

폐영가철 투수성반응벽체를 이용한 Modified Fenton 산화에 의한 MTBE 처리연구

문소영 · 오민아 · 이재영*

¹서울시립대학교 환경공학과

A Study on the Modified Fenton Oxidation of MTBE in Groundwater with Permeable Reactive Barrier using Waste Zero-valent Iron

So-Young Moon · Minah Oh · Jai-Young Lee*

Dept. of Environmental Engineering, The University of Seoul, Seoul, Korea

ABSTRACT

MTBE (Methyl tertiary-butyl ether) has been commonly used as an octane enhancer to replace tetraethyl lead in gasoline, because MTBE increases the efficiency of combustion and decreases the emission of carbon monoxide. However, MTBE has been found in groundwater from the fuel spills and leaks in the UST (Underground Storage Tank). Fenton's oxidation, an advanced oxidation catalyzed with ferrous iron, is successful in removing MTBE in groundwater. However, Fenton's oxidation requires the continuous addition of dissolved Fe²⁺. Zero-valent iron is available as a source of catalytic ferrous iron of MFO (Modified Fenton's Oxidation) and has been studied for use in PRBs (Permeable Reactive Barriers) as a reactive material. Therefore, this study investigated the condition of optimization in MFO-PRBs using waste zero-valent iron (ZVI) with the waste steel scrap to treat MTBE contaminated groundwater. Batch tests were examined to find optimal molar ratio of MTBE : H₂O₂ on extent to degradation of MTBE in groundwater at pH 7 with 10% waste ZVI. As the results, the ratio of optimization of MTBE to hydrogen peroxide for MFO was determined to be 1:300[mM]. The column experiment was conducted to know applicability of MFO-PRBs for MTBE remediation in groundwater. As the results of column test, MTBE was removed 87% of the initial concentration during 120days of operational period. Interestingly, MTBE was degraded not only within waste ZVI column but also within sand column. It means the aquifer may affect continuously the MTBE contaminated groundwater after throughout the waste ZVI barrier. The residual products showed acetone, TBF (Tert-butyl formate) and TBA (Tert-butyl acetate) during this test. The results of the present study showed that the recycled materials can be effectively used for not only a source of catalytic ferrous iron but also a reactive material of the MFO-PRBs to remove MTBE in groundwater.

Key word : Waste Zero-Valent Iron, MTBE, Modified Fenton Oxidation, PRBs, MFO-PRBs

1. 서 론

MTBE(Methyl tertiary butyl ether)는 자동차 연료의 옥탄가를 높이고 산소함량을 증가시키는 합산소기재(Fuel oxygenate)이다(Siedlecka, 2007; Hong et al., 2007; Liu et al., 2006). 이런 이유로 미국에서는 1979년 부터 사용하였으며, 1992년 대기정화법(Clean Air Act) 개정에 의해 휘발유내 합산소기재의 혼입을 의무화하였다. 국내의

경우 1984년에 사용하기 시작하여 1993년 환경보전법에 의해 MTBE의 휘발유 배합을 의무화하였다. 현재 국내 자동차 연료 제조기준에 의하면 휘발유내에 부피비율 평균 10~15%의 많은 양이 첨가되어 사용되어지고 있다(환경부, 2006). 그러나 1996년 미국 Santa Monica 식수원에서 MTBE가 검출됨에 따라 유해성논란이 촉발되었으며, 이에 미전역에 걸쳐 오염도조사를 수행하였다. 그 결과 1만 여 건에 달하는 지하수 및 지표수 오염이 검출됨에

*Corresponding author : leejy@uos.ac.kr

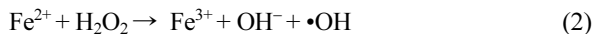
원고접수일 : 2011. 11. 11 심사일 : 2012. 2. 28 게재승인일 : 2012. 2. 28
질의 및 토의 : 2012. 6. 30 까지

따라 캘리포니아, 뉴욕 등 여러 주 정부들은 2004년 1월 부터 MTBE의 사용을 금지하는 추세이다(Burbano et al., 2003). 또한 2007년 환경부 자료에 의하면 주유소 주변지역의 지하수 중 평균 74.6%에서 MTBE가 검출되어 오염 확산이 이루어지고 있음을 확인하였고, 따라서 주유소 등 오염원 관리 및 먹는 물에서의 규제여부 등 MTBE 관리 방안 연구에 착수, 대책마련에 나서기로 하였다(환경부, 2006). MTBE는 물질의 물리·화학적 특성상 처리가 까다롭고 흡착 및 생분해에 의한 저감이 잘 일어나지 않으며, 수용해성도 상대적으로 높아 단기간에 광범위하게 지하수를 오염시키는 문제점이 있다(Damm et al., 2002).

