

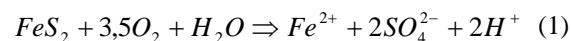
Entwicklung und anlagentechnische Umsetzung einer neuen Prozesskette zur in-situ-Sulfatdekontamination und Alkalinisierung schwefelsaurer Grubenwässer

Felix Bilek

Dresdner Grundwasserforschungszentrum e.V. (DGFZ), Meraner Straße 10, 01217 Dresden,
E-Mail: fbilek@dgfz.de

1 Einleitung und Problemstellung

Durch Eisensulfidverwitterung wurde und wird in Braunkohletagebau-Kippen der Lausitz neben großen Mengen an zweiwertigem Eisen auch die doppelte Stoffmenge an Sulfat (entsprechend der Stöchiometrie des Pyrits) nach Gleichung 1 freigesetzt.



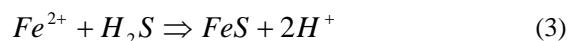
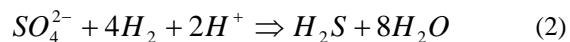
In der Tagebaufolgelandschaft kommt es an mehreren Stellen zu einem natürlichen Rückhalt des freigesetzten zweiwertigen Eisens. Bei Zutritt von Oxidationsmitteln in der ungesättigten Zone der Kippe oder nach Austrag des Eisens mit dem Grundwasser in einen abstromigen Restsee wird es oxidiert und gefällt. Dieser Prozess wird in Grubenwasserreinigungsanlagen durch Neutralisationsmittelzugabe forciert und genutzt. Hierdurch kommt es im Verlauf des Stoffstromes von der Schadstoffquelle „sulfidhaltige Kippe“ über die abstromigen Restseen bis in den Rezeptor „Vorfluter“ zu einer relativen Anreicherung von Sulfat gegenüber Eisen. Die absoluten so entstehenden Sulfatkonzentrationen von über 1000 mg/l in einigen Restseen verbieten oftmals deren Ausleitung in die Vorflut und stehen daher zunehmend im Zentrum der Debatte um die Kontrolle der Wasserbeschaffenheit in der Tagebau-Folgelandschaft. Jedoch stehen heute im großtechnischen Maßstab noch keine Techniken zur Verminderung der Sulfatfrachten zur Verfügung. Geplante Gewässernutzungen können durch nicht gelöste Beschaffenheitsprobleme verzögert und behindert werden.

2 Verfahrensbausteine zur Behandlung schwefelsaurer Bergbauwässer

Vor diesem Hintergrund müssen aus bereits vorhandenen verfahrenstechnischen Methoden und Technologiebausteinen effektive, im Großmaß-

stab einsetzbare Techniken zur Wasseraufbereitung unter besonderer Berücksichtigung des Sulfatrückhaltes entwickelt werden. Die Verfahrensentwicklung kann auf folgenden Grundlagen aufbauen:

Die Schwefelabreicherung kann effektiv nur durch *Sulfatreduktion und anschließende Fällung von Sulfid im reduzierenden Milieu* erfolgen. Sulfatreduktion ist ein mikrobiell katalysierter Prozess, weshalb er effektiv nur in einem für die Mikroorganismen günstigen Eh/pH-Bereich (unter 0 mV; pH 6 bis 8) ablaufen kann (WIDDEL 1988). Den Mikroorganismen muss neben Sulfat (Elektronenakzeptor) ein für sie gut verwertbarer Elektronendonator und Kohlenstoff für deren Baustoffwechsel so effektiv zur Verfügung gestellt werden, dass es zu einer möglichst vollständigen Umsetzung der Stoffe beispielsweise nach Gleichung 2 kommt. Die anschließende abiotische Fällung des Sulfides (Gleichung 3) erfolgt mit Kationen (Eisen).



