

Übertragung eines Verfahrens zur Sulfat- und Eisenabreinigung auf bergbaubeeinflusste Grundwässer

Stephan Wagner & Felix Bilek

Grundwasserforschungsinstitut GmbH Dresden, Meraner Str. 10, 01217 Dresden, swagner@gfi-dresden.de

In einem Technikumsversuch wurde ein an Grundwasserbedingungen (Anoxie; $T=10^{\circ}\text{C}$) adaptiertes Behandlungskonzept zur Abscheidung von Sulfat und Eisen im Dauerversuch getestet. Das Verfahrenskonzept umfasst drei Prozessstufen. 1. Eisenelimination, 2. biologische Sulfatreduktion und 3. Sulfidelimination. Die Sulfatkonzentration konnte bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit von ca. 65 h im gesamten Reaktor von bis zu 27.9 mM auf 4.7 mM im Ablauf verringert werden. Die nach 3 Jahren erreichte volumetrische Sulfatumsatzrate lag bei ca. $0.35 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$ ($T=12^{\circ}\text{C}$) und wird durch den Biomassegehalt im Reaktor limitiert. Der pH-Wert im Reaktor kann bei einem CO_2 -Anteil von 15-Vol% im Gaszustrom auf ein für die Sulfatreduktion optimalen Bereich (7 bis 7.5) eingestellt werden. Die Eisenelimination erfolgt vollständig. Mit dem Technikumsversuch konnte gezeigt werden, dass dieses adaptierte Verfahren zur Reinigung bergbaubeeinflusster Grundwässer sehr gut anwendbar ist.

A treatment technology for the elimination of sulphate and iron loads from mining impacted groundwaters was evaluated in a long term bench scale test. The treatment concept consists of three process steps. 1. Iron elimination; 2. biological sulphate reduction and 3. sulphide elimination. A reactor was run under groundwater typical conditions (temperature 10°C). The hydraulic residence time was approximately 65 h and the sulphate concentration was decreased from 27.9 mM to about 4.7 mM. After 3 years of operation the volumetric sulphate turnover rate was $0.35 \text{ mmol L}^{-1} \text{ h}^{-1}$. It is limited by biomass content in the reactor. pH adjustment between 7 and 7.5 was done by CO_2 partial pressure of approximately 15Vol-% in the gas inflow to optimize the conditions for microbiology. Iron was completely eliminated. The bench scale test showed that the adapted treatment technology might be applied to mining impacted groundwaters.

1 Einführung

Kosteneffektive Behandlungsmethoden zur Verringerung der Sulfatgehalte befinden sich noch in der Entwicklung. Eine Möglichkeit zur Minderung der Sulfatkonzentrationen stellt die biologische Sulfatreduktion dar (z.B. COLLERAN et al. 1995). Als Elektronendonator werden dazu häufig organische Substrate eingesetzt (z.B. JONG & PARRY 2003). Eine Alternative kann die Nutzung von Wasserstoff sein (LIAMLEAM, W. & ANNACHATRE 2007). Diese wurde bereits in einigen Literaturquellen beschrieben (FOUCHER et al. 2001; VAN HOUTEN et al. 1994; HERRERA et al. 1997).

Es existieren Verfahrensansätze für UASB-Reaktoren (ALPHENAAR et al. 1993; GONCALVES et al. 2005) oder Membranreaktoren (FEDOROVICH et al. 2000) für den Einsatz von Wasserstoff. Festbettreaktoren mit kontinuierlicher Begasung wurde bisher nur wenig untersucht.

Die Umsatzrate im Reaktor wird u.a. von der Substratversorgung und dem Biomassegehalt im Reaktor bestimmt. Wird ein gasförmiger Elektronendonator (H_2) verwendet, ist die Substratversorgung von der Stoffübertragung aus der Gasphase in die wässrige Phase abhängig (FOUCHER et al. 2001). Unter Temperaturbedingungen, wie sie im Grundwasser vorliegen ($10\text{-}12^{\circ}\text{C}$), sind die Wachstumsraten der Mikroorganismen gegenüber mesophilen Bedingungen ($30\text{ bis }35^{\circ}\text{C}$) stark verringert, so dass die Biomasseakkumulation von zentraler Bedeutung für die Stabilität der Umsatzrate ist (SAHINKAYA 2009).

In BILEK et al. (2008) wird ein Verfahren zur Elimination von Sulfat und Eisen(II) aus bergbaubeeinflussten Grundwässern im technischen Reaktor vorgestellt. Dieses Verfahren wurde im Technikumsmaßstab getestet. Ziel war es dessen Anwendbarkeit im Dauerversuch nachzuweisen sowie Ansätze zur Optimierung des Verfahrens zu identifizieren.