미국에서 상용화된 MTBE오염 지하수의 처리공법으로는 양수처리법(Pump & Treat), 공기분사법(Air Sparging), Propane Biosparging 등이 있으며, 특히 고도산화처리인 펜톤산화에 의한 처리효율이 높은 것으로 알려져 있다(박준범 · 백현욱, 2005). 그러나 펜톤산화는 강한 산성조건(pH 3~4)이어야 하기 때문에, 전처리 과정에서 적정 pH로 조절하여야 하며, 처리가 끝난 이후에도 중화처리를 필요로 한다는 단점이 있다. Bergendahl and Thies(2004)는 이러한 단점을 극복하여 펜톤산화의 촉매로 2가철 용액을 주입하는 대신에 입자상의 영가철을 적용하여 pH 7에서 MTBE를 96%까지 처리할 수 있었다. 이때 입자상 영가철에 의한 2가철 생성반응은 다음과 같다(Pourbaix, 1996):



영가철에 의해 2가철이 생성되고 나면 기존의 펜톤반응을 따른다(Pignatello, 1992):



이에 본 연구에서는 펜톤산화를 일으키는데 촉매로 작용하는 Fe^{2+} 의 공급조건을 기존의 FeSO_4 액상 형태에서 고상의 영가철을 적용함으로써 처리조건 및 처리공법 측면에서 새로운 방법을 모색해 보았다. 본 연구에서 펜톤산화의 촉매로 사용하고자 하는 영가철이란 기계제작 공정에서 발생된 철 스크랩을 유분제거 및 산처리 등의 전처리 과정을 통하여 표면을 영가로 처리한 것이다. 이렇게 조제된 폐영가철(waste ZVI)은 고상이기 때문에 액상의 FeSO_4 를 사용하는 기존의 펜톤산화가 양수처리기법에 적용해야 하는 반면에 투수성반응벽체(Permeable Reactive Barriers; PRBs)의 반응매질로 적용이 가능하므로 처리공

법의 위치를 변화시킬 수 있다. 이렇게 PRBs공법을 적용하여 원위치(in-situ)로 지하수를 정화하게 되면 후처리 및 정화과정에서 동력이 필요 없으므로 기존의 P&T 공법보다 경제적이라고 볼 수 있다(USEPA, 2001; Boni and Scaffoni, 2009).

따라서 본 연구에서는 중성영역에서 폐영가철을 Modified Fenton's Oxidation(MFO)의 촉매로 적용함과 동시에 PRBs 반응매질로 적용한 MFO-PRBs의 MTBE 저감가능성을 확인하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험재료

MTBE 인공오염수 조제 및 MTBE, 중간부산물 분석을 위해 사용된 시약은 다음과 같다. MTBE(99.8%, Aldrich), tert-butyl formate(TBF, 99%, Aldrich), tert-butyl alcohol(TBA, 99.5%, Aldrich) 및 methyl acetate(MA, 99.5%, Aldrich), Acetone(99.9%, J.T Baker). 펜톤반응 및 인공오염수의 pH 조절을 위해 과산화수소(35%, Junsei), NaOH(35%, Daejung), HCl(35%, Daejung)이 사용되었다.

또한 본 연구에서 사용한 폐영가철은 기계 제작공정 중 선박작업에서 발생하는 박편형태의 철부산물(Steel scrap)을 전처리하여 이용하였다. 철박편의 밀도는 약 7 g/cm^3 이고, 표면에는 절삭유와 같은 유분이 묻어있는 상태였다(박상현, 2003; 환경부, 2005).

철박편은 체가름하여 2~10 mm의 크기만을 선별한 다음 영가로 표면처리하기 위해서 두 단계의 전처리과정을 거쳤다. 먼저 표면의 유분을 제거하는 과정으로 철박편을 유기용매에 담가 초음파 추출을 반복 실시한 후 풍건하였다. 다음으로 2M의 염산용액에 침지하여 표면을 산으로 부식시킨 후 pH 6.5~7이 될 때까지 흐르는 수돗물로 세척하였다. 이러한 처리과정을 거쳐 조제된 폐영가철은 건조 후 사용하였다(Fig. 1).