Eisendisulfidfällung, welche hinsichtlich der Eisen- und Schwefelbilanz die vollständige Umkehr der Pyritverwitterung (Gleichung 1) darstellen würde, ist nach heutigem Kenntnisstand nicht erreichbar, da Schwefel im Pyrit formal mit der Oxidationsstufe -1 vorliegt, welche nur in einer komplizierten Kette von nicht verfahrenstechnisch nachfahrbaren Prozessschritten erreicht werden kann. Damit kann dem zu behandelnden Wasser stöchiometrisch nur jeweils ein Mol Schwefel pro Mol vorhandenem Eisen durch Fällung entzogen werden. Dies verschärft die Problematik der oben aufgezeigten relativen Abreicherung von Eisen gegenüber Sulfat, weshalb die noch vorhandene Eisenkonzentration oft nicht ausreicht, um die Sulfatkonzentration auf ein vertretbares Maß zu senken. Der deshalb zu wählende Behandlungsprozess mit den Prozess-

schritten (1a) Sulfatreduktion (Gleichung 2) und (1b) Sulfidfällung (Gleichung 3) muss daher um Prozessschritte erweitert werden, in welchem wahlweise (2a) Kationen (Eisen) zugeführt werden, oder das verbleibende Sulfid aus der Lösung abgeführt (2b) und zu wiederverwertbaren Stoffen rückoxidiert wird. Im Rahmen des vom BMBF geförderten LMBV- F&E-Projektes „*Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergbaufolgelandschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiver Reinigungswände*“ sollen diese Prozessschritte in Kombination im Technikumsversuch getestet werden.

Die zu entwickelnde Technologie basiert auf Erfahrungen, die in den letzten Jahren in der metallverarbeitenden Industrie und der Wasser- aufbereitung zur selektiven Entfernung von Schwermetallen durch Kontakt mit Sulfid im halb-industriellen Maßstab gemacht wurden (BARNES et al. 1992, 1994; BUISMAN 1989; BUISMAN et al. 1999; JANSSEN et al. 1997). Auch

für saure Grubenwässer wurden derartige Verfahrensschritte bereits vorgeschlagen und im Experiment bei optimierten Bedingungen und geringen Durchsätzen partiell nachvollzogen (GLOMBITZA 2003; HARD et al. 1997; LYEW et al. 1994; TUTTLE et al. 1969; TSUKAMOTO & MILLER 1999)

Van HOUTEN et al. (1994, 1996) entwickelten einen Reaktor zur Sulfatreduktion mit H_2 als Elektronendonator und CO_2 als Baustoff, womit gegenüber den mit organischen Elektronendonatoren betriebenen Reaktoren eine deutliche Steigerung der Umsatzrate verbunden war.

Für die Entfernung des überschüssigen Sulfides bestehen prinzipiell folgende Möglichkeiten:

Sulfid kann in der wässrigen Phase zu Reinschwefel biotisch (BUISMAN 1989; BUISMANN et al. 1999; HENSHAW & ZHU 1998; JENSEN & WEBB 1995; MAREE & HILL 1989; MAREE & STRYDOM 1985) oder abiotisch (LO-CAT-Verfahren) durch Zugabe eines Oxidationsmittels (z.B. O_2 oder Fe(III)-Chelate) teilrückoxidiert

