УДК 66.09

**Л.Г. Черанева, М.М. Соколова, Т.К. Томчук,
Н.А. Печеницина**

Пермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА (III) НА БИОКОРРОЗИЮ ЦИНК-МАРГАНЦЕВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ИХ УТИЛИЗАЦИИ

Биотехнологические процессы стали шире использоваться в современном мире для решения различных практических задач. Для поддержки развития биотехнологий в России в 2012 г. была утверждена Комплексная программа развития биотехнологий до 2020 г. («БИО 2020»), одной из задач которой является решение актуальных социально-экономических, энергетических, экологических и других проблем страны методами и средствами биотехнологии.

В настоящее время в России несколько предприятий, решая экологические проблемы, занимаются переработкой отработавших свинцово-кислотных аккумуляторных батарей. Остальные типы химических источников тока (ХИТ) до недавнего времени поступали с твердыми бытовыми отходами на полигоны и подвергались захоронению, так как переработка использованных ХИТ является экономически не выгодным процессом.

Практически во всех ХИТ содержатся токсичные вещества в виде различных металлов или их соединений, которые при разложении батареек попадают в почву и водный бассейн. Утилизация ХИТ должна снизить опасность заражения окружающей среды. В связи с этим актуальными являются исследования по разработке и внедрению биотехнологических процессов, которые были бы доступны для многих регионов страны и приносили прибыль.

*В данной работе исследован способ утилизации и переработки самых распространенных цинк-марганцевых батареек. Растворение батареек проводили в процессе биокоррозии, который происходит под действием *Acidithiobacillus ferrooxidans*, относящихся к группе тионовых бактерий. Эти микроорганизмы часто встречаются в рудных месторождениях и почвах, кислых шахтных водах, поэтому затраты на сырье могут быть минимальными.*

*Результаты биокоррозии показали, что в присутствии *A.ferrooxidans* массовый коэффициент коррозии увеличивается в 5 раз. Образующиеся в результате растворения внутренних частей*

ХИТ ионы цинка и марганца (II) анализировали в растворах методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Проведена оценка влияния на процесс растворения батареек некоторых факторов: кислотности среды, ионов железа (II) и железа (III), ионов хлора, которые присутствуют в питательной среде для бактерий. Показано, что на процесс коррозии положительно влияет наличие в среде 9K серной кислоты, но показатели коррозии снижаются при увеличении содержания ионов железа (II), которые являются источником энергии для бактерий. Данные проведенных исследований свидетельствуют о том, что ионы железа (III) играют роль окислителя при разрушении корпуса ХИТ. Рассмотрена возможность замены растворов сульфата железа (III) на хлорид железа (III), результатом которой является значительное ускорение процесса разрушения цинк-марганцевых батареек.

Ключевые слова: биотехнология, трехвалентное железо, биокоррозия, тиобактерии, цинк-марганцевые ХИТ.

**L.G. Cheraneva, M.M. Sokolova, T.K. Tomchuk,
N.A. Pechenitsina**

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

INFLUENCE OF IRON (III) ON BIOCORROSION OF ZINC-MANGANESE BATTERIES IN TECHNOLOGY OF UTILIZATION

Biotechnological processes have become more widely used in the modern world to solve various practical problems. To support the development of biotechnology in Russia in 2012 approved the Comprehensive development program of biotechnology until 2020-"BIO 2020", one of its tasks is to solve urgent of socio-economic, energy, environmental and other problems of the country by methods and means of biotechnology.

Currently, there are several enterprises in Russia, which solve environmental problems, engaging in processing of spent lead-acid storage batteries. Until recently, other types of chemical current sources (CCS), arrived with municipal solid waste to landfills and subjected to disposal so how recycling of spend CCS is not economically profitable process.

Practically all CCS contains toxic substances in the form of metals or metal compounds that upon the decomposition of batteries enter to the soil and to the water. Utilization of CCS has to reduce the risk of environmental contamination. In this regard, research on the development and implementation of biotechnological processes is urgent now, and this process would have been available for many parts of the country and could make a profit.

In this paper, research has focused on recycling and utilization of most common zinc-manganese batteries. The dissolution of the batteries carried out in process of corrosion, which occurs under the influence Acidithiobacillus ferrooxidans that refers to a group of thiobacteria. These organisms often found in ore deposits and soils, acid mine water, so the costs for raw materials may be minimal.

