

PEROKSIDNA OKSIDACIJA SULFIDA U OTPADNIM VODAMA KOŽARSKE INDUSTRIJE

Ljiljana Vukić¹
vukilj@gmail.com

¹Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, 78000 Banja Luka, Republika Srpska, BiH

Izvod

Visoke koncentracije sulfida u zbirnim otpadnim vodama kožarske industrije direktni su uzročnici veoma izražene toksičnosti ovog efluenta. Stoga ih je potrebno ukloniti postupkom oksidacije. Vodonik-peroksid je oksidaciono sredstvo koje sve više ima ulogu „prijatelja životne sredine“ budući da se višestruko koristi za prečišćavanje, detoksikaciju i uklanjanje mirisa iz otpadnih voda i otpadnih gasova. Obrada otpadnih voda pomoću H_2O_2 može se koristiti kao izdvojeni postupak ili kao poboljšanje već postojećeg mehaničkog ili biološkog procesa obrade. U provedenim istraživanjima H_2O_2 je korišten za oksidaciju sulfida u uzorcima zbirnih otpadnih voda od prerade kože, nakon izvršenog gravitacionog taloženja. Varirani su: koncentracija H_2O_2 , temperatura i vrijeme oksidacije. Postignuti stepen oksidacije sulfida dostizao je 87,9-99,6 %, na temperaturi $t = 22^\circ C$, uz istovremenu redukciju HPK vrijednosti od 25-35 %. Verifikacija uspješnosti obrade otpadnih voda vodonik-peroksidom potvrđena je putem testova toksičnosti na *Daphnia magna*. Rezultati iskazani kao 24-96hLC50 pokazali su značajan pad toksičnosti, odnosno obrađena otpadna voda je gotovo 100 puta manje toksična u odnosu na inicijalne uzorke vode.

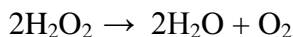
Ključne riječi: vodonik-peroksid, oksidacija sulfida, HPK, testovi toksičnosti.

UVOD

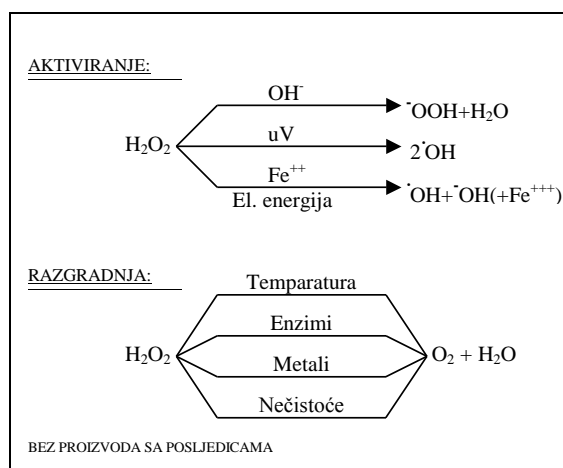
Otpadne vode kožarske industrije sadrže visoke koncentracije sulfida, koje potiču iz procesne operacije luženja kože. Budući da su sulfidi nosioci veoma izražene toksičnosti potrebno ih je ukloniti postupkom oksidacije.

Vodonik-peroksid je hemijsko sredstvo koje se sve više smatra *prijateljem životne sredine*, s obzirom da se višestruko koristi za pročišćavanje, detoksikaciju i uklanjanje mirisa iz otpadnih voda i otpadnih gasova. Spada u grupu spojeva kojima je zajedničko da imaju *peroksi grupu*, -O-O-, koja vrlo lako otpušta jedan atom kiseonika, pa se može govoriti o *aktivnom kiseoniku*.