2.2. 회분식실험

본 회분식실험의 목적은 pH조건에 따른 MTBE 저감률을 분석하여 중성에서의 처리효율을 예측하고, 최적 처리조건에 따른 처리수의 특성을 파악하여 컬럼실험에 필요한 인자를 도출하는데 있다.

실험방법은 300 mL 유리병에 질소 폭기하여 탈기된 Deionized water를 넣고 450 mM의 H_2O_2 를 조제한 다음 0.1 N HCl과 0.1 N NaOH를 사용하여 pH를 조절하였다.



Fig. 1. Zero-valent iron from waste steel scrap.

그런 다음 MTBE를 주입하여 1 mM이 되도록 하고, 10%(w/v)의 폐영가철을 넣은 후 Headspace 없이 밀봉하였다. 이렇게 조제된 시료는 Shaking Incubator(Jeoi Tech, SI-600R)에서 20°C, 150 rpm 조건으로 24시간 반응시켰으며, 반응 전, 후의 시료에 대한 MTBE 농도와 pH를 분석하였다. 상기의 실험방법을 바탕으로 본 회분식실험에서는 중성영역에서의 MTBE 저감가능성 확인 및 최적 H₂O₂ 주입비율을 결정하였다.

2.3. 컬럼실험

회분식실험결과를 토대로 MFO-PRBs에 의한 MTBE의 오염 지하수 처리특성을 파악하고자 컬럼실험을 수행하였다.

본 연구에서 사용된 컬럼의 용량은 715.7 cm³이며, 내부 직경은 4.5 cm, 높이는 45 cm로 원통형이며, 재질은 비반응성 유리이다. 컬럼내 인공 MTBE 오염 지하수의 흐름은 상향류식이 되도록 제작하였다. 또한 컬럼내 유체가 흐를 때 오염물질의 저감 특성을 모니터링하기 위하여 시료채취 포트를 설치하였으며, 오염물질이 유입(inlet)되는 부분과 유출(outlet)되는 부분 및 전단 컬럼과 후단 컬럼 사이에 3-way valve(HVP3-3 valve, Hamilton)를 설치하여 각각 시료채취가 가능하도록 제작하였다(Fig. 2).

컬럼은 2단으로 구성하였으며, 전단에는 PRBs 반응매질로서 폐영가철(입자크기 2~10 mm)을 충전 하였고, 후단에는 입자크기 0.425~0.85 mm 표준사(sea sand, Wako社)를 충전 하여 일반토양을 모사하였다.

2.4. 분석

인공오염지하수의 MTBE 및 중간부산물들의 분석을 위해 목적물질을 GC바이알에 Headspace없이 분취한 후 Gas Chromatography(GC-2010, Shimadzu)내 Auto-sampler로 Direct Injection하였다. GC에 장착된 검출기의 종류는 Flame Ionization Detector(FID)이고, 컬럼은 Capillary column(Model DB-VRX; 60 m × 0.25 mm × 1.4 μm, Agi-

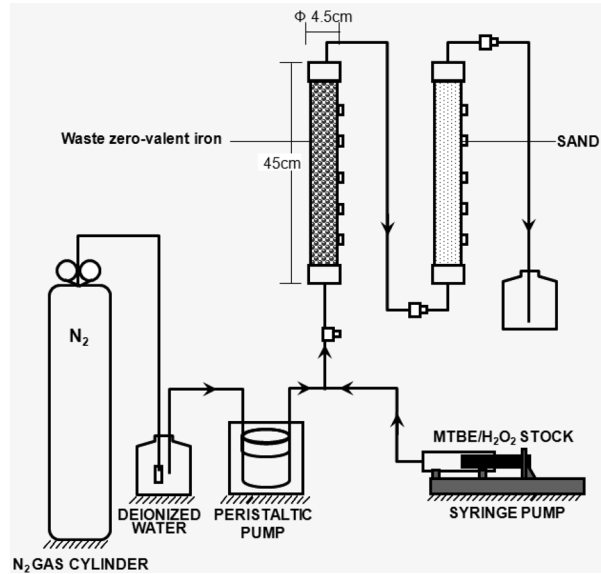


Fig. 2. Diagram of a bench-scale MFO-PRB system.

lent Technologies)이었다. 오븐은 초기온도 40°C에서 26 분간 유지 후 분당 7°C의 속도로 96°C까지 승온시켰으며, 온도유지시간(Holding Time)은 주지 않았다. 운반가스로 사용된 헬륨의 유속은 0.64 ml/min이며, Split ratio는 1 : 50이었다.

