszej ilości żelaza pochodzącego z piryty. Z kolei autorzy publikacji [36] wykorzystali kompleksy Fe^{3+} -EDDS jako katalizatory reakcji Fentona. Wyniki badań potwierdziły korzystny wpływ zastosowania chelatora na zwiększenie ilości rodników HO^{\bullet} , zwłaszcza przy większych wartościach pH. Wykazano, że EDDS jest stabilnym chelatorem żelaza w zakresie $\text{pH} < 9$, a zastosowanie kompleksów Fe^{3+} -EDDS zwiększyło skuteczność usuwania bisfenolu A z wody. Podobne obserwacje odnotowano również w publikacji [37], gdzie zastosowanie ligandów żelazowo-organicznych przy $\text{pH} = 6,2$ pięciokrotnie przyspieszyło przebieg utleniania bisfenolu A, pozwalając na uzyskanie 70% sprawności procesu.

Stabilizacja chemiczna gleb na drodze reakcji Fentona, ze względu na silne związanie zanieczyszczeń ze związkami organicznymi, jest utrudniona [28, 32, 38, 39]. Z tego względu autorzy publikacji [38] wykonali badania dotyczące wpływu organicznych środków chelatujących na reaktywność żelaza heterogenicznego, a co za tym idzie – na

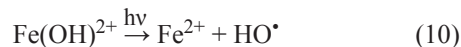
kończącą skuteczność usuwania 2,4-dimetylofenolu z gleby. Jako źródło tlenu wykorzystano H_2O_2 stabilizowany KH_2PO_4 , natomiast jako chelatory kwas cytrynowy oraz EDTA. W przypadku klasycznej reakcji Fentona proces utleniania zakończył się po 1 h, a uzyskana sprawność usuwania 2,4-dimetylofenolu osiągnęła 60%. Większość zanieczyszczeń została utleniona podczas pierwszych 15 min trwania procesu, co świadczyło o niestabilności H_2O_2 , nawet przy większych wartościach pH. Obecność środków chelatujących w drugiej konfiguracji procesu umożliwiła ekstrakcję tlenków metali występujących w stabilizowanej glebie, utrzymując znaczną ilość żelaza w roztworze. Dodatkowo chelatory wspomogły desorpcję zanieczyszczeń związanych ze związkami organicznymi, co potwierdzają również inne wyniki badań [40]. Kwas cytrynowy okazał się lepszym związkiem zwiększającym podatność zanieczyszczeń na utlenianie chemiczne. Skuteczność usuwania 2,4-dimetylofenolu z użyciem tego kwasu w ilościach 20 mM i 50 mM w czasie 1 h wyniosła odpowiednio 80% oraz powyżej 90% [38].

Wykorzystanie promieni nadfioletowych

Innym sposobem na zwiększenie reaktywności jonów żelaza jest zastosowanie dodatkowego katalizatora reakcji Fentona. Proces UV-Fentona ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$), nazywany również procesem foto-Fentona, wykorzystuje klasyczny odczynnik Fentona wspomagany promieniowaniem nadfioletowym [9]. Głównym zamysłem tej modyfikacji jest fotoredukcja powstających jonów Fe^{3+} do jonów Fe^{2+} , w wyniku której powstają dodatkowe rodniki HO^{\bullet} [9, 14, 17]:



Dzięki temu – w odróżnieniu od klasycznej reakcji Fentona – wyczerpanie jonów Fe^{2+} nie powoduje zahamowania procesu. Proces UV-Fentona, ze względu na wspomaganie tworzenia rodników, pozwala na zwiększenie skuteczności usuwania zanieczyszczeń w porównaniu z klasyczną reakcją Fentona [41]. Promieniowanie nadfioletowe można wykorzystać zarówno w procesach hetero- jak i homogenicznych [17]. W procesach heterogenicznych wspomaga ono uwalnianie jonów Fe^{2+} do fazy ciekłej, natomiast w procesach homogenicznych, oprócz reakcji (9), mogą mieć miejsce również dwie inne:



