

석유로 오염된 토양의 과수를 이용한 처리에 관한 연구

최진호 · 김재호* · 공성호

한양대학교 공과대학 화학공학과, 대한석탄공사 기술연구소*

A Study on the Treatment of Petroleum-Contaminated Soils Using Hydrogen Peroxide

Jin-Ho Choi, Jae-Ho Kim*, and Sung-Ho Kong

*Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University,
Technical Research Institute of DaiHan Coal Corporation**

ABSTRACT

Naturally-occurring iron minerals, goethite and magnetite, were used to catalyze hydrogen peroxide and initiate Fenton-like oxidation of silica sand contaminated with diesel, kerosene in batch systems. Reaction conditions were investigated by varying H_2O_2 concentration(0%, 1%, 15%), initial contaminant concentration(0.2, 0.5, 1.0g diesel and kerosene/kg soil), and iron minerals(1, 5wt% magnetite or goethite). Contaminant degradations in silica sand-iron mineral- H_2O_2 systems were identified by determining total petroleum hydrocarbon(TPH) concentration. In case of silica sand contaminated with diesel(1g contaminant/kg soil with 5wt% magnetite) addition of 0%, 1%, 15% of H_2O_2 showed 0%, 25%, and 60% of TPH reduction in 8 days, respectively. When the mineral contents were varied from 1 to 5wt%, removal of contaminants increased by 16% for magnetite and 13.1% for goethite. The results from system contaminated by kerosene were similar to those of the diesel. Reaction of magnetite system was more aggressive than that of goethite system due to dissolution of iron and presence of iron(II) and iron(III); however, dissolved iron precipitated on the surface of iron mineral and seemed to cause reducing electron transfer activity on the surface and quenching H_2O_2 . The system used goethite has better treatment efficiency due to less H_2O_2 consumption. Results of this study showed possible application of catalyzed H_2O_2 system to petroleum contaminated site without addition of iron source since natural soils generally contain iron minerals such as magnetite and goethite.

Key word : Chemical oxidation, Fenton-like reaction, Diesel, Kerosene

요 약 문

천연 토양 속에 많이 존재하는 철광석인 goethite, magnetite와 과산화수소수를 이용해 펜톤 유사 반응(Fenton-like oxidation)을 유도하여 디젤과 등유로 각각 오염된 모래(silica sand)를 회분식 시스템으로 처리하여 보았다. 과산화수소수의 농도(0%, 1%, 15%), 초기 오염물의 농도(0.2, 0.5, 1.0g 디젤, 등유/kg 모래), 그리고 철광석(iron minerals)의 양(0, 1, 5wt% magnetite or goethite)을 달리하여 반응조건들을 조사하였다. 모래-철광석-H₂O₂ system에서의 오염물의 분해는 잔존 Total Petroleum Hydrocarbon(TPH)의 농도를 분석하여 확인하였다. 디젤이 silica sand에 오염된 경우(1.0g 오염물/kg soil, 5wt% magnetite)에 과산화수소수의 농도를 0%, 1%, 그리고 15%로 달리하여 본 결과 8일후 각각 0%, 25%, 60%의 TPH 감소를 보였다. 철광석의 양이 1wt%에서 5wt%로 증가되었을 경우, 오염물의 제거량이 magnetite의 경우 16%, goethite의 경우 13.1%만큼 증가하였다. 등유가 사용된 경우에 있어서의 오염물 분해는 디젤이 사용된 경우와 비슷하게 나타났다.

Magnetite system은 iron(II)과 iron(III)이 공존하며, 미량의 철성분이 용해되므로 goethite system보다 오염물의 분해가 더 많이 일어나는 것으로 보인다. 그러나 용해된 철성분은 철광석 표면에 침전물의 형태로 쌓이게 되어 철광석 표면의 전자교환능력을 감소시키고 과산화수소수를 quenching시키는 것으로 사료된다. 그리하여 goethite system에서 과산화수소수가 적게 소모되어 magnetite system보다 나은 처리효율을 가지는 것으로 나타났다. 이 연구의 결과를 통하여 볼 때 천연토양속에는 magnetite와 goethite같은 철광석이 함유되어 있으므로 별도의 철성분 첨가없이 과산화수소수의 처리만으로도 석유로 오염된 토양의 처리가 가능할 것으로 보인다.