시료에 존재하는 T-Fe의 농도는 Ferover Method (USEPA Approved)에 준하여 Ferover Iron Reagent로 발색 후 510 nm에서 Spectrophotometer(DR5000, Hach)로 측정하였다. 또한, Fe²⁺의 농도는 1,10-Phenanthroline method(Exam. of Water and Waste Water)에 준하여 Ferrous Iron Reagent로 반응 후 T-Fe과 동일 파장에서 측정하였다. 여기서 Fe³⁺의 농도는 T-Fe 농도에서 Fe²⁺ 농도를 뺀 값으로 계산하여 구하였다.

본 대상 시료의 기본수질항목으로는 pH, ORP, DO 및 EC를 측정하였으며, 측정 장비는 Multi-Meter(Multi 340i, WTW)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 회분식실험 결과

폐영가철을 이용한 MFO(Modified Fenton Oxidation)에 의한 MTBE의 반응특성 실험 중 pH에 따른 MTBE 저감효율을 분석한 결과 pH 3에서 MTBE는 100%분해되어 고전적인 펜톤산화의 최적 pH와 동일하게 나타났으며, pH 7에서도 약 50% 저감되어 중성영역에서도 저감이 가능함을 확인하였다(Fig. 3).

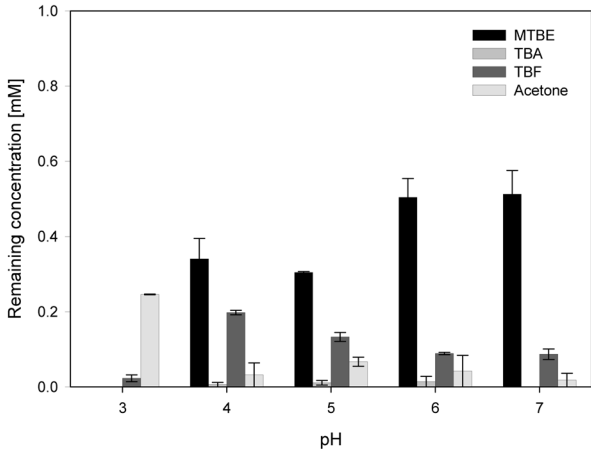


Fig. 3. Effect of pH on MFO of MTBE using waste ZVI in 24 hr batch experiments ([MTBE] = 1 mM, [H₂O₂] = 450 mM, waste ZVI = 10%).

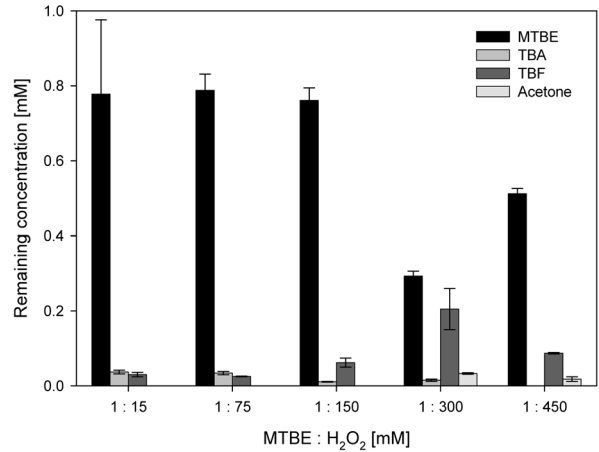


Fig. 5. Effect of H₂O₂ dose on MFO of MTBE in 24 hr batch experiments.

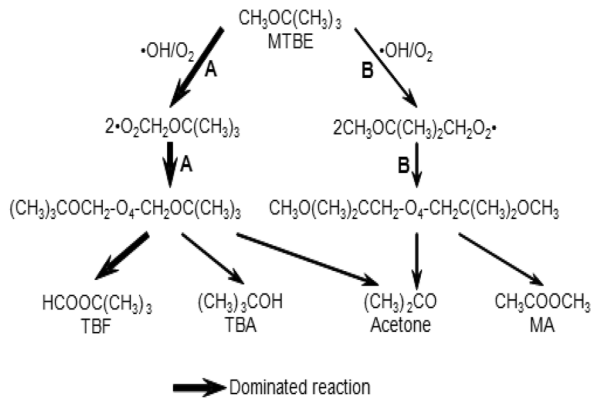


Fig. 4. Proposed pathways for the decomposition of MTBE by Fenton's reagent (Xiang-Rong Xu et al., 2004).