Reakcja (10) zachodzi przy długości fali $\lambda = 300\text{--}580$ nm i prowadzi do redukcji jonów Fe^{3+} występujących w środowisku kwasowym w postaci $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ do jonów Fe^{2+} z wykorzystaniem światła widzialnego. Przy mniejszej długości fali ($\lambda = 280$ nm), zgodnie z reakcją (11), może zachodzić fotoliza prowadząca do zwiększenia ilości rodników HO^{\bullet} [17]. Jest to proces bardzo korzystny, ponieważ w jego wyniku z jednej cząsteczki H_2O_2 powstają dwa rodniki HO^{\bullet} . Alternatywą na obszarach o dużym całorocznym nasłonecznieniu jest wykorzystanie promieniowania słonecznego jako katalizatora procesu UV-Fentona [9].

Autorzy pracy [41] zastosowali klasyczną reakcję Fentona oraz proces UV-Fentona w celu usuwania kwasu benzooesowego z roztworu wodnego. W obu przypadkach zastosowano takie same dawki H_2O_2 i katalizatora reakcji. Stopnie usuwania kwasu benzooesowego oraz obniżenia wartości ChZT roztworu zwiększyły się odpowiednio

z 64% i 16% (klasyczna reakcja Fentona) do 100% i 88% (proces UV-Fentona). Badacze wykazali również, że zastosowanie promieniowania nadfioletowego pozwoliło na zmniejszenie stechiometrycznie wymaganych dawek H_2O_2 przy $pH=5\div 8$. Autorzy publikacji [42] wykorzystali proces UV-Fentona do utleniania katecholu (pirokatechiny) w warunkach odczynu zbliżonego do obojętnego. W przypadku próbek o $pH=6,4$ i $pH=7,4$ prowadzono korektę odczynu, utrzymując jego stałą wartość. Po dodaniu reagentów (H_2O_2/Fe_2O_3) i naświetlaniu, w przypadku próbki niebuforowanej, zaobserwowano znaczące zmniejszenie wartości pH , która po 1 h wynosiła 3,5, co było skutkiem wydzielania się kwasów organicznych będących pośrednimi produktami rozkładu związków organicznych. Stała szybkości procesu prowadzonego w odczynie kwasowym była znacznie większa ($5,44\cdot 10^{-3}/min$) niż w przypadku próbek z korektą pH ($1,70\cdot 10^{-3}/min$ i $1,55\cdot 10^{-3}/min$). Wraz ze wzrostem pH zmniejszała się również ilość dysocjującego H_2O_2 . Ostateczny stopień zmniejszenia wartości ChZT roztworu, będący miarą skuteczności utleniania katecholu, w przypadku próbki bez korekty pH był ponad 2-krotnie większy (74%) niż próbek o odczynie obojętnym (34% i 29%). Różnice w skuteczności procesu były spowodowane zmianą potencjału utleniającego rodników HO^\bullet przy większej wartości pH środowiska reakcji [28]. Wyniki te pozwalają na stwierdzenie, że w celu prowadzenia reakcji Fentona nie jest konieczne zakwaszenie środowiska reakcji w początkowej – przygotowawczej – fazie procesu. Wydzielające się kwasy organiczne, jako pośrednie produkty rozkładu związków organicznych, same prowadzą do obniżenia wartości pH i pozwalają na skuteczny przebieg procesu. W pracy [43] uzyskano wysoką skuteczność procesu UV-Fentona w usuwaniu z wody i ścieków dwóch rodzajów insektycydów – parationu metylowego oraz dimetoatu. W porównaniu z klasyczną reakcją Fentona, zastosowanie dodatkowego katalizatora w postaci promieniowania, dzięki fotoredukcji powstających jonów Fe^{3+} , pozwoliło na zmniejszenie wymaganej dawki żelaza.