주제어 : 화학적 산화, 펜톤 유사 반응, 디젤, 등유

1. 서 론

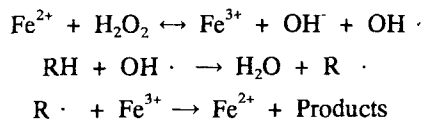
지금까지 토양은 독성을 띠며 생물학적으로 난분해성인 화학물질들로 오염되어 왔다. 이 중에서 가장 심각한 문제중의 하나가 지하저장탱크에서의 petroleum hydrocarbon(휘발유, 디젤, 등유 etc.)의 유출이며 최근 미국에서도 10 ~ 25%의 저장탱크에서 기름이 유출되어 상당한 양의 토양 및 지하수가 오염되고 있는 것으로 보고된 바 있다.¹⁾ 그리고 우리나라에서도 최근 주유소의 지하저장탱크에서의 유출에 대한 조사와 오염

토양의 처리에 많은 관심이 집중되고 있다.

이러한 오염물들의 처리를 위해서 많은 토양 복원 기술들이 개발되어 왔으나, 효과적이고 신속한 해결책은 제시하여주지 못하였다. 예를 들어 토양을 excavation한 후 매립하는 것은 단순히 오염물을 한 지역에서 다른 지역으로 옮기는 것이며,²⁾ 소각은 효과적이기는 하나 많은 비용이 들며, 대기오염의 발생이라는 문제를 가지고 있다.³⁾ 또한 생물학적 처리는 경제적이기는 하나 빠른 시간내의 복원이 요구되거나 생물학적 난분해성 혹은 미생물에 독성을 가지는 오염물들

과 기온이 낮은 지역에는 적용기가 힘든 단점이 있다.⁴⁾ 과산화수소(H_2O_2)는 낮은 온도에서도 유기화합물질을 산화시킬 수 있는 장점이 있으며, 전이 금속 이온의 존재하에서 오염물을 산화시킬 수 있는 hydroxyl radical($OH \cdot$)로 분해되며, 전이 금속으로 철이온이 사용될 경우 이것을 펜톤 반응이라하여 폐수의 처리 등에 많이 이용되어 왔다. 그러나, 펜톤 반응을 오염 토양의 복원에 바로 적용하기에는 mixing 등의 문제점이 있으므로 본 연구에서는 오염 토양 복원기술 개발의 일환으로 천연토양속에 많이 존재하는 철광석을 이용한 펜톤유사반응으로 디젤, 등유로 오염된 토양을 처리하여 보았다.

Haber와 Weiss⁵⁾가 H_2O_2 - iron(II) system에서 hydroxyl radical($OH \cdot$)이 산화제로 작용한다고 제안했으며, Barb 등⁶⁾이 다음과 같은 과정을 제안했다.



펜톤 반응은 지금까지 수용액 상태의 유기물을 분해시키는데 많이 사용되어 왔으며, Barbeni 등⁷⁾은 펜톤 반응을 이용 chlorophenols이 CO_2 , H_2O 그리고 chloride로 분해되는 것을 확인하였으며, iron(III)을 이용한 펜톤 유사 반응을 통해서 폐수속의 formaldehyde가 산화되는 것이 관찰되었다. 철광석을 이용한 펜톤 유사 반응으로 chlorophenols이 함유된 폐수의 전처리로 사용되기도 했었으며, Katajima 등⁸⁾은 광물로 촉매화된 펜톤 유사 반응에서의 가능 mechanism을 다음과 같이 제안하였다.



여기서 S는 광물의 표면이며, S^+ 는 광물 표면 위의 산화부분을 의미한다.

