

# Technikumsversuch zur Eisen- und Sulfatabscheidung durch autotrophe Sulfatreduktion im in-situ Reaktor – bisherige Ergebnisse

Felix Bilek, Stephan Wagner & Christin Pelzel

Grundwasserforschungszentrum Dresden, Meraner Straße 10, 01217 Dresden, Email: fbilek@dgfz.de

Die Abreicherung von Aziditäts-, Eisen- und Schwefellasten aus bergbaubeeinflussten Grundwässern kann durch autotrophe mikrobielle Sulfatreduktion erfolgen. Durch die temporäre hydraulische Bündelung des Grundwasserstromes in einem technischen in-situ-Reaktor kann der Abreinigungsprozess verfahrenstechnisch gut kontrolliert werden. Zur Vorbereitung eines Feldtests wurde eine Technikumsanlage mehrere Monate unter Feldbedingungen betrieben. Im aus mehreren Teilreaktoren bestehenden Reaktor erfolgt die Abtrennung des Eisens als  $\text{FeS}_x$  durch Fällung getrennt von der mikrobiellen Sulfatreduktion. Als Substrat dient  $\text{H}_2$ , als C-Quelle und zur pH-Steuerung wird  $\text{CO}_2$  verwendet. Die Eisenfällung gelingt vollständig,  $c(\text{SO}_4)$  kann von 1700 mg/L bis auf 200 mg/L abgesenkt werden. Der während des Prozesses ansteigende pH-Wert wird durch die Steuerung des  $\text{CO}_2$ -Partialdruckes kontrolliert, wodurch die unerwünschte Karbonatfällung verhindert wird, der Sulfidaustrag über die wässrige Phase erfolgen kann und ein für Sulfatreduzierer optimales Milieu eingestellt wird.

It is possible to decrease the concentrations of acidity, iron and sulphate of waters affected by mining activities by autotrophic sulphate reduction. By temporarily merging the hydraulic ground water flux in technical in-situ reactors, the remediation process can be accomplished under controlled conditions. In preparation of a field-test a bench scale facility was run for several months. Microbial sulphate reduction and separation of iron by iron sulphide precipitation occurred in different compartments of the reactor.  $\text{H}_2$  was used as substrate,  $\text{CO}_2$  was used as C-source and to control the pH. Iron separation is carried out completely, sulphate reduction decreases sulphate concentration from 1700 mg/L down to 200 mg/L. The process increases the pH which can be controlled by the partial pressure of  $\text{CO}_2$ . Thus Calcite precipitation can be impeded, sulphide is kept in the liquid phase and thus can be discharged from the reactor with the runoff and micro organisms are kept at optimum conditions.

---

## 1 Veranlassung und Problemstellung

Mit fortschreitender Flutung der Restseen und der näher rückenden Anbindung der Seenlandschaft der Lausitz an die öffentliche Vorflut rückt die Problematik hoher Sulfatkonzentrationen zunehmend in den Vordergrund. Die mikrobielle Sulfatreduktion wird seit Jahren als potentielle Möglichkeit untersucht (GIBERT *et al.* 2002, PREUB 2004; TSUKAMOTO *et al.* 2004; BILEK 2006), den Wässern gleichzeitig sowohl das die Versauerung bewirkende Fe(II) als auch das aus Sulfidverwitterung stammende Sulfat durch Sulfid-Fällung zu entziehen. In Labor-, Technikums- und Feldanlagen wurde bisher mit heterotropher ( $\text{C}_{\text{org}}$  als  $\text{e}^-$ -Donator) Sulfatreduktion gearbeitet (MAREE *et al.* 1986; TSUKAMOTO & MILLER 1999; JONG & PARRY 2003; LMBV 2003; TSUKAMOTO *et al.* 2004; BILEK 2006b). Nun wurde der Versuch unternommen, Laborversuche, die bereits mit autotropher Sulfatre-

duktion in Laborreaktoren durchgeführt wurden (BILEK 2006a), in den Technikumsmaßstab zu übertragen.

Ziel des Technikumsversuches war die Bestimmung der erreichbaren Sulfatreduktions-Raten in einem technischen Reaktor, der in einem Tiefschacht eingebracht und unter Feldbedingungen betrieben werden kann. Der auf einen Feldeinsatz hin ausgerichtete konstruktive und verfahrenstechnische Ansatz unterscheidet sich von anderen Versuchen

1. durch die Nutzung autochthoner (=dem Untergrund entnommener) autotropher sulfatreduzierender Mikroorganismen, um der Gefahr der Verdrängung der Reaktor-Population durch eine „natürliche“ Population entgegenzuwirken und um Konkurrenzreaktionen von Beginn an auszuschließen (LENS *et al.* 2002; PRUDEN *et al.* 2007).
2. durch seinen Betrieb bei in-situ-Temperaturen von 10°C bis 20°C. Er unter-

scheidet sich damit von Anlagen, die sich im industriellen Bereich (z.B. Zellulosewerke) in Erprobung befinden (van Houten *et al.* 1994, 1996, 2006; Herrera *et al.* 1997; Dries *et al.* 1998; Foucher *et al.* 2001; Prravicini *et al.* 2006) und bei der Aufbereitung die Prozesswärme des Abwassers (Optimum mesophiler Bakterien ca. 35°C) nützen und

3. durch die pH-Steuerung des Reaktors über den CO<sub>2</sub>-Partialdruck
4. und den vollständigen Austrag des Sulfides aus dem Reaktor über die flüssige Phase (kein Strip-Prozess im Reaktor).