Połączenie modyfikacji procesu Fentona

Korzystnym rozwiązaniem może być połączenie różnych modyfikacji procesu Fentona, polegające na wykorzystaniu zarówno alternatywnego źródła tlenu, jak i hetero- bądź homogenicznego katalizatora reakcji Fentona. Najczęściej stosowane jest połączenie CaO_2/Fe^{3+} -EDTA/EDDS, które pozwala na maksymalne wykorzystanie potencjału utleniającego w szerszym zakresie pH [4, 10, 32]. Autorzy pracy [4] wykazali, że zastosowanie konfiguracji reagentów CaO_2/Fe^{3+} -EDTA pozwoliło na wydłużenie procesu utleniania oraz zmniejszenie strat potencjału utleniającego przy wyższych (w odniesieniu do klasycznej reakcji Fentona) wartościach pH . Kryterium porównawcze procesów stanowiła temperatura, której wzrost był miernikiem szybkości przebiegu procesów dysocjacji i utleniania. Wzrost temperatury o około 50 K, uzyskany w klasycznej reakcji Fentona przy $pH=7$ świadczył o gwałtowności dysocjacji i utleniania. Proces ten kończył się po 35 min i pozwolił na uzyskanie skuteczności usuwania trójchloroetyleny na poziomie 31%. Niestety, niemal 15% zanieczyszczeń nie zostało utlenionych, tylko usuniętych na drodze ulatniania, któremu sprzyjała wysoka temperatura oraz wydzielający się na drodze dysocjacji tlen. Maksymalna temperatura uzyskane w przypadku zastosowania CaO_2 były zdecydowanie mniejsze i przesunięte w czasie

w odniesieniu do klasycznego źródła tlenu. Było to bezpośrednio związane z czasem potrzebnym do całkowitej dysocjacji dawki CaO_2 , która zmieniała się wraz z wartością pH środowiska reakcji. W przypadku pH równego 6, 7, 8 i 9 wymagany czas dysocjacji wynosił odpowiednio 4 h, 20 h, 52 h i 144 h. Wyniki te znacząco różniły się od czasu 0,5 h uzyskanego przy takiej samej dawce H_2O_2 . Wzrost temperatury mieścił się w przedziale od 18,5 K ($pH=6$) do 1,6 K ($pH=9$). Wyniki te wykazały znaczący wpływ parametrów środowiska reakcji na szybkość i przebieg procesu dysocjacji reagentów oraz większą stabilność CaO_2 niż H_2O_2 przy wyższych wartościach pH . Wykorzystanie kompleksów Fe^{3+} -EDTA umożliwiło katalizę rozkładu substratów do rodników HO^\bullet również przy większych wartościach pH . Skuteczność usuwania trójchloroetyleny w procesie zmodyfikowanym wyniosła (pH równe 6, 7, 8 i 9) odpowiednio 70%, 90%, 98% i 82% [4]. Procentowy udział usunięcia trójchloroetyleny na drodze ulatniania mieścił się w zakresie 2÷5% i był znacznie mniejszy niż w przypadku klasycznego źródła tlenu, głównie dzięki niższej wartości temperatury [4].