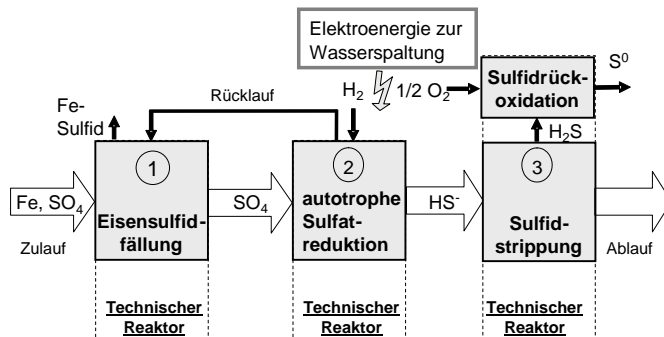


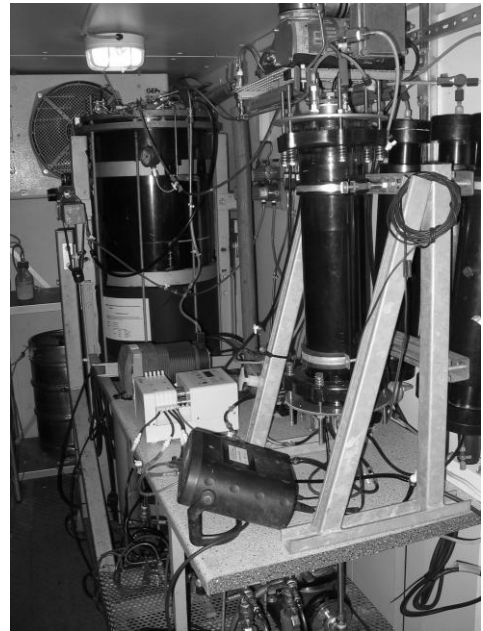
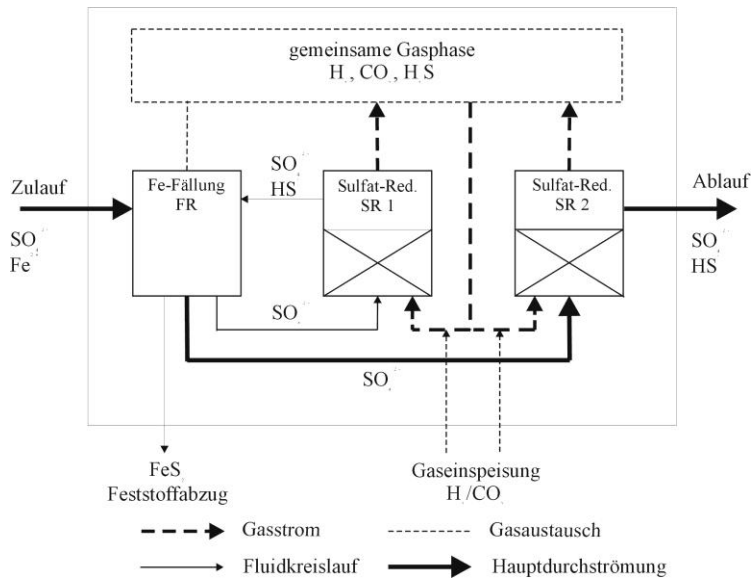
Abb. 1 Prozessschema

2 Methoden

2.1 Aufbau des Technikumversuches

Der technische Reaktor, der für die Untersuchungen genutzt wurde, umfasst die drei in Abbildung 1 dargestellten Prozessstufen *Eisensulfidabscheidung*, *Sulfatreduktion* und *Sulfidstrippung mit Rückoxidation*. Die hier dokumentierten Untersuchungen beziehen sich auf die Prozessstufen 1 und 2. Deren technische Ausführung ist in Abbildung 2 schematisch dargestellt. In der ersten Behandlungsstufe (**Reaktor 1; FR**) werden Eisensulfide mit einem Rückstrom von sulfidhaltigem Wassers aus der zweiten Behandlungsstufe in der die Sulfatreduktion erfolgt, gefällt wodurch Fe vollständig abgeschieden werden kann.