The results showed that in the presence of A.ferrooxidans the mass coefficient of corrosion increases by 5 times. Formed as a result dissolution of the inner parts of CCS – zinc ions and manganese (II) analyzed in solution by atomic absorption spectrometry. Was assessed of influence on the dissolution process batteries of several factors: acid medium, the iron ions (II) and iron (III), chlorine ions which are present in the breeding ground for bacteria. Showed that on the corrosion process positively influence has the presence of sulfuric acid in the medium 9K, but the mass coefficient of corrosion decrease with increasing content of iron ion (II), which are an energy source for the bacteria. Data of conducted researches indicate that iron ions (III) have a role of oxidant in the destruction housing of CCS. Considered the possibility of replacement solution sulfate iron (III) by solution chloride iron (III), which results to a significant acceleration of the process destruction of zinc-manganese batteries.

Keywords: *biotechnology, trivalent iron, biocorrosion, thiobacteria, zinc-manganese CCS.*

Развитые страны рассматривают биотехнологии в качестве наиболее перспективной отрасли для инвестирования, а экономику XXI в. считают экономикой нано- и биотехнологий [1]. На территории РФ накоплено более 100 млрд т различных, в том числе токсичных, отходов. Средний уровень утилизации в стране составляет только 30 %, а из отходов потребления вторичного сырья извлекается только 2 %, остальные 98 % загрязняют окружающую среду [2].

Одной из сложных проблем переработки вторичного сырья является утилизация и переработка использованных химических источников тока (ХИТ). В мире перерабатывается всего 3 % от общего объема производимых батарей и аккумуляторов. Так, в Австралии перерабатывается около 80 % ХИТ, в США – около 60 %, в большинстве европейских стран – 25–45 % [3]. В некоторых странах (Турция, Япония и др.) батарейки собирают и переправляют в страны-переработчики, или хранят до тех времен, когда будет изобретена оптимальная перерабатывающая технология. В настоящее время одна из немногих организаций, которая принимает ХИТ для дальнейшей переработки, – московский «Экоцентр» МГУП «Промотходы», где применяют вакуумную

технологию, позволяющую контролировать вредные выбросы при измельчении батареек. В 2013 г. челябинская компания «Мегаполисресурс» также заявила о своей готовности утилизировать использованные аккумуляторы со всей страны [4]. Технология предприятия позволяет перерабатывать щелочные ХИТ на 80 %, однако проблема состоит в том, что нет постоянного поступления сырья в необходимом объеме. И в то же время в других уголках страны население выбрасывает использованные ХИТ, несмотря на то, что на многих устройствах сейчас есть знак, запрещающий их так утилизировать из-за наличия опасных веществ.

В настоящее время большое применение находят первичные ХИТ (их часто называют просто батарейки), вторичные (аккумуляторы) и топливные элементы. Все разнообразие ХИТ связано с широким диапазоном их применения: автомобили, компьютеры, смартфоны, часы, видео- и фотоаппаратура. Одноразовые батарейки и малогабаритные аккумуляторы занимают около половины всего производства ХИТ. Среди них доля щелочных марганцево-цинковых элементов больше, чем всех других элементов питания (61 %) [4]. По названию ХИТ можно определить, какие элементы входят в их состав. Так, в нашу страну производители многих стран мира поставляют свинцово-кислотные, никель-кадмиевые, никель-железные, никель-металлогидридные, никель-цинковые, серебряно-цинковые, воздушно-цинковые, литиевые аккумуляторы и батарейки [5]. Все эти тяжелые металлы или их соединения, а также электролиты попадают при повреждении оболочки ХИТ в окружающую среду, губительно действуют на животный и растительный мир.

Отработанные аккумуляторы относят ко второму классу опасности. Так, например, свинец представляет собой канцерогенный металл, а его соединения – политропные яды. Они в значительной степени снижают иммунитет и вызывают изменения в сердечно-сосудистой и нервной системах. Кадмий накапливается в печени, в почках, поджелудочной железе, вызывает образование камней, анемию. Никель и хром – это канцерогенные вещества, вызывающие образование опухолей. В электролитах ХИТ часто содержится серная кислота, испарения которой оказывают вредное воздействие на дыхательные пути, могут привести к тяжелым ожогам [6].

