

ZASTOSOWANIE PROCESU FENTONA DO OCZYSZCZANIA ŚCIEKÓW GARBARSKICH

Lucyna Przywara¹

¹ Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej, Instytut Ochrony i Inżynierii Środowiska, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała, e-mail: l.przywara@ath.bielsko.pl

STRESZCZENIE

W artykule omówiono badania, których celem było określenie efektywności oczyszczania ścieków garbarskich w procesie pogłębionego utleniania z zastosowaniem odczynnika Fentona. Proces przeprowadzono stosując różne dawki żelaza zmieniane w zakresie od 0,056 g Fe²⁺/dm³ do 0,56 g Fe²⁺/dm³, H₂O₂ od 0,34 g/dm³ do 5,44 g/dm³ i w zakresie pH od 2,5 do 3,5. Ścieki scharakteryzowano wykonując oznaczenia podstawowych wskaźników fizyko-chemicznych (pH, przewodność, ChZT, chrom, azot amonowy). Badano także możliwość zastosowania procesu koagulacji przy użyciu koagulantu SAX 18. Efektywność procesu określono w oparciu o zmiany głównie wartości zanieczyszczeń organicznych określonych jako ChZT. Skuteczność procesu Fentona prowadzonego dla dawki Fe²⁺ na poziomie 0,56 g Fe²⁺/dm³ i H₂O₂ 4,08 g/dm³ wynosiła 80% zmniejszenia ChZT w stosunku do ścieków surowych i była wyraźnie wyższa niż w przypadku procesu koagulacji.

Słowa kluczowe: ścieki garbarskie, zanieczyszczenia organiczne, odczynnik Fentona

APPLICATION OF FENTON'S PROCESS FOR TREATMENT OF TANNERY WASTEWATER

ABSTRACT

The aim of this study was to treat of tannery wastewater with the chemical advanced oxidation using Fenton reagent. Advanced oxidation process was carried out using different doses of iron (Fe²⁺) changes from 0.056 g Fe²⁺/dm³ to 0.56 g Fe²⁺/dm³ and H₂O₂ from 0.34 g/dm³ to 5.44 g/dm³. The wastewater samples were characterized for the concentration of chemical oxygen demand (COD), chromium, ammonia and pH, conductivity. The possibility of using the coagulation process using SAX 18 was also investigated. The efficiency of the applied processes was monitored by change mainly of chemical oxygen demand (COD). The maximum COD removal was 80% for Fenton's oxidation process at pH 3.0, Fe²⁺ (0.56 g Fe²⁺/dm³) and H₂O₂ (4.08 g/dm³) and significantly higher than in the case of the coagulation process.

Keywords: tannery wastewater, COD removal, Fenton's reagent

WSTĘP

Ze względu na wysoką zawartość związków organicznych określonych jako ChZT zależną w procesach garbarskich od organicznych pozostałości skór i skórek oraz niewykorzystanych w pełni środków chemicznych (np. kwasy organiczne, garbniki, tłuszcze itp.) i stężenia chromu w myśl coraz bardziej restrykcyjnych unormowań prawnych ścieki z produkcji skór muszą być poddawane oczyszczaniu. Jednakże ścieki te są trudniejszym medium do oczyszczania niż na przykład ścieki komunalne. Dlatego też, konwencjonalne procesy oczyszczania fizykochemiczne

[Song i in. 2004, Kowalik i in. 2009, Chowdhury i in. 2013], chemiczne [Naumczyk i in. 2005, Ramashraya i in. 2011] czy biologiczne [Kotulska i in. 2006, Duraj i in. 2011, Mendrycka i in. 2012] z reguły są niewystarczające. W wielu przypadkach dla uzyskania wymaganych efektów końcowych konieczne jest zastosowanie kilku metod [Song 2001, Mandal i in. 2010, Ayoub i in. 2011]. Alternatywą dla konwencjonalnych metod oczyszczania mogą być zaawansowane metody oczyszczania AOP (Advanced Oxidation Processes), w tym reakcja Fentona [Mandal i in. 2010], które wykorzystują wysoki potencjał utleniający generowanych rodników hydroksylowych na