In **Reaktor 2 (SR1 und SR2)** erfolgt die Sulfatreduktion. Beide Teil-Reaktoren wurden als Festbettreaktor konstruiert. Blähton (2-4 mm) wurde als Aufwuchskörper für die Biomasse verwendet. Für die Sulfatreduktion wird Wasserstoff als Elektronendonator eingesetzt, der über einen kontinuierlichen Gaskreislauf druckgesteuert zugespeist wird. Der pH-Wert wird durch den CO₂-Partialdruck im Reaktor gesteuert. Der Unterschied zwischen Reaktor SR1 und SR2 besteht darin, dass der Anteil an Eisensulfidschlammteilchen in Reaktor SR2 sehr gering ist. Durch die Verbindung zwischen den Reaktoren 1 und SR1 wird dagegen ein geringer Anteil der gefällten Eisensulfide in den biologisch aktiven Reaktor SR1 verschleppt. Tab. 1 fasst die wesentlichen geometrischen Daten und Betriebsdaten der Reaktoren zusammen.



a)

b)

Abb. 1 Behandlungsschema

Für die Versuche wurde ein natürliches anoxisches bergbaubeeinflusstes Grundwasser verwendet. Es wies die typischen hohen Sulfat- (15 bis 30 mM) und Eisen(II)konzentrationen (3 bis 7 mM) solcher Wässer auf. Das Grundwasser wurde zusätzlich mit den Nährstoffen Ammonium (als NH₄Cl) und Phosphat (als KH₂PO₄) angereichert, um einem Nährstoffmangel für das Biomassewachstum zu begegnen.

Tab. 1 Reaktorgeometrie und Versuchsparameter

Parameter			
Gesamtvolumen	[L]	190	
Flüssigkeitsvolumen je Teilreaktoren	[L]	45	(40)
Volumen Aufwuchskörper je Teilreaktor	[L]	35	(43)
Volumen Gasphase	[L]	25	
Druck (absolut)	[bar]	1,4	
Temperatur	[°C]	10-12	
NH ₄ ⁺	[mM]	0,9	
PO ₄ ³⁻	[mM]	0,3	
Volumenstrom Zulauf	[L/h]	2,0-2,2	

2.2 Versuchsdurchführung

Folgende Aspekte der Reaktor-Betriebsführung wurden schwerpunktmäßig untersucht:

1. Zeitliche und prozessbezogene Entwicklung der Wasserbeschaffenheitsänderung und des Sulfatumsatzes
2. Herausbildung der Gelöstgaskonzentrationen in Abhängigkeit der Zusammensetzung der Gasphase im stationären Fließgleichgewicht. Hierzu wurden die Drücke der Gasphase gegenüber dem Standard-Betriebsdruck (Tab. 1) variiert

3. Entwicklung des Nährstoffverbrauches sowie der Biomassebildung. Hierzu wurden die Ammonium-Konzentrationen im Zulauf gegenüber der Standard-Zugabekonzentration zwischen 0.1 und 1.7 mM variiert (Tab. 1)
 4. Biomasseverteilung und Biomassebildung im Reaktor. Es wurde hierzu die Biomassebildung aus der Nährstoffbilanz abgeschätzt und Feststoffuntersuchungen zum organischen Kohlenstoffgehalt durchgeführt.
1. Die Wasserbeschaffenheit wurde im Zulauf und im Ablauf ermittelt. Auf Basis der gemessenen Konzentrationen und des Wasservolumenstroms konnten die Stoffumsatzrate für den Stoff i unter der Annahme von Fließgleichgewichtsbedingungen berechnet werden (Gleichung 1).

$$r_i = \frac{C_{i, \text{Zulauf}} - C_{i, \text{Ablauf}}}{t_R} \quad \text{mit} \quad t_R = \frac{V_{\text{Reaktor}}}{Q_{\text{Zulauf}}} \quad (1)$$

2. Die Gelöstgaskonzentrationen wurden durch analytische Bestimmung der Gaskonzentrationen in Head-Space-Vials mittels GC-FID bestimmt. Mit dieser Konzentration wurde über das Henry'sche Gesetz die Gelöstgaskonzentration berechnet. Ziel war es, zu ermitteln, in wieweit sich für die einzelnen relevanten Gase Gleichgewichte zwischen Gas- und Wasserphase einstellen.

3. Die Nährstoffkonzentrationen von Ammonium und Phosphat wurde im Zulauf variiert und im Ablauf des Reaktors analytisch bestimmt. So sollte eine optimale Nährstoffkonzentration ermittelt werden.

4. Außerdem erfolgte eine Schätzung der Biomassebildung und -verteilung. Der Biomasseaustrag setzt sich zusammen aus der im FeS-Schlamm gebundenen Biomasse und der in der Suspension vorhandenen Biomasse. Nach HOOVER & PORGES (1952) liegt die mittlere elementare Zusammensetzung der Biomasse bei einem molaren Verhältnis von C:H:N:O=5:7:1:2. So wurde die gebildete Biomasse über den N-Verbrauch abgeschätzt. Außerdem wurde der organische Kohlenstoffgehalt der Feststoffe im Reaktor bestimmt.