Экспериментальная часть

Для растворения элементов питания использовали процесс биокоррозии корпуса батареек, а также окислительно-восстановительные и обменные процессы составных частей ХИТ в кислой среде. В качестве об-

разцов использовали батарейки (Zn/MnO₂) щелочного типа марки LR (AG0), имеющие стальной никелированный корпус в виде таблетки.

Бактерии *A. ferrooxidans* были выделены из промышленных стоков угольной шахты (г. Губаха), поэтому себестоимость их незначительна. Эти микроорганизмы являются хемоавтотрофами, т.е. энергию получают при окислении неорганических веществ (в частности, способны окислять природные сульфидные минералы), и поэтому они безвредны для человека. Они хорошо растут на питательной среде Сильвермана и Люндгрена 9К с высоким содержанием закисного железа, так как используют энергию окисления ионов железа (II) для ассимиляции CO₂, служащего основным источником углерода. Кроме того, *A. ferrooxidans* обладают также способностью получать энергию в результате окисления различных восстановленных соединений серы [7]. По известным из литературы данным [8, 9] и результатам наших собственных исследований [9] область существования *A. ferrooxidans* определена интервалом pH от 1 до 5. В кислой среде при pH 2,5–2,6 отмечается повышение активности бактерий. При этом для их жизнедеятельности достаточно поддерживать невысокие температуры (20–28 °C).

Питательные среды стерилизовали главным образом автоклавированием. Оптическую плотность и концентрации окрашенных растворов измеряли на фотоэлектрическом колориметре КФК-2, основная абсолютная погрешность измерения пропускания 1 %. Для определения химического состава растворов использовали атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-30, относительные пределы обнаружения ААС при распылении до постоянного сигнала достигают 0,1 мг/мл. Концентрацию ионов железа (III) определяли титриметрическим методом. Измерение pH проводилось на pH-метре pH-150МА. Погрешность измерений ±0,05. Массовый показатель коррозии (K_m), характеризующий изменение массы (Δm) образца в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла S и к единице времени τ рассчитывали по формуле [10]

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}. \quad (1)$$

Результаты и их обсуждение

Полученные штаммы свободных клеток всесторонне исследовали. Были определены их форма и размеры, а также оптимальные для жизнедеятельности температура и pH среды. Вид колоний микроорганизмов под микроскопом с увеличением в 100 раз под иммерсией представлен на рис. 1.

Рис. 1. Микроскопирование среды 9К с *A. ferrooxidans*

Образцы бактерий идентифицировали как *A. ferrooxidans*. Оценка окисляющего действия *A. ferrooxidans* при коррозии батареек проводилась на щелочных цинк-марганцевых батарейках (LR521) массой 0,22 г. В раствор, представляющий собой питательную среду 9К с бактериями *A. Ferrooxidans*, и в такой же раствор 9К без бактерий поместили по миниатюрной «таблетке», площадь поверхности батарейки составляла 62,8 мм². Через 14 дней в параллельных пробах была измерена масса оставшейся части батарейки и рассчитана степень растворения ω (мас. %), а также показатель коррозии (табл. 1).

Таблица 1

Результаты действия бактерий на цинк-марганцевые батарейки

Образец	Масса батарейки, г	Масса батарейки через 14 дней, г	Δm , г	Степень растворения, %	K_m г/(м ² ·ч)
Питательная среда 9К с бактериями	0,22	0,11	0,11	50	5,21
Питательная среда 9К без бактерий	0,22	0,22	0,00	0	0

Результаты эксперимента показывают, что в среде 9К без бактерий масса батареек не изменилась, но поверхность немного подверглась коррозии (рис. 2). В среде с бактериями батарейки за 14 суток разрушились,

распались на 2 части, и их масса уменьшилась на 50 % (рис. 3). Коэффициент коррозии увеличился почти в 5 раз. Это свидетельствует о том, что в процессе биокоррозии скорость разложения батареек значительно больше, чем в процессе электрохимической коррозии.

Рис. 2. Вид нижней (а) и верхней (б) поверхности батареек через 14 дней в среде 9К без бактерий

Рис. 3. Вид батареек через 14 дней в среде 9К с бактериями

В процессе жизнедеятельности бактерий меняется состав питательной среды 9К. Часть ионов Fe^{2+} в кислой среде окисляется до ионов Fe^{3+} по реакции

Этот процесс происходит под действием микроорганизмов [8]. Полученные ионы Fe^{3+} в кислой среде подвергаются частичному гидролизу с образованием оксо- и гидроксокатионов, а в зависимости от степени разбавления могут образовывать сульфатные или аквакомплексы, в результате растворы приобретают коричневый цвет.

