

Agnieszka Fijałkowska, Marianna Czaplicka, Ryszard Kurowski

Biologiczna redukcja siarczanów(VI) w ściekach z przemysłu metali nieżelaznych

Chemiczne oczyszczanie ścieków przemysłowych pochodzących z przemysłu metali nieżelaznych sprowadza się najczęściej do neutralizacji mlekiem wapiennym strumienia zawierającego znaczne ładunki kwasów, w tym kwasu siarkowego(VI). W wyniku takiego oczyszczania zawartość siarczanów(VI) w ściekach wynosi w zakresie 800÷2000 gSO₄²⁻/m³. Źródłem znacznej ilości siarczanów(VI), oprócz ścieków przemysłowych, są także wody dołowe z rejonów odwaniania zakładów górniczych, w tym rud miedzi odprowadzających kilkadziesiąt tysięcy m³/d wód dołowych, w których ilość siarczanów wynosi 1000÷3000 gSO₄²⁻/m³ [1]. Zgodnie z rozporządzeniem Ministra Środowiska z 28 stycznia 2009 r., zmieniającego rozporządzenie z 24 lipca 2006 r. w sprawie warunków jakie należy spełnić przy wprowadzaniu ścieków do wód lub do ziemi oraz w sprawie substancji szczególnie szkodliwych dla środowiska wodnego, dopuszczalna ilość siarczanów(VI) w oczyszczonych ściekach przemysłowych wynosi 500 gSO₄²⁻/m³.

Usuwanie siarczanów z wód i ścieków można prowadzić metodami fizycznymi (odwrócona osmoza, nanofiltracja), chemicznymi (wymiana jonowa, strącanie związkami baru i glinu [2,3]) oraz biologicznymi (redukcja siarczanów do siarczków w obecności bakterii z rodzaju *Desulfovibrio desulfuricans* redukujących siarczany (SRB) [4]). Obecnie intensywnie rozwijane są biochemiczne technologie usuwania siarczanów(VI) z wód i ścieków, z wykorzystaniem bakterii redukujących siarczany(VI), tzw. bakterii desulfurykacyjnych. Bakterie te charakteryzują się zdolnością przekazywania wodoru do siarczanów(VI), jako ostatecznego akceptora elektronów, redukując je do siarczków. Mikroorganizmy biorące udział w redukcji siarczanów są bezwzględnie beztlenowcami, ściśle uzależnionymi od warunków beztlenowych [5,6]. Donorami wodoru dla bakterii desulfurykacyjnych mogą być sole kwasów karboksylowych (mleczany, octany, mrówczany, pirogroniany), alkohole (metanol, etanol, propanol), a także wyższe kwasy tłuszczowe, związki aromatyczne oraz wodor cząsteczkowy [7]. Wytworzone w wyniku działalności mikroorganizmów jony siarczkowe reagują z jonami metali śladowych, obecnymi zwykle w ściekach zawierających dużą ilość siarczanów, wytrącając je z roztworu w postaci nierozpuszczalnych osadów [8–11]. Bakterie z rodzaju *Desulfovibrio* (głównie *Desulfovibrio desulfuricans*) są najlepiej poznanymi przedstawicielami szerokiej i bardzo zróżnicowanej grupy bakterii redukujących siarczany, zdolnych do

przewodzenia dysymilacyjnej redukcji związków siarki (siarczanów(IV), siarczanów(VI), tiosiarczanów, siarczków oraz siarki elementarnej) do siarkowodoru [12]. Reakcja ta dostarcza energię niezbędną do wzrostu bakterii [13].

Bakterie *Desulfovibrio desulfuricans*, oprócz obecności w podłożu siarczanów(VI), siarczanów(IV) bądź tiosiarczanów, wymagają do metabolizmu obecności związków organicznych. Wielu autorów [14–16] badało wpływ wielkości stosunku węgiel/siarka (C/S) na przebieg procesu desulfurykacji. Przedmiotem tych prac było zarówno określenie stopnia redukcji siarczanów, jak chemicznego zapotrzebowania na tlen (ChZT). Z rozważań teoretycznych popartych wieloma doświadczeniami wynika, że przy wartości [C]/[S]<0,4 oraz >3,6 nie zachodzi przemiana siarczanów(VI) do siarczków i siarkowodoru. Za najkorzystniejszą wartość [C]/[S], przy której można uzyskać największy stopień redukcji siarczanów(VI) uznano przedział od 1,8 do 3,6.