수용액 상태 폐수처리에서 얻어진 결과에 근거하여 최근 촉매화된 과수가 오염된 토양의 복원

에 사용되고 있다. Watts 등⁹⁾에 의하면 묽은 농도의 과산화수소수를 첨가하여 급속하게 혼합시키는 전통적인 펜톤 방법으로는 수착되어진 또는 입자상 물질상태로 존재하는 PCP로 오염된 토양을 처리할 수 있는 충분한 산화조건을 제공하지 못한다고 보고하였다. 펜톤 반응을 이용한 토양 복원의 경우 준비용이 과산화수소수인데 철광석으로 펜톤 유사 반응을 유도하여 오염 토양을 처리할 경우 과산화수소수의 소모가 전통적인 펜톤 방법보다 작아진다고 나타내고 있다.

수용액 상태의 오염물인 경우 과수를 quenching시키는 물질이 많이 존재하지 않을 경우 오염물을 급격하게 분해시킬 수 있지만, 토양의 경우는 오염물이 수착 상태로 존재하며 토양 유기탄소 등의 토양속 요인 때문에 수용액 상태의 오염물을 처리할 때보다 더욱 강력한 산화 조건을 주어야 하는 것으로 알려져 있다.¹¹⁾ 따라서 본 연구에서는 초기 오염물(디젤, 등유)의 농도변화, 과산화수소수의 농도, 철광석의 양, 종류의 변화, 과수의 보충첨가(Sequential addition)를 실험의 변수로 보고, 각 변수의 변화에 따른 오염물의 분해 경향 및 최적 처리 조건을 구하여 보았다.

2. 재료 및 실험 방법

2.1. 재료

사용된 오염물은 운송 수단, 보일러 등의 연료유 등으로 많이 사용되며 주유소의 지하 저장 탱크에서 유출될 가능성이 많을 것이라고 예상되는 디젤과 등유가 사용되었다. Silica sand는 30~50 mesh의 증류수로 세척한 주문진 표준사가 사용되었으며, 펜톤 유사 반응을 유도하기 위해 천연 토양속에 많이 들어있는 철광석인 magnetite(Fe_3O_4), goethite(α -FeOOH)를 부순 후 50 mesh의 sieve를 통과하는 것을 사용하였다.

과산화수소수(35wt%, 한화종합화학)는 희석후 사용하였다.

2. 2. 실험 방법

먼저 오염물이 일정 농도가 되게 용매 n-pentane에 녹인 용액을 silica sand에 부은후 용매만을 휘발시켜서 오염시킨다. 이렇게 오염된 silica sand를 40mL borosilicate glass vial에 철광석과 일정 비율(1, 5wt% 철광석)로 섞어서 5g을 넣고, 일정 농도의 과산화수소수 5mL를 넣은 후, 0.1N H₂SO₄, NaOH 용액을 이용하여 pH를 2~3으로 조정하였다. 매일마다 pH를 점검하였으며, ethyl acetate로 shaking extraction한 후 Gas Chromatography(Hewlett Packard 6890)를 이용하여 잔존 Total Petroleum Hydrocarbon (TPH)의 농도를 분석하였다. GC의 초기 온도는 45℃, 최종 온도는 250℃, program rate는 10℃/min이며, column으로는 HP-5 capillary column (내경 320μm)을 사용하였다. 이 때의 잔존 과수량은 1%미만에서는 UV-TiSO₄ 방법, 1%이상에서는 iodometry 방법을 이용하여 측정하였다.¹²⁾ 그리고 soluble iron발생량은 vial의 상등액을 2000rpm에서 5min동안 원심분리후 membrane 여과(0.2μm nitrate cellulose membrane)를 실시한 후 Inductively Coupled Plasma(ICP)를 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과

3. 1. 과산화수소수 농도의 영향

과산화수소수를 이용한 처리의 장점은 복원까지의 속도가 무척 빠르다는 것이고, 어디서나 쉽게 과산화수소수를 구할 수 있으며, 강력한 산화제라는 것이다. Figure 1을 보면 과산화수소수가