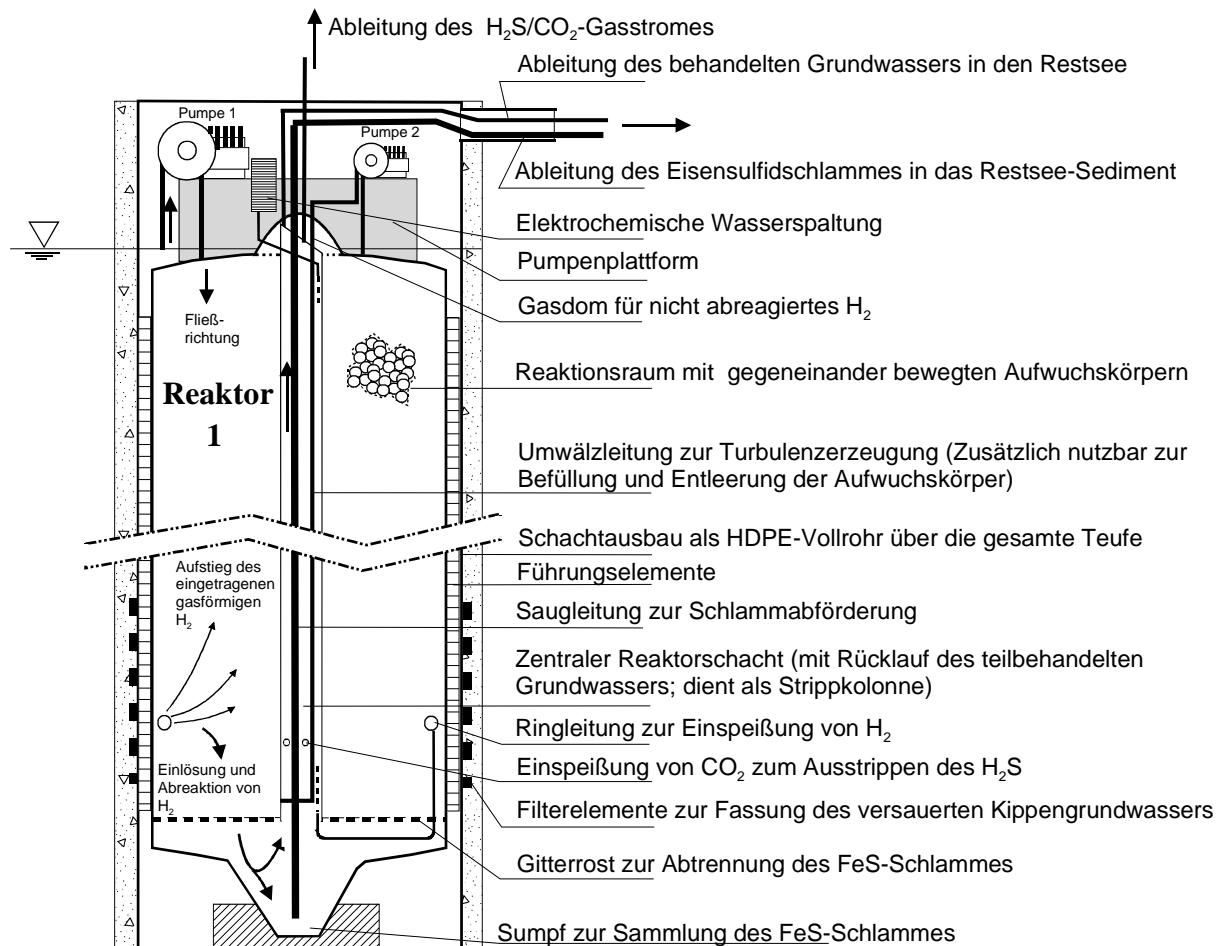


Abb. 1: Schematische Darstellung eines In-Situ Reaktors (1) in einer großkalibrigen Bohrung im Feldmaßstab.

und abgefiltert werden.

Es kann aber auch durch Stippen aus der Lösung abgetrennt und chemisch im Gasstrom teil- (z.B. CLAUS-, oder STREDFORD-Verfahren) oder vollständig (z.B. durch Rauchgasentschwefelung) rückoxidiert werden. Ebenso besteht die Möglichkeit einer biologischen Rückoxidation in einem Biorieselreaktor (LENS & HULSHOFF POL 2000; JENSEN & WEBB 1995).

Die durch ausgereifte großindustrielle Verfahren mögliche Teilrückoxidation eines H_2S -Gasstromes wird erst bei großen Durchsätzen über $20t_{SO_2}/d$ rentabel und ist erst in einem entsprechenden Projektstadium ins Auge zu fassen. Für Schwefelfrachten unter $20t_{SO_2}/d$ sind daher biotische Verfahren anzustreben. Die in der wässrigen Phase ablaufende Teilrückoxidation befindet sich in der Entwicklung, während Verfahren zur biotischen Behandlung von H_2S -haltigen Abgasen beispielsweise aus Faultürmen auf dem Markt erhältlich sind. Deshalb wird dieses Verfahren favorisiert.

