



#### ГОВОРУХА

**Віра Михайлівна** –

кандидат біологічних наук,  
старший науковий співробітник  
відділу біології екстремофільних  
мікроорганізмів Інституту  
мікробіології і вірусології  
ім. Д.К. Заболотного НАН  
України

## УНІВЕРСАЛЬНА БІОТЕХНОЛОГІЯ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ТОКСИЧНИХ ОРГАНІЧНИХ ВІДХОДІВ І МЕТАЛІВ З ОТРИМАННЯМ ЦІННИХ ПРОДУКТІВ

За матеріалами наукового повідомлення  
на засіданні Президії НАН України  
28 грудня 2022 року

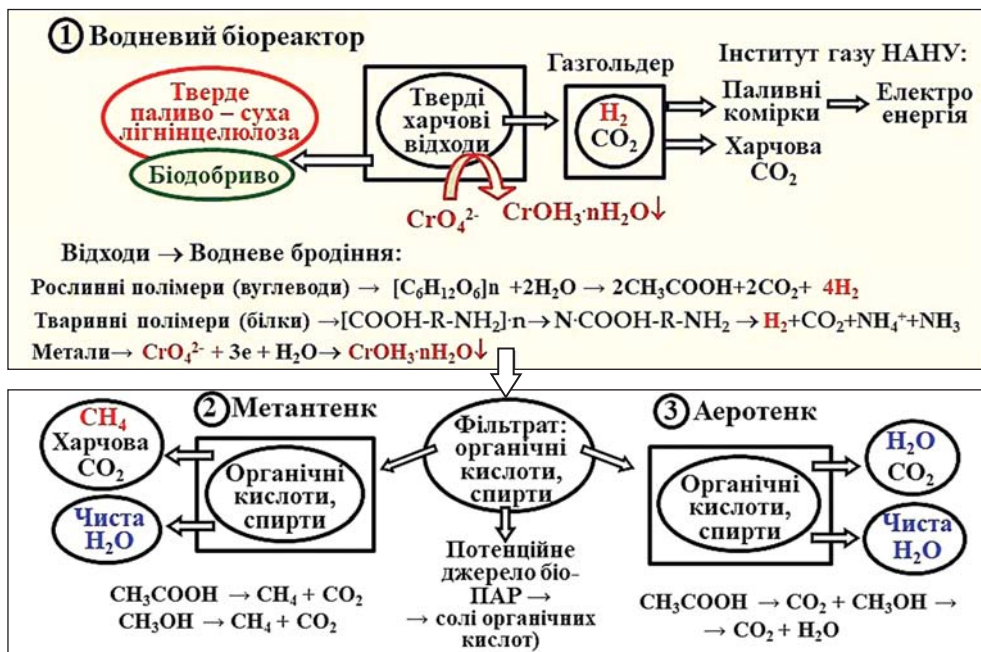
*Доповідь присвячено дослідженню закономірностей взаємодії мікроорганізмів з органічними відходами і токсичними металами та визначенню способів їх знешкодження. Розглянуто шляхи оптимізації та підвищення ефективності цього процесу. Запропоновано підхід до створення універсальної біотехнології одночасного зброджування багатокомпонентних органічних відходів та видалення розчинних токсичних металів з отриманням цінних продуктів: молекулярного водню, метану, твердого палива, біодобрива, концентрату металів та очищеної води.*

**Ключові слова:** біотехнологія зброджування, токсичні органічні відходи, метали, отримання водню, отримання біодобрив.

На сьогодні не вирішеними проблемами світового рівня є знешкодження твердих органічних відходів (харчових та ін.), супутніх їм токсичних фільтратів, а також металовмісних стічних вод. У всьому світі кількість і розміри звалищ міських відходів невинно збільшуються. Так, загальносвітовий річний обсяг твердих органічних відходів становить 1,3 млрд т [1]. Очевидно, що дуже великим є також об'єм токсичного фільтрату, супутнього твердим відходам. Нарешті, для металовмісних стічних вод промислових (гальванічне виробництво тощо), гірничовидобувних та гірничопереробних підприємств немає ефективних методів очищення, і вони утворюють штучні річки та озера [2, 3].