첨가되지 않은 경우 오염물의 분해를 확인할 수 없었고, 과산화수소수의 농도가 높아지면 TPH의 분해가 많아지는 것을 볼 수 있다. 또한 오염토양을 펜톤 유사 반응으로 처리할 때는 과산화수소가 토양속의 여러 요인에 의해 quenching되기도 하므로 Watts¹¹⁾, Tyre 등¹⁰⁾에 의하면 1%이상의 과산화수소가 필요로 하는 것으로 보고하고 있다. 또한 Watts¹¹⁾은 소수성 오염물의 펜톤 유사 반응에서 오염물 산화와 관련된 주된 반응속도 결정단계는 탈착단계이며 과수가 분해되어 나오는 hydroxyl radical(OH·)은 비선택적이고 산화력이 뛰어나기는 하나 diffusion controlled rate를 가지는 단점이 있다고 보고하고 있는데, 토양에서는 오염물이 대개 수착된 상태로 존재하며 철광석으로 펜톤 유사 반응을 유도한 경우 철광석의 표면에서 생성된 일부의 hydroxyl radical이 liquid-solid interface를 넘어 수착된 상태의 오염물을 공격하여 물에 대한 용해도를 증가시켜 탈착시키며, 탈착된 오염물은 철광석의 표면에서 hydroxyl radical에 의한 전자교환으로

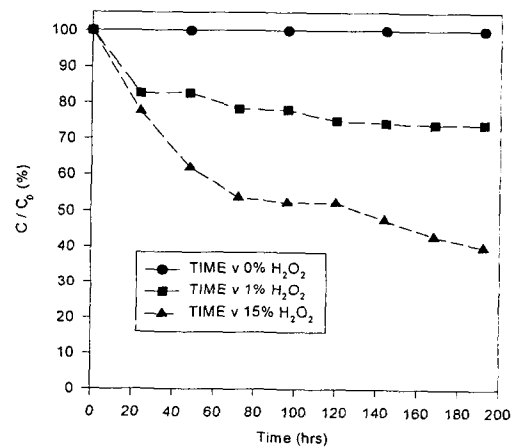


Fig. 1. Breakdown of diesel at different concentrations of H₂O₂ with 1.0g diesel/kg soil, 5wt% magnetite. When kerosene was used as a contaminant under the same conditions, similar results were observed.

분해가 되는 것으로 보인다. 따라서 저농도(1%)의 과수에서는 과산화수소수와 철광석과의 접촉 기회가 작아서 충분한 OH·을 공급하지 못하여 오염물 탈착속도가 느려져서 TPH분해가 잘 안 되는 것으로 보인다.

3. 2. 초기 오염물 농도의 영향

Figure 2에서 보는 바와 같이 초기 오염물의 농도가 높을수록 분해되는 양이 많아지는 것을 알 수 있다. 이는 오염물의 농도가 높을수록 오염물과 과수의 접촉이 많아지기 때문으로 보이며 또한 이러한 이유에 의해 오염물의 분해 경향이 초기에는 비교적 빠르다가 시간이 지날수록 느려지는 것을 알 수 있다. 따라서 철광석을 이용한 펜톤 유사반응을 이용하여 오염 토양을 처리할 때도 폐수 등의 산화처리시 높은 농도를 분해시키는 것보다 낮은 농도를 분해시키는 것이 더 어렵다는 일반적인 경향과 일치한다 하겠다.¹³⁾ 또한 이러한 결과는 같은 농도의 과산화수소를 사

용하였을 경우, 초기 오염물 농도가 가장 높은 경우에 최고의 오염물 분해 처리 효율을 가진다는 미국 Washington State Department of Transportation 최종 보고서¹⁴⁾의 결과와 일치한다.