3 Anlagenentwicklung

Die bisherigen Ansätze müssen an die bergbauspezifischen Erfordernisse adaptiert werden. Die Behandlung der Bergbauwässer soll in technischen In-Situ-Reaktoren bereits im Anstrom von Restseen erfolgen, damit diese zu ökologisch wertvollen und nutzbaren Elementen des Natur-

haushaltes werden. Bergbaubeeinflusstes Grundwasser zeigt höhere pH-Werte und höhere Eisenkonzentrationen als Wasser eines Restsees, welches aus diesem Grundwasser gespeist wird, denn dieses unterliegt der Belüftung, der Eisenfällung und der Verdünnung durch andere nicht versauerte Grundwasserzüsse. Dem hier noch konzentrierten aziditätsreichen Schadstoffstrom kann daher entsprechend der vorhandenen Eisenkonzentration eine größere Menge Schwefel entzogen werden. Ganzjährig gleichmäßige Temperaturen und subneutrale pH-Werte sind für die Mikroorganismentätigkeit ungleich günstiger als eisenarme, stark saure Restseewässer, die zudem einen Teil des Jahres über Temperaturen um $4^\circ C$ aufweisen.

Prozesstechnisch bieten sich für die spätere, über die Technikumsversuche hinausgehende Umsetzung im Feldmaßstab, großkalibrige Bohrungen an, in welchen die Grundwässer hydraulisch gebündelt und in eingehängten Reaktoren einer Behandlung zugeführt werden (Abbildung 1 und 2). In solchen Reaktoren können hohe Drücke erreicht werden und so die nach VAN HOUTEN et al. (1994, 1996) ratenlimitierende an sich geringe Lösung von Wasserstoff im Prozesswasser gesteigert werden. Der mit künstlichen Aufwuchskörpern gefüllte Sulfatreduktionsreaktor (1) kann vom Gas im Gegenstrom zur Lösung durchströmt werden. Das für den Baustoffwechsel von autotrophen (Wasserstoff-verwertenden)

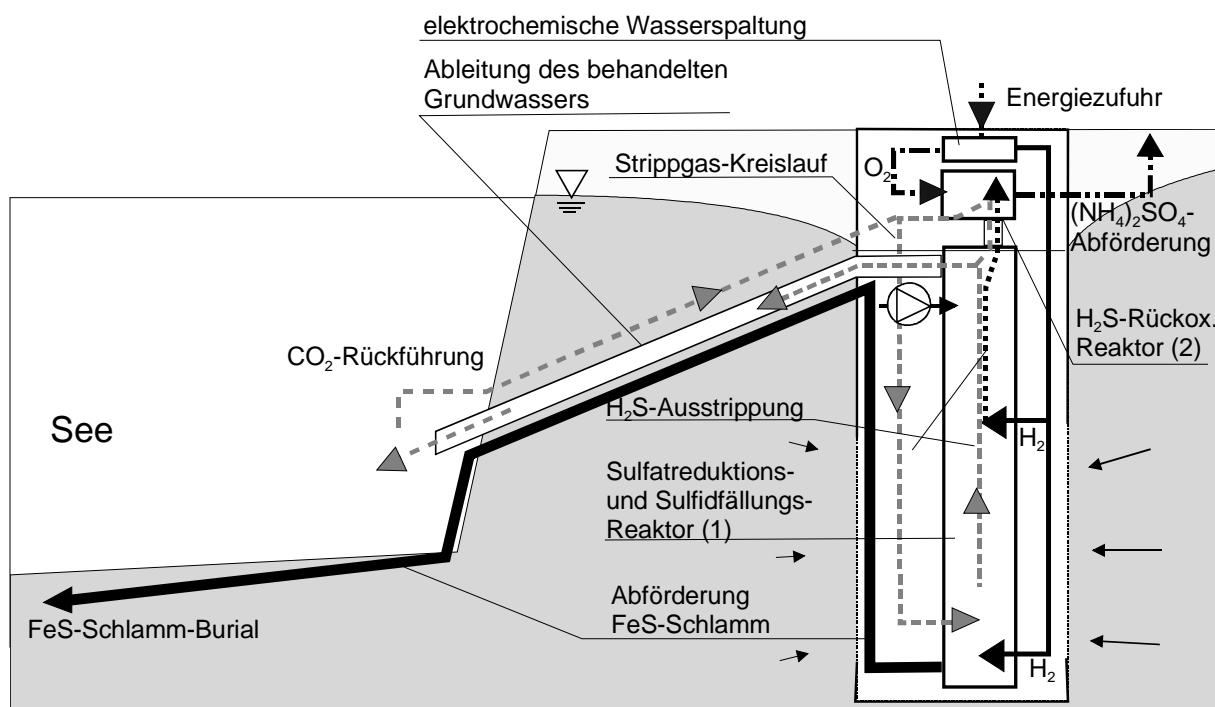


Abb. 2: Schematische Darstellung der Stoffströme in einer Feld-Behandlungsanlage.