Kolejne rozwiązanie technologiczne polega na wykorzystaniu ligandów żelazowo-organicznych, które nie tylko zwiększają reaktywność żelaza, ale również wspomagają desorpcję zanieczyszczeń związanych z substancjami organicznymi [38]. Autorzy publikacji [36] wykorzystali kompleks Fe^{3+} -EDDS jako katalizator w procesie UV-Fentona. Utworzone ligandy żelazowo-organiczne pozwoliły na zwiększenie reaktywności żelaza w warunkach odczynu obojętnego i zasadowego. Ligandy Fe^{3+} -EDDS charakteryzują się dużą stabilnością w roztworze wodnym, natomiast podczas promieniowania łatwo ulegają fotolizie. Organiczne środki chelatujące pozwoliły na wytworzenie większej ilości rodników w warunkach obojętnego i zasadowego pH i przyczyniły się do zwiększenia skuteczności usuwania bisfenolu A. Inni badacze w pracy [35] wykorzystali proces UV-Fentona katalizowany kompleksami Fe^{3+} -EDDS do usuwania z wody i ścieków takich mikrozanieczyszczeń, jak antypiryna, karbamazepina czy cyprofloksacyna (substancje przeciwbólowe, przeciwdepresyjne oraz owardobójcze). Proces prowadzony był przy naturalnej wartości pH oczyszczanego medium ($pH=6,6$). Jako źródło promieniowania wykorzystano panele solarne o mocy $30 W/m^2$, pozwalające na uzyskanie promieniowania o długości $\lambda < 400 nm$. Wykonano również testy bez użycia promieniowania nadfioletowego. Wyniki badań potwierdziły, że promieniowanie to zwiększyło skuteczność usuwania zanieczyszczeń z 10% (klasyczna reakcja Fentona) do 90% (proces modyfikowany kompleksami Fe^{3+} -EDDS) [35].

Podsumowanie

Proces Fentona, wraz z różnymi modyfikacjami substratów i parametrów środowiska reakcji, znalazł szerokie zastosowanie w technologiach związanych z inżynierią środowiska. Odczynnik Fentona, jako źródło rodników HO^\bullet , jest skuteczną metodą utleniania wielu związków organicznych. Temperatura i pH środowiska reakcji są najważniejszymi parametrami decydującymi o dynamice przebiegu procesu Fentona oraz o chemizmie zachodzących reakcji. Środowisko kwasowe reakcji Fentona pozwala na dysocjację źródła tlenu do rodników, jednak z drugiej strony jest przyczyną zbyt szybkiego rozkładu niestabilnego H_2O_2 i powoduje wzrost temperatury środowiska reakcji. Nadmiar jonów H^+ jest również akceptorem

powstałych rodników HO[•]. Ponadto wymóg silnie kwaśowego środowiska reakcji jest niekorzystny z uwagi na uwarunkowania technologii ISCO, powodując dodatkowo ingerencję w naturalne ekosystemy.

W celu zwiększenia zakresu stosowalności procesu Fentona w szerokim przedziale pH możliwe są liczne modyfikacje jego klasycznej wersji. Do najpopularniejszych modyfikacji reakcji Fentona należą zastosowanie CaO₂ jako źródła tlenu, a także wykorzystanie innej formy katalizatora reakcji i/lub środków chelatujących oraz promieniowania nadfioletowego jako dodatkowego katalizatora.

Główną przyczyną stosowania CaO₂ jest niestabilność klasycznego źródła tlenu, powodująca wysokie straty jego potencjału utleniającego na drodze konkurencyjnych reakcji rodników z ich innymi akceptorami. Nadtlenek wapnia jest substancją słabo rozpuszczalną i stabilną w szerokim zakresie pH, co spowalnia rozkład substratów reakcji Fentona, zmniejsza dynamikę przebiegu procesów utleniania oraz umożliwia ich kontrolowanie.

Podstawowym celem zastosowania innej formy katalizatora oraz promieniowania nadfioletowego jest zwiększenie skuteczności utleniania zanieczyszczeń w zakresie pH zbliżonym do obojętnego. Jako katalizator wykorzystać można zarówno hetero- jak i homogeniczne formy żelaza. W przypadku żelaza homogenicznego konieczne jest zastosowanie środków chelatujących, zwiększających rozpuszczalność powstających jonów Fe³⁺ w wyższym zakresie pH. Podczas redukcji jonów Fe³⁺ do Fe²⁺ powstają rodniki wodoronadtlenkowe, zwiększające potencjał utleniający reakcji. Promieniowanie nadfioletowe prowadzi do fotoredukcji powstających jonów Fe³⁺ z jednoczesnym wytworzeniem dodatkowych rodników HO[•]. Mechanizmy te rekompensują zmniejszenie potencjału rodników HO[•] w zakresie obojętnego i zasadowego pH środowiska reakcji.