고전적인 펜톤산화에 의한 MTBE의 분해경로는 2가지 경로(주경로 - TBA, TBF, Acetone 생성, 부경로 - MA, Acetone 생성)가 있을 수 있는데, MFO에 의한 MTBE가 분해된 후 유출수에서 daughter compound의 분석을 수행한 결과 MA는 정량한계 이하로 불검출 되었으며, 반면에 TBF, TBA가 주로 분석되었기 때문에 본 MFO에 의한 MTBE 분해경로는 주경로를 따랐다고 사료된다(Fig. 4) (김민경 · 공성호, 2006).

pH 7일 때 MTBE 분해율은 pH 3에 비해 다소 떨어지나, 과산화수소를 적정량 주입할 경우 처리효율이 상승할 가능성이 있으므로 pH 7에서 MTBE:H₂O₂의 물 비율[mM](1:15 ~ 1:450)을 달리하여 최적 H₂O₂ 주입량을 결정하였다. 이 때 폐영가철은 10%, MTBE는 1mM로 동일하게 적용하였으며, 실험결과 MTBE:H₂O₂가 1:300

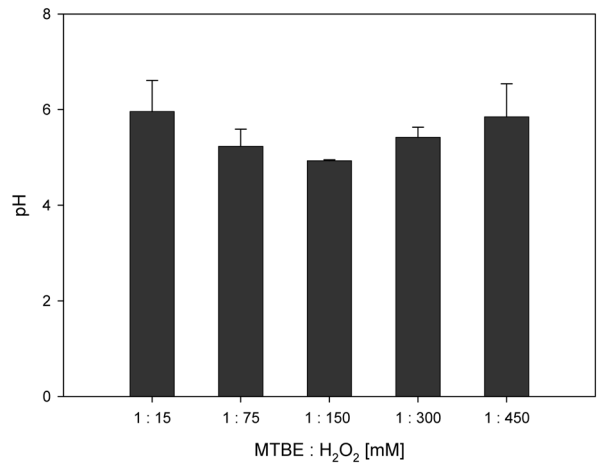


Fig. 6. pH changes after 24 hr MFO of MTBE.

[mM]일 때 MTBE의 분해율이 약 71%로 가장 높은 처리효율을 보였다(Fig. 5). 물 비 1:15 ~ 1:150[mM]에서는 MTBE의 분해율이 약 20%로 낮은 편이었으며, 분해율이 낮은 이유는 과산화수소 농도가 충분하지 않아 OH 라디칼 발생량이 적었기 때문인 것으로 사료된다. 1:450[mM]에서는 MTBE의 분해율이 약 66%로서 1:300[mM]일 때보다 과산화수소 농도가 더 높은 반면 분해율은 낮은 결과를 나타내어 적합한 조건이 아님을 알 수 있었다. 이는 과산화수소가 radical scavenger로 작용하였기 때문으로 판단된다(Martinez et al., 2003).

MTBE:H₂O₂의 물비 1:300[mM]에서 반응 후의 pH는 5.4로서 국내 지하수수질보전등에관한규칙에 명시된 공업용수기준 pH 5~9를 만족하고 있었다(Fig. 6). 초기 pH 7에서 반응 후 pH가 5.4로 낮아진 요인으로는 Fe³⁺이 높

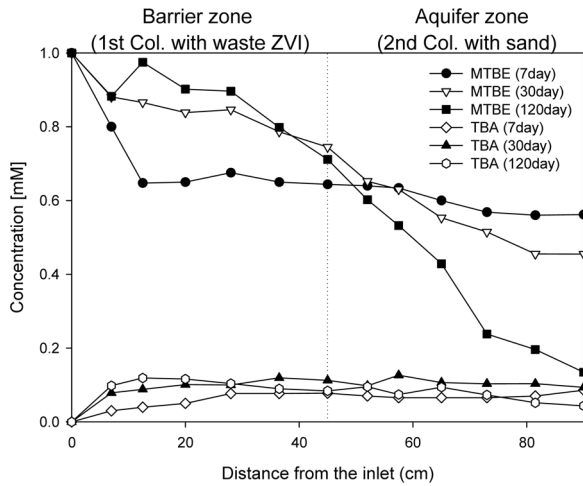
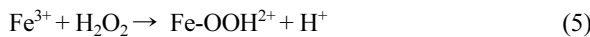
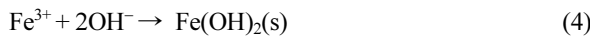


Fig. 7. MTBE and intermediate compound concentration profiles along the MFO-PRB systems.