Таким образом, рост бактерий *A. ferrooxidans* в питательной среде 9К в условиях биокоррозии батареек можно контролировать по увеличению концентрации ионов Fe^{3+} . Кривые роста строились по оптической плотности растворов в сравнении со средой без бактерий, культивированной в тех же условиях: скорость мешалки $W = 150$ об/мин, $T = 33^\circ\text{C}$, объем пробы $V = 50$ мл (рис. 4).

Сравнивая кривые роста в растворах с батареей и без нее, во втором случае можно отметить более быстрый рост культуры. Удельная скорость роста составляет 0,23 и 0,34 сут⁻¹ соответственно. Снижение роста бактерий можно объяснить расходом образующихся ионов железа Fe^{3+} на процесс окисления стальной батареек.

Рис. 4. Кривые роста *A. Ferrooxidans* в присутствии батарейки и без нее

Более крупные цинк-марганцевые батарейки (Button cell LR44, масса 2 г, диаметр 11,8 мм) в контакте с бактериями в кислой среде находились в течение четырех месяцев. За такой длительный период воздействия в растворах с кислой средой 9К без бактерий у батареек наблюдалась незначительная коррозия, корпус лишь слегка поврежден (рис. 5, а).

Рис. 5. Вид батарейки через 4 месяца пребывания:
а – в среде 9К без бактерий, б – в среде 9К с бактериями *A. ferrooxidans*

Батарейки в среде 9К с бактериями *A. ferrooxidans* за это время разрушились почти полностью (рис. 5, б). Это свидетельствует о хорошо выраженной способности бактерии *A. ferrooxidans* участвовать в процессе разрушения батареек.

Процесс биокоррозии цинк-марганцевых батареек происходит в кислой среде в присутствии ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} как компонентов питательной среды. Чтобы выявить, какой из этих факторов в большей сте-

пени влияет на процесс растворения батареек, провели исследования по влиянию на растворение каждого фактора отдельно.

Для изучения влияния кислотности среды на процесс растворения батареек были подготовлены пробы растворов серной кислоты ($V = 200$ мл) с определенным содержанием $0,2$ М H_2SO_4 . Количество кислоты брали с избытком для растворения образцов и для поддержания кислой среды. Так как щелочные цинк-марганцевые батарейки имеют стальной корпус, а солевые – цинковый, то для сравнения провели опыты с металлами (Fe, Zn). Растворение образцов проводили 3 недели. Через определенные промежутки времени измеряли pH растворов. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Растворение образцов в растворах серной кислоты

Образец	Масса образца, г	pH				Степень растворения, %
		Исх.	7 дней	14 дней	21 дней	
Fe	0,24	1,8	2,3	2,3	2,6	583
Zn	0,27	1,8	2,2	2,2	2,4	40,7
Zn/MnO ₂	0,33	1,7	1,7	5,3	2,0	24,2

Как видно из табл. 2, растворение металлов приводит к незначительному увеличению pH, что связано с вытеснением водорода активными металлами (Fe, Zn). При растворении стальных батареек на второй неделе контакта происходит разрушение стального корпуса батарейки, pH увеличивается до 5,3 за счет щелочного электролита батарейки. Однако потом среда вновь подкисляется за счет гидролиза сульфата железа (II), так как, согласно диаграмме Пурбе, уже в области pH 3 происходит переход ионов Fe^{2+} в ионы FeOH^+ . По анализу оставшейся массы образцов можно сказать, что батарейки растворялись значительно хуже, чем чистые металлы за это время. Это связано с тем, что для предотвращения коррозии сталь специально легируют никелем, однако в кислой среде (pH 1–2), и этот материал может подвергаться разрушению.

Таким образом, процесс электрохимической коррозии в кислой среде способствует лишь частичному растворению батареек. В присутствии бактерий растворение идет лучше, однако есть опасность, что очень кислая среда может быть губительна для бактерий.

При растворении цинк-марганцевых батареек часть полученного в результате жизнедеятельности бактерий сульфата железа (III) может

участвовать в процессе окисления стального корпуса и цинкового анода у щелочной батарейки или цинкового корпуса у солевой батарейки по реакциям:

Ионы цинка в растворах могут образовывать аквакомплексы $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ и $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Поскольку ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} присутствуют в реакционной среде одновременно, была исследована зависимость процесса растворения батареек от их содержания.