Celem pracy było określenie możliwości usuwania siarczanów ze ścieków z przemysłu metali nieżelaznych metodą biologiczną z wykorzystaniem bakterii beztlenowych z rodzaju *Desulfovibrio*. Badano także wpływ jonów ołowiu, kadmu i cynku na przebieg procesu biologicznej redukcji siarczanów.

Materiał do badań

Bakterie desulfurykacyjne zostały zakupione u autoryzowanego dystrybutora oryginalnych szczepów w firmie LGC Standards. Zakupioną suspensję bakterii *Desulfovibrio desulfuricans* o numerze ATCC 29577 sporządzono zgodnie z przepisem dostarczonym przez dystrybutora. Bakterie otrzymano w postaci hodowli w pożywce Baarsa, o składzie określonym przez dostawcę szczepu. Pożywkę stanowiły: składnik I: 2,0 g MgSO₄, 5,0 g cytrynianu sodu, 1,0 g CaSO₄, 1,0 g NH₄Cl, 400 cm³ wody destylowanej; składnik II: 0,5 g K₂HPO₄, 200 cm³ wody destylowanej; składnik III: 3,5 g mleczanu sodu, 1,0 g ekstraktu grzybowego, 400 cm³ wody destylowanej. W każdym ze składników skorygowano pH do około 7,5, a następnie poddano je sterylizacji w autoklawie w temperaturze 121°C przez 15 min. Po wystudzeniu składniki zmieszano ze sobą w warunkach sterylnych i beztlenowych, w atmosferze azotu. Składnik IV: przefiltrowany sterylnie 5% roztwór Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ dodany w ilości 0,1 cm³ na 5 cm³ podłoża przed zaszczepieniem materiału biologicznego. Tak przygotowany roztwór pożywki charakteryzował się zawartością siarczanów około 2200 gSO₄²⁻/m³ oraz ChZT około 3200 gO₂/m³.

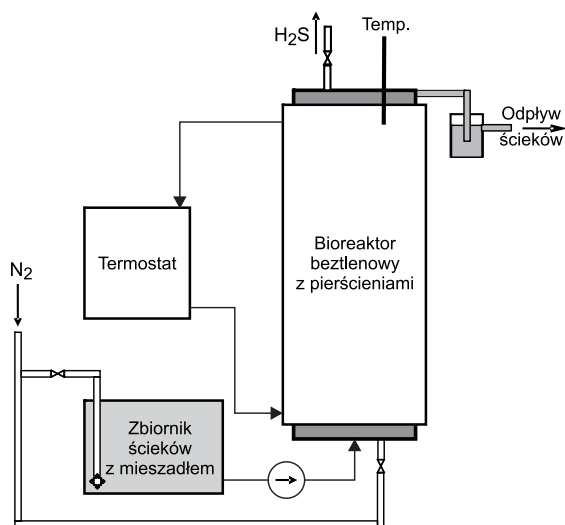
W badaniach biologicznej redukcji siarczanów wykorzystano chemicznie oczyszczone ścieki z przemysłu metali nieżelaznych, których podstawowe właściwości fizyczno-chemiczne przedstawiono w tabeli 1. Źródło węgla organicznego, niezbędnego do rozwoju bakterii *Desulfovibrio desulfuricans*, stanowił mleczan sodu dodawany do ścieków w ilości zapewniającej stosunek $[C]/[S]=1,8\div 2,0$.

Tabela 1. Charakterystyka oczyszczonych ścieków przemysłowych
Table 1. Characteristics of treated industrial wastewater

Wskaźnik, jednostka	Wartość
pH	8,5
Potencjał rH, mV	184
Siarczany, $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	900
ChZT, gO_2/m^3	150
Chlorki, gCl^-/m^3	650
Cynk, gZn/m^3	0,3
Kadm, gCd/m^3	0,015
Ołów, gPb/m^3	0,18