poziomie 2,8 V [Schrank i in. 2005, Ramasharya i in. 2011, Abdel-Aal i in. 2015]. Skuteczność usuwania zanieczyszczeń ze ścieków tymi metodami zależy głównie od rodzaju i ilości związków organicznych ulegających utlenieniu oraz obecności związków organicznych i mineralnych, które stymulują lub hamują powstawanie rodników hydroksyloowych OH*, a także dawek reagentów, stosunku H_2O_2/Fe^{2+} (udziału jonów żelaza) oraz odczynu w przypadku procesu Fentona [Cesaro i in. 2013]. Połączenie kompleksu zawierającego jony Fe^{2+} i reagent (H_2O_2) w zakresie pH od 2 do 4 daje katalityczny rozkład H_2O_2 z wytworzeniem rodników hydroksyloowych OH* [Neyens and Baeyens 2003]. Mechanizm reakcji obejmuje wiele etapów i są to głównie reakcje rodnikowe [Barbusiński 2009].

Utlenianie metodą Fentona jest jedną z najbardziej skutecznych metod służących do usuwania zanieczyszczeń ze ścieków. Ponad to zaletą reakcji Fentona jest to, że poza procesami utleniania zachodzi również koagulacja zanieczyszczeń [Xing i in. 2006].

Główne rozbieżności uzyskiwanych wyników związane są z rodzajem ścieków garbarskich użytych do badań, ale również dawką stosowanych reagentów, czyli siarczanu żelaza często wyrażonych jako Fe^{2+} i nadtlenku wodoru wykorzystywane do usunięcia związków organicznych. Badania omówione w pracy Mandal i in. [2010] wskazują że związki organiczne określone jako ChZT ulegają częściowemu utlenieniu podczas procesu z odczynnikiem Fentona. Skuteczność usuwania ChZT nawet przy największej dawce $FeSO_4$ ($6g/dm^3$) i $111g/dm^3 H_2O_2$ nie przekraczała 46%. Usunięcie ChZT podczas tego samego procesu z tą samą dawką $FeSO_4$, ale zwiększoną dawką H_2O_2 do $266.6 g/dm^3$ wyniosła 68 %. Autorzy pracy Abdel-Aal i in. [2015] podają, że dawka Fe^{2+} w ilości $0,8 g/dm^3$ i H_2O_2 $30 g/dm^3$ pozwala na niemal całkowite usunięcie związków organicznych w ściekach garbarskich – 90,1%.

W pracy Schrank i in. [2005] wykazano, że w przypadku ścieków po procesie koagulacji siarczanem glinu dawki reagentów Fe^{2+}/H_2O_2 – $0,1/0,5g/dm^3$ były wystarczające do usunięcia 80% związków organicznych, a stosując dawki Fe^{2+}/H_2O_2 na poziomie $0,15/0,10 g/dm^3$ uzyskano 65 % usunięcie związków organicznych.

W pracy Naumczyk i in. [2005] wykazano, że procesy łączące procesy koagulacji i pogłębionego utlenienia z odczynnikiem Fentona zwiększają wydajność usuwania związków organicznych. Na podstawie przeprowadzonych badań stwier-

dzono, że skuteczność usuwania ChZT wzrosła z 54% do 89% w porównaniu z samym utlenianiem odczynnikiem Fentona.

Celem pracy było określenie optymalnej dawki Fe^{2+} oraz H_2O_2 , stosunku Fe^{2+} do H_2O_2 użytych w metodzie Fentona oraz wpływu odczynu na uzyskiwaną efektywność oczyszczania ścieków z produkcji skór. Badano także możliwość zastosowania procesu koagulacji z zastosowaniem koagulantu SAX 18.