Для изучения влияния ионов Fe^{2+} готовили серию растворов с разным содержанием FeSO_4 (за 100 % приняли содержание FeSO_4 в питательной среде 9К). В растворы помещали маленькие щелочные цинк-марганцевые батарейки типа Camelion AGO (0,22 г). Через две недели определили pH растворов и изменение массы батарейки. Разложение батареек контролировали по концентрациям ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} , образующихся при растворении цинкового анода и катода, находящихся внутри батарейки (табл. 3).

Таблица 3

Результаты растворения батареек в растворах
сульфата железа (II)

Раствор	pH	$C_{\text{Zn}^{2+}}$, мг/л	$C_{\text{Mn}^{2+}}$, мг/л	Масса батарейки через 2 нед., г	Степень растворения, %	K_m , г/(м ² ·ч)
H ₂ SO ₄	1,5	0,12	0,03	0,15	31,8	3,3
H ₂ SO ₄ + 20 % FeSO ₄	1,6	0,81	1,86	0,18	18,2	1,9
H ₂ SO ₄ + 100 % FeSO ₄	1,8	0,29	8,22	0,19	13,6	1,4

По данным табл. 3 видно, что чем больше содержание в растворе ионов Fe^{2+} , тем хуже растворяются батарейки. Выше показатели растворения батареек в растворе кислоты. Видимо, снижение способности к растворению у батареек связано с образованием на их поверхности солевой пленки FeSO_4 , которая образуется из-за недостаточно быстрого отвода от поверхности ионов растворяющегося металла [10]. Кроме того, в реакции (3) при наличии состояния равновесия увеличение концентрации FeSO_4 приводит к смещению равновесия влево, уменьшая при этом скорость процесса растворения стали. За 2 недели коррозии герметичность

батареек уже нарушается и в растворе тогда участвуют Zn и MnO_2 у малоиспользованных батареек (в нашем случае) или ZnO и MnOOH у отработанных батареек. Так как катод MnO_2 растворяется в серной кислоте с выделением кислорода, это может давать дополнительное питание аэробным бактериям:

Из приведенного опыта следует, что для растворения батареек необходимо снижать концентрацию ионов Fe^{2+} , которые тормозят процесс коррозии. С другой стороны, эти ионы служат источником энергии для бактерий и без них бактерии не развиваются. Значит, необходимо добиваться как можно более полного окисления ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Поскольку за этот процесс отвечают бактерии, а их жизнедеятельность зависит от многих факторов, то концентрация бактерий может изменяться, и поэтому ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} в растворах могут находиться одновременно.

Для изучения совместного влияния ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} на процесс разрушения батареек были подготовлены растворы ($V = 200$ мл) с различным соотношением солей FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Для приготовления насыщенного раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ использовали раствор серной кислоты, чтобы предотвратить процесс гидролиза. В связи с этим при подготовке растворов $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ с серной кислотой расход кислоты соответственно снижали, чтобы выровнять величину pH исходного раствора. За содержание 100 % FeSO_4 принято такое же количество соли, как в среде 9К. Время контакта – 2 недели (табл. 4).

Таблица 4

Результаты измерения показателей коррозии
цинк-марганцевых батареек

Содержание в растворе H_2SO_4 ионов, %		pH	$C_{\text{Zn}^{2+}}$, мг/л	$C_{\text{Mn}^{2+}}$, мг/л	Масса батарейки через 2 нед., г	Степень раств. %	K_m , г/(м ² ·ч)
Fe^{3+}	Fe^{2+}						
0	0	1,5	0,13	0,03	0,15	31,8	3,3
0	100	1,8	0,31	9,04	0,19	13,6	1,4
30	70	1,4	3,41	43,84	0,16	27,3	2,8
60	40	1,2	107,80	88,28	0,07	68,3	7,1
100	0	1,0	108,70	80,90	0,04	81,8	8,5

Так как концентрация ионов железа в жидкой фазе постоянно меняется, в растворе определяли только содержание ионов цинка и марганца. Значения концентраций этих ионов в питательной среде через

2 недели контакта растворов с батарейками представлены в табл. 4. Из таблицы видно, что при увеличении содержания в растворе ионов Fe^{3+} и при уменьшении содержания ионов Fe^{2+} концентрации ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} повышаются. При этом возрастают и показатели коррозии, так как увеличивается возможность взаимодействия по реакции (3).