Metody badań

Stanowisko badawcze stanowiła kolumna (bioreaktor) wykonana z rury polipropylenowej o średnicy 150 mm i wysokości 620 mm (rys. 1). Całą kolumnę o pojemności 11 dm³ wypełniono polipropylenowymi pierścieniami Białeckiego (25 mm × 25 mm × 0,5 mm). Objętość ścieków w tak wypełnionym bioreaktorze beztlenowym wynosiła 10,1 dm³. Dno kolumny uzbrojono w dwa króćce, jeden doprowadzający ścieki do kolumny, drugi do jej przedmuchiwania azotem. Górna część kolumny była wyposażona w króciec stanowiący jej odpowietrzenie oraz punkt do pomiaru temperatury. Stałą temperaturę ścieków w kolumnie zapewniała wężownica, którą owinięto kolumnę, zasilana w układzie zamkniętym z termostatu. Termostat wyposażono dodatkowo w czujnik poziomy zabezpieczający pracę jego pompy przed suchobiegiem. Cyrkulację ścieków przez instalację modelową zapewniła pompka Masterflex, o regulowanej wydajności, przy jej minimalnej wartości odpowiadającej 60 cm³/h. Ścieki z kolumny wyprowadzane



Rys. 1. Schemat ideowy modelu beztlenowego bioreaktora do redukcji siarczanów

Fig. 1. Overview diagram of anaerobic bioreactor for sulfate reduction

były króćcem (z zamknięciem syfonowym) usytuowanym w górnej cylindrycznej części kolumny. Czas przetrzymania w bioreaktorze beztlenowym, odniesiony do minimalnej wartości cyrkulacji, wynosił 168 h (7 d).

Otwarcie probówki z bakteriami *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 29577 przeprowadzono w komorze laminarnej umożliwiającej pracę w atmosferze azotu. Bakterie hodowano w szczelnie zamkniętych kolbach Erlenmayera i – zgodnie z zaleceniami dostawcy szczepu – przenoszono je co 48÷72 h do świeżej pożywki. Wyjściową hodowlę bakterii *Desulfovibrio desulfuricans* wprowadzono do bioreaktora zapewniając w nim warunki beztlenowe. Równocześnie podawano pożywkę, pozwalając tym samym na unieruchomienie bakterii na pierścieniach Białeckiego. Czas wypełniania kolumny pożywką z mikroflorą beztlenową wyniósł około 5 d. Po tym czasie odczyt z płytek Petriego z posiewu mikrobiologicznego, wykonanego na stałe podłoże Baarsa (tab. 2) wykazał obecność bakterii *Desulfovibrio desulfuricans* rzędu kilkaset tysięcy jednostek tworzących kolonie w 1 cm³.

Tabela 2. Skład podłoża Baarsa
Table 2. Composition of the Baar's medium

Składnik*	Zawartość, g/dm ³
KH ₂ PO ₄	0,5
NH ₄ Cl	1,0
CaSO ₄	1,0
MgSO ₄	2,0
Mleczan sodu	3,5
FeSO ₄ (10%)	kilka kropli
Agar wzbogacony	20

*całość uzupełniono wodą destylowaną do objętości 1 dm³

Badania biologicznej redukcji siarczanów(VI) z wykorzystaniem modelu reaktora beztlenowego (rys. 1) prowadzono przez 81 d. Badania właściwe poprzedzono 5-dobowym czasem napełniania kolumny pożywką Baarsa wraz z adaptacją mikroflory beztlenowej oraz 7-dobowym czasem wypierania z bioreaktora pożywki ściekami przemysłowymi. W pierwszym etapie badań, tj. przez 45 d podawano do bioreaktora chemicznie oczyszczone ścieki przemysłowe wzbogacone mleczanem sodu, o zawartości siarczanów i ChZT odpowiednio 900 gSO₄²⁻/m³ oraz 1700 gO₂/m³. Po tym czasie do ścieków przemysłowych rozpoczęto dodawanie jonów metali w postaci roztworów azotanu ołowiu i azotanu kadmu oraz siarczanu cynku, w ilości zapewniającej zawartość każdego z nich w ilości 5 g/m³. Wybór dodawanych jonów metali oraz ich ilość odpowiadała ich zawartości w ściekach technologicznych z zakładów przemysłu metali nieżelaznych.