Mikroorganismen benötigte Kohlendioxid ist im Grundwasser gelöst und kann genutzt werden.

Die Quantifizierung der angestrebten Teilschritte der Stoffwandlungsprozesse ist in Tabelle 1 dargestellt und basiert auf hydrochemischen Gleichgewichtsberechnungen eines typischen Kippengrundwassers bei entsprechenden Randbedingungen (Stoffkonzentrationen, Stoffzugaben bzw- entnahmen, CO_2 -Gaspartialdrücke). Angegeben ist für alle Prozessstufen auch die jeweilige Alkalinität des Grundwassers, wie sie durch eine rechnerische Titration bis pH 7 unter atmosphärischen Randbedingungen bestimmt wurde.

In Reaktor 1 (Abbildung 1 und 2) erfolgt die Reduktion des im Grundwasser enthaltenen Sulfates mit Wasserstoff (*Prozessschritt 1.2 und 1.4*). Das dazu nötige H_2 kann im Reaktor durch elektrochemische Spaltung des dort zur Verfügung stehenden Grundwassers hergestellt werden. Das gleichfalls freigesetzte O_2 kann für die H_2S -Rückoxidation in Reaktor 2 eingesetzt werden. Vorteile des Wasserstoffeinsatzes sind die erzielbaren hohen Raten (VAN HOUTEN et al. 1994, 1996), da die Sulfatreduzierer diesen ohne vorgeschaltete Zerlegung organischer Materialien (LENS & HULSHOFF POL 2000) direkt verwenden können. Es entsteht weniger Biomasse

als bei heterotrophem Umsatz und es können hohe C_{org} -Gehalte im Abstrom der Anlage vermieden werden. Nicht abreagiertes Gas kann am Kopf des Reaktors abgezogen und wieder eingespeist werden (Abbildung 1). Es gelangt dann nur im geringen Umfang in Reaktor 2, wo ein Reduktionsmittel die Rückoxidation behindern würde.

Die ebenfalls in Reaktor 1 stattfindende FeS-Fällung (*Prozessschritt 1.2*) entzieht dem Grundwasser sowohl Metallazidität in Form von Eisen als auch im entsprechenden stöchiometrischen Verhältnis Sulfat. Darüber hinaus wird jedoch auch das verbleibende stöchiometrisch überschüssige Sulfat zu Sulfid reduziert (*Prozessschritt 1.4*). Wie aus den Gleichungen 2 und 3 zu erkennen ist, führt die Sulfatreduktion bei gleichzeitiger Sulfidfällung zu keiner pH-Änderung. Beginnt sich jedoch überschüssiges Sulfid in der Lösung anzureichern, beginnt der pH-Wert zu steigen und die Karbonatsättigung wird überschritten (ungewollter *Prozessschritt 1.3*). Dieser pH-Anstieg kann jedoch durch CO_2 -Zugabe auf pH-Werte unter 7 gepuffert und damit über den jeweils anzulegenden pCO_2 gesteuert werden (Gleichung 4).

Tab. 1: Grundwasserbeschaffenheitsänderung während der in den Reaktoren ablaufenden Prozessschritte. Angestrebte Prozessschritte sind grau hinterlegt.