Именно понижение концентрации ионов Fe^{2+} и повышение концентрации ионов Fe^{3+} происходит в питательной среде в процессе жизнедеятельности тиобактерий. Известно, что окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} происходит также в присутствии кислорода и без бактерий. Поэтому был проведен эксперимент по определению в среде 9К концентрации ионов трехвалентного железа в течение недели. Параллельно контролировалась проба без бактерий.

На рис. 6 видно, что присутствие *A. ferrooxidans* сказывается на процессе окисления железа (II) уже на второй день. При этом концентрация ионов трехвалентного железа возрастает в 2–3 раза быстрее, чем в чистой среде 9К без бактерий под действием растворенного кислорода.

Рис. 6. Изменение содержания ионов Fe^{3+} в среде 9К с бактериями *A. ferrooxidans* и без бактерий

Увеличить концентрацию ионов железа (III) можно также, используя вместо сульфата железа хлорид железа (III), тем более ионы хлора известны как активаторы коррозии. Растворы FeCl_3 готовили в присутствии серной кислоты, для снижения процесса гидролиза соли при ее растворении. Для этого приготовили серию проб, где варьировали различное содержание ионов Fe^{3+} , а значит, и ионов Cl^- (табл. 5). Для изучения коррозии выбрали цинк-марганцевые батарейки типа LR. За 100%-ное содержание принята концентрация ионов железа как в среде 9К.

Таблица 5

Результаты измерения показателей коррозии
цинк-марганцевых батареек

Содержание FeCl_3 в растворе, %	pH через 2 нед.	Масса батарейки, г	Степень растворения, %	K_m , г/(м ² ·ч)
5	1,6	0,21	4,5	0,47
30	1,3	0,1	54,5	5,69
60	1,1	0,07	68,2	7,11
100	1,0	0,06	72,7	7,58

Как видно из табл. 5, хорошие показатели растворения батареек наблюдаются при добавлении примерно 5 % соли, и почти сразу в растворах обнаруживаются ионы Zn^{2+} и Mn^{2+} , что наглядно представлено на рис. 7.

Рис. 7. Зависимость содержания ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} в растворе от содержания FeCl_3

Данные анализа демонстрируют, что чем больше в растворе ионов Fe^{3+} совместно с ионами хлора, тем лучше растворяется батарейка. За счет присутствия ионов хлора в растворах удастся улучшить скорость растворения батареек, которые начинают разрушаться уже через несколько минут контакта с раствором. Увеличение скорости коррозии расширяет возможности воздействия на процесс биокоррозии ХИТ, например, используя хлориды растворимых солей.

Таким образом, результаты изучения процесса биокоррозии показали, что в присутствии *A.ferrooxidans* можно добиться высокой степени растворения цинк-марганцевых батареек (до 80 %). При этом часть твердой фазы (до 30 %) растворяется под действием кислоты. Показатели коррозии снижаются при увеличении содержания ионов железа (II), которые являются источником энергии для бактерий. Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что ионы железа (III) играют существенную роль при разрушении корпуса ХИТ, выполняя функцию окислителя. Замена растворов сульфата железа (III) на хлорид железа (III) позволила значительно ускорить процесс разрушения цинк-марганцевых элементов питания.

Список литературы

1. Руденко С.И. Стратегическое направление модернизации современной российской экономики на основе биотехнологии // Международный технико-экономический журнал. – 2009. – № 5. – С. 5–9.
2. Гарина А. В борьбу с отходами вступят биотехнологии [Электронный ресурс] // Granuly.ru. – 13.12.2012. – URL: <http://granuly.ru/news/v-borbu-s-otkhodami-vstupyat-biotekhnologii.html> (дата обращения: 22.05.2015).
3. Утилизация батареек в России и мире / Е. Рузлева, В. Кривко, А. Андреев, П. Касаткин // РИА Новости. РИА Наука. – 2013. – 21 ноября.
4. Рынок химических источников тока [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.powerinfo.ru/market.php> (дата обращения: 22.05.2015).
5. Химические источники тока: справ. / под ред. Н.В.Коровина и А.М. Скундина. – М.: Изд-во МЭИ, 2003. – 740 с.
6. Утилизация промышленных отходов производства [Электронный ресурс]. – URL: <http://ekozavod-perm.ru/uslugi/utilizaciya-othodov/promyshlennye-othody> (дата обращения: 10.03.2015).
7. Гусев М.В., Минеева Л.А. Микробиология: учеб. для биол. спец. вузов. – 4-е изд., стер. – М.: Академия, 2003. – 464 с.
8. Биоготехнология металлов: практ. рук. / под ред. Г.И. Каравайко; Центр международных проектов ГНКТ. – М., 1989. – 375 с.
9. Черанева Л.Г., Мусин А.М., Шипицина А.К. Исследование влияния микроорганизмов на деструкцию сорбентов на основе сульфидов меди (II) и серебра // Вестник Пермского государственного технического университета. Химическая технология и биотехнология. – 2010. – № 11. – С. 157–167.