Wskaźnikami mierzonymi podczas ciągłej pracy układu były: pH, potencjał utleniająco-redukcyjny (rH), temperatura, strumień objętości ścieków przepływających przez bioreaktor, zawartość siarczanów(VI), siarczków oraz wartość ChZT na odpływie z bioreaktora. W trakcie prowadzenia badań prowadzono także kontrolę mikrobiologiczną procesu, sprowadzającą się do wykonywania posiewu powierzchniowego na stałe podłoże Baarsa. Badania fizyczno-chemiczne oparto na metodach:

Wartość ChZT oznaczono według PN-ISO 6060:2006, siarczany oznaczono metodą wagową zgodnie z PN-74/C-04566.09, natomiast siarkowodór oraz siarczki

(rozpuszczone i nierozpuszczone) metodą kolorymetryczną opartą na reakcji siarkowodoru z paraaminodwumetyloaniliną w środowisku kwasowym w obecności chlorku żelaza(III), w wyniku której powstaje błękit metylenowy. Zawartość jonów metali oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej (novAA400, Analytik Jena).

Dyskusja wyników badań

Wyniki otrzymane podczas pracy bioreaktora bez-tlenowego zebrano w tabelach 3 i 4. Tabela 3 obejmuje 45-dobowy czas badań biologicznej redukcji siarczanów w oczyszczonych ściekach przemysłowych zawierających

niewielkie ilości jonów Zn, Cd, Pb (tab. 1). Z kolei 36-dobowy przebieg procesu biologicznej redukcji siarczanów w obecności jonów metali śladowych w ilości odpowiadającej ich zawartości w nieoczyszczonych ściekach przemysłowych przedstawia tabela 4.

Jak wynika z tabeli 3, proces biologicznej redukcji siarczanów(VI) w oczyszczonych ściekach przemysłowych przebiegał w stabilnej temperaturze, nieprzekraczającej 31°C, a pH ścieków zmieniało się w niewielkich granicach 8,0÷8,5. Zmniejszeniu zawartości siarczanów z 900 gSO₄²⁻/m³ do około 130 gSO₄²⁻/m³ towarzyszył wzrost ilości siarczków, która po 21 d ustabilizowała się na poziomie 240 gS²⁻/m³. Potencjał utleniająco-redukcyjny

Tabela 3. Przebieg procesu redukcji biologicznej siarczanów(VI) w ściekach oczyszczonych, niezawierających jonów metali śladowych
Table 3. Mechanism of sulfate(VI) bioreduction in treated wastewater without trace metal ions

Czas d	pH	rH mV	Siarczki gS ²⁻ /m ³	Siarczany gSO ₄ ²⁻ /m ³	ChZT gO ₂ /m ³	Temp. °C
1	7,96	-400	180	573	2970	-
2	7,91	-400	150	485	2600	-
3	8,16	-405	150	440	2200	30,2
4	8,11	-413	180	405	2000	30,2
7	8,57	-403	150	338	1700	30,2
8	8,00	-360	150	305	1700	30,6
9	8,21	-370	150	315	1560	30,3
10	8,6	-360	150	296	1600	30,3
11	8,2	-336	120	291	1400	30,3
12	-	-	-	-	-	30,5
14	8,1	-415	150	269	1250	30,5
15	8,28	-410	108	272	1400	30,4
16	8,7	-410	84	236	1300	30,5
18	8,75	-415	84	202	1250	29,9
19	8,36	-415	96	-	-	30,5
21	8,66	-420	240	165	1380	30,3
22	8,05	-430	210	141,5	1300	30,4
23	8,10	-430	240	140	1340	30,5
24	8,2	-433	240	139	1340	30,5
25	8,32	-430	210	127	1380	30,4
26	8,30	-430	225	-	-	30,5
28	8,05	-410	180	124	1340	30,6
29	8,5	-435	240	121	1380	30,8
30	8,27	-435	210	119	1450	27,6
31	8,20	-430	240	115	1240	30,9
32	8,27	-430	240	126	1200	30,9
33	8,24	-430	240	-	-	30,5
35	8,35	-430	240	129	1320	30,7
36	8,22	-415	240	130	1300	30,4
37	8,46	-425	180	125	1240	30,6
38	8,27	-425	240	131	1360	30,6
39	8,42	-425	210	131	1330	30,6
40	8,56	-430	240	-	-	30,8
42	8,08	-425	240	136	1440	30,9
43	7,98	-415	240	120	1360	30,9
44	7,96	-410	220	123	1360	30,7
45	8,38	-417	220	123	1380	30,8