3 Ergebnisse

3.1 Untersuchungsschwerpunkt 1 - Wasserbeschaffenheit, Sulfatumsatz

Die Änderung der Wasserbeschaffenheit wurde während des über 3,5 Jahre geführten Langzeitversuchs regelmäßig überwacht. Während der Wasserbehandlung stieg der pH-Wert von ca. 4.0 auf 7.8. Die Sulfatkonzentration konnte von 27.7 auf 4.6 mM gesenkt werden (Abb. 2). Der Fe(II)-Gehalt wurde vollständig eliminiert. Des Weiteren sank die Mn-Konzentration von ca. 0.2 mM auf 0.03 mM ab. Die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs stieg von 0.5 auf 7.9 mM an. Die Calcium-Konzentration verringerte sich um ca. 1.4 mmol/L von 6.6 auf 5.2 mmol/L.

Tab. 2: Wasserbeschaffenheit in Zulauf und im Ablauf des Reaktors, Versuch 1

<i>Parameter</i>	<i>Dimension</i>	<i>Zulauf</i>	<i>Ablauf</i>
pH	-	4.0±0.6	7.8±0.6
Eh	mV	261±177	-155±34
T	°C	15.8±5.6	15.7±5.0
eLF	mS/cm	3.4	3.0±0.2
Ca	mM	6.6±0.7	5.2±2.6
Fe(II)	mM	5.5±1.2	<0.05
Fe(ges.)	mM	5.5±0.9	0.004±0.003
Mn	mM	0.2±0.02	0.03±0.03
SO ₄ ²⁻	mM	27.7±2.4	4.6±4.0
S ²⁻	mM	n.b.	10.5±5.9
TIC	mM	1.3±0.2	13.9±7.9
DOC	mM	0.5±0.4	7.9±8.8
Alkalinität	mM (meq/L)	-0.2	22.0

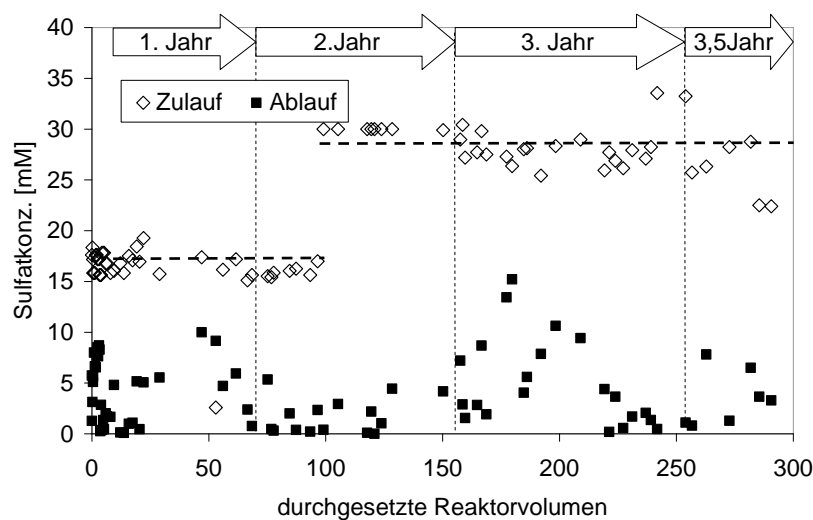


Abb. 2 Sulfatkonzentration im Zu- und Ablauf

Die Sulfatumsatzrate, r_{SO_4} stieg innerhalb der ersten 1,5-Jahre Dauerbetrieb auf $0,3 \text{ mmol}_{\text{SO}_4}/(\text{L}_{\text{Porenvol.}} \cdot \text{h})$ an (Abb. 3). Auf diesem Niveau blieb die Rate verhältnismäßig stabil. Durch die Vergrößerung der besiedelbaren Fläche (Erhöhung des Festbettvolumens um 50% von 56 auf 86 L) erfolgte dann eine Erhöhung auf die maximal bestimmte Sulfatumsatzrate von $0,58 \text{ mmol}_{\text{SO}_4}/(\text{L}_{\text{Porenvol.}} \cdot \text{h})$. Bezogen auf den Biomassegehalt im Reaktor entspricht das einem spezifischen Stoffumsatz von $0,85 \text{ mmol}/(\text{g} \cdot \text{h})$. Der Anstieg erfolgte innerhalb von 2 Monaten nach Erhöhung des Festbettvolumens. Der anschließende Rückgang der Umsatzraten (Abb. 3) auf $0,3 \text{ mmol}_{\text{SO}_4}/(\text{L}_{\text{Porenvol.}} \cdot \text{h})$ war nicht auf eine Verringerung der Biomasse im Reaktor oder eine Substratlimitation von H_2 oder Sulfat, sondern wahrscheinlich auf eine Erhöhung des pH-Wertniveaus von ca. 7,5 auf $> 8,0$ zurückzuführen.

