

## H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup>시스템을 이용한 유류오염 미세토양의 화학적 산화처리

지원현\* · 김지형\* · 강정우 · 김성용 · 장윤영

\*고려대학교 토목환경공학과 · 광운대학교 환경공학과

### Chemical Oxidation Treatment of Hydrocarbon-Contaminated Fine Soil by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> System

Won-Hyun Ji\* · Jee-Hyeong Khim\* · Jung-Woo Kang · Sung-Yong Kim · Yoon-Young Chang

*\*Dept. of Civil and Environmental Eng., Korea University*

*Dept. of Environmental Eng., Kwangwoon University*

## ABSTRACT

In this study, application of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> oxidation system (Fenton-like oxidation) for the oxidative treatment of high-level soil contamination with hydrocarbon was suggested. The characteristics of Fenton-like oxidation of diesel-contaminated fine soil was experimentally probed in a batch system varying initial pH, zero valent iron and hydrogen peroxide levels, and initial diesel concentration. Contaminant degradation was identified by total petroleum hydrocarbon(TPH) concentration with gas chromatography. The batch experiments showed that the optimal H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>0</sup> dosage, 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 20% Fe<sup>0</sup> removed 65% of initial TPH concentration(10,000mg/kg) at a retention time of 24h. And the TPH removal in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> system effectively proceeded only within a limited pH range of 3-4. The zero valent iron-catalyzed Fenton-like oxidation of diesel-contaminated soil was more competitive to the FeSO<sub>4</sub>-catalyzed system(Fenton oxidation) in removal efficiency and cost especially for the treatment of high level contamination.

**Key words** : Fenton-like oxidation, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> system, TPH

## 요 약 문

본 연구에서는 고농도 유류오염토양 처리를 위해  $H_2O_2/Fe^0$  시스템을 이용한 Fenton-like oxidation을 제시하였다. 주요 반응조건인 초기 pH,  $Fe^0$  및  $H_2O_2$  주입량과 초기 오염농도를 변화시켜가며 본 산화처리 시스템의 반응특성을 회분식 실험을 통하여 알아보았다. 유류 오염물은 디젤을 사용하였으며 오염농도는 가스 크로마토그래피를 사용하여 TPH(Total Petroleum Hydrocarbon)로 나타내었다. 제거효율을 보면 적정  $H_2O_2$ 와  $Fe^0$  주입조건인 10%  $H_2O_2$  + 20%  $Fe^0$ 에서 반응시간 24이내에 약 65% 이상의 제거율(초기 TPH 농도 : 10,000mg/kg)을 나타내었으며, 초기 pH조건은 높은 제거효과를 얻기 위해서 3~4 범위내가 적정함을 알 수 있었다. 기존의 과산화수소의 분해촉매로 사용하는 철 염( $FeSO_4$ )과의 비교실험에서는  $Fe^0$ 를 촉매로 사용하였을 때 유류오염토양의 화학적 산화 처리가 처리효율과 경제성에서 더 효과적임을 알 수 있었고, 특히 고농도 오염토양 처리에서 더 유리한 것으로 나타났다.

**주제어** : 펜톤유사반응, TPH,  $H_2O_2/Fe^0$  system

## 1. 서 론

토양환경보전법에서 토양오염유발시설로 지정된 시설은 99년 현재 19,625개소에 달하고 있다. 이들 시설로부터 유류누출에 의한 토양오염은 국내의 자료에 비추어 볼 때 약 10~29%에 이르는 것으로 추산되고 있으며<sup>1)</sup>, 기타 유류사고에 의한 토양오염까지 포함한다면 그 비율은 더욱 높을 것으로 보인다.

토양오염은 간접적이고 만성적이며, 시간적으로나 경제적으로 완전 복원이 어려운 특성을 가지고 있다. 특히 silt와 clay의 비율이 높은 미세토양은 입자의 공극 크기가 작고 통풍성이 낮으며, 넓은 표면적과 화학적 표면특성으로 인하여 범용적 기술로 알려져 있는 생물학적 복원기술이나 토양증기추출법, 토양세척기술과 같은 물리적 처리기술 등으로 효과적으로 처리하는데에는 기술적 한계를 나타내고 있다. 또한 소각이나 열 탈착 기술 등과 같은 고 비용 처리기술은 경제성에서 적용범위의 제한을 가지고 있을 뿐만 아니라 처리 공정에서 발생하는 이차 오염발생 문제를 안고 있다<sup>2)</sup>.