Tabela 4. Przebieg procesu redukcji biologicznej siarczanów(VI) w ściekach nieoczyszczonych, zawierających jony metali śladowych
Table 4. Mechanism of sulfate(VI) bioreduction in untreated wastewater with trace metal ions

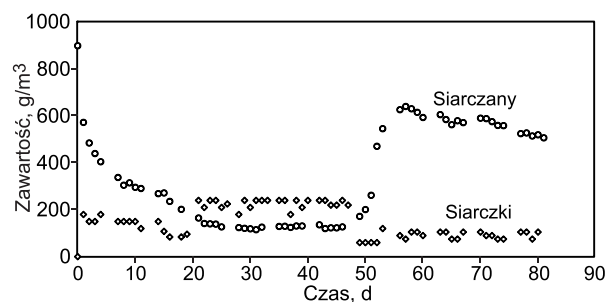
Czas d	pH	rH mV	Siarczki $\text{gS}^{2-}/\text{m}^3$	Siarczany $\text{gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$	Cynk gZn/m^3	Kadm gCd/m^3	Ołów gPb/m^3	ChZT gO_2/m^3	Temp. $^{\circ}\text{C}$
46	7,97	-420	240	127	–	–	–	1300	30,9
47	8,30	-427	220	–	–	–	–	–	30,9
49	8,66	+98	60	172	1,05	0,76	0,99	1200	30,7
50	8,4	+163	60	201	0,93	0,74	0,72	1080	30,5
51	8,29	+166	60	262	0,95	1,2	1,2	1080	30,4
52	7,96	-55	60	471	0,8	0,67	1,2	1140	30,6
53	7,9	-265	120	546	1,4	1,4	1,2	1040	30,3
56	7,93	-150	90	627	1,4	1,6	1,2	1160	30,5
57	7,98	+100	75	641	1,6	1,6	1,3	1170	30,4
58	8,16	-110	105	631	1,5	1,6	1,4	1380	30,4
59	8,21	+110	105	616	1,4	1,8	0,9	680	30,5
60	8,3	-284	90	594	1,7	2	1,5	1120	30,4
63	8,3	-255	105	606	2,1	2,3	1	1180	30,5
64	8,34	-267	105	585	2,2	2,4	1,9	1920	30,6
65	8,24	-283	75	563	2,5	2,6	2,3	1140	30,7
66	8,33	-261	75	580	1,9	2,3	1,7	1120	30,5
67	8,5	-328	105	572	1,9	2,4	1,2	1080	30,4
70	8,6	-211	105	591	2,2	2,4	1,1	1020	30,2
71	8,6	-157	90	589	2,2	2,4	1,4	1100	30,0
72	8,6	-252	90	576	1,8	2	1,4	1020	30,0
73	8,9	-77	75	560	2,2	2,3	0,9	980	30,0
74	9,0	-5	75	559	2,3	2,3	1,1	980	30,2
77	–	–	105	525	–	–	–	–	–
78	8,95	-203	105	528	2,1	2,2	1,8	1120	30,0
79	8,8	-285	75	515	2,3	2,3	2,1	1040	30,0
80	8,85	-270	105	520	2,1	2,1	1,9	980	30,1
81	8,96	-270	–	507	1,7	1,8	1,5	1040	30,1

w trakcie całego testu utrzymywał się na stabilnym ujemnym poziomie (-420 mV). Równoległe ze spadkiem ilości siarczanów zaobserwowano zmniejszenie wartości ChZT z $1700\text{ gO}_2/\text{m}^3$ do $1200\div 1300\text{ gO}_2/\text{m}^3$. Wysokie, sięgające $3000\text{ gO}_2/\text{m}^3$, ChZT ścieków w początkowej fazie procesu wynikało ze znacznego ($3500\text{ gO}_2/\text{m}^3$) ChZT pożywki wprowadzonej do bioreaktora na etapie unieruchamiania mikroorganizmów na wypełnieniu reaktora.

Konsekwencją wprowadzenia do ścieków jonów cynku, kadmu i ołowiu było zmniejszenie zawartości siarczków do około $100\text{ gS}^{2-}/\text{m}^3$, zwiększenie wartości pH do powyżej 8,5 oraz zwiększenie zawartości siarczanów do $500\div 600\text{ gSO}_4^{2-}/\text{m}^3$ z jednoczesnym zmniejszeniem wartości ChZT do $1000\text{ gO}_2/\text{m}^3$, a także zwiększenie wartości potencjału rH do $+160\text{ mV}$, który po wstępnej adaptacji do nowych warunków procesowych ustabilizował się na poziomie -50 mV . W tych warunkach zachodziło jednocześnie zmniejszenie zawartości jonów metali, w przypadku cynku i kadmu ze skutecznością do 60%, a ołowiu około 80%. Procesowi redukcji siarczanów(VI) towarzyszyło wydzielanie się gazowego siarkowodoru.