Prilikom raspadanja ne nastaju drugi produkti osim vode i kiseonika:

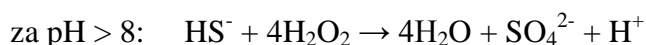
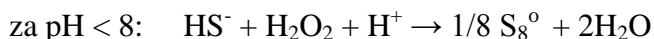


Vodonik-peroksid se može aktivirati na više načina, a na slici 1 predstavljen je shematski prikaz moguće razgradnje i aktiviranja H_2O_2 [1]:



Slika 1. Šema mogućeg aktiviranja i razgradnje vodonik-peroksida

Kod uklanjanja toksičnih specija sumpora iz otpadnih voda i muljeva, mehanizam djelovanja vodonik-peroksida zavisi od više faktora: količine i vrste prisutnih jedinjenja, prisutnih nečistoća, temperature, pH-vrijednosti i količine dodanog H_2O_2 . Stehiometrijski odnos oksidacije sulfida i hidrosulfida zavise od pH-vrijednosti: u neutralnoj i slabokiseloj sredini elementarni sumpor je primarni proizvod, a u alkalnoj nastaje sulfat. Reakcije su sljedeće: [1-3]:



Kinetiku oksidacije sulfida do elementarnog sumpora i sulfata u vodenim rastvorima sa vodonik-peroksidom izučavao je Hoffman [3]. Reakcija teče preko HS^- jona koji djeluje kao nukleofil u napadu na molekulu H_2O_2 , pri čemu nastaju polisulfidi kao međuproizvodi. Polisulfidi koji prevladavaju su S_4^{2-} i S_5^{2-} i za njih je karakteristično žuto obojenje. Dalji prelazak navedenih polisulfida u sulfate, odnosno nestajanje žute boje u rastvoru, slijedi prema reakcijama:



Dodavanjem peroksida u suvišku povećava se brzina reakcije. Osim toga, suvišak u odnosu na stehiometrijske omjere potreban je i radi mogućih sporednih reakcija i oksidacije nečistoća organskog porijekla. Pri tome svakako treba voditi računa o uštedama peroksida kao sirovine. Ekonomičnost upotrebe H_2O_2 u obradi otpadnih voda i muljeva postiže se prije svega, sistematskim istraživanjem u vidu preliminarnih oglada za svaki pojedinačni slučaj.

Ekološke prednosti vodonik-peroksida nad drugim oksidacionim sredstvima, zatim potpunije uklanjanje štetnih materija, relativno kratko vrijeme oksidacije, uz sve ranije navedene prednosti, daju ovom sredstvu sve značajniju ulogu u rješavanju problema vezanih za otpadne vode.

Obrada otpadnih voda vodonik-peroksidom može se koristiti kao izdvojeni postupak ili kao poboljšanje već postojećeg fizičkog ili biološkog procesa obrade. Ukoliko se koristi za kontrolu ili uklanjanje sulfida njegovo djelovanje može biti usmjereno u dva pravca i to kao:

- prevencija – putem snabdijevanja otpadnih voda rastvorenim kiseonikom koji inhibira septičke uslove, povoljne za formiranje sulfida biološkim putem;
- destrukcija – uz oksidaciju sulfida do elementarnog sumpora ili sulfatnog jona.

U provedenim istraživanjima vodonik-peroksid je korišten za oksidaciju sulfida u uzorcima zbirnih otpadnih voda nastalih u procesu prerade kože, a peroksidna oksidacija je provedena nakon obrade vode gravitacionim taloženjem.

EKSPERIMENTALNI DIO

Testovi oksidacija sulfida pomoću H_2O_2

Supernatant je nakon provedenog gravitacionog taloženja analiziran na sadržaj sulfida, HPK i pH-vrijednost, a potom podvrgnut oksidaciji sa vodonik-peroksidom. Testovi oksidacije sulfida provedeni su na laboratorijskom uređaju za “jar-testove”. Svaki uzorak je obrađivan u 6 ili manje uporednih proba od kojih je prva služila kao slijepa ili referentna. U probama su varirani parametri: koncentracija H_2O_2 , temperatura i vrijeme oksidacije.

Po završenom eksperimentu u probama su analizirani sljedeći parametri: sadržaj sulfida i hroma, HPK i pH-vrijednost. Verifikacija uspješnosti provedenog postupka oksidacije određena je putem ukupnih akutnih testova toksičnosti na *Daphnia magna*. Ispitivanja fizičko-hemijskih parametara provedena su prema ASTM metodama [4], sa izuzetkom metode za sulfide [5].