	Prozessschritt	Wasserbeschaffenheit							Heterogene Reaktionen		Sättigungsindex Karbonat	
		pH	Sulfat mmol/l	Sulfid mmol/l	Calcium mmol/l	Fe(II) mmol/l	TIC mmol/l	Azidität(neg.)/-Alkalinität mmol/l	Fe-Monosulfid-Fällung mmol/l	H2-Zugabe mmol/l		
Reduktions- und Fällungsreaktor (Schritt 1 und 2)	1.1	Grundwasser	5.00	19.81	0.00	10.04	10.0	10.0	-19.61		-3.1	
	1.2	Fällung allen Eisens als FeS	5.43	9.80	0.24	10.03	0.28	10.0	-0.10	9.76	20	-2.1
	1.3	Reduzierung des restlichen Sulfates	8.72	0.28	9.76	10.02	0.28	10.0	-0.10		20	2.2
	1.4	Reduzierung des restlichen Sulfates + CO_2 -Zugabe	6.10	0.16	9.87	10.02	0.28	54.8	-0.10	-44.80	20	-0.1
Strip-Prozess				Sulfat	Sulfid	Calcium	Fe(II)	TIC	Azidität(neg.)/-Alkalinität	H2S Ausgasen	CO_2 Eingasen unter Druckbed.	Sättigungsindex Karbonat
	2.1	H2S wird durch einen CO_2 -Gasstrom aus der Lösung ausgestript	5.96	0.01	0.02	10.02	0.28	74.01	19.95	10.02	-19.26	
												Sättigungsindex Karbonat
	2.2	CO2-Rückgewinnung o. Cc-Fällung (nur theoretisch möglich)	9.24	0.01	0.01	10.02	0.28	16.34	19.95		57.73	2.8
	2.3	CO2-Rückgewinnung mit Karbonat-Fällung	8.35	0.01	0.02	0.50	0.28	1.49	0.00	9.53	63.07	0.0
	2.4	gesteuerte teilweise CO2-Rückgewinnung bis $\text{SI}_{\text{Karbonat}} = 0$	6.15	0.01	0.01	10.02	0.28	54.78	19.95		19.23	0.0
Ein-mischung in den Seewasser-körper 1:10				Sulfat	Sulfid	Calcium	Fe(II)	TIC	Azidität(neg.)/-Alkalinität		CO_2 -Ausgasung unter atmosph. Bed.	Sättigungsindex Karbonat
	3.0	Seewasser	3.00	7.11	0.00	5.00	0.00	0.02	-4.27			
	3.1	Seewasser + Ablauf ohne CO_2 -Rückgewinnung über 2.4	4.01	6.40	0.00	5.51	0.00	7.42	-1.85		7.41	-9.9
	3.2	Seewasser + Ablauf nach Karbonat-Fällung im Reaktor	3.09	6.40	0.00	4.55	0.00	0.16	-3.76		0.15	-5.3
	3.3	Seewasser + Ablauf mit $\text{SI}_{\text{Karbonat}} = 0$	4.01	6.40	0.00	5.51	0.00	5.50	-1.85		5.48	-8.8



Der optimale Arbeitsbereich des Reaktors 1 liegt über pH 7, da dann sowohl die Sulfatreduzierer am aktivsten sind und Sulfid vornehmlich als gelöstes HS vorliegt. Dieses stellt nach LENS & HULSHOFF POL (2000) die für Sulfatreduzierer weniger toxische Spezies gegenüber H₂S dar. Außerdem ist die Sulfidlösung Voraussetzung für den Sulfidtransport zum Reaktorfuß. Limitierend für den pH-Anstieg ist damit lediglich die zunehmende Calcit-Sättigung. Erreicht das Grundwasser den zentralen Aufstiegsschacht am Reaktorfuß, so wird es mit zusätzlichem CO₂ beaufschlagt (Abbildung 1), was den pH-Wert absenkt und die Spezierung des Sulfides in Richtung des gasförmigen H₂S verschiebt. Dieses kann im Zentralschacht mit dem CO₂-Gasstrom ausgestript werden (*Prozessschritt 2.1*). Durch diese zweite Stufe der Abscheidung des gasförmigen Sulfides wird zweierlei erreicht:

- Der Problemstoff Schwefel wird quantitativ aus dem gebündelten GW-Strom entfernt
- Dem behandelten Wasser wird durch den H₂S-Entzug zusätzliche Alkalinität aufgeprägt, die bei Einleitung des Grundwassers in einen Restsee zu einer Stabilisierung der Wasserqualität führt (BILEK et al. 2004).