은 pH로 인해 침전 제거되어 수산화이온을 소모함과 동시에 과산화수소와 반응하여 수소이온을 발생하였기 때문인 것으로 사료된다.



3.2. 컬럼실험결과

컬럼은 회분식 실험결과를 토대로 유입수가 pH 7인 조건에서 MTBE : H₂O₂가 1 : 300 mM이 되도록 H₂O₂ 농도를 조절하여 총 120일간 운영되었으며, 컬럼길이별로 채취한 시료의 분석 결과에 의하면 컬럼 운영 초기(7일 후)의 MTBE 분해율은 약 44%였으나, 장기적인 컬럼운영(120일 후에 의해 MTBE 분해율이 87%로 상승되었음을 확인할 수 있었다. 또한 컬럼에서 전단의 폐영가철층을 지난 뒤 모래층에서도 MTBE의 분해가 일어났으며, 시간이 지남에 따라 전단보다 후단에서의 MTBE 분해율이 증가하는 경향을 나타내었다(Fig. 7). MTBE의 흡착계수(Koc)는 그 값이 11로 토양입자나 유기물에 쉽게 흡착되기 어려운 낮은 값을 가지고 있으며, 이는 모래층에서의 흡착이 거의 일어나지 않음을 나타낸다.

이러한 두 가지 저감특성은 컬럼의 장기운영에 의해 Fe³⁺의 농도가 증가된 것과 관계된 것으로 보인다(Fig. 8). 시간에 따라 MTBE 분해율이 증가된 것은 회분식실험과 달리 컬럼실험에서는 지하수 환경을 모사하여 질소가 퍼진 유입수가 공급되었기 때문인 것으로 사료된다. 즉, 회분식실험에서는 발생된 Fe³⁺가 침전제거된 것과 달리 컬

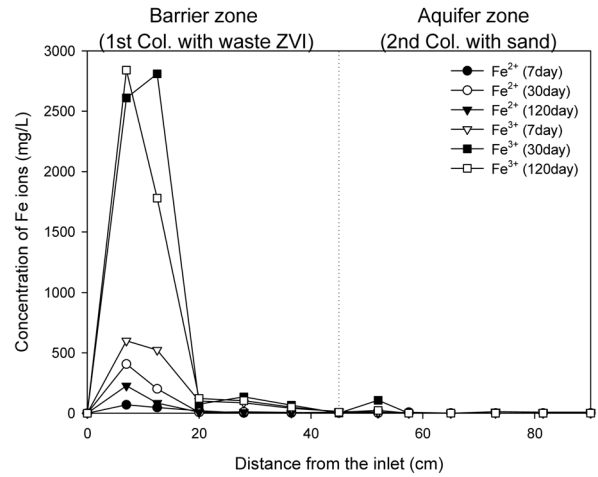


Fig. 8. Fe ion profiles along the MFO-PRB systems.