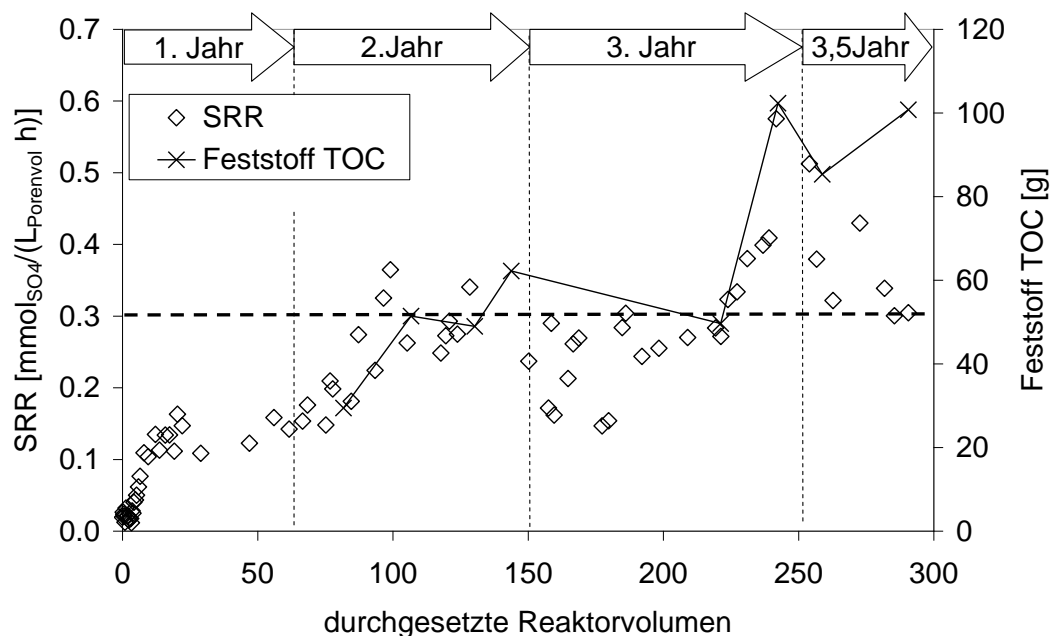


Abb. 3 Entwicklung des Sulfatumsatzes und der Biomasse im Reaktor

3.2 Untersuchungsschwerpunkt 2 - Gaspartialdrücke

Die Versorgung der Mikroorganismen mit Wasserstoff ist für die Umsatzrate von entscheidender Bedeutung. Wasserstoff befindet sich in der Gasphase. Diese wird kontinuierlich im Kreislauf durch das Festbett gepumpt. Es wird erwartet, dass das Gas den Porenraum des Festbettes durchströmt und sich die Komponenten der Gasblase entsprechend ihres thermodynamischen Gleichgewichtszustandes in die Wasserphase einlösen. Gleichzeitig kann auch ein Ausgasen von gelösten Gasen in die Gasblase stattfinden. Da das Verhältnis zwischen Gasstrom und Wasserstrom zwischen 30 und 100 liegt und der Gasanteil im Festbett (0.3 bis 0.4 L) bei einem minimalen Gasvolumenstrom von 67 L/h innerhalb von ca. 20 Sekunden ausgetauscht wurde, wurden homogenen Bedingungen in der Gasphase angenommen. Es konnte optisch beobachtet werden, dass einzelne Gasblasen längerfristig im Festbett zurückgehalten werden und dann dort als temporäre Gasspeicher wirken. Eine volumetrische Quantifizierung dieses Phänomens und seiner Bedeutung für den Gastransfer in die aquatische Phase erfolgte nicht.

Die Zusammensetzung der Gasphase wurde stichprobenartig untersucht. Dabei wurden die in Tab. 3 aufgelisteten mittleren Gasvolumenanteile ermittelt. Unter optimalen Bedingungen stellen sich zwischen der Gas- und der Wasserphase Gleichgewichtsbedingungen ein. Zur Überprüfung dieser Annahme wurde die Konzentration von im Wasser gelösten Gasen gemessen. Die in der Wasserphase gemessene Wasserstoffkonzentration lag z.B. jedoch generell unterhalb der erwarteten Gleichgewichtskonzentration (Abb. 4 a). Die Messdaten lassen außerdem keinen klaren Zusammenhang zwischen H_2 -Partialdruck und der Gelöstgaskonzentration feststellen. Es wird vermutet, dass sich im Porenraum kein thermodynamisches Gleichgewicht für schwerlösliche Gase wie bspw. Wasserstoff einstellt.