LITERATURA

1. K. BARBUSIŃSKI: Intensyfikacja procesu oczyszczania ścieków i stabilizacji osadów nadmiernych z wykorzystaniem odczynnika Fentona. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej* 2004, nr 1603.
2. J. NAWROCKI: Zaawansowane procesy utleniania w oczyszczaniu wody (Advanced oxidation processes in water treatment). *Ochrona Środowiska* 1999, vol. 21, nr 3, ss. 31–36.
3. Y. ZHANG, M. ZHOU: A critical review of the application of chelating agents to enable Fenton and Fenton-like reactions at high pH values. *Journal of Hazardous Materials* 2019, Vol. 362, pp. 436–450.
4. A. NORTHUP, D. CASSIDY: Calcium peroxide (CaO₂) for use in modified Fenton chemistry. *Journal of Hazardous Materials* 2008, Vol. 152, No. 3, pp. 1164–1170.
5. K. BARBUSIŃSKI: Toxicity of industrial wastewater treated by Fenton's reagent. *Polish Journal of Environmental Studies* 2005, Vol. 14, No.1, pp. 11–16.
6. Y. XUE, X. GU, S. LU, Z. MIAO, M. L. BRUSSEAU, M. XU, X. FU, X. ZHANG, Z. QIU, Q. SUI: The destruction of benzene by calcium peroxide activated with Fe(II) in water. *Chemical Engineering Journal* 2016, Vol. 302, pp. 187–193.
7. S. LU, X. ZHANG, Y. XUE: Application of calcium peroxide in water and soil treatment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2017, Vol. 337, pp. 163–177.
8. K. NAM, W. RODRIGUEZ, J. J. KUKOR: Enhanced degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by biodegradation combined with a modified Fenton reaction. *Chemosphere* 2001, Vol. 45, pp. 11–20.
9. K. BARBUSIŃSKI: Zaawansowane utlenianie w procesach oczyszczania wybranych ścieków przemysłowych. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2013.
10. H. WANG, Y. ZHAO, T. LI, Z. CHEN, Y. WANG, C. QIN: Properties of calcium peroxide for release of hydrogen peroxide and oxygen: A kinetics study. *Chemical Engineering Journal* 2016, Vol. 303, pp. 450–457.
11. K. IWAMATSU, S. SUNDIN, J. A. LAVERNE: Hydrogen peroxide kinetics in water radiolysis. *Radiation Physics and Chemistry* 2018, Vol. 145, pp. 207–212.
12. M. CHENG, G. ZENG, D. HUANG, C. LAI, P. XU, C. ZHANG, Y. LIU: Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. *Chemical Engineering Journal* 2016, Vol. 284, pp. 582–598.
13. M. USMAN, K. HANNA, S. HADERLEIN: Fenton oxidation to remediate PAHs in contaminated soils: A critical review of major limitations and counter-strategies. *Science of The Total Environment* 2016, Vol. 569–570, pp. 179–190.
14. Y. WANG, Y. SUN, W. LI, W. TIAN, A. IRINI: High performance of nanoscaled Fe₂O₃ catalyzing UV-Fenton under neutral condition with a low stoichiometry of H₂O₂: Kinetic study and mechanism. *Chemical Engineering Journal* 2015, Vol. 267, pp. 1–8.
15. S. LEDAKOWICZ, D. OLEJNIK, J. PERKOWSKI, H. ŻEGOTA: Wykorzystanie procesów pogłębionego utleniania do rozkładu niejonowego środka powierzchniowo czynnego Triton X-114. *Przemysł Chemiczny* 2001, vol. 80, nr 10, ss. 453–459.
16. Y. PAN, H. SU, Y. ZHU, H. V. MOLAMAHMOOD, M. LONG: CaO₂ based Fenton-like reaction at neutral pH: Accelerated reduction of ferric species and production of superoxide radicals. *Water Research* 2018, Vol. 145, pp. 731–740.
17. N. WANG, T. ZHENG, G. ZHANG, P. WANG: A review on Fenton-like processes for organic wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2016, Vol. 4, pp. 762–787.
18. Y. HU, Y. LI, J. HE, T. LIU, K. ZHANG, X. HUANG, L. KONG, J. LIU: EDTA-Fe(III) Fenton-like oxidation for the degradation of malachite green. *Journal of Environmental Management* 2018, Vol. 226, pp. 256–263.
19. M. USMAN, P. FAURE, C. RUBY, K. HANNA: Remediation of PAH-contaminated soils by magnetite catalyzed Fenton-like oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental* 2012, Vol. 117–118, pp. 10–17.
20. Y. FENG, D. L. WU, D. DUAN, L. M. MA: Fenton-like oxidation of refractory chemical wastewater using pyrite. *Advanced Materials Research* 2012, Vol. 518–523, pp. 2518–2525.
21. E. ROTT, R. MINKE, U. BALI, H. STEINMETZ: Removal of phosphonates from industrial wastewater with UV/FeII, Fenton and UV/Fenton treatment. *Water Research* 2017, Vol. 122, pp. 345–354.
22. S. WADLEY, T. D. WAITE: Fenton Processes in Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing, London 2004.
23. A. NYKANEN, H. KONTIO, O. KLUTAS, O. P. PENTTINEN, S. KOSTIA, J. MIKOLA, M. ROMANTSCHUK: Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide. *Science of The Total Environment* 2012, Vol. 429, pp. 317–324.
24. D. N. HANH, B. K. RAJBHANDARI, A. P. ANNACHHATRE: Bioremediation of sediments from intensive aquaculture shrimp farms by using calcium peroxide as slow oxygen release agent. *Environmental Technology* 2005, Vol. 26, No. 5, pp. 581–590.
25. B. WALAWSKA, J. GLUZIŃSKA: Nadtlenek wapnia jako źródło tlenu aktywnego. *Przemysł Chemiczny* 2006, vol. 85, nr 8–9, ss. 877–879.
26. L. CHI-WEN, W. CHIH-HUNG, T. CHEN-TING, C. SHIH-SHIEN: Novel oxygen-releasing immobilized cell beads for bioremediation of BTEX-contaminated water. *Bioresour. Technology* 2012, Vol. 124, pp. 45–51.
27. A. GOI, M. VIISIMAA, M. TRAPIDO, R. MUNTER: Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides. *Chemosphere* 2011, Vol. 82, pp. 1196–1201.