럼실험에서는 Fe²⁺, Fe³⁺ 모두 펜톤반응에 촉매로 사용됨과 동시에 펜톤 산화반응에 의해 유기물이 산화 분해될 때 철 이온은 Fe²⁺와 Fe³⁺ 사이를 순환하기 때문이다. 촉매기능을 지닌 Fe²⁺는 과산화수소로부터 ·OH를 발생시키고 Fe³⁺로 산화된다. 이때 발생된 ·OH는 유기물을 분해하여 유기물 라디칼(R·)을 만들며 이 유기물 라디칼에 의해 Fe³⁺는 다시 Fe²⁺로 환원되고 유기물 라디칼은 결국 산화 분해 된다(박성호, 2005). 일반적으로 Fe³⁺에서 Fe²⁺로 환원되는 속도는 매우 느린 편이나, 본 실험에서는 지하수 환경을 모사하고자 유입수를 질소로 퍼징하여 혐기성 조건으로 컬럼으로 유입되었기 때문에 상대적으로 환원속도가 빨랐을 것으로 추정된다. 또한, 폐영가철이 충전된 전단 컬럼보다 모래층이 충전된 후단에서 MTBE 처리효율이 높아진 것은 전단에 존재하는 Fe³⁺의 유기물 처리속도가 현저히 느리기 때문에, 전단이 아닌 후단에서 저감된 농도를 보이는 것으로 판단된다. Fenton reaction은 Fe²⁺와 H₂O₂가 반응하여 발생하는 OH라디칼에 의한 유기물 분해를 가장 기본적인 메커니즘으로 하여, 이후 연속으로 진행되는 반응을 보면 Fe²⁺는 Fe³⁺와 Fe²⁺를 순환하면서 HO₂ 라디칼(·HO₂), 유기물라디칼(R·) 및 ROO· 등의 다양한 형태와 분해반응이 진행되는데 이 때 Constant k는 각기 다르긴 하나 MTBE가 분해된다. 따라서 폐영가철층을 지난 모래층에서 MTBE 분해가 일어난 것은 MFO에 의한 것으로 볼 수 있다.

컬럼의 최종 유출수의 pH는 6~8사이를 유지하여 국내 지하수수질보전등에관한규칙에 명시된 공업용수기준 pH 5~9를 만족하였다(Fig. 9).

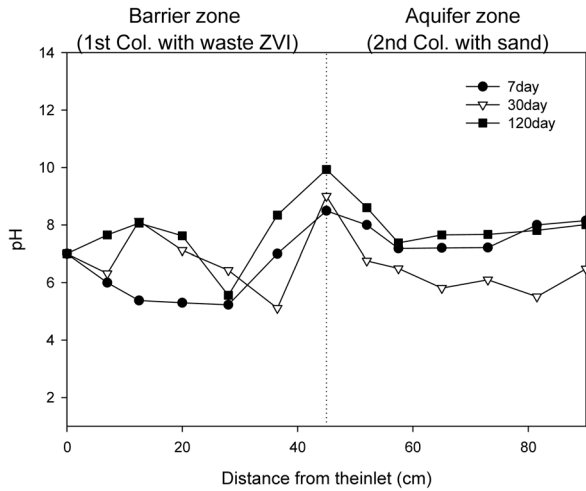


Fig. 9. pH profiles along the MFO-PRB systems.

4. 결 론

본 연구에서는 자동차 연료의 효율을 개선하는 목적으로 휘발유에 첨가되는 MTBE로 오염된 지하수의 처리방안으로서 변형된 펜톤산화(Modified Fenton Oxidation; MFO)원리와 투수성반응벽체(PRBs) 공법을 융합한 MFO-PRBs 기법의 적용가능성을 모색하였다. 따라서 회분식 실험을 통하여 폐영가철을 적용한 MFO의 최적 처리조건 및 중성에서의 처리가능성과 컬럼실험을 수행하여 PRBs의 적용가능성에 대하여 다음과 같은 결론을 갖되자 한다.

1. pH조건에 따른 MTBE 분해특성에 대하여 회분식 실험을 수행한 결과 pH 7에서 MTBE가 약 50% 저감되어 중성에서도 처리가능성이 있음을 확인하였다. 이렇게 기존 펜톤산화와 달리 중성에서 처리가 가능한 이유는 폐영가철이 FeSO₄보다 Fe²⁺로 이온화되는 산화력이 높기 때문인 것으로 판단된다.

2. pH 7에서 MTBE:H₂O₂의 최적 몰 비[mM]를 도출한 결과는 1:300으로 이 때 MTBE 처리효율은 71%였다. 과산화수소가 최적 양보다 적을 경우에는 OH라디칼 생성이 충분하지 않았고, 이보다 많을 경우에는 radical scavenger 현상에 의해 MTBE 처리효율이 낮은 것으로 보인다.

3. 상기 회분식 실험결과에 준하여 컬럼실험을 수행하였으며, 120일간 컬럼을 운영한 결과 유출수의 최종 MTBE 분해율은 87%였다. 이때 폐영가철로 충전된 매질에서 뿐 아니라 모래로 충전된 부분에서도 지속적인 운영에 의해 MTBE의 처리효율이 상승되었다. 이는 오염지하수에 PRBs 설치시 반응매질을 통과한 이후 일반 대수

층에서도 처리의 지속성이 있고, 장기적인 운영에 의해 처리효율이 높아질 수 있음을 나타내는 것으로 사료된다.