Testovi toksičnosti

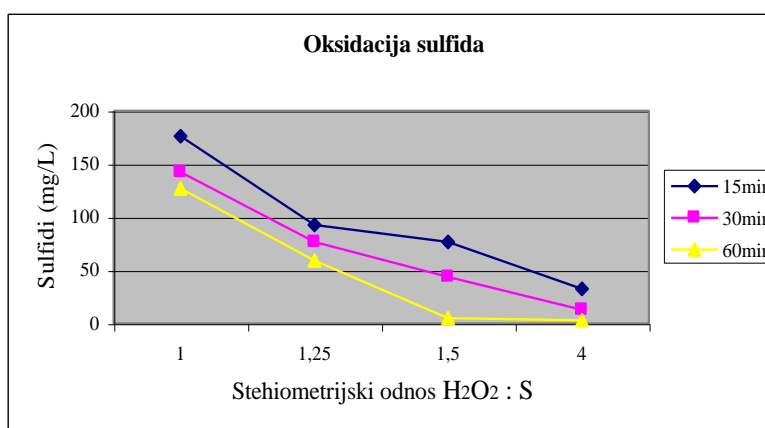
Ukupni akutni testovi toksičnosti – (24-96hLC₅₀) provedeni su na test-organizmu *Daphnia magna* prema standardnim metodama za ovu vrstu ispitivanja [6]. U svim testovima toksičnosti korištene su neonate *Daphnia magna* (starosti do 24 h).

Zapreminska koncentracija efluenta letalna za 50 % testiranih organizama tokom 24 h (24hLC₅₀) određena je Spearman–Karber metodom [7], odnosno grafičkom metodom usljed nepostojanja parcijalnog mortaliteta. Najniža zapreminska koncentracija efluenta koja dovodi do statistički značajnog pada preživljavanja u odnosu na kontrolu (LOEC) i najviša zapreminska koncentracija efluenta koja ne dovodi do statistički značajnog pada preživljavanja u odnosu na kontrolu (NOEC) su određene Dunett-ovim postupkom uz ANOVA analizu varijanse [8].

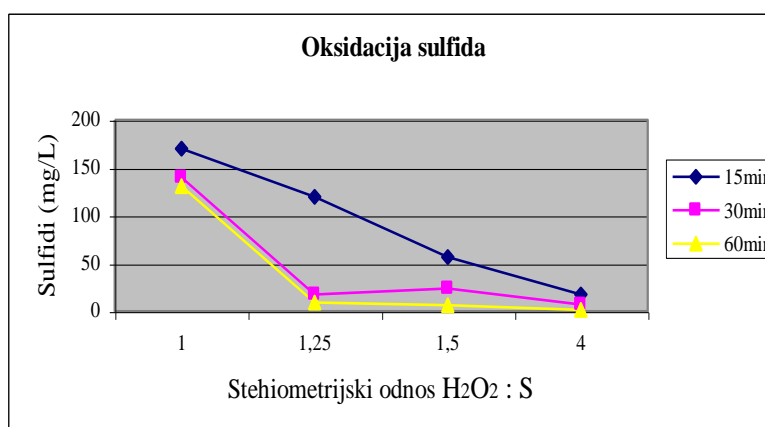
REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati peroksidne oksidacije sulfida pri različitim temperaturama (6°C i 22°C) uz variranje koncentracije H_2O_2 i vremena oksidacije, predstavljeni su na slikama 2 i 3.

Početne pH-vrijednosti uzoraka zbirnih otpadnih voda pogodovale su odvijanju navedenih reakcija oksidacije. Koncentracije H_2O_2 varirane su u količini 1-4 puta većoj od stehiometrijske, a vrijeme oksidacije iznosilo je 15, 30 i 60 minuta. Izabrane temperature (6°C i 22°C) približno su odgovarale vrijednostima temperature otpadne vode u zimskom i ljetnom periodu.