최근에 고급산화공정을 이용한 유류오염토양처리에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있는데, 오존주입에 의한 산화처리와 특히 펜톤산화반응의 원리를 이용하

여 오염토양 내에 과산화수소 또는 과산화수소와 철 염을 주입하여 토양 내 유기 오염물과의 산화반응을 통한 오염물 제거방법 등이 주목을 받고 있다. Watts 등은 토양 내 철광석 성분을 과산화수소의 활성화 촉매로 사용한 펜톤유사반응에 의해 디젤오염 토양을 화학적으로 산화 처리하는 방법을 제시하였다<sup>4)</sup>.

이들 고급산화처리에 관한 연구들은 대부분 in situ 적용에 주안점을 두고 있어 토양 내 균일한 반응시약 주입조건 문제와 과량 주입에 따른 시약비용 등의 문제점으로 특히 고농도 유류 오염부지인 경우에 처리효율 및 경제성에서 아직 해결해야 할 많은 과제들을 안고 있다<sup>3)</sup>.

따라서 본 연구에서는 고농도 유류 오염 미세 토양을 대상으로  $H_2O_2/Fe^0$  시스템을 이용한 above-ground 처리기술을 제안하여 복원시간의 단축과 부가적 환경오염을 최소화할 수 있는 화학적 산화처리 방법을 제시하고자 하였다.

연구내용으로는 회분식 조건에서  $H_2O_2$ ,  $Fe^0$ 의 주입 농도, 초기 pH값, 초기 오염농도 등의 주요 반응조건 변화에 따른 디젤오염 미세토양의 처리 특성을 파악하고 최적 조건을 도출하여 현장 적용을 위한 연속시스템 설계자료를 얻고자 하였다.

**Table 1. The Characteristics of Test Soil (\*Korea Basic Science Institute)**

Item determined	Value
Texture	silty loam
Sand(%)	39
Silt(%)	51
Clay(%)	10
Density(g/cm <sup>3</sup> )	2.63
pH	7.2
Organic content(%)	1.9
Total iron content(mg/kg)*	29,530
TPH(mg/kg)	0

## 2. 실험방법

### 2.1 시료

본 연구에 사용된 토양 시료는 성북구에 위치한 야산의 경사면에서 채취한 사질토양을 체(#140)로 분류한 105 $\mu$ m이하의 토양을 사용하였다. 분류된 토양의 특성은 아래 Table. 1에 나타내었다. 체 분리된 토양을 인공적으로 오염시키기 위해서 오염물인 디젤을 정량하여 용매인 n-pentane에 완전히 용해시켜 일정량의 준비된 토양과 충분히 교반시킨 후에, Hood에서 용매를 증발하고 안정화 후에 인공오염토양으로 사용하였다.

반응 촉매제인 철 분말은 약 100mesh이하의 입경 분포를 가진 시약용 순수 철 분말(Junsei chem.)을 사용하였으며, 실험에 사용된 산화제는 30% 시약용 과산화수소(Junsei chem.)를 사용하였다. 그 외 사용된 시약들은 높은 순도의 특급시약을 사용하였으며, 증류수는 탈 이온수를 사용하였다.

### 2.2 실험방법 및 분석

본 산화반응 실험은 먼저 5개의 동일한 100ml 삼각플라스크에 오염된 토양 5g을 넣고 증류수를 각각 20ml씩 주입한 후, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1N NaOH를 사용하여 반응기 내 토양 슬러리의 초기 pH를 일정하게 조절하였다. 여기에 일정량의 철 분말과 과산화수소용

액 10ml를 각각 주입한 후 상온에서 magnetic stirrer를 사용하여 교반하면서 반응을 개시하였다. 이때 시간별 반응변화의 측정은 1, 2, 4, 8, 24시간 간격으로 반응중인 삼각플라스크를 한 개씩 취하여 전체 반응기 내의 TPH를 분석한 후에 폐기하면서 진행하였다.