MATERIAŁ I METODY

Badania przeprowadzono na rzeczywistych ściekach pochodzących z garbarni zlokalizowanej w województwie mazowieckim. Proces pogłębionego utleniania z odczynnikiem Fentona przeprowadzono w naczyniach szklanych o pojemności $2 dm^3$ stosując reagenty: $FeSO_4 \times 7H_2O$ i H_2O_2 dawkowane do ścieków z garbarni w postaci roztworów o stężeniach $1m FeSO_4 \times 7H_2O/dm^3$ i $10 mH_2O_2/dm^3$.

Badania prowadzono według następujących wariantów:

- pierwszy wariant – reagenty wprowadzono w ilości od $0,056 g$ do $0,45 gFe^{2+}/dm^3$ i H_2O_2 zachowując stosunek Fe^{2+}/H_2O_2 na poziomie 1:6,
- drugi wariant – reagenty wprowadzono w ilości $0,45 gFe^{2+}/dm^3$ i H_2O_2 zachowując stosunek na poziomie 1:3, 1:6, 1:12
- trzeci wariant- reagenty wprowadzono w ilościach $0,34 gFe^{2+}/dm^3$ i $0,56 gFe^{2+}/dm^3$ oraz H_2O_2 zachowując stosunek na poziomie 1:5, 1:7
- czwarty wariant – badano wpływ różnych wartości odczynu na poziomie 2,5, 3,0 i 3,5 na efektywność obniżania wartości ChZT podczas prowadzenia procesu Fentona dla dawki Fe^{2+} w ilości $0,56 gFe^{2+}/dm^3$ i H_2O_2 zachowując stosunek na poziomie 1:7
- piąty wariant – porównano efektywność oczyszczania ścieków stosując odczynnik Fentona w ilości $0,56g Fe^{2+}/dm^3$ i H_2O_2 zachowując stosunek na poziomie 1:7, czyli tak samo jak w poprzednich badaniach oraz koagulant SAX18 w ilości $10 cm^3/dm^3$.

W celu dokładnego rozprowadzenia reagentów zastosowano szybkie mieszanie w ciągu 5 min., a następnie wolne mieszanie w ciągu 30 min. Przez kolejne 30 min. próbki ścieków poddano procesowi sedymentacji. Dodatkowo przeprowa-

dzono proces koagulacji ścieków z zastosowaniem koagulantu SAX 18 (glinian sodowy) zadozowanego w ilości $10\text{cm}^3/\text{dm}^3$ postępując w ten sam sposób, jak podczas prowadzenia procesu Fentona. Po upływie 30 min. sedymentacji z cieczy nadosadowej pobrano próby do analizy.

Efektywność procesów fizykochemicznego oczyszczania ścieków garbarskich określono głównie w oparciu o zmiany wartości zanieczyszczeń organicznych tj. chemicznego zapotrzebowania tlenu (ChZT), a w przypadku przeprowadzonych badań w wariancie piątym dodatkowo zawartość chromu.

Wszystkie oznaczenia fizykochemiczne wykonano zgodnie z metodyką przedstawioną w APHA [2005].

WYNIKI BADAŃ I DYKUSJA

Badania przeprowadzono na rzeczywistych ściekach pochodzących z garbarni, gdzie proces technologiczny garbarni rozpoczyna się od przeobrażenia półproduktu czyli tzw. skóry „wet-blue”. Zatem w procesie wyprawy skór nie występują procesy np. wapnienia i odwapniania, w których do obróbki skóry wykorzystywane są związki siarki, czyli siarczki. Natomiast w stosowanych operacjach technologicznych celem uzyskania skór o lepszych właściwościach użytkowych wykorzystywane są kwasy organiczne i nieorganiczne, sole alkaliczne, środki garbujące i substancje grzybobójcze. Ścieki garbarskie zawierają m.in. substancje rozpuszczone, zawiesiny, pozostałości związków garbujących, substancje organiczne określone jako ChZT lub BZT. Charakterystykę ścieków garbarskich wykorzystanych w badaniach przedstawiono w tabeli 1.