Neben der Ermittlung der unter diesen Bedingungen möglichen Raten sollten in Vorbereitung eines Feldversuches die optimalen Betriebsparameter für die jeweiligen Gaspartialdrücke und die pH-Werte in den einzelnen Teilreaktoren untersucht und bewertet werden.

## 2 Verfahrensprinzip des autotrophen Sulfatreduktions-Reaktors

Die Vorteile der Verwendung von Wasserstoff werden

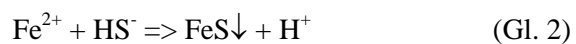
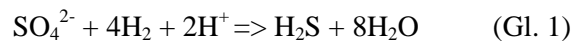
1. in der Vermeidung von C<sub>org</sub> im Ablauf,
2. der guten Verfügbarkeit des Gases für autotrophe Sulfatreduzierende Bakterien (SRB) (LENS *et al.* 2002)
3. der einfachen Durchmischung der flüssigen Phase im Reaktor (Vermeidung von Toträumen, Ausschaltung der Transportlimitierung) ohne den Einsatz von zusätzlichen Umwälzpumpen
4. und der Möglichkeit gesehen, H<sub>2</sub> direkt vor Ort elektrochemisch zu erzeugen.

Das untersuchte Verfahren zur Abreinigung von Fe(II)- und sulfathaltigen Grundwasser basiert auf folgenden Behandlungsschritten:

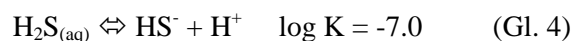
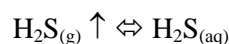
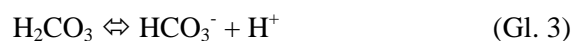
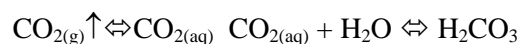
1. Mikrobielle autotrophe Sulfatreduktion mit Wasserstoff als Elektronendonator im Festbett. Dieses wird von bereits eisenfreiem, aber sulfathaltigem Wasser durchströmt.
2. Separate, der Sulfatreduktion vorgeschaltete Eisensulfidfällung im Absetzbecken mit dem in 1) erzeugten Sulfid
3. Austrag des Sulfides in gelöster Form aus dem Reaktor, um dieses dann in einem nachfolgenden Schritt durch pH-Absenkung mit

CO<sub>2</sub> ausstripfen und rückoxidieren zu können.

Zur Umsetzung dieses Verfahrens wurde ein rohrförmiger Technikumreaktor (Gesamtvolumen 188 L) konstruiert. Der Reaktor ist in drei gleich große Teilreaktoren unterteilt. Der Behandlungsschritt 1, die mikrobielle Sulfatreduktion, findet nach Gleichung 1 in den Teilreaktoren SR1 und SR2 statt (Abbildung 1). Beide Kammern sind zu 2/3 mit Blähton (2–5 mm) gefüllt. Dieses Material ist hochporös und bietet eine große Aufwuchsfläche für Mikroorganismen. Behandlungsschritt 2, die Fällung der Eisensulfide, erfolgt nach Gleichung 2 im Teilreaktor FR, der als Absetzbecken konstruiert ist. Dazu wird das sulfidhaltige Wasser aus dem Teilreaktor SR1 zurück in Teilreaktor FR geführt, wo es mit Fe(II)-reichen Zulaufwasser in Kontakt kommt. Die räumliche Trennung des Fällungsschrittes von der mikrobiologischen Stufe verhindert, dass die Eisensulfidfällung zur Verblockung des Festbettes führt und gewährleistet einen unproblematischen Schlammabzug aus dem Fällungsreaktor. Außerdem wird dadurch die mögliche Bildung von FeS<sub>x</sub>-Coatings um die Zellen der Mikroorganismen verhindert (UTTINGKAR 2004)



Alle drei Teilreaktoren besitzen eine gemeinsame Gasphase (27,5 L), die im Gleichgewicht mit der Flüssigphase der jeweiligen Teilreaktoren H<sub>2</sub> (Elektronendonator für die autotrophe Sulfatreduktion, Gleichung 1) und CO<sub>2</sub> (pH-Regulierung, Abschnitt 3, Gleichung 3) und H<sub>2</sub>S (Gleichgewicht mit den gelösten Spezies, Gleichung 4) enthält.



Die Homogenisierung des Fluides in den einzelnen Reaktorkammern erfolgte zunächst durch hydraulische Umwälzung und diskontinuierliche Begasung. Später wurde auf die hydraulische Umwälzung verzichtet und das Gas kontinuierlich mit einer Gaspumpe im Kreislauf durch die Teilreaktoren SR1 und SR2 geführt. Die Stärke des Kreislauf-Gasstroms wurde so gewählt, dass die Aufwuchskörper nicht in Schwebelage gebracht werden, sondern ein Festbett bilden. Mikrobiell

umgesetztes  $H_2$  bzw. sich einlösendes  $CO_2$  führen im Betrieb zu einem Druckabfall im Reaktor und werden daher kontinuierlich nachgespeist (Abbildung 1).