본 산화반응 실험은 과산화수소의 주입농도(0, 1, 5, 10 wt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/liq vol %), 철 분말의 주입량(0, 2, 10, 20 wt Fe<sup>0</sup>/ wt soil %), 초기 pH(1, 3, 5, 7), 그리고 초기 토양의 디젤 오염농도(3,000, 5,000, 10,000mg diesel/kg soil)를 변화시켜가며 회분식으로 수행하였다. 또한 기존의 펜톤산화반응과의 비교실험에서는 과산화수소의 분해촉매제로 FeSO<sub>4</sub>를 사용하였다.

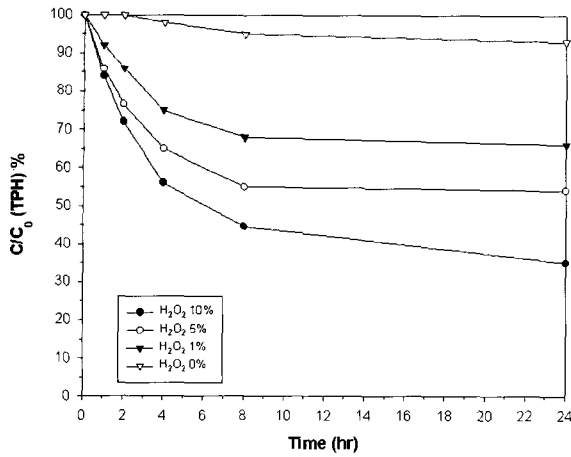
분석항목으로는 반응 시간별로 TPH, pH, 그리고 과산화수소의 농도를 측정하였으며, TPH 분석은 추출용매로 dichloromethane를 이용하여 24시간 교반 추출한 후, HP 5890 GC를 사용하여 측정하였다. 본 실험에 사용된 GC의 조건은 FID detector와 HP-1 capillary column을 사용하였으며, 초기 오븐의 온도는 40 $^{\circ}$ C, 최종 온도는 280 $^{\circ}$ C, 승온 속도는 10 $^{\circ}$ C/min, 주입부 온도는 250 $^{\circ}$ C, 그리고 검출기 온도는 300 $^{\circ}$ C였다. 그리고 pH값 측정은 Orion 사의 pH meter 420A를 이용하여 실시간으로 측정하였으며, 과산화수소의 농도측정은 iodometric method<sup>6</sup>를 사용하여 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 주입량에 따른 TPH 제거효과

펜톤산화반응에 의한 기존의 폐수처리에서는 저농도의 과산화수소가 사용되어도 80~90% 이상의 높은 처리효율을 나타내는 것으로 알려져 있으나<sup>6</sup> 오염된 토양의 복원에는 오염농도뿐 아니라 토양의 특성에 따라서 다르지만 일반적으로 높은 농도의 과산화수소(1-10%이상) 주입이 필요한 것으로 보고되고 있다<sup>7</sup>.

Fig. 1에 반응초기 pH 3조건에서 과산화수소의 주입량 변화에 따른 토양의 TPH 제거 효과를 나타내었



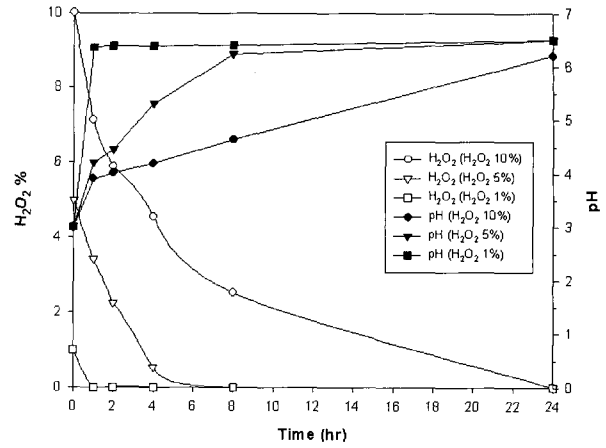
**Fig. 1. TPH removal at different initial concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Initial TPH= 10,000 mg diesel/kg soil, 20wt% Fe<sup>0</sup>, initial pH 3)**