Slika 2. Uticaj koncentracije H_2O_2 na sadržaj sulfida kod promjene vremena oksidacije (uzorak: $t=6^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=10,51$; $S^{2-}=987,6\text{ mg/L}$; $\text{HPK}=6877\text{ mgO}_2/\text{L}$)

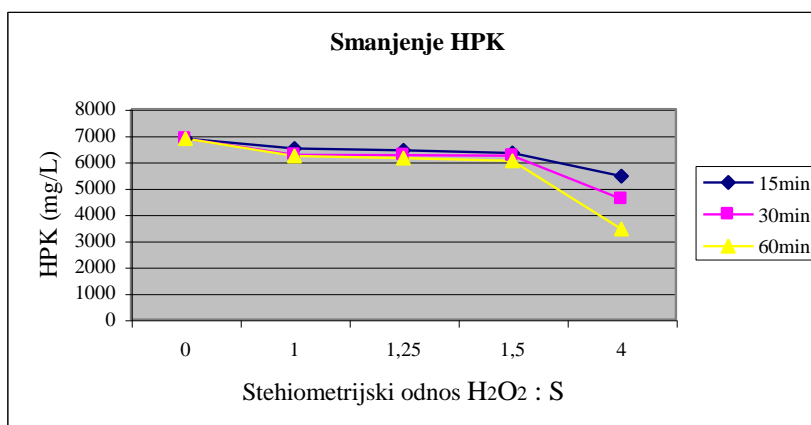


Slika 3. Uticaj koncentracije H_2O_2 na sadržaj sulfida kod promjene vremena oksidacije (uzorak: $t=22^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=10,51$; $S^{2-}=987,6\text{ mg/L}$; $\text{HPK}=6877\text{ mgO}_2/\text{L}$)

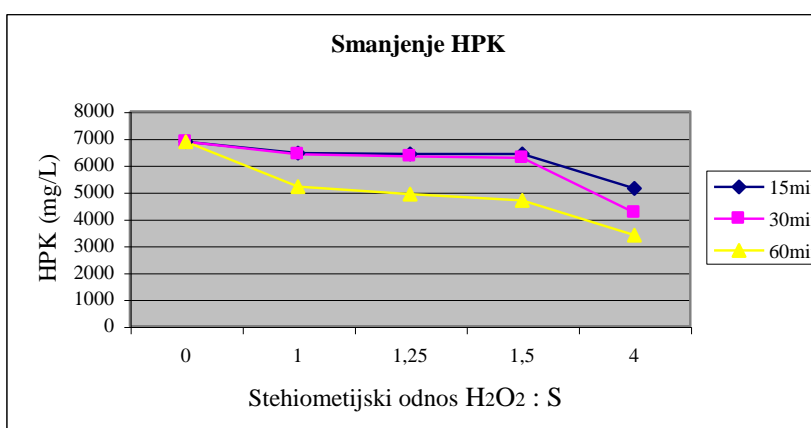
Povišenje temperature pogoduje oksidaciji sulfida vodonik-peroksidom ($t = 22^{\circ}\text{C}$), što se posebno odnosi na dozu peroksida 1,25 puta veću od stehiometrijske, za vrijeme oksidacije 30 i 60 minuta. Pri dozi 4 puta većoj od stehiometrijske, brzina reakcije je osjetno porasla i efekti oksidacije su već kod 15 minuta miješanja izuzetno dobri.

Budući da je u ovom slučaju zadovoljen uslov pH-vrijednosti i stehiometrijski potrebne koncentracije H_2O_2 može se pretpostaviti da se oksidacija sulfida odvijala do forme sulfata. Stepenn uklanjanja sulfida kod $t = 22^\circ C$ (slika 3) se kreće od 87,9 % (1,25 x stehiometrijski odnos, 15 minuta miješanja) do 99,6 % (1,5 x stehiometrijski odnos, 60 minuta miješanja). Posmatrano sa ekonomskog aspekta, koncentracija 1,25 puta veća od stehiometrijske može se uzeti kao optimalna s obzirom da se postiže visok stepen uklanjanja sulfida (99,0 % kod 60 minuta miješanja), a prihvatljiva je i sa aspekta potrošnje reagensa.

Vodonik-peroksid takođe utiče na smanjenje sadržaja organskih materija, izraženih putem HPK vrijednosti, oksidujući ih do određenog stepena [9, 10]. Primijećeno je smanjenje HPK sa porastom koncentracije H_2O_2 i vremena oksidacije, a efekti su više izraženi kod $t = 22^\circ C$ (slike 4 i 5).