따라서 물질의 특성상 물리·화학적 및 생물학적으로 처리가 어려운 MTBE에 의해 오염된 지하수의 복원방법으로 폐영가철을 사용한 MFO-PRBs 기법이 고전적인 양수처리기법에 의한 펜톤산화와 달리 중성에서도 적용 가능한 것으로 볼 수 있다. 이는 폐자원의 재활용 측면과 처리기법의 다양성 측면에서 의미를 둘 수 있다.

사 사

본 연구는 환경부 “토양지하수오염방지기술개발사업”으로 지원받은 과제임(173-092-014).

참 고 문 헌

김민경, 공성호, 2006, Modified Photo-Fenton Reaction을 이용한 Methyl Tert-butyl Ether(MTBE)의 분해 Kinetic 및 메커니즘 규명에 관한 연구, 지하수토양환경, **11**(6), 69-75.

박상현, 2003, 과산화타이타늄을 이용한 반응벽체에 관한 연구, 공학석사학위논문, 서울시립대학교.

박성호, 2005, Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺/H₂O₂시스템을 이용한 펜톤 반응의 특성, 공학석사학위논문, 서울시립대학교.

박준범, 백현욱, 2005, MTBE(Methyl Tertiary Butyl Ether)에 의한 지반 오염의 문제점과 대책, 한국지반공학회, **21**, 45-56.

환경부, 2005, 페타이어 박편 및 제강슬래그를 이용한 M-PRB (Multi- Permeable Reactive Barrier)의 침출수 확산방지 및 부지 재활용 방안연구.

환경부, 2006, 주유소사용 지하수, MTBE[연료첨가제] 검출확인, 보도자료.

Arturo A. Burbano, Dionysios D. Dionysiou, Makram T. Suidan and Teri, L., Richardson, 2003, Chemical destruction of MTBE using Fenton's Reagent: effect of ferrous iron/hydrogen peroxide ratio, *Water Science and Technology*, **47**, 165-171.

Ewa M. Siedlecka, Anna Wieckowska, Piotr Stepnowski, 2007, Influence of inorganic ions on MTBE degradation by Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, **147**, 497-501.

Jochen H. Damm, Christopher Hardacre, Robert M. Kalin, Kayleen P. Walsh, 2002, Kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether(MTBE) by potassium permanganate, *Water Res.*, **36**, 3646-3678.

John A. Bergendahl, Timothy P. Thies, 2004, Fenton's oxidation of MTBE with zero-valent iron, *Water Res.*, **38**, 327-334.

Maria Rosaria Boni, Silzia Sbaiffoni, 2009, The potential of compost-based biobarriers for Cr(VI) removal from contami-

nated groundwater; Column test, *J. Hazard. Mater.*, **166**, 1087-1095.

Pignatello, J.J., 1992, Dark and photoassisted Fe³⁺-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, **26**(5), 944-51.

Pourbaix, M., 1996, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, Oxford: Pergamon Press.

San, N., Martinez, S., and Fernandez, J.F., 2003, Development of a wastewater treatment process ; reductive dehalogenation of chlorinated hydrocarbons by metals, *Environmental progress*, **15**(1), 38-47.

She-Jiang Liu, Bin Jiang, Guo-Qiang Huang, Xin-Gang Li, 2006, Laboratory column study for remediation of MTBE-con-

taminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier, *Water Res.*, **40**, 3401-3408.

Song Hong, Huichun Zhang, Christial M. Duttweiler, Ann T. Lemley, 2007, Degradation of methyl tertiary-butyl ether (MTBE) by anodic Fenton treatment, *J. Hazard. Mater.*, **144**, 29-40.

U.S. EPA., 2001, Cost analyses for selected groundwater cleanup projects; Pump and Treat System and Permeable Reactive Barriers, Solid Waste and Emergency Response(5102G), USEPA, 542-R-00-013.

Xiang-Rong Xu, Zhen-Ye Zhao, Xiao-Yan Li, Ji-Dong Gu, 2004, Chemical oxidative degradation of methyl tert-butyl ether in aqueous solution by Fenton's reagent, *Chemosphere*, **55**, 73.