다. 전체적으로 과산화수소 주입량 증가에 따라 TPH의 처리효율이 증가됨을 알 수 있다. 여기서 상대적으로 고농도의 과산화수소와 긴 처리시간이 요구되고 있는 이유는 토양에 흡착된 상태로 존재하는 유기물을 효과적으로 분해하기 위하여, 특히 미세토양의 경우에 일차적으로 흡착 오염물의 탈착과 산화에 에너지와 시간이 많이 요구되고, 이로 인해 과산화수소의 분해과정에서 발생하는 강한 산화력을 가진 OH radical이 유기물과 접촉하기 전에 먼저 과산화수소 분해에 이용되어 버리는 OH radical의 scavenging 효과와 그에 따른 과산화수소의 소비량이 크게 증가되기 때문인 것으로 판단된다.

그리고 결과에서 보듯이 반응시간 8시간이 경과한 후에 대부분의 과산화수소 주입농도조건에서 TPH의 제거속도가 급격히 감소하는 까닭은 Fig. 2에 나타나 바와 같이 과산화수소의 급격한 분해반응에 의한 현저한 농도 저하와 pH의 상승에 따른 산화반응속도의 감소 때문인 것으로 판단된다.

**3.2 철 분말 주입량에 따른 TPH 제거효과**

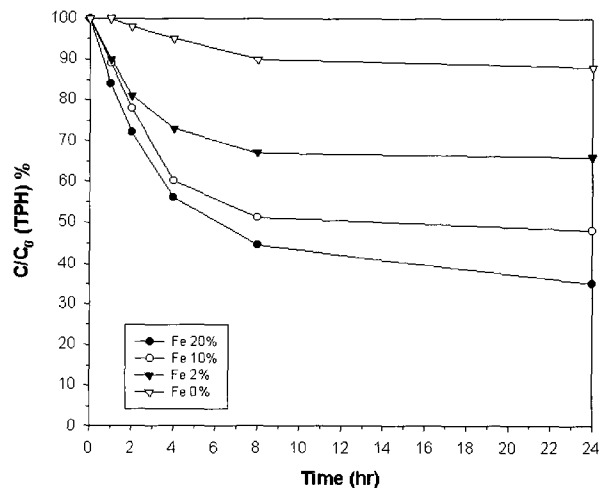
초기 반응 pH를 3으로 조절하고 과산화수소의 일정 주입조건(10 wt%)에서 초기 Fe<sup>0</sup> 주입량 변화에 따른



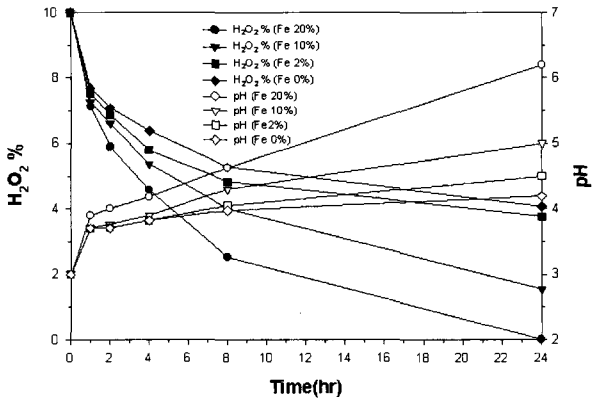
**Fig. 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and pH change with reaction (Initial TPH= 10,000 mg diesel/kg soil, 20wt% Fe<sup>0</sup>, initial pH 3)**

TPH 제거효과와 과산화수소 및 pH의 변화를 Fig. 3과 4에 나타내었다.