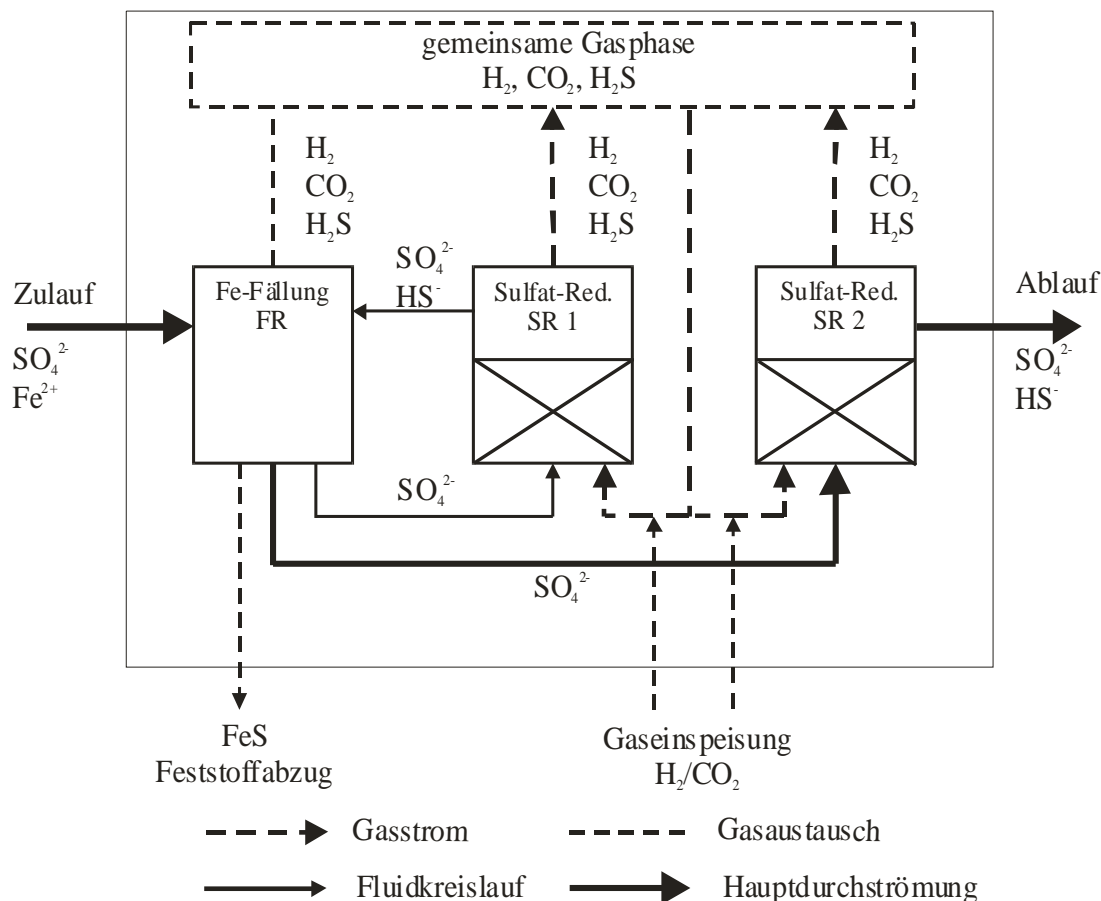
Im Laufe des Reaktorbetriebes stellt sich eine pH-abhängige  $H_2S$ -Gleichgewichtskonzentration in der Gasphase ein. Fortlaufend entstehendes Sulfid wird daher in gleicher Menge kontinuierlich über die Flüssigphase aus dem Reaktor ausgetragen und kann in einer nachfolgenden Prozessstufe aus dieser entfernt werden.

Die Temperatur der Reaktoren lag bei  $10^\circ C$  bzw.  $20^\circ C$ . Der Druck wurde auf 1,1 bis 1,2 bar absolut eingestellt. Die Dosierung der Nährstoffe Ammonium ( $0,9 \text{ mmol/L}$ ) und Phosphat ( $0,3 \text{ mmol/L}$ ) erfolgte mit dem Zulaufwasser.

Das in den Versuchen behandelte Grundwasser hat die charakteristische Beschaffenheit bergbaubeeinflusster Grundwässer. Es ist gekennzeichnet durch hohe Fe(II)-, Sulfat-, Calcium- und TIC-Konzentrationen. Die Konzentration des gelösten organischen Kohlenstoffs und der Nährstoffe Phosphat und Ammonium sind dagegen gering. Der pH-Wert liegt im leicht sauren Bereich (Tabelle 1).