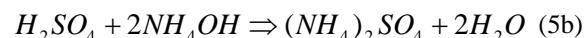
Das CO₂ dient einerseits als Trägergas für das H₂S und kontrolliert andererseits den pH-Wert des behandelten Grundwassers, welcher aufgrund der zunehmenden Alkalinität ohne CO₂-Partialdruck-Erhöhung weiter steigen würde, wobei wiederum die Karbonat-Sättigung erreicht würde und die Gefahr der Versinterung der Anlage entstünde (nicht gewollter *Prozessschritt 2.2 und 2.3*). Zusätzlich entzieht dieser zu vermeidende Fällungs-Prozess dem Grundwasser Alkalinität.

Als Aufwuchskörper für die sessilen sulfat-reduzierenden Mikroorganismen dient ein turbulentes Feststoff-Schwebebett (z.B. Kunststoff-Partikel mit der Dichte ≈ 1). Durch den gebündelten Grundwasserstrom entstehen Scherkräfte. Diese bewirken eine verbesserte Abtrennung der Eisenmonosulfide und eine Aktivierung der mikrobiellen Umsatzraten. Der im schwebebett-freien Reaktorfuß sedimentierende Eisenmonsulfidschlamm wird fortlaufend als Suspension aus dem Reaktor abgezogen.

Verbleibt alles Calcium und TIC aufgrund des aufrecht erhaltenen CO₂-Partialdruckes im Wasser, so kann dieses dem Restsee mit einer hohen

Alkalinität zugeführt werden (*Prozessschritt 2.4*). Die bei der Einmischung in den Seekörper unvermeidliche CO₂-Druckentlastung führt aufgrund der Mischung mit pH-saurem Seewasser nicht mehr zu einer Karbonatfällung, jedoch ist eine anteilige CO₂-Ausgasung zu erwarten (*Prozessschritt 3.3*). Die Rückgewinnung des im See ausgasenden CO₂ in der Eimmischzone kann als zusätzlicher Prozessschritt angeschlossen werden. Das rückgewonnene CO₂ stünde der Anlage dann wieder für die pH-Kontrolle im Reaktor 1 zur Verfügung.

Im zweiten Reaktor erfolgt die mikrobiell katalysierte Oxidation des mittels des CO₂-Gasstromes im ersten Reaktor abgetrennten Schwefelwasserstoffs mit Sauerstoff innerhalb eines geschlossenen Tropfkörper-Bioreselbettreaktors zu Schwefelsäure (Gleichung 5a). Der zweite Reaktor wird somit nur vom Mischgasstrom mit seinen beiden Hauptkomponenten dem H₂S(g) und CO₂(g), nicht aber vom gebündelten, gereinigten GW-Strom durchströmt. Dem zweiten Reaktor wird Luft von über Tage oder der bei der Wasserspaltung anfallende Sauerstoff zugeführt. Die im Reaktor entstehende Schwefelsäure wird mit NH₄OH neutralisiert (Gleichung 5b). Das entstehende (NH₄)₂SO₄-Salz kann für die schwefelarmen Böden der Lausitz Bedeutung als Düngemittel erlangen.



Gegenstand des oben genannten vom BMBF geförderten LMBV-Forschungsprojektes ist die Grundlagenermittlung zum Betrieb der vorgestellten Prozesskette im Rahmen von Technikumsversuchen. Die Arbeiten sollen jedoch auch die Voraussetzung zur Überführung der beschriebenen Technologie in einem sanierungsrelevanten Demonstrationsprojekt schaffen.

4 Danksagung

Die dargestellten bisherigen Arbeiten wurden im F&E-Projekt „Stärkung des Entwicklungspotenzials von Bergaufgelandsschaften durch den Schutz von Oberflächengewässern vor schwefelsauren Grundwasserzuflüssen mittels reaktiver Reinigungswände“ erarbeitet. Das Projekt wird von der LMBV mbH geleitet und teilfinanziert. Die weitere Finanzierung erfolgte über das BMBF. Beiden Institutionen sei hier für die gemeinschaftliche Finanzierung und inhaltliche Unterstützung gedankt.