결과 그래프에서 보듯이 반응시간 약 8시간까지는 과산화수소 분해 촉진제인 Fe<sup>0</sup>의 주입량이 많을수록 TPH의 제거속도도 높게 나타났으나 8시간 이 후에는 전체적으로 TPH의 제거속도가 크게 둔화되고 있는 경향을 보여주고 있다. 이는 주로 반응초기에 Fe<sup>0</sup>의



**Fig. 3. TPH removal at different initial concentrations of Fe<sup>0</sup> (initial TPH =10,000 mg diesel/kg soil, 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, initial pH 3)**

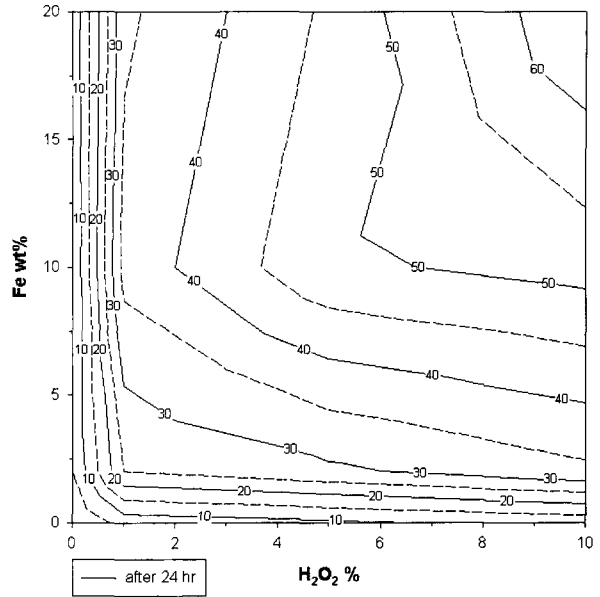


**Fig. 4.** H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition and pH change with reaction (initial TPH =10,000 mg diesel/kg soil, 10% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, initial pH 3)

농도가 높을수록 활발한 과산화수소의 분해와 OH 라디칼의 생성에 따른 TPH 제거효과가 크게 나타났으나 시간이 지날수록 과산화수소의 급격한 감소와 반응에 따른 pH의 상승으로 Fe<sup>0</sup>의 농도에 상관없이 산화 반응속도가 현저히 줄어든 것으로 판단된다. Fig. 4는 반응에 따른 과산화수소 농도의 급격한 감소와 pH의 상승변화를 나타내고 있다.

3.3 과산화수소와 철 분말의 최적 주입비

Fig. 5는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> 시스템에서 과산화수소와 철 분말의 주입량에 따른 반응 24시간 후 TPH 제거효율을 등고선도로 작성하여 주어진 TPH 제거율에 대한 철 분말과 과산화수소의 최적 주입조건을 나타내고자 하였다. 결과에서 보듯이 과산화수소와 철 분말의 높은 농도조건에서는 TPH의 제거효율도 비례하여 높게 나타났으나 과산화수소의 농도가 5% 미만일 경우에서와 같이 일정 값 이하에서는 철 분말의 양을 너무 과량으로(여기서는 10% 이상) 주입했을 때 처리율이 오히려 다소 감소하는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이것은 주어진 과산화수소 농도조건에서 지나치게 과량의 Fe<sup>2+</sup>가 존재하면 과산화수소 분해뿐만 아니라 발생 OH 라디칼을 동시에 소모하는 scavenger로서의 작용효과가 증대되고, 반응 pH의 상승에 따른 Fe<sup>2+</sup>에 의한 과산화



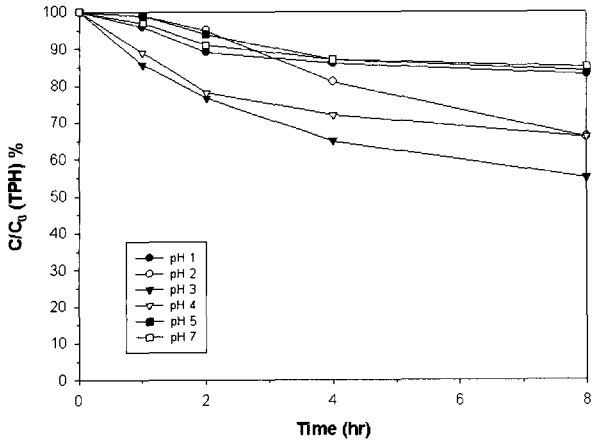
**Fig. 5.** A contour plot of TPH removal percent after 24 hr reaction at different conditions of Fe<sup>0</sup> and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages (initial TPH=10,000mg diesel/kg soil, initial pH 3)

수소의 분해속도가 급격히 감소되기 때문인 것으로 판단된다<sup>8</sup>. 결국 과산화수소와 Fe의 적정 주입비 조건도 반응효율에 중요한 변수임을 나타내고 있다.