**Tab. 1: Beschaffenheit des verwendeten Grundwassers.**

Parameter	Einheit	Wert
pH	-	$4,91 \pm 0,09$
Eh	mV	$158 \pm 75$
ELF	mS/cm	$2,56 \pm 0,05$
TIC	mmol/L	$1,75 \pm 0,14$
Fe (II)	mmol/L	$4,05 \pm 0,26$
Ca (TOT)	mmol/L	$7,85 \pm 0,86$
Sulfat	mmol/L	$17,35 \pm 0,43$

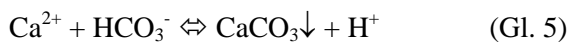


**Abb 1: Stoffströme der prozessrelevanten Stoffkomponenten.**

### 3 Wesentliche Prozesse im Reaktor

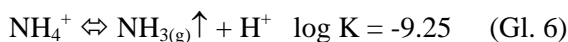
Wesentliche Teilprozesse, die im Reaktor ablaufen, sind pH-abhängig und/oder beeinflussen den pH-Wert.

1. Durch die autotrophe mikrobielle Sulfatreduktion kommt es zu einem pH-Anstieg (Gleichung 1), sobald nicht mehr alles entstehende Sulfid über die Eisenfällung (Gleichung 2) aus der flüssigen Phase entfernt wird. Umgekehrt ist die mikrobielle SRB-Aktivität nur in einem pH-Bereich zwischen 6 und 9 optimal (WIDDEL & BAK 1991).
2. Das abzureinigende Kippengrundwasser weist wie viele Kippengrundwässer hohe Ca- und hohe TIC-Konzentrationen auf. Daher besteht durch die mikrobiell verursachte pH-Anhebung im Reaktor die Gefahr der Karbonatübersättigung und -fällung (Gleichung 5).



Dies führt zu einer entsprechenden ungewollten Verminderung der Alkalinität des Grundwassers, sowie zu einer möglichen Verblockung des Festbettes. Abhängig von der aktuellen Wasserbeschaffenheit und dem aktuellen  $\text{CO}_2$ -Partialdruck erfolgt die Karbonatfällung im Reaktor im vorliegenden Fall etwa bei pH 8 (PELZEL 2007).

3. Die pH-Wert-abhängige Eisensulfidfällung (Gleichung 2) verläuft bei steigendem pH-Wert vollständiger, so dass Fe(II) im Beisein messbarer Sulfidkonzentrationen bei pH-Werten über 6 quantitativ als Eisensulfid ausgefällt wird.
4. Ammonium ist als mikrobieller Nährstoff ein notwendiger Bestandteil des Wassers. Ammonium würde bei pH-Werten über 9 im Reaktor nach Gleichung 6 in den gasförmigen Ammoniak überführt und dadurch aus der Lösung mit dem Kreislauf-Gasstrom (Abbildung 1) teilweise ausgestrippt werden.



Zudem wirkt Ammoniak auf die Mikroorganismen toxisch, so dass ein Ansteigen des pH-Wertes über 9 verhindert werden muss.

5. Ziel ist es, das entstehende Sulfid mit der wässrigen Phase aus dem Reaktor auszutragen, um es dann in einem nachfolgenden Schritt durch pH-Absenkung und Ausstripfung aus dem Fluid zu entfernen. Um den  $\text{H}_2$ -Partialdruck in der Gasphase des Reaktors zu maximieren, sollte der  $\text{H}_2\text{S}$ -Anteil des

Sulfides dort umgekehrt möglichst gering sein. Für die mikrobielle Aktivität ist von allen Sulfidspezies in erster Linie das gelöste aber undissoziierte  $\text{H}_2\text{S}$  toxisch (OLEZKIEWICZ *et al.* 1989; HULSHOFF POL & LENS 1998; COLLERAN *et al.* 1995). Seine Aktivität sinkt bei gleich bleibender Gesamt-Sulfidkonzentration mit steigendem pH-Wert. Aus diesen drei Gründen sollte daher ein Großteil des Sulfides in die aquatische Spezies  $\text{HS}^-$  überführt werden, was pH-Werte über 7,0 erfordert (Gleichung 3).

Aus diesen Erfordernissen heraus ergibt sich ein optimaler Betriebs-pH-Bereich des Reaktors zwischen 7 und 8. Da der pH-Wert infolge der fast vollständigen Sulfatreduktion und dem geringen Fe(II)/Sulfat-Verhältnis von ca. 0,25 auf über 9 ansteigt, muss der pH-Wert abgesenkt werden. Dieser pH-Anstieg tritt in vielen Anaerob-Reaktoren auf (VAN HOUTEN *et al.* 1994, 1996; HERRERA *et al.* 1997) und wird normalerweise mit der Zugabe von Säure kompensiert. Da die Zugabe von Säure für Grundwasserströme aufgrund der großen benötigten Mengen keine Alternative darstellt und die dem Wasser durch das vorgestellte Verfahren aufgeprägte Alkalinität erhalten bleiben soll, wurde die pH-Steuerung im Technikumsreaktor über den  $\text{CO}_2$ -Partialdruck durchgeführt (Gleichung 4). Der Reaktor arbeitet hierdurch wie eine Konditionierungs-Anlage (BILEK 2005).