Slika 4. Uticaj koncentracije H_2O_2 na HPK vrijednost kod promjene vremena oksidacije (uzorak: $t=6^\circ C$; $pH=10,51$; $S^{2-}=987,6$ mg/L)

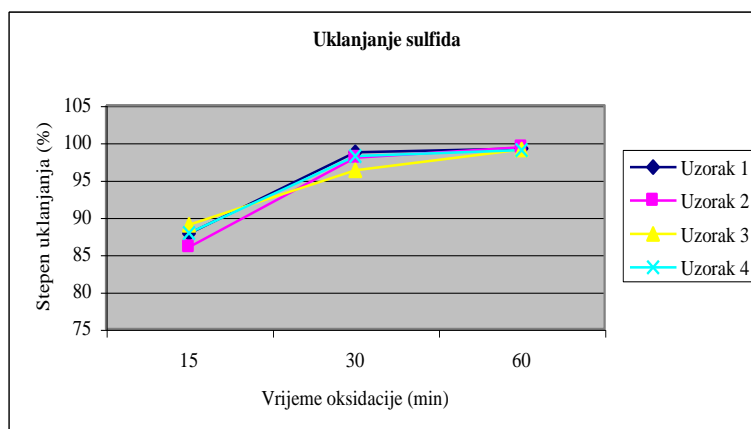


Slika 5. Uticaj koncentracije H_2O_2 na HPK vrijednost kod promjene vremena oksidacije (uzorak: $t=22^\circ C$; $pH=10,51$; $S^{2-}=987,6$ mg/L;)

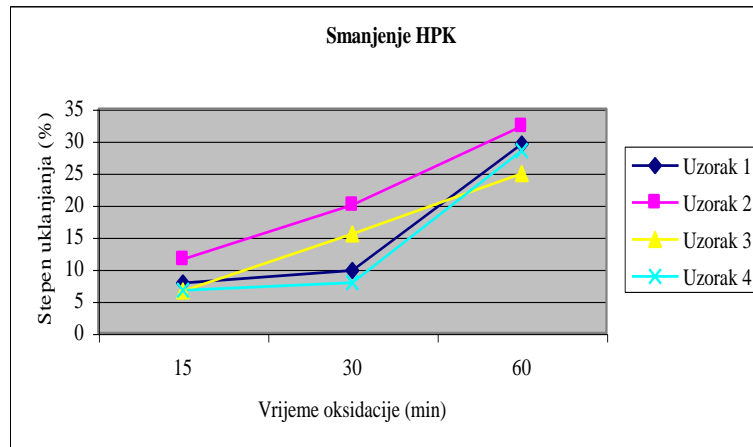
Za oksidaciju jedinjenja koja povećavaju vrijednosti parametara BPK₅/HPK, H₂O₂ može biti korišten sam ili sa katalizatorima poput Fe(II), UV-zraka ili ozona. Vrlo često se koristi “Fenton reagens”, koji predstavlja kombinaciju H₂O₂ i Fe(II) soli, a doprinosi efikasnijoj oksidaciji organskih materija pomoću peroksida [1,11,12]. Međutim, optimalno djelovanje “Fenton reagensa” je kod pH=2-5 [12-14], zbog čega nije upotrebljen kod obrade ispitivanih uzoraka. Osim toga, odnos BPK₅/HPK, odnosno vrste jedinjenja koja utiču na taj odnos, bitno definišu primijenjeni tip oksidacije [15]. Naime, ako na ovaj odnos utiču neorganska jedinjenja sumpora (sulfidi, sulfiti ili tiosulfati), a što se može pretpostaviti za otpadne vode od prerade kože, tada je H₂O₂ dovoljno reaktivan i bez prisustva katalizatora. U ovom slučaju, oksidacijom sulfida nastaju koloidni sumpor ili sulfatni jon (zavisno od pH-vrijednosti), dakle oblici sumpora koji ne povećavaju BPK₅/HPK.