5 Literatur

BARNES L.J., JANSSEN F.J., SCHEEREN P.J.H., VERSTEEGH J.H., KOCH R.O. (1992): Simultaneous microbial removal of sulphate and heavy metals from waste water. Presented at the first European Metals Conference EMC 91 15-20 Sept. 1991, published in *Trans. Instn Min. Metall.* 101C 1992.

BARNES L.J., SCHEEREN P.J.M., BUISMAN C.J.N. (1994): Microbial removal of heavy metals and sulfate from contaminated groundwaters. – In: Means J.L., Hinchee R.E. (eds.): *Emerging Technology for Bioremediation of Metals*. Lewis Publishers, Columbus, Ohio.

BILEK F., SCHÖPKE R., WERNER F. (2004): Reduktive In-situ-Reinigung der Grundwasserzuströme zum Senftenberger See durch reaktive Wände. – Proceedings des Dresdner Grundwasserforschungszentrums e.V. Heft 24, Dresden.

BUISMAN C.J.N. (1989): Biotechnological sulphide removal with oxygen. Dissertationsschrift an der Wageningen University of Life Sciences, The Netherlands.

BUISMAN C.J.N., VELLINGA S.H.J., JANSSEN G.H.R., DIJKMAN H (1999): Biological sulfide production for metal recovery. – TMS Congress 1999: Fundamentals of Lead and Zinc Extraction and Recycling.

GLOMBITZA F., KARNATZ E., JANNECK E., FISCHER H. (2001): The treatment of acid lignite mine flooding water by means of microbial sulfate reduction in a fixed bed column reactor system. – In: Ciminelli, V.S.T., Garcia O. Jr. (eds.): *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and sustainable Development, Part B*. Elsevier Science B.V.

HARD B.C., FRIEDRICH S., BABEL W. (1997): Bioremediation of acid mine water using facultatively methylotrophic metal tolerant sulfate reducing bacteria. – *Microbiol Res.*, **152**: 65—73.

HENSHAW P.F., ZHU W. (2001): Biological conversion of hydrogen sulphide to elemental sulphur in a fixed-film continuous flow photo-reactor. – *Wat. Res.*, **35**(15): 3605—3610.

HOOTEN VAN R.T., VAN DER SPOEL H., VAN AELST A.C., HULSHOFF POL L.W., LETTINGA G. (1996): Biological sulphate reduction using synthesis gas as energy and carbon source. – *Biotechnology and bioengineering*, **50**: 136—144.

HOOTEN VAN R.T., HULSHOFF POL L.W., LETTINGA G. (1994): Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. – *Biotechnology and bioengineering*, **44**: 586—594

JANSSEN A.J.H., MA S.C., LENS P., LETTINGA G. (1997): Performance of a sulphide oxidizing expanded bed reactor with spatially separated aeration unit. – *Biotechnol. Bioeng.*, **53**: 32—40.

JENSEN A.B., WEBB C. (1995): Treatment of H_2S -containing gases: A review of microbiological alternatives. – *Enzyme Microb. Technol.*, **17**: 2—10.

LENS P.N.L., HULSHOFF POL L. (2000): Environmental technologies to treat sulfur pollution, IWA Publishing, London, 2000.

LYEW D., KNOWLES R., SHEPPARD J. (1994): The biological treatment of acid mine drainage under continuous flow conditions in a reactor. – *Trans IchemE* **72**(B): 42—47.

MAREE J.P., STRYDOM W.F. (1985): Biological sulphate removal in an upflow packed bed reactor. – *Water Res.*, **19**(9): 1101—1106.

MAREE J.P., HILL E. (1989): Biological removal of sulphate from industrial effluents and concomitant production of sulphur. – *Wat. Sci. Tech.*, **21**: 265—276.

TSUKAMOTO T.K., MILLER G.C. (1999): Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. – *Wat. Res.*, **33**(6): 1365—1370.

TUTTLE J.H., DUGAN P.R., RANDLES C.I. (1969): Microbial sulfate reduction and its potential utility as an acid mine water pollution abatement procedure. – *Appl. Microbiol.*, **17**: 297—302.

WIDDEL F. (1988): Microbiology and ecology of sulfate- and sulfur-reducing bacteria. – In: ZEHNDER A.J.G. (Ed.): *Biology of Anaerobic Microorganisms*. Wiley & Sons Inc., New York.