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Sulfatreduktionsraten unter verschiedenen Versuchsbedingungen

Während des Fed-Batch-Betriebs (keine Zufuhr von Grundwasser) sank die Sulfatkonzentration mit einer Rate von ca. 0,01 mmol/(L h) auf bis zu 2 mmol/L ab (Abbildung 2 und 3). Nach Umstellung auf den Durchlauf-Betrieb mit der Zugabe von sulfathaltigem Zulaufwasser und einer Temperaturerhöhung von 10 °C auf 20°C und stieg die Sulfatkonzentrationen bei einer Rate von ca. 0,02 mmol/(L h) im Reaktorablauf auf ca. 8 mmol/L an (Abbildung 2). Ein erneutes Absinken der Sulfatkonzentration im Reaktorablauf bei gleichzeitig stark ansteigender Rate (0,1 mmol/(L h; Abbildung 3) wurde nach Beginn der kontinuierlichen Begasung beobachtet. Die Sulfatkonzentration sank dabei auf < 2 mmol/L ab. Daraufhin wurde im Reaktorbetrieb erstmals ein Methan-Konzentrationsanstieg auf 0,1 mmol/L

festgestellt. Dies entspricht den u.a. in WEIJMA *et al.* (2002) beschriebenen Beobachtungen, dass eine nicht ausreichende Versorgung der Mikroorganismen mit Sulfat einen Anstieg der Methanogenese als Konkurrenzreaktion um H<sub>2</sub> hervorruft. Um eine Sulfatlimitierung zukünftig zu vermeiden, wurde die Aufenthaltszeit im Reaktor deshalb verringert, so dass sich im Ablauf eine Sulfatkonzentration von ca. 5 mmol/L einstellte. Bisher konnte noch kein Rückgang der Methankonzentration beobachtet werden. Die Entwick-

lung der beiden Konkurrenzreaktionen muss im weiteren Verlauf der Untersuchungen betrachtet werden.

Die kontinuierliche Begasung führte zu einem Gleichgewicht zwischen Gasphase und Flüssigphase, das ständig aufrechterhalten werden konnte. Der Reaktor kann somit als vollkommen durchmischt betrachtet werden, was durch die Beprobungen an verschiedenen Lokalitäten in den einzelnen Teilreaktoren bestätigt wurde (siehe auch Abbildung 4). Die kontinuierliche Bega-

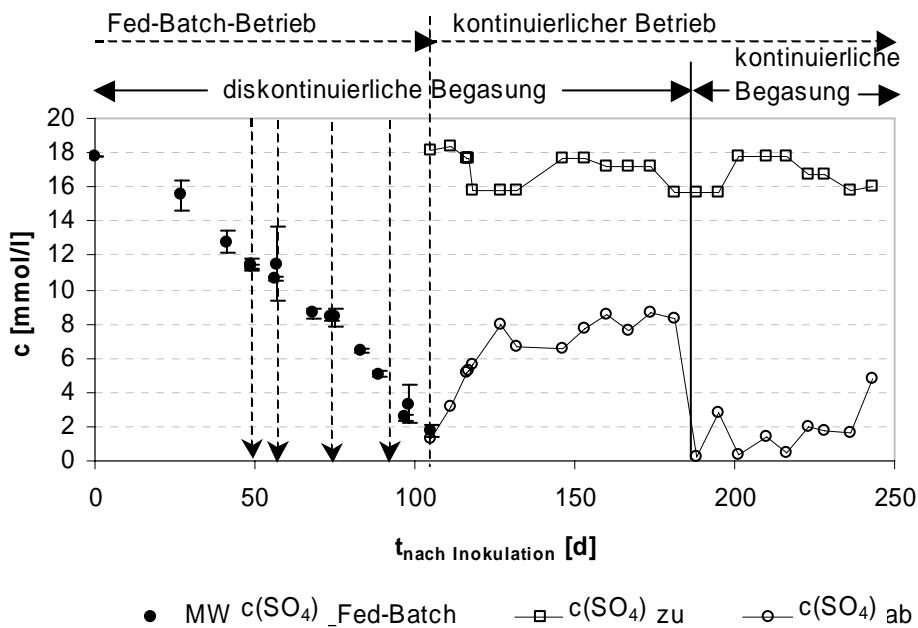


Abb. 2: Sulfatkonzentration während der verschiedenen Betriebsphasen im Reaktorablauf und im Zulauf.