Tab. 3: Mittlere Gasphasenzusammensetzung

Komponente, i	p_i [mbar]
H_2	572
CO_2	10
CH_4	233
H_2S	47
N_2	370

Die Konzentration des anorganischen Kohlenstoffs im Wasser entsprach dagegen nahezu der Gleichgewichtskonzentration des gut löslichen CO_2 (Abb. 4 b). Dies galt auch für das bei pH-Werten über 7.0 ebenfalls gut wasserlösliche H_2S . Es wird deshalb geschlossen, dass für gut lösliche Gase die Konzentration im Wasser in Systemen wie dem untersuchten Reaktor sehr nahe dem thermodynamischen Gleichgewicht liegt.

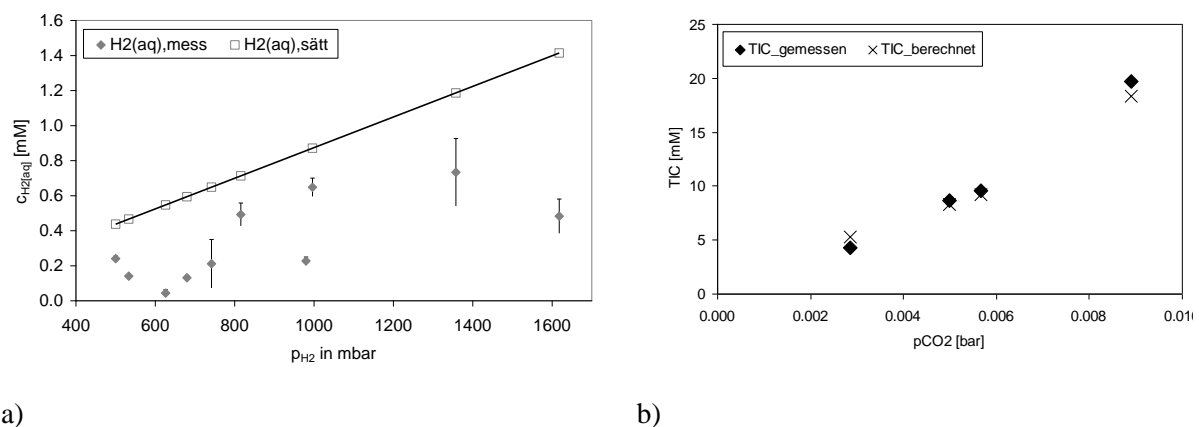


Abb. 4 Wasserstoffkonzentration in der wässrigen Phase ($H_2(aq),mess$) und berechnete Gleichgewichtskonzentration ($H_2(aq),sätt$)

Andererseits wurde eine Zunahme der H_2 -Konzentration mit zunehmendem Gasvolumenstrom im Festbettreaktor beobachtet. Der H_2 -Stoffstrom, der das Festbett durchströmte, lag zwischen 2100 und 6200 mmol/h und war deshalb nicht limitierend für die H_2 -Konzentration in der wässrigen Phase. Es wird daher vermutet, dass mit zunehmendem Gasvolumenstrom die Turbulenz im Porenraum zunimmt und dadurch der Stoffübergang von der Gas- in die aquatische Phase und auch der advective Transport der aquatischen Spezies intensiviert werden.

3.3 Untersuchungsschwerpunkt 3 - Nährstoffumsatz

Dem Zulauf des Technikumsversuches wurden Ammonium und Phosphat als Nährstoffe zudosiert. Bei einer optimalen Nährstoffdosierung war die Zulaufkonzentration so einzustellen, dass die Differenz zwischen Zu- und Ablaufkonzentration maximal war, wobei der Ablaufkonzentration möglichst gering sein sollte. Als Messparameter wurde neben der Ammoniumkonzentration auch die gelöste Gesamtstickstoffkonzentration (TN) analytisch bestimmt. Die Abnahme der Stickstoffkonzentration fand hauptsächlich in den biologisch aktiven Teilreaktoren SR1 und SR2 statt. Die Differenz der TN-Konzentration zwischen Zu- und Ablauf war unabhängig von der Zulaufkonzentration und lag bei ca. 0,49 mM (Tab. 4; Mittelwert letzte Spalte). Das entspricht einem N-Verbrauch von ca. 1,1 mmol/h bzw. von ca. 0,025 mmol_N/mmol_{Sulfat}.