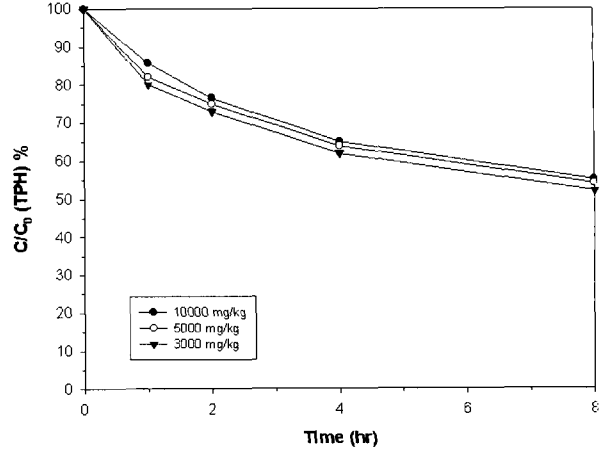
또한 주어진 Fe<sup>0</sup> 농도에 대해 과산화수소의 농도를 과량으로 주입한 경우에도 과량으로 주입된 과산화수소가 자체 반응에 의하여 OH radical의 scavenger 역할을 함으로써 OH radical이 유기물과 접촉하기 전에 먼저 과산화수소 분해에 이용되어 버리는 반응경로가 활발히 진행하게 된다. 결국 Fe<sup>2+</sup>공급량에 비해 지나치게 과량으로 과산화수소를 주입하게 되면 처리 성능의 저하와 경제적 비용증가를 유발하므로 경제성을 고려하여 철 분말과 과산화수소의 적정 주입비를 찾는 것이 중요하다.

3.4 초기 pH 변화에 따른 TPH 제거효과

Fig. 6은 초기 pH 값의 변화에 따른 TPH의 제거 효과를 나타낸 결과로, 본 반응조건에서도 일반적인



**Fig. 6. TPH removal at different initial pH conditions (Initial TPH = 10,000mg/kg soil, 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 20wt% Fe<sup>0</sup>)**



**Fig. 7. Breakdown of each initial concentration of diesel at 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 10wt% Fe<sup>0</sup> dosages.**

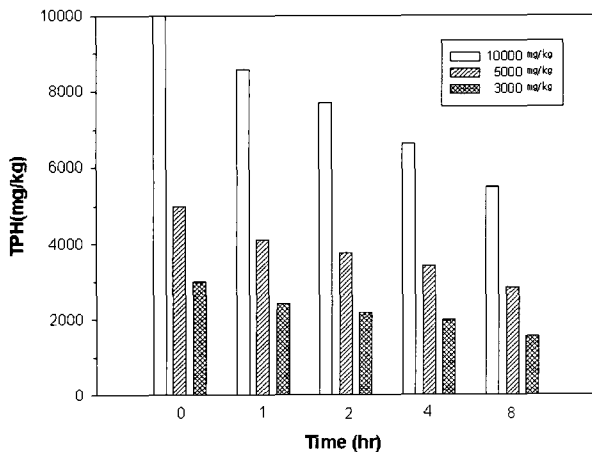
펜톤산화반응의 최적 pH 범위로 알려져 있는 3~4범위가 적정 pH 조건임을 보여주고 있다<sup>9,10</sup>.

pH 2이하의 산성조건에서는 과산화수소의 분해반응과 관련된 철 분말의 corrosion 반응은 활발히 진행하나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>가 oxinium ion 형태로 용액 중의 proton을 안정화하는 경향이 커지게 되고 oxinium ion은 또한 과산화수소를 electrophilic한 상태로 만들어 반응의