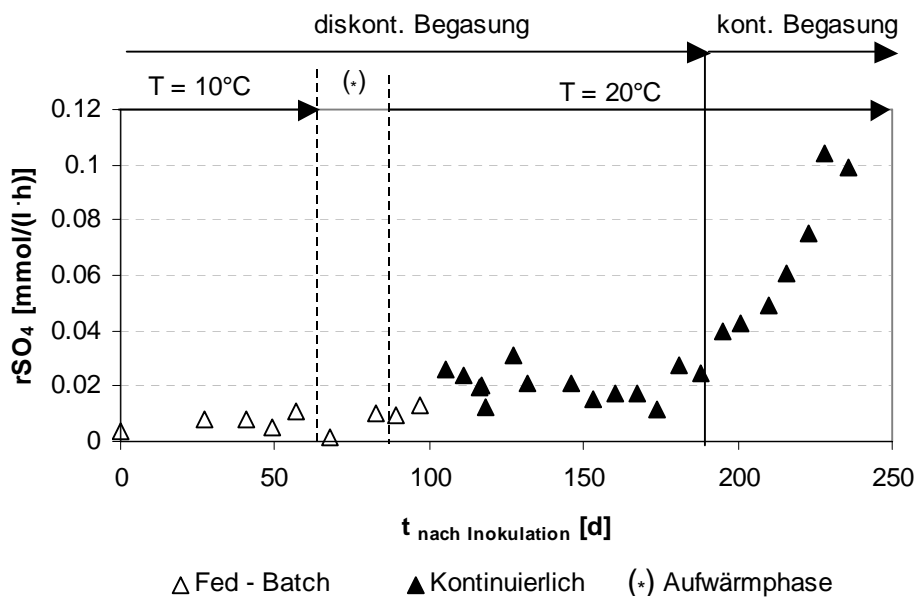


Abb. 3: Sulfatreduktionsraten im Technikumreaktor.

sung führte zu einem dauerhaften Anstieg der Wasserstoffkonzentration in der wässrigen Phase. Diese gemessene Konzentration von 0,36 mmol<sub>H<sub>2</sub></sub>/L entspricht 43% der thermodynamisch möglichen Konzentration unter den gegebenen Bedingungen. Während der diskontinuierlichen Begasung wurden dagegen nur 2% (0,013 mmol/L) der Sättigungskonzentration unter den gegebenen p/T-Bedingungen erreicht.

## 4.2 pH-Wert-Steuerung über den CO<sub>2</sub>-Partialdruck

Abbildung 4 zeigt die Wirkung des H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>-Verhältnisses des zugegebenen Mischgases auf den pH-Wert. Durch eine Erhöhung bzw. Erniedrigung des CO<sub>2</sub>-Anteils kann der pH-Wert über den gesamten in Abschnitt 3 als optimal ermittelten pH-Bereich von 7 bis 8 variiert werden. Das Diagramm zeigt in der ersten Phase die einsetzende Sulfatreduktion und den damit verbundenen pH-Wertanstieg (0 < t < 100) während des anfänglichen Batch-Betriebes des Reaktors und in der zweiten Phase (100 < t < 175) die Auswirkung der verstärkten Einlösung von CO<sub>2</sub> in die wässrige Phase. In der dritten Phase überlagert sich der nun wieder verminderte CO<sub>2</sub>-Partialdruck mit einer vollständigeren Sulfatumsatzung und führt zu einem sehr schnellen pH-Anstieg, dem in Phase 4 gegengesteuert wird.

## 5 Diskussion

Der seit einem Dreivierteljahr betriebene Technikumsreaktor zur Sulfatreduktion läuft stabil und ohne Rateneinbrüche. Die bisher durchgeführten Tests zeigen seine verfahrenstechnische Steuerbarkeit unter verschiedenen Bedingungen.

Die Verdopplung der Rate nach der Temperaturerhöhung um 10 K (Abbildung 3) entsprach den Erwartungen die auf der Arrhenius-Gleichung basieren. Eine Erhöhung der Grundwassertemperaturen im technischen Reaktor durch Ausnutzung von (ohnehin anfallender) Prozesswärme, beispielsweise durch die elektrochemische Wasserspaltung oder den Betrieb von Pumpen im Feld kann daher vorteilhaft sein.

Die aus der Sulfatkonzentration im Reaktorzu- und -ablauf sowie der Aufenthaltszeit im Reaktor ermittelte Sulfatreduktionsrate stieg im Laufe des Versuches von 0,01 mmol/(L h) auf 0,1 mmol/(L h) an. Der stärkste Anstieg der Rate wurde nach der Umstellung von diskontinuierlicher auf kontinuierliche Begasung beobachtet (Abbildung 3). Es ist zu vermuten, dass mit der besseren Versorgung der Mikroorganismen mit Wasserstoff verstärkt Biomasse gebildet wurde und dadurch die Sulfatreduktionsrate auf das Vierfache anstieg. Der H<sub>2</sub>-Partialdruck war daher zu Beginn der Versuche wahrscheinlich der limitierende Faktor. Es kann vermutet werden, dass eine weitere Erhöhung des p(H<sub>2(g)</sub>) zu weiteren Ratensteigerungen führt. Ein erhöhter p(H<sub>2(aq)</sub>) ist jedoch