10. Кац Н.Г., Стариков В.П., Парфенова С.Н. Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии: учеб. пособие. – М.: Машиностроение, 2011. – 436 с.

References

1. Rudenko S.I. Strategicheskoe napravlenie modernizatsii sovremennoj rossijskoj ekonomiki na osnove biotekhnologii [The strategic direction of the modernization the modern Russian economy based on biotechnology]. *Mezhdunarodnyy tekhniko-ekonomicheskij zhurnal*. 2009, no. 5, pp. 5–9.

2. Garina A. V borbu s otkhodami vstupyat biotekhnologii [Biotechnologists will come to grips with waste], available at: <http://granuly.ru/news/v-borbu-s-otkhodami-vstupyat-biotekhnologii.html> (acessed 22 May 2015).

3. Ruzleva E., Krivko V., Andreev A., Kasatkin P. Utilizatsiya batareek v Rossii i mire [Disposal of batteries in Russia and worldwide]. *RIA Novosti. RIA Nauka*, 2013, 21 November.

4. Rynok khimicheskikh istochnikov toka [Market of chemical current sources], available at: <http://www.powerinfo.ru/market.php> (accessed 22 May 2015).

5. Khimicheskie istochniki toka [Chemical current sources]. Ed. by N.V. Korovina, A.M. Skundina. Moscow, 2003. 740 p.

6. Utilizatsiya promyshlennykh otkhodov proizvodstva [Disposal of industrial waste production], available at: <http://ekozavod-perm.ru/uslugi/utilizatsiya-otkhodov/promyshlennye-othody> (accessed 10 March 2015).

7. Gusev M.V., Mineeva L.A. Mikrobiologiya [Microbiology]. Moscow: Akademiya, 2003. 464 p.

8. Biogotekhnologiya metallov [Biogotechnology of metals]. Ed. by G.I. Karavajko; Tsentr mezhdunarodnykh proektov GNKT. Moscow, 1989. 375 p.

9. Cheraneva L.G. Musin A.M., Shipitsina A.K. Issledovanie vliyaniya mikroorganizmov na destruktsiyu sorbentov na osnove sulfidov medi (II) i serebra [Investigation of the influence microorganisms on the destruction of sorbents based on copper sulfides (II) and silver]. *Vestnik Permskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Khimicheskaya tekhnologiya i biotekhnologiya*, 2010, no. 11, pp. 157–167.

10. Kats N.G., Starikov V.P., Parfenova S.N. Khimicheskoe soprotivlenie materialov i zaschita oborudovaniya neftegazopererabotki ot korrozii [Chemical resistance of materials and protection of equipment oil and gas refining against the corrosion]. Moscow: Mashinostroenie, 2011. 436 p.

Получено 14.10.2015

Об авторах

Черанева Людмила Григорьевна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: cheraneva1956@mail.ru).

Соколова Мария Михайловна (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: mmsokolova@mail.ru).

Томчук Татьяна Кузьминична (Пермь, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29; e-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru).

Печеницина Наталья Андреевна (Пермь, Россия) – студентка кафедры химии и биотехнологии Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр. 29; e-mail: nataly-pechenitsyna@mail.ru).

About the authors

Lyudmila G. Cheraneva (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: cheraneva1956@mail.ru).

Mariya M. Sokolova (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: mmsokolova@mail.ru).

Tatyana K. Tomchuk (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru).

Natalya A. Pechenitsina (Perm, Russia Federation) – Student of the Department Chemistry and Biotechnology, Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, Russian Federation; e-mail: nataly-pechenitsyna@mail.ru).