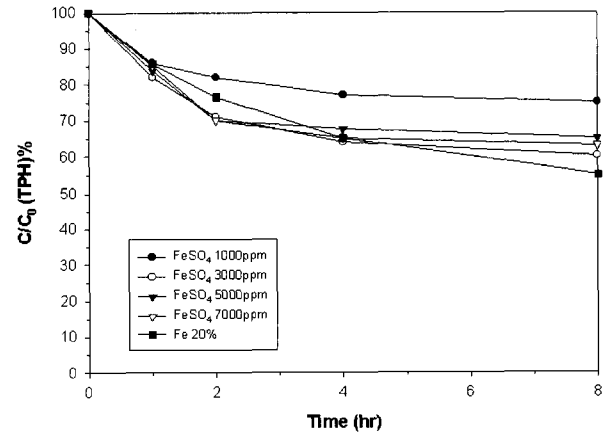
안정성을 향상시키고 결국 Fe에 의한 분해반응을 저하시키는 것으로 알려져 있다<sup>11</sup>.

### 3.5 초기 오염농도에 따른 TPH 제거효과

초기 디젤오염농도를 각각 달리한 오염토양을 대상으로 동일한 반응조건에서 펜톤유사반응에 의한 각각의 TPH 제거율과 전체 TPH 제거량을 알아보았다



**Fig. 8. Total amount of TPH removal at 5% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and 10wt% Fe<sup>0</sup> dosage.**



**Fig. 9. Comparison of TPH removal with FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Initial TPH= 10,000mg diesel/kg soil)**

(Fig. 7과 Fig. 8).

초기 토양 오염농도의 증가에 따른 TPH 제거반응 속도와 처리율의 변화는 적게 나타난 반면에 전체 TPH 제거량은 높은 오염농도일수록 크게 나타났다. 즉 주어진 조건에서 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> 시스템을 이용한 유류 오염토양 처리효과는 고농도 오염토양에서 더 크게 나타남을 알 수 있다<sup>13)</sup>.

### 3.6 펜톤산화반응과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> 시스템 비교

철 염 형태의 Fe를 촉매로 사용하는 펜톤산화반응 시스템과 비교하기 위하여 초기 pH 3과 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5% 반응조건에서 Fe 공급원으로 FeSO<sub>4</sub>를 각각 1,000, 3,000, 5,000, 7,000mg/l 농도로 주입한 조건과 철 분말 20wt%를 주입한 조건에서의 TPH 제거결과를 비교하여 Fig. 9에 나타내었으며 이 때 과산화수소의 농도 변화를 Fig. 10에 나타내었다.

FeSO<sub>4</sub> 주입농도가 1,000mg/l을 제외한 대부분의 경우에 반응초기에는 철 분말 20wt%를 주입한 경우에 비하여 TPH의 제거속도가 다소 높게 나타났으나, 4시간이 경과한 이후에는 FeSO<sub>4</sub>를 주입한 조건에서의 산화반응은 거의 종료된 반면에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup> 시스템에서의 산화반응은 계속적으로 진행되어 결국 최종 TPH 제거율은 더 높게 나타났다. 이는 철 염을 과량으로

주입한 경우에 초기에는 Fe<sup>2+</sup>에 의한 과산화수소의 분해가 활발히 이루어져 유기물의 산화도 함께 빠르게 진행되나 Fe 이온에 의한 과산화수소 농도의 급격한 감소와 OH 라디칼의 소모반응으로 인해 시간이 지날수록 TPH 제거효율이 크게 감소된 것으로 보인다. 이러한 결과는 철 분말을 Fe<sup>2+</sup>의 공급원으로 사용할 Wada의 실험에서도 유사하게 보여주었다<sup>14)</sup>.

## 4. 결 론

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>0</sup>를 사용한 고농도 유류오염 미세토양의 산화처리 특성을 알아본 결과, 오염조건에 따라 Fe<sup>0</sup>와 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 적정 주입비율이 존재함을 알 수 있었고, 반응 pH조건을 보면 기존의 펜톤산화반응의 적정 pH 조건인 3~4범위에서 가장 높은 처리효율을 나타냄을 알 수 있었다. 본 반응시스템에서는 오염농도 증가에 따른 TPH 제거효율의 저하효과는 적게 나타나 고농도 오염토양에서 높은 처리효과를 나타낼 수 있음을 알 수 있었다. 마지막으로 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해촉매로 철 염을 사용하는 펜톤산화반응과 비교실험에서는 과산화수소의 경제적 이용과 처리효율 면에서 상대적으로 유리한 공정임을 보여 주었다.