Stepen razgradnje organskih materija (a time i smanjenja BPK₅/HPK) direktno zavisi od količine upotrebljenog vodonik-peroksida. Ipak, u mnogim slučajevima potpuna razgradnja organskih jedinjenja do CO₂ i H₂O nije ni potrebna i već parcijalna oksidacija do biorazgradljivih međuprodukata sasvim zadovoljava. Naime, parcijalna razgradnja minimizira hemijsku potrošnju oksidansa i često rezultira bitnim smanjenjem BPK₅ i HPK, uz značajno smanjenje toksičnosti [15].

Rezultati istraživanja su pokazali da bitan uticaj na stepen oksidacije sulfida i organskih materija ima vrijeme oksidacije izraženo kroz vrijeme intenzivnog miješanja. Tabela 1 i slike 6 i 7 prikazuju uticaj vremena miješanja na stepen uklanjanja sulfida i HPK, kod optimalno utvrđene doze H₂O₂ (1,25 x stehiometrijska doza) i temperature t = 22 °C.



Slika 6. Uticaj vremena oksidacije na stepen uklanjanje sulfida (t=22 °C; doza H₂O₂=1,25 x stehiometrijski odnos)



Slika 7. Uticaj vremena oksidacije na stepen smanjenja HPK
($t=22\text{ }^{\circ}\text{C}$; doza $\text{H}_2\text{O}_2=1,25$ x stehiometrijski odnos)

Tabela1. Stepen uklanjanja sulfida i HPK kod različitog vremena oksidacije
($t=22\text{ }^{\circ}\text{C}$; doza $\text{H}_2\text{O}_2=1,25$ x stehiometrijski odnos)

(i) (ii) parametar	Uzorak 1 pH=9,71 HPK=2860mgO mgO_2/L $\text{S}^{2-}=350\text{ mg/L}$			Uzorak 2 pH=8,98 HPK=5720mgO mgO_2/L $\text{S}^{2-}=185\text{ mg/L}$			Uzorak 3 pH=8,43 HPK=3949mgO mgO_2/L $\text{S}^{2-}=95\text{ mg/L}$			Uzorak 4 pH=10,51 HPK=6877mgO mgO_2/L $\text{S}^{2-}=988\text{ mg/L}$		
	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
Vrijeme oksidacije, min	15	30	60	15	30	60	15	30	60	15	30	60
pH nakon oksidacije	8,1 5	8,1 5	8,1 5	7,3 6	7,3 6	7,3 6	7,1 8	7,1 8	7,1 8	8,3 0	8,3 0	8,3 0
HPK, mgO_2/L	261 0	258 1	202 3	506 2	457 6	387 2	368 9	333 7	296 6	641 6	632 8	492 0
% uklanjanja HPK	7,8	9,8	29, 5	11, 5	20, 0	32, 3	6,6	15, 5	24, 9	6,7	8,0	28, 4
Sulfidi, mg/L	42, 7	4,5	2,8	25, 9	3,7	1,1	10, 4	3,5	0,9	119	17, 6	9,4
% uklanjanja sulfida	87, 8	98, 7	99, 2	86, 0	98, 0	99, 4	89, 0	96, 3	99, 1	87, 9	98, 2	99, 0

Iz rezultata za četiri posmatrana uzorka različitih pH-vrijednosti (pH=8,43-10,51) može se zaključiti da optimalno vrijeme miješanja pri kojem je postignut stepen uklanjanja sulfida od 99,0-99,4 % i smanjenje HPK od 24,9-32,3 %, iznosi 60 minuta. Period od 60 minuta, ukoliko se primijeni na pogonske uslove, svakako predstavlja prihvatljivo vrijeme obrade.

Verifikacija uspješnosti obrade otpadnih voda oksidacijom sa H_2O_2 izvedena je putem testova toksičnosti. Radi poređenja kvaliteta uzoraka nakon pojedinih faza fizičko-hemijske obrade vode, testovi toksičnosti su urađeni u sljedećim uzorcima:

- U-N (neobrađena otpadna voda);
- U-S (supernatant nakon gravitacionog taloženja);
- U₁-S (oksidacija na 22 °C; doza H_2O_2 - stehiometrijski odnos; 15 minuta miješanja);
- U₂-S (oksidacija na 22 °C; doza H_2O_2 - 1,5 x stehiometrijski odnos; 15 minuta miješanja);
- U₃-S (oksidacija na 22 °C; doza H_2O_2 -1,25 x stehiometrijski odnos; 60 minuta miješanja).