Наразі тверді органічні відходи використовують для промислового отримання біометану. Проте цей метод має недоліки, що істотно обмежують як ефективне отримання метану, так і можливості для запобігання забрудненню довкілля згаданими відходами. Такими недоліками є:

1) тривалий час зброджування (ферментації) відходів – до 20–30 діб;



**Рис. 1.** Інтегральна модель мікробного знешкодження токсичних сполук з отриманням з них цінних продуктів (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, тверде паливо, харчова CO<sub>2</sub>, біодобриво, концентрат металів, очищена вода)

2) малий коефіцієнт деструкції відходів (співвідношення початкової та кінцевої маси);

3) токсичність вторинних відходів (твердих незброджених залишків), що містять органічні кислоти і спирти у високій концентрації;

4) біометан містить такі небезпечні домішки, як H<sub>2</sub>S, меркаптани, NH<sub>3</sub> та леткі органічні кислоти (форміат, ацетат та ін.), і потребує високоякісних методів очищення (мембранне фільтрування газів тощо).

Крім того, метан є карбонвмісним паливом, яке збільшує забруднення атмосфери парниковими газами.

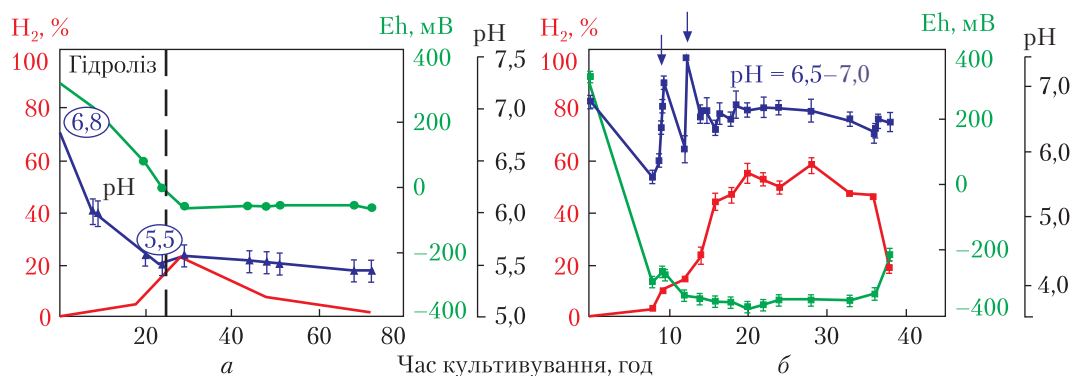
За анаеробного зброджування твердих багатоконпонентних органічних відходів (ТБОВ) як у біогазових установках, так і у звалищах, неминуче утворюється токсичний фільтрат, тобто рідка фракція, що містить у високій концентрації (2,0–10,0 г/л) органічні кислоти (форміат, ацетат та ін.) і спирти (метанол, етанол тощо). Такий фільтрат є надстійким у навколишньому середовищі, накопичується у фільтраційних озерах і отрує доквілля. Наразі не лише в Україні, а й у всьому світі, немає

будь-яких ефективних промислових методів очищення фільтрату.

Те саме стосується металовмісних стічних вод. Висока концентрація і кількість металів у стоках, постійна зміна співвідношення металів та величезні об'єми стоків унеможливають їх очищення і призводять до катастрофічного забруднення ґрунтових та водних екосистем. Вочевидь, для вирішення зазначених проблем необхідне розроблення принципово нових методів.

У відділі біології екстремофільних мікроорганізмів Інституту мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України розроблено концепцію термодинамічного прогнозування та інтегральну модель мікробного знешкодження токсичних сполук з отриманням з них цінних продуктів (рис. 1).

На першому етапі ТБОВ зброджуються з утворенням суміші водню та CO<sub>2</sub>. Після розділення компонентів водень у паливних комірках трансформується в електроенергію, а діоксид вуглецю використовують як джерело харчової вуглекислоти (розробки професора Г.В. Жука, Інститут газу НАН України).



**Рис. 2.** Оптимізація водневого зброджування твердих органічних відходів з використанням гранульованих мікробних препаратів та регуляції мікробного метаболізму: *a* – зброджування без регуляції у 20-літровому ферментері; *б* – оптимізоване зброджування у 240-літровому ферментері

Незброджені сухі лігноцелюлозні залишки відходів слугують твердим паливом, а після додаткового аеробного окиснення токсичних органічних кислот і спиртів вони перетворюються на біодобриво.

Токсичний фільтрат, що утворився внаслідок зброджування відходів, очищують у метантенку. Органічні кислоти і спирти фільтрату зброджуються до метану та  $CO_2$ , а остаточне очищення фільтрату відбувається в аеротенку.