3. 3. 철광석 양과 종류의 영향

Figure 3을 보면 철광석(magnetite, goethite) 양이 증가될수록 TPH가 더 많이 분해되는 것을 알 수 있다. 오염물의 분해가 과수의 영향에서 말한 바와 같이 철광석 표면에서 전자교환에 의해 이루어지므로 철광석 양이 많아질수록 전자교환의 기회가 커지고 TPH의 분해가 많아지는 것으로 보여진다. 이는 Figure 4에서 보는 바와 같이 같은 농도의 과수인 경우 magnetite와 goethite의 양이 많아 질수록 과수가 더 많이 분해되는 것으로 확인될 수 있다. Figure 3을 보면 같은 양의 철광석이 사용될 경우 magnetite의 경우보다 goethite보다 TPH의 분해가 많은 것을 알 수 있는데, 이는 magnetite는 iron(II), iron(III)가 공존

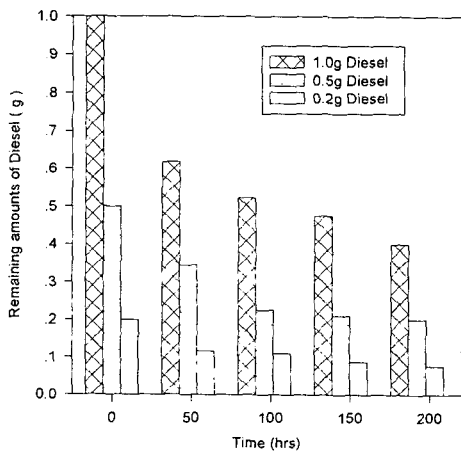


Fig. 2. Breakdown of initial concentration of diesel at 15% H₂O₂, 5 wt% magnetite. When kerosene was used as a contaminant under the same conditions, similar results were observed.

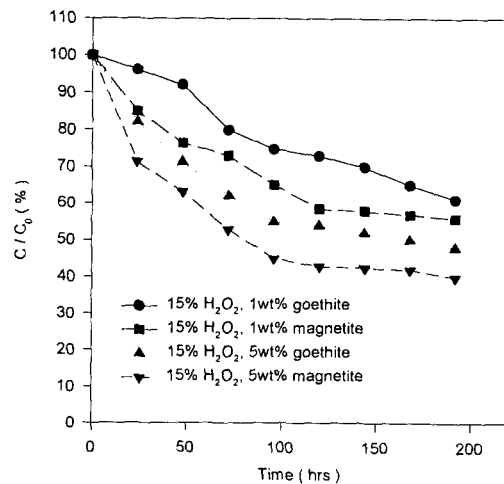


Fig. 3. Breakdown of diesel at different amounts of iron mineral with 0.5g diesel/kg soil, 15% H₂O₂. When kerosene was used as a contaminant under the same conditions, similar results were observed

하나 goethite는 iron(III)만이 존재하기 때문으로 보이며 이러한 결과는 용액상에서 용해된 iron (II)과 iron(III)이 공존할 경우 chlorophenols의 분해가 더 빨리 일어난다는 Barbeni 등⁷⁾의 결과와 유사하다고 볼 수 있다. 또한 미량인긴 하나 magnetite에서는 철이온이 녹아나오므로 오염물의 분해가 촉진되는 것으로 사려된다. 각각의 경우 발생한 soluble iron의 양은 Table 1에 나타내었다. 이러한 결과는 같은 양의 철광석이 사용된 경우 magnetite가 사용된 경우에 Figure 4에서 보는 바와 같이 과산화수소수의 분해가 더 많이 일어난 것으로도 확인할 수 있다. 그리고 magnetite의 경우 5일이후부터 오염물의 분해속도가 느려지면서도 과산화수소수의 분해가 계속 많이 일어나는 것으로 보아 magnetite 표면에서의 용출된 철이온 침전물에 의한 과산화수소수의 quenching 효과도 있는 것으로 보인다.