Analizowane ścieki garbarskie użyte do badań charakteryzowały się odczynem na poziomie ok. 4, przewodności w zakresie od 4600 do 5100 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Wartości ChZT kształtowały się na poziomie od 2770 do 5870 $\text{mg O}_2/\text{dm}^3$, a stężenie chro-

Tabela 1. Charakterystyka fizykochemiczna ścieków z przemysłu garbarskiego

Table 1. Characteristics of the tannery wastewater

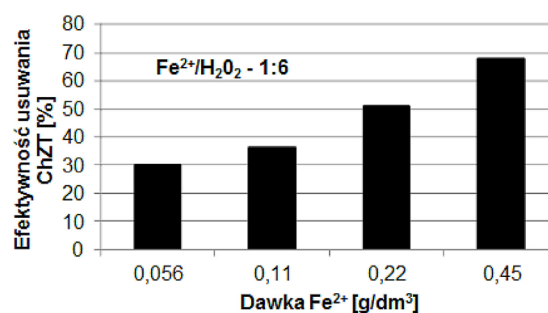
Parametr	Jednostka	Zakres wartości
pH	–	4,00- 4,25
Przewodność	$\mu\text{S}/\text{cm}$	4600 – 5100
ChZT	$\text{mg O}_2/\text{dm}^3$	2700 – 5870
Chrom	$\text{mg Cr}/\text{dm}^3$	23,00 – 45,00
Azot amonowy	$\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$	26,00- 70,5

mu od 23 do 45 $\text{mg Cr}/\text{dm}^3$, azotu amonowego od 26 do 70,5 $\text{mg N-NH}_4/\text{dm}^3$. Uzyskane wartości ChZT były zbliżone do wartości podanych przez Cooman i in. [2003], Naumczyk i in. [2005], Koltulka i in. [2006], Mandal i in. [2010] i Chowdhury i in. [2013].

Wprowadzając w pierwszym wariancie badań reagenty w ilości od 0,056 g do 0,45 g $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ i H_2O_2 zachowując stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na poziomie 1:6 uzyskano usunięcie związków organicznych wyrażonych jako ChZT od 30 do 68% co pokazano na rys. 1. Maksymalną wartość usunięcia ChZT na poziomie 68 % otrzymano dla próby przeprowadzonej z ilościami reagentów: 0,45 g $\text{Fe}^{2+}/\text{dm}^3$ i 2,72 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{dm}^3$. Stwierdzono, że wzrost efektywności usuwania związków organicznych określonych jako ChZT wzrasta wraz ze wzrostem ilości zadozowanych reagentów.

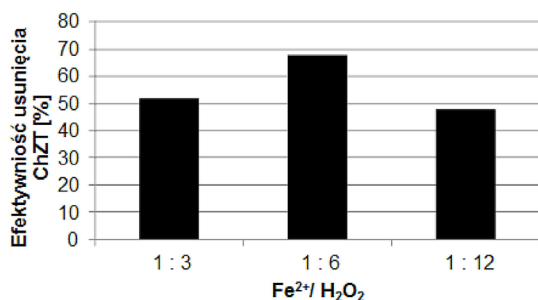
W drugim wariancie badania prowadzono dla dawki Fe w ilości 0,45 g/dm^3 wybranej na podstawie uzyskanych najlepszych rezultatów w pierwszym wariancie badań. Nadtlenek wodoru dodawano w ilości 1,36 g/dm^3 , 2,72 g/dm^3 i 5,44 g/dm^3 , aby zapewnić stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ odpowiednio 1:3, 1:6 i 1:12. Efektywność procesu Fentona określona zmniejszeniem wartości ChZT dla zastosowanych dawek wynosiła odpowiednio 52%, 68% i 48 %. Na podstawie przeprowadzonych badań w tym wariancie stwierdzono, że zwiększona dawka nadtlenu wodoru nie gwarantuje lepszej skuteczności oczyszczania ścieków garbarskich (rys. 2), co koresponduje z wynikami przedstawionymi przez Naumczyk i in. [2005].