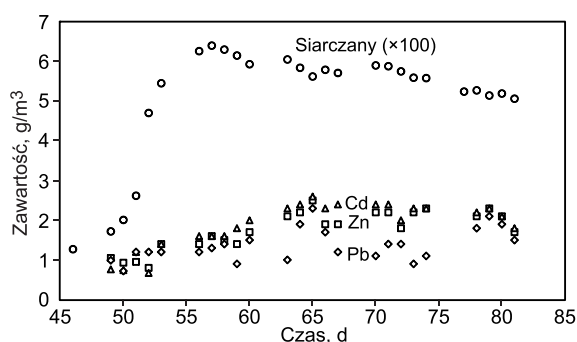
Z zależności pomiędzy zawartością siarczanów i siarczków w procesie beztlenowym (rys. 2) wynika, że w przedziale czasu trwania procesu od 20 d do 46 d (od wstępnej adaptacji mikroorganizmów do wprowadzenia jonów metali śladowych) zmniejszeniu ilości siarczanów odpowiadał

stechiometryczny wzrost ilości siarczków. Dodatek do oczyszczanych ścieków jonów metali (Zn, Pb, Cd) w ilości po $5\text{ g}/\text{m}^3$ w zasadniczy sposób hamował proces desulfuryfikacji, którego skuteczność była wcześniej bliska 90%.



Rys. 2. Zmiana zawartości siarczanów i siarczków w czasie badań
Fig. 2. Sulfate and sulfide content variation during studies

Zależność wpływu jonów metali na stopień biologicznej redukcji siarczanów(VI) przedstawiono na rysunku 3. Beztlenowy proces z udziałem bakterii *Desulfovibrio desulfuricans* w obecności metali, tj. kadmu, ołowiu i cynku (po $5\text{ g}/\text{m}^3$), przebiegał tylko o około 40% zmniejszeniem ilości siarczanów. Jednocześnie stwierdzono $55\div 65\%$ zmniejszenie zawartości jonów kadmu i cynku oraz blisko 80% ołowiu.



Rys. 3. Zmiana zawartości siarczanów w obecności jonów metali w czasie badań

Fig. 3. Sulfate content variation in the presence of metal ions during studies

Przeprowadzona w trakcie badań kontrola mikrobiologiczna ścieków potwierdziła obecność bakterii beztlenowych *Desulfovibrio desulfuricans* w liczbie rzędu kilkuset tysięcy jednostek tworzących kolonie w 1 cm³.

Podsumowanie

Proces biologicznej redukcji siarczanów w ściekach z przemysłu metali nieżelaznych, z udziałem bakterii desulfurykacyjnych pochodzących z kolekcji ATCC 29577, przebiegał z około 90% skutecznością przy wartości stosunku $[ChZT]/[SO_4^{2-}] \approx 2,0$. Taka sprawność procesu była możliwa przy zapewnieniu warunków beztlenowych, 7-dobowego czasu przetrzymania ścieków w bioreaktorze oraz temperatury ok. 30°C. Obecność w ściekach jonów cynku, kadmu oraz ołowiu w ilości po 5 g/m³ ograniczyła sprawność redukcji siarczanów do 50%, przy czym towarzyszyło jej istotne zmniejszenie zawartości jonów cynku i kadmu (ok. 60%) oraz ołowiu (ok. 80%).

LITERATURA

1. A. FIJAŁKOWSKA, R. KUROWSKI, A. CHMIELARZ: Jonowymienny odzysk litu z roztworów odpadowych. Sprawozdanie IMN nr 6332, Gliwice 2006 (praca niepublikowana).
2. M. SOBCZYK, J. GUMIŃSKA: Usuwanie siarczanów z wód dołowych. *Wiadomości Górnicze* 2003, vol. 54, nr 2, ss. 75–78.