## 감사의 글

본 연구는 2001년도 광운대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 5. 참고 문헌

- 1) 이민효, "토양\*지하수 오염문제의 현황과 향후 전망". 환경보전, 9/10, pp8-16(2000).
- 2) Watts, R., Udell, M., Monsen, R., "Use of iron minerals in optimizing the peroxide treatment of contaminated soils", *Water Environ. Res.* 65, pp839-844(1993).
- 3) Arienzo, M., Comfort, S. D., Zerkoune, M., Li, Z. M. and Shea, P. J., "Pilot-Scale Devices for Remediation of Munitions Contaminated Soils", *J. Environ. Sci.*

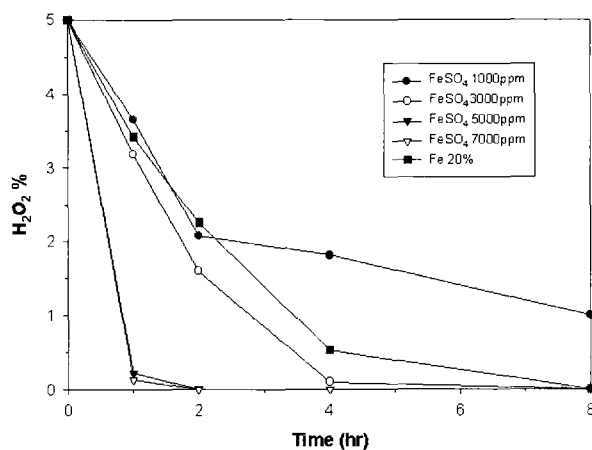


Fig. 10. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition in FeSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe<sup>0</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> systems

- Health. A.* 33(8), pp1515-1531(1998).
- 4) Watts, R., Dilly, S., "Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils", *J. Hazardous Materials.* 51, pp209-224(1996).
  - 5) Jeffery, G. H., Basset, J., and Denny, R. C., *Vogels Textbook of Quantitative Chemical Analysis*, 5th Ed. Longman Sci. and Tech. New York, pp368-395(2000).
  - 6) Lin, S., and Lo, C. C., "Fenton Process for Treatment of Desizing Wastewater", *Wat. Res.* 31(8), pp2050-2056(1997).
  - 7) Watts, R. J., "Hydrogen Peroxide for Physicochemically Degrading Petroleum Contaminated Soils", *Remediation*, (1992).
  - 8) Tang, W., Chen, R. Z., "Decolorization Kinetics and Mechanism of Commercial Dyes by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Iron Powder System", *Chemosphere.* 32(5), pp947-958(1996).
  - 9) Potter, F., Roth, J., "Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent", *Hazard. Waste Hazard. Mater.* 10, pp151-159(1993).
  - 10) Sedlak, D., Andren, A., "Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent", *Environ. Sci. Technol.* 25, pp777-783(1991).
  - 11) Kwon, B. G., Lee, D. S., Kang, N. G., Yoon, J. Y., "Characteristics of p-Chloro phenol Oxidation by Fenton's Reagent", *Wat. Res.* 33(9), pp2110-2118(1999).
  - 12) Watts, R., Spencer, C., Stanton, P., "On-Site treatment of contaminated soils using catalyzed peroxide", Washington state DOT final report.(1994).
  - 13) Spence, C., Stanton, P., Watts, R., "On-site treatment of contaminated soils and wastes from transportation maintenance activities using oxidative processes", Transportation, Research Record,(1994).
  - 14) Wada, H., Naoi, T. and Homma, T., "Oxidation of chemical stable COD compounds by hydrogen peroxide with iron powder catalyst", *Suishitsu Odaku Kogyo* 16, pp892-897(1993).