Proces Fentona w trzecim wariancie realizowano z następującymi ilościami reagentów: 0,34 $\text{gFe}^{2+}/\text{dm}^3$ i 0,56 $\text{gFe}^{2+}/\text{dm}^3$ oraz H_2O_2 zachowując stosunek $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ na poziomie 1:5 i 1:7 (rys. 3). W tej serii badań największą efektywnością charakteryzowała się dawka Fe^{2+} w ilości



Rys. 1. Wpływ dawki Fe^{2+} na usunięcie ChZT podczas procesu Fentona

Fig. 1. Influence of the dose of Fe^{2+} on COD removal during Fenton process



Rys. 2. Wpływ stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 na usunięcie ChZT dla dawki $Fe^{2+} = 0,45 \text{ g/dm}^3$

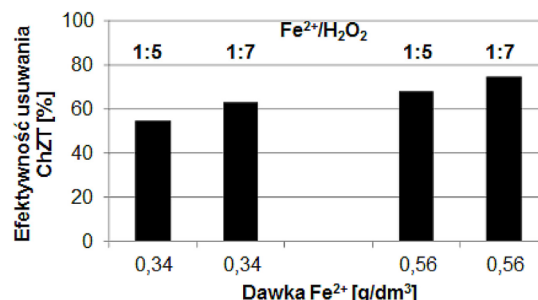
Fig. 2. Effect of ratio Fe^{2+}/H_2O_2 on COD removal for dose of $Fe^{2+} = 0,45 \text{ g/dm}^3$

$0,56 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$ dozowana w stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 jak 1:7 powodując zmniejszenie ChZT o 75%. Efektywność na poziomie 68 % uzyskana została nie tylko dla dawki Fe^{2+} na poziomie $0,56 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$ i stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 równym 1:5, ale również w serii pierwszej dla dawki $0,45 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$ i stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 równym 1:6.

Naumczyk i in. [2005] badali proces Fentona dla ścieków garbarskich o początkowej wartości ChZT na poziomie 2720 i $2417 \text{ mg } O_2/dm^3$. Dla znacznie większych dawek zastosowanych reagentów Fe^{2+} na poziomie $1 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$, prawie dwukrotnie większą niż w opisanych w tej pracy i $H_2O_2 = 4 \text{ g/dm}^3$ uzyskano jedynie 54% zmniejszenie wartości ChZT.

Podobnie w pracy Mandal i in. [2010] wykazano, że w procesach oczyszczania ścieków garbarskich stosując odczynnik Fentona można usunąć ChZT tylko częściowo – maksymalnie 68 % przy użyciu $6 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$ i $266 \text{ g/dm}^3 H_2O_2$. Natomiast Schrank et al. [2004] uzyskali znacznie lepszą skuteczność utleniania związków organicznych wyrażonych jako ChZT na poziomie 90%.

W oparciu o uzyskane wyniki poprzedniej serii badań podczas wykonywania kolejnej serii badań polegającej na określeniu wpływu różnych wartości odczynu na efektywność obniżania wartości ChZT podczas prowadzenia procesu Fentona wybrano dawkę Fe^{2+} w ilości $0,56 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$ i H_2O_2 zachowując stosunek stężeń na poziomie 1:7. Badania przeprowadzono kolejno dla pH 2,5; 3,0; 3,5. Ścieki surowe charakteryzowały się pH równym 4,0, w związku z tym ścieki wymagały dodatkowego zakwaszenia. W celu zakwaszenia ścieków zastosowano kwas solny o stężeniu 1 mol/dm^3 . Na podstawie badań wykonanych w czwartej serii pomiarowej stwierdzono, że efektywności usunięcia związków organicznych, wyrażonych wskaźnikiem ChZT ukształtowały