Provedeni su testovi ukupne akutne toksičnosti u trajanju od 24-96 sati..

U tabeli 2 navedeni su rezultati hemijske karakterizacije uzoraka i rezultati testova toksičnosti iskazani kao 24-96hLC₅₀.

Tabela 2. Efekti obrade otpadnih voda sa H_2O_2 iskazani kroz testove toksičnosti

PARAMETAR	U-N	U-S	U ₁ -S	U ₂ -S	U ₃ -S
pH-vrijednost	10,50	10,51	9,40	8,30	6,95
Hrom, mg/L	834,0	12,0	12,0	12,0	12,0
Sulfidi, mg/L	994,6	987,6	169,6	56,8	9,4
24-96hLC₅₀, % razrjeđenja	0,22	0,22	17,68	17,68	17,68

Kao što se moglo i očekivati na osnovu hemijske analize, svi uzorci su pokazali visoku toksičnost na *Daphnia magna*. Uzorci U-N, i U-S rezultirali su identičnim 24-96hLC₅₀ – 0,22 %, odnosno 454,54 akutne toksične jedinice. Zapreminske koncentracije uzoraka koje ne dovode do statistički značajnog pada preživljavanja (NOEC) za oba uzorka iznose 0,1 % odnosno, tek 1000 puta razblaženi uzorci ne predstavljaju ekotoksikološki hazard. Ako uporedimo dobijene rezultate sa literaturnim podacima može se konstatovati da sulfidi jesu glavni nosioci ukupne akutne toksičnosti ovih uzoraka.

Po AQUIRE bazi podataka [16] toksičnost sulfida za *Daphnia magna* iskazana kao 48hLC₅₀ varira u zavisnosti od jedinjenja: 11 µg/L kadmijum-sulfida, 138 µg/L olovo-sulfida, 970 µg/L cink-sulfida, 2900 µg/L natrijum-sulfida. Hiljadu puta razblaženi uzorci U-S i U-N sadrže oko 1000 µg/L sulfida (odnosno 2437 µg/L natrijum-sulfida), a relativno mala razlika u sadržaju sulfida rezultirala je jednako malom razlikom u ukupnoj toksičnosti testiranih uzoraka, odnosno maskirala je veliku razliku u sadržaju drugog potencijalnog nosioca toksičnosti ovih uzoraka – hroma.

Uzorci U₁₋₃-S, koji sadrže jednake koncentracije hroma kao i uzorak U-S (12 mg/L), ali značajno niži sadržaj sulfida (S²⁻=9,4–169,6 mg/L) pokazali su primjetno smanjenje toksičnosti. Značajan pad toksičnosti ovih uzoraka u odnosu na U-S iskazan je preko 24-96hLC₅₀ koja iznosi 17,68 %, što je skoro 100 puta niže od uzorka U-S. Posebno treba istaći da nema porasta toksičnosti nijednog od analiziranih uzoraka u funkciji vremena – rezultati svih testova su identični nakon 24, 48, 72 i 96 časova.

I pored značajnog pada toksičnosti u uzorcima U₁₋₃-S, ona je i dalje relativno visoka (24-96LC₅₀=17,68 %), a može se pripisati, kako sadržaju preostalih sulfida, tako i prisutnom hromu koji je vjerovatno oksidovan iz Cr(III) u toksičniju formu Cr(VI).

ZAKLJUČAK

Obrada zbirnih otpadnih voda od prerade kože vodonik-peroksidom je efikasan postupak, kojim se postiže gotovo kvantitativno uklanjanje sulfida kao i djelimična oksidacija organskih materija. Budući da su uzorci zbirnih otpadnih voda slabo do jako alkalni, stepen oksidacije sulfida ide do forme koloidnog sumpora ili sulfata, što zavisi od količine dodanog oksidansa. Novonastale specije sumpora značajno utiču na pad toksičnosti, što je verifikovano i akutnim testovima na *Daphnia magna*. Tako uzorci otpadne vode, nakon peroksidne oksidacije sulfida u njima, pokazuju gotovo 100 puta manju toksičnost od uzorka neobrađene otpadne vode.