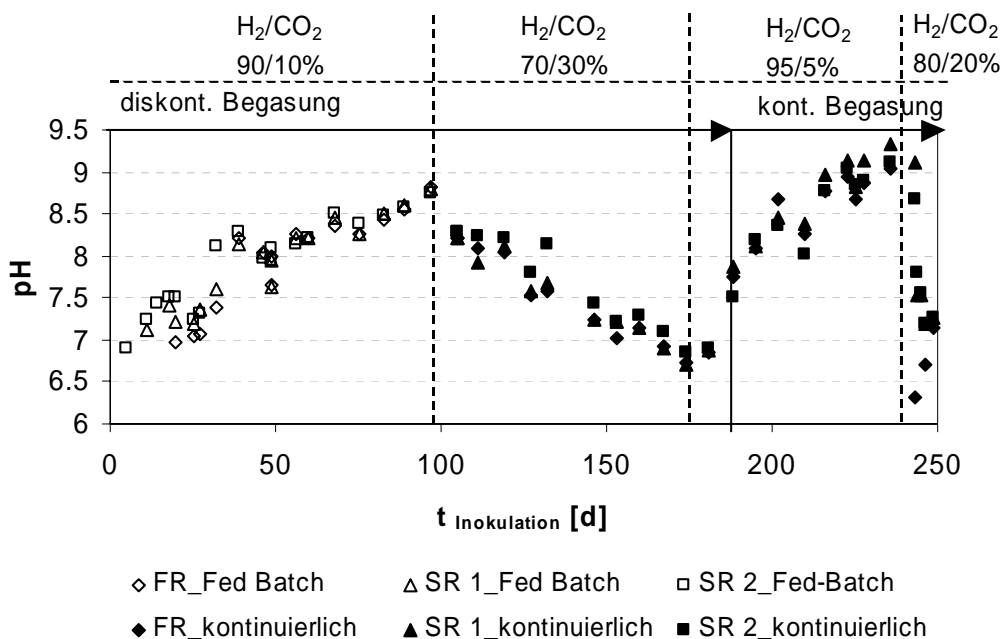


Abb. 4: pH-Entwicklung in den drei Teilreaktoren in Abhängigkeit der Betriebsführung und des CO<sub>2</sub>-Partialdruckes.

in einem Tiefschachtreaktor bei erhöhtem hydrostatischem Druck und dem  $H_{2(g)}$ -Eintrag an dessen Basis deutlich unter dem Grundwasserspiegel erreichbar.

Nach Inokulation des Reaktors mit einer natürlichen Bakterienpopulation konnte keine um den Elektronendonator konkurrierende Methanbildung beobachtet werden, solange die Sulfatkonzentration über 2 mmol/L gehalten wurde. Nachdem diese Konzentration jedoch für einige Wochen unterschritten wurde, kam es zu einer Konkurrenzreaktion durch Methanogenese. Aktuell scheint der Anteil der Methanogenese durch die Steuerung der Ablauf-Sulfatkonzentration kontrollierbar zu sein. Im zukünftigen Betrieb muss die Absenkung der Sulfatkonzentration unter 200 mg/L voraussichtlich vermieden werden, was angesichts der erreichbaren Sulfat-Abreinigungsleistung und der aktuell geltenden Ausleitkonzentrationen für Oberflächengewässer in der Lausitz für Sulfat jedoch unproblematisch ist.

Die Technikumsversuche haben gezeigt, dass sich der durch mikrobielle Sulfatreduktion ansteigende pH-Wert gut durch Beaufschlagung mit  $CO_2$  regulieren lässt, so dass eine Calcitfällung verhindert werden kann. Auch die anderen Betriebsparameter können über die getestete pH-Steuerung mittels  $CO_2$  langfristig im optimalen Bereich gehalten werden. Eine toxische  $H_2S$ -Anreicherung im Reaktor kann wirksam verhindert werden.

Notwendige verfahrenstechnische Weiterentwicklungen werden in der Suche nach einem Trägermaterial gesehen, welches möglichst hohe Zelldichten und damit Umsatzraten ermöglicht.

## Danksagung

Die dargestellten bisherigen Arbeiten wurden im LMBV-Projekt „*Technikumsversuch zur Alkalinisierung und Entschwefelung bergbaubeeinflusster Kippengrundwässer*“ erarbeitet. Der LMBV sei hier für die Erlaubnis zur Veröffentlichung der erzielten Ergebnisse gedankt.

## Literatur

BILEK, F. (2005): Entwicklung und anlagentechnische Umsetzung einer neuen Prozesskette zur in-situ-Sulfatdekontamination und Alkalinisierung schwefelsaurer Grubenwässer. Wissenschaftliche Mitteilungen des Institutes für Geologie der Bergakademie Freiberg Sachsen Vol. 28, 21-26

BILEK, F. (2006a): Batchversuche zur Sulfatreduktion durch autotrophe Mikroorganismen im natürlichen

Grundwasserleiter – gegenwärtiger Stand. Wissenschaftliche Mitteilungen des Institutes für Geologie der Bergakademie Freiberg Sachsen Vol. 31, 153-158