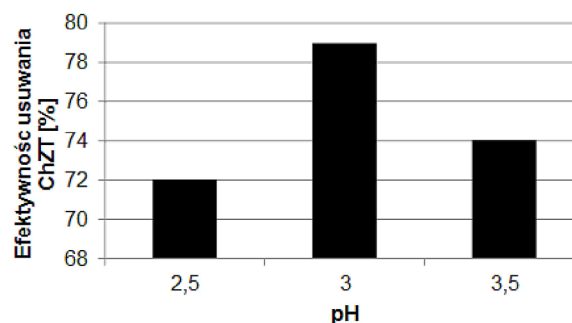
Rys. 3. Wpływ dawki Fe^{2+} oraz stosunku Fe^{2+}/H_2O_2 na usunięcie ChZT

Fig. 3. Influence of the dose of Fe^{2+} and ratio Fe^{2+}/H_2O_2 on COD removal

się od 72% dla pH 2,5; przez 74% dla pH 3,5 po 79% dla pH 3,0. W związku z powyższym dla prowadzenia procesu Fentona za optymalne wybrano pH równe 3,0 (rys. 4). Taka wartości również prezentowana były jako optymalna w pracach Cesaro i in. [2013], Lofrano i in. [2013] and Abdel –Aal i in. [2015].

Wykonanie czterech pierwszych serii pomiarowych pozwoliło na ustalenie najbardziej optymalnych parametrów dla prowadzonej reakcji Fentona: dawka $Fe^{2+} = 0,56 \text{ g } Fe^{2+}/dm^3$ i $4,08 \text{ g } H_2O_2/dm^3$, a pH na poziomie 3. Dla porównania przeprowadzono również koagulację przy zastosowaniu koagulantu – SAX 18, w ilości $10 \text{ cm}^3/dm^3$. Koagulant SAX 18 to wodny roztwór glinianu sodowego, który obecnie stosuje się w garbarni (z której pochodzą ścieki do badań), do ich podczyszczania. Otrzymane procentowe zmniejszenie wartości badanych parametrów dla tej serii badań wykonanej dla dwóch partii ścieków o różnym składzie zestawiono w tabeli 2.

Na podstawie wyników zebranych w tabeli 2, stwierdzono, że efektywność usunięcia ChZT wyniosła od 79 do 81% dla odczynnik Fentona,



Rys. 4. Wpływ pH na usuwanie ChZT podczas procesu Fentona

Fig. 4. Influence of pH on COD removal during Fenton process

Tabela 2. Efektywność procesu Fentona i koagulacji
Table 2. Efficiency of Fenton process and coagulation

Parametr	Jednostka	Ścieki surowe I	Koagulacja SAX 18	Odczynnik Fentona	Ścieki surowe II	Koagulacja SAX 18	Odczynnik Fentona
pH	–	4,0	5,3	3,0	4,25	5,4	3,0
ChZT	mgO ₂ /dm ³	2700	58,2%	80,6%	5875	28,3%	79%
Chrom	mgCr/dm ³	45,0	66%	94%	23,0	91%	98%

dla koagulacji z wykorzystaniem SAX18 efekt usuwania zanieczyszczeń organicznych jedynie w zakresie od 28 do 58%. W przypadku chromu uzyskano zmniejszenie zawartości chromu w ściekach po zastosowaniu odczynnika Fentona o 94–98%, a po koagulacji o 66–91%.

WNIOSKI

Analiza wyników badań przeprowadzonych w celu określenia możliwości oczyszczania ścieków garbarskich z wykorzystaniem procesu Fentona i koagulacji koagulantem SAX 18 pozwoliła na sformułowanie następujących wniosków:

1. Ścieki garbarskie można podczyszczać zarówno za pomocą odczynnika Fentona, jak również procesu koagulacji, przy czym efektywność procesu koagulacji w usuwaniu związków organicznych określonych jako ChZT jest znacznie niższa od procesu Fentona.
2. Największą skuteczność oczyszczania ścieków garbarskich w procesie Fentona uzyskano dla dawek reagentów Fe²⁺/H₂O₂ – 0,56/4,08 g/dm³ odpowiadającymi stosunkowi Fe/H₂O₂ jak 1:7. Efektywność tak prowadzonego procesu wyrażona zmniejszeniem ChZT wyniosła 81%.
3. Wartość odczynu na poziomie 3 dla oczyszczania ścieków garbarskich z odczynnikiem Fentona jest optymalna.