3. A. CHMIELARZ, M. BĄKOWSKA: Usuwanie jonów siarczanowych z wody kopalnianej. *Archiwum Ochrony Środowiska* 1994, nr 3–4, ss. 89–100.
4. A. MACHNICKA: Optymalizacja biologicznych procesów usuwania siarczanów(VI) i siarczoków ze ścieków. *Chemia i Inżynieria Ekologiczna* 2004, t. 11, nr S4, ss. 533–544.
5. O.J. HAO, J.M. CHEN, L.J. HUANG, R.L. BUGLASS: Sulfate-reducing bacteria. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 1996, Vol. 26, pp. 155–187.
6. A. FIJAŁKOWSKA, R. KUROWSKI, J. MROZOWSKI: Rozpoznanie możliwości usuwania siarczanów z wód i ścieków przemysłowych metodami biotechnologicznymi. Sprawozdanie IMN nr 6048, Gliwice 2003 (praca niepublikowana).
7. W. LIAMLEAM, A.P. ANNACHHATRE: Electron donors for biological sulfate reduction. *Biotechnology Advances* 2007, Vol. 25, pp. 452–463.
8. M.F.M. BIJMANS, P.-J. van HELVOORT, C.J.N. BUISMAN, P.N.L. LENS: Effect of the sulfide concentration on zinc bioprecipitation in a single stage sulfidogenic bioreactor at pH 5.5. *Separation and Purification Technology* 2009, Vol. 69 pp. 243–248.
9. K. JALALI, S.A. BALDWIN: The role of sulphate reducing bacteria in copper removal from aqueous sulphate solutions. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 3, pp. 797–806.
10. A.L. DEVEGT, H.G. BAYER, C.J. BUISMAN: Biological sulfate removal and metal recovery from mine waters. *Mining Engineering* 1998, pp. 67–70.
11. J. WANG, C. CHEN: Biosorbents for heavy metals removal and their future. *Biotechnology Advances* 2009, Vol. 27, pp. 195–226.
12. H.G. SCHLEGEL: Mikrobiologia ogólna. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1996, ss. 29–30, 225–272, 387–404.
13. K.C. BISWAS, N.A. WOODARDS, H. XU, L.L. BARTON: Reduction of molybdate by sulfate-reducing bacteria. *Bio-metals* 2009, Vol. 22, pp. 131–139.
14. M. VOSSOUGH, M. SHAKERI, I. ALEMZADEH: Performance of anaerobic baffled reactor treating synthetic wastewater influenced by decreasing COD/SO₄ ratios. *Chemical Engineering and Processing* 2003, Vol. 42, pp. 811–816.
15. K. KOSIŃSKA, T. MIŚKIEWICZ: Upgrading the efficiency of dissimilatory sulfate reduction by *Desulfovibrio desulfuricans* via adjustment of the COD/SO₄ ratio. *Biotechnology Letters* 1999, Vol. 21, pp. 299–302.
16. M. RZECZYCKA, A. MIERNIK, Z. MARKIEWICZ: Simultaneous degradation of waste phosphogypsum and liquid manure from industrial pig farm by a mixed community of sulfate-reducing bacteria. *Polish Journal of Microbiology* 2010, Vol. 59, No. 4, pp. 241–247.

Fijałkowska, A., Czaplicka, M., Kurowski, R. Bioreduction of Sulfates(VI) from Non-ferrous Industry Wastewater. *Ochrona Środowiska* 2014, Vol. 36, No. 1, pp. 15–19.

Abstract: Investigations were carried out in anaerobic laboratory bioreactor utilizing *Desulfovibrio desulfuricans* ATCC 29577 strain. Conditions of continuous anaerobic reduction of sulfates were as follows: $[ChZT]/[SO_4^{2-}]$ ratio about 2.0 maintained with continuous sodium lactate feeding, temperature $30 \pm 5^\circ C$ and wastewater volumetric

flow rate of 60 cm³/h ensuring about 7-day retention time. It was found out that biological reduction of sulfates in industrial wastes with the use of bacteria was carried out with about 90% efficacy. Trace metal ions (zinc, cadmium and lead) at 5.0 g/m³ had a negative impact on reduction of sulfates and caused decrease in the amount of sulfides produced. Simultaneously, reduction in metal ion content by about 60% was observed.

Keywords: Industrial wastewater, sulfate-reducing bacteria, zinc, lead, cadmium.