Tab. 4: Gesamtstickstoffkonzentration (gelöst, TN) in den Teilreaktoren

Zulauf	FeS-Fällung	Bioreaktor 1	Bioreaktor 2	Ablauf	ΔTN
<i>TN [mM]</i>	<i>Gesamtstickstoff, gelöst, TN [mM]</i>				
0.09	0.04	0.02	0.02	0.02	0.07
0.56	0.57	0.07	0.04	0.04	0.52
0.59	0.27	0.33	0.22	0.19	0.41
1.22	0.72	0.64	0.62	0.62	0.59
1.66	1.43	1.36	1.18	1.21	0.45

3.4 Untersuchungsschwerpunkt 4 - Biomassebildung

Die Biomasse im Reaktor verteilt sich auf die Biomassepools:

- Oberflächen der Aufwuchskörper (inkl. Reaktorwandung),
- Gebunden am FeS-Schlamm und
- in Suspension vorliegend.

Für einen Zeitraum von 2,5 Monaten wurden die Anteile der Biomasse (ausgedrückt als C_{org}) in Suspension, am Aufwuchskörper und am FeS-Schlamm abgeschätzt (Abb. 5). Innerhalb des Versuchszeitraumes wurde insgesamt 22 g_{Corg} an der Oberfläche der Aufwuchskörper akkumuliert. Über die Suspension wurde kontinuierlich ein konstanter C_{org} -Massenstrom ausgetragen. Die im FeS-Schlamm gebundene Masse organischen Kohlenstoffs lag nach 2,5 Monaten bei ca. 10 g_{Corg}. Der größte Massenanteil liegt demnach auf der Oberfläche der Aufwuchskörper vor. Der in Suspension vorliegende Anteil ist gering und wird mit ca. 3% abgeschätzt.

Eine Aussage über den Verbleib der gebildeten Biomasse kann anhand der in Abb. 5 b) abgeschätzten Bildungsraten (Ertragskoeffizienten) für die drei Biomassepools erfolgen. Von der gebildeten Biomasse werden ca. 60% aus dem Reaktor über die wässrige Phase und den darin suspendierten FeS-Schlamm ausgetragen. Zu ca. 24% erfolgt der Austrag über den als Feststoff ausgeschleusten FeS-Schlamm. Ca. 0,32 mg_C/mmol_S (40%) verbleiben im Reaktor. Insgesamt werden damit 0,78 mg_C/mmol_S produziert.

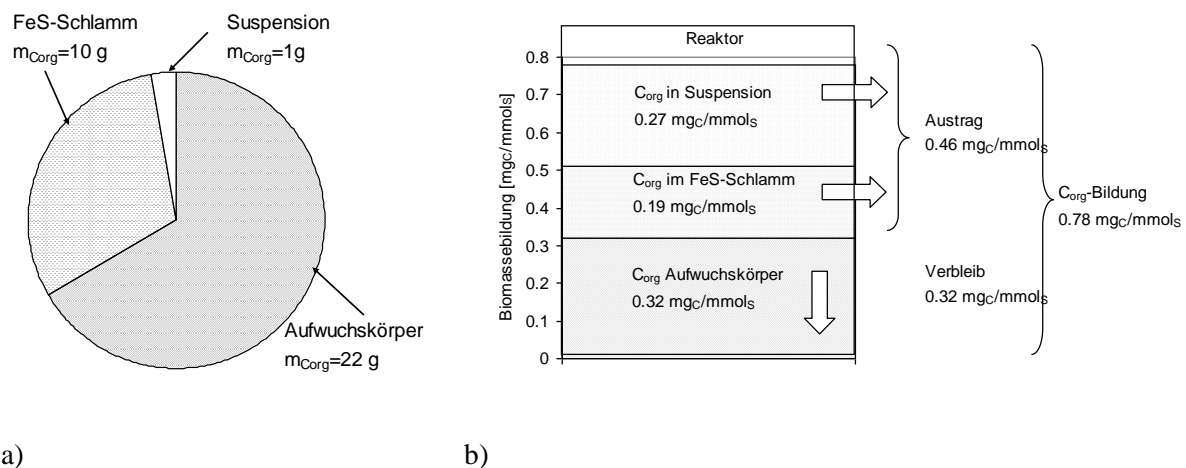


Abb. 5 a) Verteilung der Biomasse im Reaktor nach 2.5 Monaten kontinuierlichem Betrieb; b) Bilanzdaten

Der im Reaktor umgesetzte Stickstoff wird vorrangig zum Aufbau und Erhalt von Biomasse eingesetzt. Über den Stickstoffverbrauch wurde so das Biomassewachstum abgeschätzt (Zeitraum von 2.5 Monaten). Der mittlere Stickstoffumsatz in diesem Zeitraum lag bei ca. 0.59 mmol_N/L (bzw. 0.89 mmol_N/h mit $Q = 1.5 \text{ L/h}$). Das entspricht bei einem mittleren Sulfatumsatz von 0.3 mmol_{SO₄}/(L_{Reaktor} h) einer Bildungsrate organischen Kohlenstoffs von 1.4 mg_{Corg}/mmol_{SO₄}. Die Berechnung der Biomassebildung über den C_{org}-Gehalt des Feststoffs- und der Suspension zeigt, dass dieser um den Faktor 2 geringer ist als der über die Stickstoffbilanz ermittelte Wert.