3. 4. 처리 효율

사용된 두 철광석의 비교 방법의 일환으로 두 철광석에 대한 오염물질의 처리 효율을 구해 보

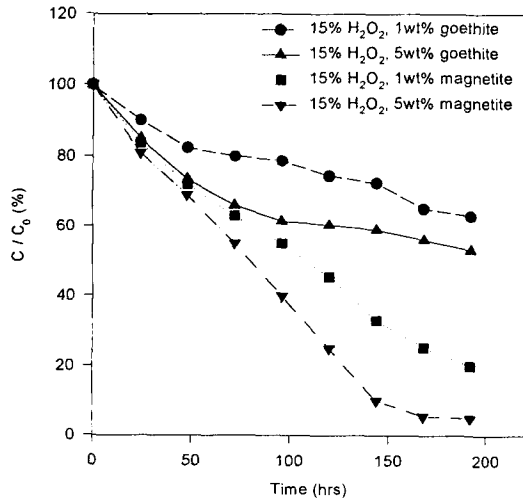


Fig. 4. Breakdown of H₂O₂ (initial concentration of 15%) at different amounts of magnetite and goethite with 0.5g diesel/kg soil.

았다. 여기서 처리 효율이란 처리되는 오염물(디젤, 등유) 1.0mg의 분해에 대해 소모되는 과수의 양(mg)의 비를 의미하며, 처리 효율을 몰(mole)당이 아니라 무게당으로 한 것은 디젤과 등유가 여러 물질의 혼합물이므로 정확한 분자량을 알 수 없기 때문이다. 과산화수소수와 철광석의 양, 종류를 여러 가지로 변화시킨 경우에 있어서의 처리 효율을 구한 결과는 Table 2과 같으며, 여기서 구한 처리 효율은 초기 오염물의 농도가 1.0g 오염물/kg soil, 반응시간이 120hrs 지난 후의 경우이다. 앞에서 본 바와 같이 magnetite를 사용할 경우 분해된 오염물의 양이 goethite를 사용할 때보다 같은 조건하에서 15%정도 더 많은 것을 알 수 있으나(Figure 3), 처리 효율면에 있어서는 goethite가 magnetite보다 더 좋은 것을 알 수 있다(Table 2). 이는 magnetite의 경우 앞서 설명한 바와 마찬가지로 철이온 용출에 의해 생성된 슬러지에 의한 과수의 quenching 현상의 발생에 의한 것으로 사료된다.

Table 1. Amounts of soluble Iron generated at 15% H₂O₂ from Magnetite and Goethite System after 5days

	Magnetite		Goethite	
	1wt%	5wt%	1wt%	5wt%
Soluble iron concentration(ppm)	6.71	8.24	N.D.	N.D.

N.D. : Not detected

Table 2. Treatment Efficiencies at 120 hrs, 1.0g contaminant/kg soil

H ₂ O ₂ concentration/iron mineral concentration	Diesel		Kerosene	
	Magnetite	Goethite	Magnetite	Goethite
1%/1wt%	55.6	26	40	31.2
1%/5wt%	40.9	31.3	30.1	23.8
15%/1wt%	545.5	144	176.7	101.4
15%/5wt%	262.5	112.5	204	110

$$\text{Treatment efficiency} = \frac{\text{mg H}_2\text{O}_2 \text{ consumed}}{\text{mg contaminant degraded}}$$

3. 5. 과산화수소의 보충첨가(Sequential addition)에 의한 영향

고농도(15%)의 과산화수소를 쓰는 경우는 오염물의 분해가 많이 일어나기는 하나 과산화수소의 소비가 많아지게 되므로 과산화수소를 보충첨가(sequential addition)하여 저농도인 1%의 농도를 유지하면서 오염물의 분해를 관찰하여 보았다. Figure 5, Figure 6에서 보는 바와 같이 과산화수소를 보충첨가(sequential addition)하여 1%로 농도를 일정하게 유지한 경우는 한번에 15%의 과산화수소를 사용한 경우보다 초기에는 오염물이 적게 분해되나 반응이 계속 진행될 경우 오염물의 분해경향이 비슷함을 알 수 있다. 이는 선행 연구에서 1%와 5%의 과산화수소가