В основу нашої розробки покладено термодинамічний прогноз для оптимізації зброджування відходів. Він зводиться до таких положень [4]: усі шляхи мікробного метаболізму допустимі лише в зоні термодинамічної стабільності  $H_2O$ , у діапазоні  $E_o' = -414...+814$  мВ; оптимальними умовами для водневого та метанового бродіння є рН = 7,0 за анаеробних умов, тобто за потенціалу -414 мВ.

Гідроліз рослинних полімерів приводить до закислення середовища, а білкових – до залуження. В обох випадках редокс-потенціал відхиляється щонайменше на 200 мВ від оптимального значення (-414 мВ). Це спричинює істотне інгібування мікробного метаболізму та зброджування відходів. Звідси очевидно є необхідність регуляції мікробного метаболізму зниженням редокс-потенціалу аеробними бактеріями (як біовідновником), стабілізації рН на рівні 7,0 (внесенням рН-буферів), компенсації інгібування гідролізу твердих відхо-

дів метаболітами через регуляцію масообміну і, нарешті, прискорення зброджування з використанням концентрованої біомаси спеціалізованих мікробіомів у вигляді гранульованих мікробних препаратів (ГМП).

Нами теоретично обґрунтовано та експериментально підтверджено 10 оптимізованих параметрів зброджування ТБОВ, таких як рН (6,5–7,4), Eh (-350...-414 мВ), розмір частинок (5–20 мм) та ін. Контроль та регуляція цих параметрів дозволили істотно збільшити швидкість та ефективність водневого зброджування відходів. Ефективність біотехнології значно підвищується завдяки використанню розробленого нами сухого гранульованого мікробного препарату. Гранули містять концентровану біомасу  $H_2$ - або  $CH_4$ -синтезувальних бактерій, стартові джерела живлення та регулятори мікробного метаболізму.

Використання ГМП та регуляція мікробного метаболізму багатократно поліпшили технологічні параметри порівняно з сучасними біогазовими технологіями (рис. 2). Так, тривалість ферментації скорочено щонайменше у 10 разів (з 30 до 1,5–3 діб), коефіцієнт деструкції (кратність зменшення маси відходів) збільшено у 18 разів (з 5 до 91), вихід  $H_2$  – у 7 разів (з 16 до 115 л/кг відходів). Вміст  $H_2$  підвищено удвічі (з 23 до 50 %).

Молекулярно-генетичними методами аналізу підтверджено теоретичні положення щодо

прискорення водневої ферментації відходів завдяки сукцесії мікроорганізмів від аеробних до облігатно анаеробних, а також збільшенню кількості та видового різноманіття бактерій.

Розроблений нами підхід дозволяє отримувати з відходів низку корисних продуктів. Так, суміш  $H_2$  та  $CO_2$  можна використовувати як ефективний енергоносіє безпосередньо на виході з газгольдера. Незброджені залишки відходів є лігноцелюлозою і, як і деревина, мають рівень відновлення за вуглецем нуль. Саме тому такі залишки є калорійним твердим паливом. Додаткове окиснення залишків аеробними мікроорганізмами приводить до деструкції токсичних органічних кислот і спиртів та збагачує лігноцелюлозний субстрат корисними амоніфікувальними і азотфіксувальними бактеріями. Він стає ефективним біодобривом, на якому в суміші з піском отримано добрий врожай редису.

Зброджування твердих відходів у біореакторі приводить до утворення токсичного фільтрату з високим вмістом органічних кислот і спиртів. З використанням явища просторової сукцесії ми досягли цілковитого очищення фільтрату у проточному аеротенку [5].

Просторова сукцесія є зміною компонентів екосистеми (від бактерій до личинок комах) по довжині проточного аеротенку. У перших секціях аеротенку копеотрофні та оліготрофні бактерії, іммобілізовані на інертних носіях, повністю руйнують органічні кислоти і спирти. Далі, всередині аеротенку, *Protozoa* очищують фільтрат від бактерій, а в останніх секціях коловертки *Rotifera* та личинки комах споживають *Protozoa*. Нарешті, в акваріумі риби харчуються безхребетними. Отже, з використанням сукцесії нам вдалося досягти повного очищення фільтрату, який на сьогодні не очищується традиційними способами.