4 Zusammenfassung

- Mit dem im Technikumsmaßstab durchgeführten Dauerversuch zur Sulfatreduktion und Eisensulfidfällung konnte gezeigt werden, dass die vollständige Eisenabscheidung und die Verringerung der Sulfatkonzentration von 27.9 mM auf 4.7 mM mit einer mittleren Sulfatumsatzrate von 0.3 mmol/(L h) und einer maximalen Sulfatumsatzrate von 0.58 mmol/(L h) erfolgt.
- Gut wasserlösliche Gase wie CO₂ und H₂S stehen mit der wässrigen Phase im Gleichgewicht. Die Gelöstkonzentrationen von Wasserstoff, einem schlecht löslichen Gas, erreichen die Gleichgewichtskonzentrationen dagegen auch bei intensiver Begasung nicht.
- Die Ammoniumkonzentration im Zulauf sollte unter den gegenwärtigen Versuchsbedingungen ca. 0.5 mM betragen. (bzw. bezogen auf die umgesetzte Sulfatmenge 0.025 mol_N/mol_{SO₄}).
- Im Reaktor gibt es drei Biomassepools: Oberfläche der Aufwuchskörper, FeS-Schlamm und die wässrige Phase. Der Hauptanteil der Biomasse befindet sich auf der Oberfläche der Aufwuchskörper.
- Ca. 60% der gebildeten Biomasse werden über den FeS-Schlamm und über die wässrige Phase (geringe Biomassekonzentration aber hoher Volumenstrom) ausgetragen.
- Ein anteiliger Rückhalt des FeS-Schlammes kann ggf. zur Erhöhung der Biomassakkumulation beitragen. Negative Effekte auf die hydraulischen Bedingungen (Verblockung) wurden bei geringen FeS-Schlamm-Massenanteilen von 5Ma% im Sulfatreduktionsreaktor bisher nicht beobachtet.

5 Literatur

ALPHENAAR, P.A.; VISSER, A. L. G. (1993) The effect of liquid upward velocity and hydraulic retention time on granulation in UASB reactors treating wastewater with high sulphate content Bioresource Technology, 43, S. 249-258

- BILEK, F.; WAGNER, S.; SCHARSCHMIDT, T. (2008): Bench Scale Reactor to Test In-situ Remediation of Mining Influenced Groundwaters by Autotrophic Sulphate Reduction and Sulphide Stripping. – In: Rapantova, N. & Hrkál, Z.: Mine Water and the Environment. – Paper #180; Ostrava (VSB – Technical University of Ostrava).
- COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. (1995) Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek* Vol 67, 29-46
- FEDOROVICH, V.; GREBEN, M. (2000) Use of hydrophobic membranes to supply hydrogen to sulphate reducing bioreactors. *Biodegradation*, 11, S. 295-303
- FOUCHER, S.; BATTAGLIA-BRUNET, F. (2001) Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chem. Eng. Sci.*, 56, S. 1639-1645
- GONCALVES, M.; LEITE, S. (2005) The bioactivation procedure for increasing the sulphate-reducing bacteria in a UASB reactor. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 22, S. 565-571
- HOOVER S.R.; PORGES N. (1952) Assimilation of dairy wastes by activated sludge II: The Equation of Synthesis and Rate of Oxygen Utilization. *Sewage and Industrial Wastes*, Vol. 24, No. 3, pp. 306-312
- JONG, T. & PARRY, D.L. (2003) Removal of sulfate and heavy metals by sulfate reducing bacteria in short-term bench scale upflow anaerobic packed bed reactor runs. *Water Research* Vol. 37, 3379-3389
- HOUTEN, R. T.; POL, L. (1994) Biological sulphate reduction using gas-lift reactors fed with hydrogen and carbon dioxide as energy and carbon source. *Biotechnol Bioeng*, 1994, 44, S. 586-594
- LIAMLEAM, W. & ANNACHHATRE, A.P. (2007) Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances* DOI:10.1016/j.biotechadv.2007.05.02
- SAHINKAYA, E. (2009) Microbial sulfate reduction at low (8°C) temperature using waste sludge as a carbon and seed source *International Biodeterioration & Biodegradation*, **2009**, 63, S. 245-251