각각 사용된 경우 오염물의 분해경향이 큰 차이가 없다는 결과를 얻은 바 있는데, 15%의 과산화수소가 사용된 경우 3~4일 후 약 5%정도의 과산화수소가 남게 되므로 선행 연구의 결과에 비추어 오염물의 분해 경향이 비슷한 것이 설명될 수 있다. 그리고 과산화수소의 농도를 1%로 유지하였을 경우의 과산화수소의 소모량은 8일 동안 40,000 mg/L정도 였지만 한번에 15%의 과산화수소를 사용한 경우는 약 130,000 mg/L정도로 과산화수소를 보충첨가하는 경우가 더 효율적인 것을 알 수 있다. 또한 1%의 과산화수소를 한번에 투입한 경우는 하루정도 반응이 진행되면서 과산화수소가 상당량 분해(5,000mg/L)되어 오염물을 산화시킬만큼 충분하지 않기 때문에 과산화수소의 농도를 1%로 일정하게 유지한 경우와 오염물 분해 경향에서 차이를 보이는 것으로 사료된다. 그리고, Figure 5 및 Figure 6을 비교해 보면 과산화수소를 보충첨가(sequential

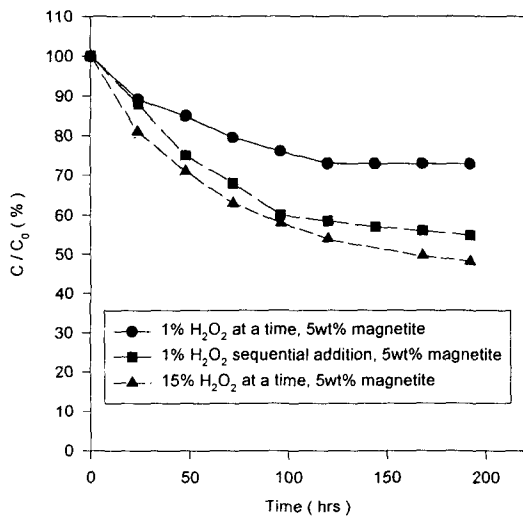


Fig. 5. Breakdown of diesel at 1.0g diesel/kg soil, 5wt% magnetite, sequential addition of H₂O₂. When kerosene was used as a contaminant under the same conditions, similar results were observed.

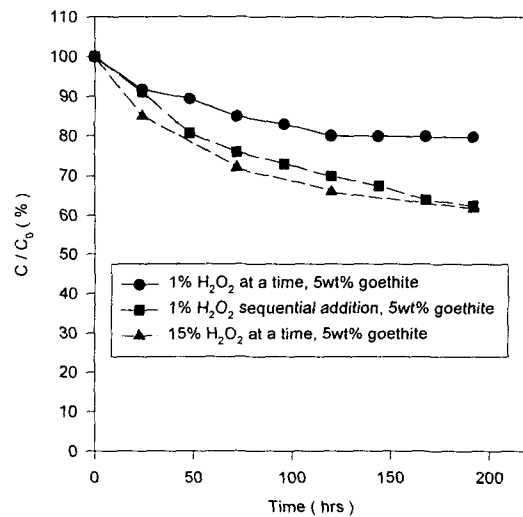


Fig. 6. Breakdown of diesel at 1.0g diesel/kg soil, 5wt% goethite, sequential addition of H₂O₂. When kerosene was used as a contaminant under the same conditions, similar results were observed.

addition)한 경우도 앞서 본 바와 같이 magnetite의 경우가 goethite 보다 역시 오염물의 분해는 많으나, goethite가 사용된 경우 오염물이 계속해서 분해가 되고 있으나 magnetite가 사용된 경우 과산화수소의 농도가 일정하게 유지되었음에도 반응이 계속 진행될 경우 오염물의 분해 경향이 늘어지는 것으로 보아 이는 철이온이 용출된 결과 오염물의 분해가 촉진되기는 하나 미량의 적갈색의 철 슬러지가 발생하여 철광석의 표면에 쌓이게 되어 철광석 표면에서의 전자교환의 기회가 상실되어 침전물에 의한 철광석의 activity가 감소되기 때문으로 사료된다.