Важливим є розроблення підходу для прискорення деструкції твердих органічних відходів звалищ. У звалищах деструкція відходів відбувається дуже повільно. Так, зменшення їх маси вдвічі потребує 10 і більше років, а методів очищення супутнього їм фільтрату наразі немає. З використанням мікробних препара-

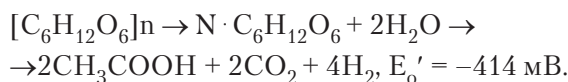
тів, регуляції мікробного метаболізму, в умовах замкненого циклу ми досягли високих технологічних параметрів.

У колонках, що моделюють звалище, маса твердих органічних відходів зменшилася у 20 разів усього лише за 14 діб, при цьому з кожного кілограма відходів отримано 27 л  $H_2$  та 12 л  $CH_4$ . Далі у послідовно з'єднаних метантенках та аеротенку в 100 разів зменшено вміст органічних сполук (з 2000 до 20 мг/л за загальним карбоном), а з кожного літру фільтрату отримано 1 л  $CH_4$ . Нарешті, очищений фільтрат подається до колонок, що значно поліпшує деструкцію твердих відходів. Отримані результати створюють підґрунтя для використання звалищ побутових відходів як гіперметантенків з об'ємом у 300 разів більшим, ніж у багатотоннажних біогазових установок.

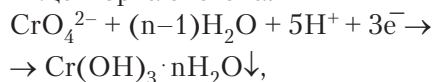
Фахівці Інституту газу НАН України під керівництвом професора Геннадія Жука успішно впровадили 7 проєктів добування звалищного газу з подальшою його трансформацією в електроенергію. Ми очікуємо, що в разі застосування наших біотехнологій у проєктах Інституту газу видобуток  $CH_4$  можна буде збільшити принаймні вдвічі.

Термодинамічний прогноз дозволив ефективно поєднати знешкодження органічних відходів та очищення металовмісних стоків облігатно анаеробними мікроорганізмами. Нами обґрунтовано, що за водневого зброджування твердих відходів воденьсинтезувальний мікробіом є низькопотенціальною донорною системою, а хромати — високопотенціальною акцепторною. Різниця стандартних редокс-потенціалів ( $\Delta E_o'$ ) акцепторної та донорної систем є дуже великою і становить 969 мВ, тому мікроорганізми швидко та ефективно відновлюють  $Cr^{6+}O_4^{2-}$  до нерозчинного гідроксиду  $Cr^{3+}(OH)_3 \cdot nH_2O \downarrow$ .

Донорна система:



Акцепторна система:



$$E_o' = +555 \text{ мВ};$$

$$\Delta E_o' = E_o' \text{ акцептор} - E_o' \text{ донор} = \\ = +555 \text{ мВ} - (-414) \text{ мВ} = 969 \text{ мВ}.$$

Такий водовмісний гідроксид після обробки за 800 °С перетворюється на корисний продукт (абразив) – кристалічний оксид хрому  $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 800 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Досі вважалося, що застосування бактерій для вилучення хроматів неможливе за концентрацій понад 200 мг/л. Проте ми вперше показали, що відновлення хроматів водень-синтезувальними анаеробними бактеріями за водневого зброджування модельного відходу (картоплі) можливе навіть за концентрації Cr(VI), що дорівнює 1000 мг/л.

При цьому ми одержали одночасно такі чотири позитивні ефекти:

1) швидка та ефективна деструкція екологічно небезпечних твердих органічних відходів (гнила картопля);

2) отримання екологічно чистого енергоносія  $\text{H}_2$ ;

3) очищення токсичного металовмісного стоку;

4) отримання корисного продукту – концентрату металу.

Результати наших робіт підтверджено в умовах дослідно-промислового зброджування багатокомпонентних відходів у 240-літровому біореакторі. Так, хромат у концентрації 100 мг/л відновився до нерозчинного гідроксиду Cr(III) усього лише за 10 хв. Це у 3–4 рази швидше, ніж у разі використання промислових мікробних біотехнологій вилучення хроматів.

З отриманих результатів випливають такі висновки:

1) метод термодинамічного прогнозування, регуляція мікробного метаболізму, використання мікробних препаратів та просторова сукцесія дозволяють швидко та ефективно знешкодити широкий спектр твердих і рідких органічних відходів, а також металовмісні стічні води;

2) універсальна біотехнологія забезпечує не лише ефективне збереження доквілля, а й отримання цінних продуктів, таких як енергоносії (водень, метан, тверде паливо), біодобриво, очищена вода та концентрат металів.