- BILEK, F. (2006b): Column tests to enhance sulphide precipitation with liquid organic electron donors to remediate AMD-influenced groundwater. *Environ. Geol.* Vol. 49, 674-683
- COLLERAN, E.; FINNEGAN, S.; LENS, P. (1995): Anaerobic treatment of sulphate-containing waste streams. *Antonie van Leeuwenhoek* Vol. 67, 29-46
- DRIES, J.; DE SMUL, A.; GOETHALS, L.; GROOTAERD, H.; VERSTRAETE, W. (1998): High rate biological treatment of sulfate-rich wastewater in an acetate-fed ERSB reactor. *Biodegradation* Vol. 9, 103-111
- FOUCHER, S.; BATTAGLIA-BRUNET, F.; IGNATIADIS, I.; MORIN, D. (2001): Treatment by sulfate-reducing bacteria of Chessy acid-mine drainage and metals recovery. *Chemical Engineering Science* Vol. 56, 1639-1645
- GIBERT, O.; DE PABLO, J.; CORTINA J.L.; AYORA, C. (2002): Treatment of acid mine drainage by sulphate-reducing bacteria using permeable reactive barriers: A review from laboratory to full-scale experiments. *Environmental Science and Bio/Technology* Vol. 1, 327-333
- HERRERA, L.; HERNANDEZ, J.; BRAVO, L.; ROMO, L.; VERA, L. (1997): Biological Process for Sulphate and Metals Abatement from Mine Effluents. *Environmental Toxicology and Waste Quality* Vol. 12, 101-107
- HULSHOFF POL, L.W.; LENS, N.L.P.; STAMS, A.J.M.; LETTINGA, G. (1998): Anaerobic treatment of sulphate-rich wastewaters. *Biodegradation* Vol. 9, 213-224
- 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
- LMBV (2003): „Experimentelle und modellgestützte Entwicklung von Verfahren zur geochemischen Grundwasser- und Untergrundbehandlung zur Gefahrenabwehr im Nordraum des Senftenberger Sees“ Abschlussbericht des LMBV-F&E-Vorhabens in Bearbeitung der BTU Cottbus und des GFI Dresden
- LENS, P.; VALLERO, M.; ESPOSITO, G.; ZANDVOORT M. (2002): Perspectives of sulfate reducing bioreactors in environmental biotechnology. *Environmental Science and Bio/Technology* Vol. 1, 311-325
- MAREE, J.P.; GERBER, A.; STRYDOM, W.F. (1986): A biological process for sulphate removal from industrial effluents. *Water SA*, Vol. 12(3), 139-144

- OLEZKIEWICZ, J.A., MARSTALLER, T.; MCCARTNEY (1989): Effects of pH on sulfide toxicity to anaerobic processes, *Environmental Technology Letter* Vol. 10, 815-822
- PARRAVICINI, V., SVARDAL, K., KROISS, H. (2006): Anaerobe biologische Sulfatentfernung aus Industrieabwässern am Beispiel einer Viskosefabrik. *Österreichische Wasser- und Abfallwirtschaft* Vol. 1(2)
- TSUKAMOTO, T.K.; MILLER, H.A. (1999): Methanol as a carbon source for microbiological treatment of acid mine drainage. *Water Research* Vol. 33(6), 1365-1370
- TSUKAMOTO, T.K.; KILLION, H.A.; MILLER, G.C. (2004): Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low-temperature, low-pH and matrix investigations. *Water Research* Vol. 38, 1405-1418
- PELZEL, C. (2007): Charakterisierung und Betrieb eines anaeroben Bioreaktors zur autotrophen Sulfatreduktion und simultaner Eisensulfidabscheidung; Diplomarbeit, (eingereicht *Fachhochschule Jena*)
- PRUDEN, A.; MESSNER, N.; PEREYRA, L.; HANSON, R.E.; HIIBEL, S.R.; REARDON, K.F. (2007): The effect of inoculum on the performance of sulfate-reducing columns treating heavy metal contaminated water. *Water Research* Vol. 41, 904-914
- UTGIKAR, V.P.; HAMRON, S.M.; CHAUDHARY, N.; TABAK, H.H.; GOVIND, R.; HAINES, J.R. (2004): Inhibition of Sulfate-Reducing Bacteria by Metal Sulfide Formation in Bioremediation of Acid Mine Drainage; *Environmental Toxicology*, Vol. 17, 40-48, 2002
- VAN HOUTEN, R.T.; HULSHOFF, 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* Vol. 44, 586-594
- VAN HOUTEN, R.T.; VAN DER SPOEL, H., VAN AELST, A.C.; HULSHOFF POL, L.W.; LETTINGA, G. (1996): Biological Sulfate Reduction Using Synthesis Gas as Energy and Carbon Source. *Biotechnology and Bioengineering* Vol. 50, 136-144
- VAN HOUTEN, B.H.G.W.; ROEST, K.; TZENEVA, V.A.; DKIKMAN, H.; SMIDT, H.; STAMS, A.J.M. (2006): Occurrence of methanogenesis during start-up of a full-scale synthesis gas-fed reactor treating sulfate and metal-rich wastewater. *Water Research*, Vol. 40, 553-560
- WEIJMA, J.; GUBBELS, F.; HULSHOFF-POL, L.W.; STAMS, A.J.M.; LENS, P.; LETTINGA, G. (2002): Competition for H<sub>2</sub> between sulfate reducers, methanogens and homoacetogens in a gas-lift reactor. *Water Science and Technology* Vol. 45(10) 75-80
- WIDDEL, F.; BAK, F. (1991): Gram-negative mesophilic sulphate reducing bacteria. *The Prokaryotes* (2.Ed).