28. J. GRYZENIA, D. CASSIDY, D. HAMPTON: Production and accumulation of surfactants during the chemical oxidation of PAH in soil. *Chemosphere* 2009, Vol. 77, pp. 540–545.
29. B. W. BOGAN, V. TRBOVIC, J. R. PATEREK: Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils. *Chemosphere* 2003, Vol. 50, pp. 15–21.
30. X. ZHANG, X. GU, S. LU, Z. MIAO, M. XU, X. FU, Z. QIU, Q. SUI: Degradation of trichloroethylene in aqueous solution by calcium peroxide activated with ferrous ion. *Journal of Hazardous Materials* 2015, Vol. 284, pp. 253–260.
31. A.-C. NDJOU'OU, D. CASSIDY: Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil. *Chemosphere* 2006, Vol. 65, No. 9, pp. 1610–1615.
32. L. XIA, J. BAI, J. LI, L. LI, S. CHEN, Q. XU, B. ZHOU: High-efficient energy recovery from organics degradation for neutral wastewater treatment based on radicals catalytic reaction of Fe^{2+}/Fe^{3+} -EDTA complexes. *Chemosphere* 2018, Vol. 201, pp. 59–65.
33. M. ARIENZO: Oxidizing 2,4,6-trinitrotoluene with pyrite- H_2O_2 suspensions. *Chemosphere* 1999, Vol. 39, No. 10, pp. 1629–1638.
34. F. P. DWYER, D. P. MELLOR [Eds.]: *Chelating Agents and Metal Chelates*. Academic Press, New York 1964.
35. S. MIRALLES-CUEVAS, I. OLLER, A. RUIZ-DELGADO, A. CABRERA-REIN, L. CORNEJO-PONCE, S. MALATO: EDDS as complexing agent for enhancing solar advanced oxidation processes in natural water: Effect of iron species and different oxidants. *Journal of Hazardous Materials* 2018, in press (<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.03.018>).
36. W. HUANG, M. BRIGANTE, F. WU, K. HANNA, G. MAILHOT: Development of a new homogenous photo-Fenton process using Fe(III)-EDDS complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2012, Vol. 239, pp. 17–23.
37. W. HUANG, M. BRIGANTE, F. WU, C. MOUSTY, K. HANNA, G. MAILHOT: Assessment of the Fe(III)-EDDS complex in Fenton-like processes: From the radical formation to the degradation of Bisphenol A. *Environmental Science and Technology* 2013, Vol. 47, No. 4, pp. 1952–1959.
38. F. VICENTE, J. M. ROSAS, A. SANTOS, A. ROMERO: Improvement soil remediation by using stabilizers and chelating agents in a Fenton-like process. *Chemical Engineering Journal* 2011, Vol. 172, pp. 689–697.
39. S. JONSSON, Y. PERSSON, S. FRANKKI, B. van BAVEL, S. LUNDSTEDT, P. HAGLUND, M. TYSKLIND: 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* 2007, Vol. 149, pp. 86–96.
40. R. MATTA, K. HANNA, T. KONE: Oxidation of 2,4,6-trinitrotoluene in the presence of different iron-bearing minerals at neutral pH. *Chemical Engineering Journal* 2008, Vol. 144, pp. 453–458.
41. M. I. PARIENTE, F. MARTINEZ, J. A. MALERO, J. Á. BOTAS, T. VELEGRAKI, N. P. XEKOUKOULOTAKIS, D. MANTZAVINOS: 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* 2008, Vol. 85, No. 1–2, pp. 24–32.
42. W. LI, Y. WANG, A. IRINI: Effect of pH and H_2O_2 dosage on catechol oxidation in nano- Fe_3O_4 catalyzing UV-Fenton and identification of reactive oxygen species. *Chemical Engineering Journal* 2014, Vol. 244, pp. 1–8.
43. E. EVGENIDOU, I. KONSTANTINOY, K. FYTIANOS, I. POULIOS: Oxidation of two organophosphorous insecticides by the photo-assisted Fenton reaction. *Water Research* 2007, Vol. 41, No. 9, pp. 2015–2027.