## REFERENCES

1. Paritosh K., Kushwaha S.K., Yadav M., Pareek N., Chawade A., Vivekanand V. Food Waste to Energy: An Overview of Sustainable Approaches for Food Waste Management and Nutrient Recycling. *BioMed Research International*. 2017. **2017**: 1–19. <https://doi.org/10.1155/2017/2370927>
2. Lofrano G., Carotenuto M., Libralato G., Domingos R.F., Markus A., Dini L., Gautam R.K., Baldantoni D., Rossi M., Sharma S.K., Chattopadhyaya M.C., Giugni M., Meric S. Polymer functionalized nanocomposites for metals removal from water and wastewater: An overview. *Water Research*. 2016. **92**: 22–37. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.01.033>
3. Ajiboye T.O., Oyewo O.A., Onwudiwe D.C. Conventional and Current Methods of Toxic Metals Removal from Water Using g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Based Materials. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. **31**(4): 1419–1442. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01803-3>
4. Hovorukha V.M., Tashyrev O.B., Matvieieva N.A., Tashyreva H.O., Havryliuk O.A., Bielikova O.Iu., Sioma I.B. Integrated Approach for Development of Environmental Biotechnologies for Treatment of Solid Organic Waste and Obtaining of Biohydrogen and Lignocellulosic Substrate. *EREM*. 2019. **74**(4): 31–42. <https://doi.org/10.5755/j01.erem.74.4.20723>
5. Tashyrev O., Hovorukha V., Havryliuk O., Sioma I., Gladka G., Kalinichenko O., Włodarczyk P., Suszanowicz D., Zhuk H., Ivanov Y. Spatial Succession for Degradation of Solid Multicomponent Food Waste and Purification of Toxic Leachate with the Obtaining of Biohydrogen and Biomethane. *Energies*. 2022. **15**(3): 911–925. <https://doi.org/10.3390/en15030911>



Vira M. Hovorukha

*D.K. Zabolotny Institute of Microbiology and Virology  
of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine*

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4265-5534>

#### UNIVERSAL BIOTECHNOLOGY FOR TREATMENT OF TOXIC ORGANIC WASTE AND METALS WITH OBTAINING OF VALUABLE PRODUCTS

According to the materials of report at the meeting of the Presidium of the NAS of Ukraine, December 28, 2022

The report deals with the study of the patterns of microorganisms interaction with organic waste and toxic metals, the determination of pathways for their treatment, optimization of the process and increasing its efficiency, as well as the development of the approach for the universal biotechnology for the simultaneous fermentation of multicomponent organic waste and the removal of soluble toxic metals with obtaining of a number of valuable products: molecular hydrogen, methane, solid fuel, biofertilizer, metal concentrate and purified water.

The approach is based on the thermodynamic prediction to optimize waste fermentation. It consists of the following principles: all microbial metabolism pathways are permissible only in  $H_2O$  thermodynamic stability zone, in the range of  $E_o' = -414...+814$  mV; the optimal conditions for hydrogen and methane fermentation are  $pH = 7.0$  under anaerobic conditions, i.e. at potential of  $-414$  mV. Microbial metabolism regulation is necessary to achieve high efficiency of fermentation process. We have theoretically substantiated and experimentally confirmed 10 optimized fermentation parameters, such as  $pH$  (6.5–7.4),  $Eh$  ( $-350...-414$  mV), particle size (5–20 mm), etc. The use of granular microbial preparation and the regulation of these parameters provided the significant increase in the speed and efficiency of hydrogen fermentation of waste. Using spatial succession, i.e. the change of ecosystem components, we have achieved complete purification of filtrate from soluble organic compounds formed after fermentation.

The thermodynamic prediction provided an effective combination of organic waste degradation and metal-containing sewage treatment by obligate anaerobic microorganisms. The reduction of chromates to insoluble Cr(III) hydroxide by hydrogen-synthesizing anaerobic bacteria during hydrogen fermentation of model waste (potatoes) was shown to be possible even at Cr(VI) concentration equal to 1000 mg/L.

Thus, the thermodynamic prediction method, the microbial metabolism regulation, the application of microbial preparations and spatial succession provided fast and effective treatment of a wide range of solid and liquid organic waste, as well as metal-containing sewage with obtaining of valuable products.

**Keywords:** fermentation biotechnology, toxic organic waste, metals, obtaining hydrogen, obtaining biofertilizers.

**Cite this article:** Hovorukha V.M. Universal biotechnology for treatment of toxic organic waste and metals with obtaining of valuable products. *Visn. Nac. Akad. Nauk Ukr.* 2023. (2): 85–90. <https://doi.org/10.15407/visn2023.02.085>