LITERATURA

- [1] H. Schwarzer, GWF, Wasser-Abwasser, 129 (1988) pp.484.
- [2] K. Y. Chen, Chemistry of Sulfur Species and Their Removal from Water Supply, in Chemistry of Water Supply, Treatment and Distribution, Eds. A.Y.Rubin, 1974, pp.109-135.
- [3] M. R. Hoffman, Environ. Sci. Technol. 11 (1977) pp. 61.
- [4] APHA-AWWA-WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, American Public Health Association, 20th edition, Washington, 1998.
- [5] Z. Radanović, Laboratorijsko-tehnički priručnik (za kožare), Karlovac, 1960.

- [6] US EPA, Methods for Measuring the Acute Toxicity of Effluents and Receiving Waters to Freshwater and Marine Organisms, EPA/600/4-90/027F, 1993.
- [7] US EPA, Spearman-Karber Method Version 1.5, 1992.
- [8] US EPA, Dunnet Program Version 1.5, 1992.
- [9] M.A. Awan, Reduction of Chemical Oxygen Demand from Tannery Wastewater by Oxidation, *Electron. J. Environ. Agric. Food Chem.*, 3(1) 2004, pp. 625-628.
- [10] QJ. Rasheed, Effect of Additive Agents on Sono-Degradation Petroleum Refinery Wastewater. *Hydrol Current Res* 2, 109 (2011) pp. 1 - 4
- [11] A.F.E. Sims, *Effl. Water Treat. J.*, 21 (1981) pp.109.
- [12] J. Perkovski, L. Kos, Treatment of Textile Dyeing Wastewater by Hydrogen Peroxide and Ferrous Ions, *Fibres & Textiles in Eastern Europe*, July/Sept. (2002) pp.78-81.
- [13] A. Heponiemi and U. Lassi, Advanced Oxidation Processes in Food Industry Wastewater Treatment – A Review, Chapter 17 in *Food Industrial Processes - Methods and Equipment*, Eds. Benjamin Valdez, InTech under CC BY 3.0 license, in subject Agricultural and Biological Sciences, 2012, pp. 313-338.
- [14] S.F. Noor, Performance of fenton oxidation towards sulfide removal for spent caustic remediation, National Postgraduate Conference, Kuala Lumpur 19-20 Sept. 2011, pp. 1-6.
- [15] Technologies for a Clean Environment, BOD and COD Removal in Wastewater Using Hydrogen Peroxide, <http://www.h2o2.com/applications/industrialwastewater/bodcod.html>, preuzeto 08. 03. 2012.
- [16] US EPA, AQUIRE database, www.epa.gov, 2001.

SULFIDE OXIDATION IN TANNERY WASTEWATER WITH H₂O₂

Ljiljana Vukić¹

¹University of Banjaluka, Faculty of Technology, 78000 Banjaluka, Republic of Srpska, B&H

Abstract

High concentrations of sulfide in (cumulative) tannery wastewater are the direct cause of very high toxicity of this effluent. Therefore it is necessary to remove this pollutant by the oxidation process. Hydrogen-peroxide is the oxidizing agent, which increasingly acts as an "environment friendly" due to multiple uses for purification, detoxification and removal of odors from wastewater and waste gases. Wastewater treatment with H₂O₂ can be used as a separate procedure, or as an improvement of an existing mechanical or biological treatment processes. In conducted research, H₂O₂ was used for the oxidation of sulfide in samples of cumulative wastewater from processing of leather, after completion of gravitational sedimentation. The following parameters were varied: the concentration of H₂O₂, oxidation temperature and oxidation time. The achieved degree of oxidation of sulfide was 87,9-99,6 % at temperature $t = 22$ °C, with simultaneous reduction of COD values of 25-35 %.

*Verification of successful treatment of wastewater by hydrogen-peroxide was confirmed by toxicity tests on *Daphnia magna*. The results, expressed as 24-96hLC₅₀, showed a significant decrease in toxicity, respectively treated wastewater was 100 times less toxic than the initial water samples.*

Key words: hydrogen-peroxide, sulfide oxidation, COD, toxicity tests.