Janda, A., Marcinkowski, T. Fenton Process Modification Possibilities for Oxidation Effectiveness of Hard Degradable Organic Pollutants. *Ochrona Srodowiska* 2019, Vol. 41, No. 1, pp. 47–53.

Abstract: The Fenton mechanism allows for removal of difficult-to-degrade organic compounds from water, wastewater, soil, and sediments. The classic Fenton reaction takes place in acidic pH, which ensures effective hydroxyl radicals formation. Temperature and pH of the reaction environment are the key parameters affecting the Fenton process and chemistry of the reactions involved. The acidic conditions allow for dissociation of the oxygen source into radicals. On the other hand, however, they cause rapid decomposition of labile H_2O_2 , leading to an increase in temperature of the reaction

environment. Under these circumstances, there is a high likelihood of losing the oxidative potential through competitive reactions. For this reason, various modifications of the classic Fenton reaction are applied, including the use of an alternative source of oxygen (CaO_2) or a different form of the reaction catalyst and/or chelating agents as well as UV radiation application. These modifications allow for an increase in pH without a significant loss of hydroxyl radicals. The research experience indicates that the degree of contaminants removal may reach even 100%, depending on the applied Fenton process configurations and reagent doses.

Keywords: Fenton reaction, hydroxyl radicals, hydrogen peroxide, calcium peroxide, chemical stabilization, oxidation of organic contaminants.