PIŚMIENNICTWO

1. Abdel-Aal E.A., Farghaly F. E., Abdel-Wahed R.T., El-Shahat M.F. 2015. Treatment of Industrial Wastewater Using Advanced Oxidation Processes. *International Journal of Scientific in Agricultural Sciences*, 2(Proceedings), 68–78
2. APHA.2005. *Standarts Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21 ed. America Public Health Associoaton. Washington
3. Ayoub G.M., Hamzeh A., Semerjian. 2011. Post treatment of tannery wastewater using lime/bittern coagulation and activated carbon adsorption. *Desalination*, 273, 359–365.
4. Barbusiński K. (2009). Fenton reaction- controversy concerning the chemistry. *Ecological Chemistry and Engineering S*, 16, 3, 347–358.
5. Cesaro A. Naddeo V., Belgiorno V. 2013. Wastewater treatment by combination of advanced oxidation processes and conventional biological systems. *Bioremediation and Biodegradation* 4, 18, 1–8.
6. Kowalik A., Kluziński W., Gierycz P. 2009. Microfiltration and ultrafiltration of tannery wastewaters. *Problemy eksploatacji*, 1, 135–144.
7. Chowdhury M., Mostafa M.G., Tapan Kumar Biswas, Ananda Kumar Saha. 2013. Treatment of leather industrial effluents by filtration and coagulation processes. *Water Resources and Industry*, 3, 11–22.
8. Cooman K., Gajardo M., Nieto J., Bornhardt C., Vidal G. 2003. Tannery Wastewater Characterization and Toxicity Effects on *Daphnia* spp. *Environmental Toxicology*, 18, 45–51.
9. Durai G., Rajasimman M. 2011. Biological Treatment of Tannery Wastewater – A Review. *Journal of Environmental Science and Technology*, 4, 1–17.
10. Kotulska M., Ozonek J. 2006. Oczyszczanie ścieków garbarskich na biologicznym złożu zanurzonym. *Gaz, woda i technika sanitarna*, 12, 29–33.
11. Lofrano G, Meriç S, Zengin GE, Orhon D. 2013. Chemical and biological treatment technologies for leather tannery chemicals and wastewater: A review. *Science of the Total Environment*, 461–462, 265.
12. Mandal T., Dasgupta D., Mandal S., Datta S. 2010. Treatment of leather industry wastewater by aerobic biological and Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 180, 204–211.
13. Mendrycka M., Stawarz M. 2012. Zastosowanie biopreparatu wspomagającego oczyszczanie ścieków garbarskich osadem czynnym. *Inżynieria Ekologiczna*, 28, 43–56.
14. Naumczyk J., Rusiniak M. 2005. Physicochemical and chemical purification of tannery wastewaters. *Polish Journal of Environmental Studies*,

- 14 (6), 789–797.
15. Neyens E., Baeyens J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*. 98 (1–3), 33–50.
16. Rameshraj D., Suresh S. 2011 .Treatment of Tannery Wastewater by Various Oxidation and Combined Processes Review. *J. Environ. Res.* 5(2), 349360.
17. Schrank S.G., Jose H.J., Moreira R.F.P.M., Schroder H.F.2004. Comparison of different Advanced Oxidation Process to reduce toxicity and mineralization of tannery wastewater. *Water Science Technology*, 50 (5), 329–334.
18. Song Z., Williams C.J, Edyvean R.G.J. 2001. Coagulation and anaerobic digestion of tannery wastewater. *Trans IChemE*. 79, 23–28.
19. Xing M.Y., Can D., Godefraid B., Yang J. 2006. Treatment of pharmaceutical wastewater containing recalcitrant compounds in a Fenton-coagulation process. *Journal of Environmental Science*, 18(3), 459–463.