4. 결론

이상의 결과를 가지고 다음과 같은 결론을 구할 수 있었다. 첫째, 디젤과 등유로 각각 오염된 토양을 펜톤 유사 반응(Fenton-like oxidation)으로 처리할 경우 유사한 오염물의 분해 경향을 보이고 있다. 둘째, 과산화수소수의 농도가 높을수록 TPH의 분해가 더 많이 일어나며, 셋째, 초기 오염물의 농도가 높을수록 분해되는 양이 많으며, 넷째, 철광석의 양이 많을수록 오염물의 분해가 많은 것을 알 수 있다. 다섯째, 같은양의 철광석이 사용될 경우 magnetite가 사용되는 경우가 goethite가 사용되는 경우보다 오염물의 분해가 더 많이 일어나나, goethite의 경우가 처리 효율 면에서 더 효율적으로 나타났다. 여섯째, 과산화수소의 농도를 1%로 유지하여 반응을 진행할 경우 한번에 농도 15%의 과산화수소를 사용한 경우보다 과산화수소의 소모는 적으나 오염물의 분해 경향은 비슷하여 더 효율적인 것으로 나타났다. 상기 결과들을 종합하여 볼 때 천연토양속에는 magnetite와 goethite같은 철광석이 일반적으로 0.5% ~ 5%(as Fe) 함유되어¹⁵⁾ 있으므로 별도의 철성분 첨가없이 과산화수소수의 처리만

으로도 석유로 오염된 토양의 처리가 가능할 것으로 보이며 이러한 결과를 얻기 위하여 추후 천연 토양에의 적용과 field capacity를 고려한 soil slurry volume의 변화 등의 변수를 추가하여 실험을 진행할 계획이다.

사 사

본 연구는 한양대학교 97년도 교내연구비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Maresca Jr., J. W.; Roach, R. D.; Sibel, M.; Star, J. W. *Volumetric Leak Detection Methods for Underground Fuel Storage Tanks* Pollution Technology Review No. 180. Noyes Data Corp., Park Ridge, New Jersey, 1990.
2. U. S. Environmental Protection Agency, "Remedial Actions at Waste Disposal Sites", EPA 625/6-85-006, U. S. Gov. Print Office, Washington D. C., 1985.
3. Manahan, S. E. *Hazardous Waste Chemistry, Toxicology and Treatment* Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, 1990.
4. Thomas, J. M.; Ward, C. H. "In Situ Bioremediation of Organic Contaminants in the Sub-surface", *Environ. Sci. Technol.* 23: 760(1989).
5. Haber, F.; Weiss, J., "The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts," *Proc. Royal Soc. London* 147: 332(1934).
6. Barb, W. G.; Baxendale, J. H.; George, P.; Hargrave, K. R., "Reactions of Ferrous and Ferric Ions with Hydrogen Peroxide, Part 1:

- The Ferrous Ion Reaction", *J. Chem. Soc.*, 121: 462(1950).
7. Barbeni, M.; Minero, C.; Pelizzetti, E. "Chemical Degradation of Chlorophenols with Fenton's Reagent", *Chemosphere*, 16: 2225(1987).
 8. Katajima, N., S. Fukuzumi, and Y. Ono., *J. Phys. Chem.* 82, 1505(1978).
 9. Watts, R. J., Udell, M. D.; Kong, S.; Leung, S. W., "Fenton-like soil remediation catalyzed by naturally-occurring iron minerals", *J. of Hazardous Materials(submitted)*.
 10. Tyre, B. W.; Watts, R. J.; Miller, G. C. "Treatment of Four Biorefractory Contaminates in Soils Using Catalyzed Hydrogen Peroxide," *J. Environ. Qual*, 20: 832(1991).
 11. Watts, R. J., "Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum-Contaminated Soils", *Remediation*, 1992.
 12. APHA; AWWA; WPCF, Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th Ed., APHA, 1995.
 13. W. C. Anderson, P. E., DEE, "Innovative site remediation technology; chemical treatment", 1994.
 14. US Washington State Department of Transportation final report(WA-RD 338.1), On Site Treatment of Contaminated Soils Using Catalyzed Peroxide(1994).
 15. Brady, N. C. "The Nature and Properties of Soils", *Macmillan*, New York(1974).