

УДК 628

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО – ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ СТОКОВ

Курилина<sup>1</sup> Т.А., Пазенко<sup>2</sup> Т.Я., Курилин<sup>3</sup> С.С.<sup>1-2</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск<sup>3</sup> АО «Востсибнефтегаз», г. Красноярскe-mail: <sup>1</sup>ctrelok91@mail.ru; <sup>2</sup>pazenkotat@yandex.ru; <sup>3</sup>Wizya91@mail.ru

**Аннотация** Одной из важнейших проблем экологии является очистка промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов. При решении этой проблемы используются различные методы: химические, физико-химические, сорбционные, но наиболее перспективным методом для очистки промышленных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, а именно меди, никеля и цинка является гальванокоагуляционный метод. Однако в литературе не достаточно освещены процессы цементации тяжелых металлов на катодной загрузке. Физико-химический подход к этому процессу необходим для подтверждения процесса выделения из сточной воды ионов тяжелых металлов в виде осадка и создания новых схем очистки промышленных сточных вод. Существенное значение в гальванокоагуляционном обезвреживании имеет состав загрузки, поэтому с целью определения влияния вида активной загрузки был использован углеродминеральный сорбент (СГН), полученный из руд скрытокристаллического графита (Ногинского месторождения Красноярского края). Исследования проводились в гальванокоагуляционном модуле путем пропускания сточной воды через загрузку, состоящую из смеси железной стружки и гранул углеродминерального сорбента на основе руд скрытокристаллического графита (СГН). Одновременно через загрузку барботировали диспергируемый в нижней части устройства воздух. В результате работы короткозамкнутого гальванического элемента Fe-СГН происходило растворение железного скрапа и его интенсивное окисление до  $Fe^{3+}$  кислородом воздуха. В статье рассмотрен механизм гальванокоагуляционного обезвреживания сточных вод на основе термодинамического анализа окислительно – восстановительных реакций, протекающих при гальванокоагуляционной очистке стоков.

**Предмет исследования:** служили как модельные, так и реальные сточные воды производства гальванических покрытий, содержащие ионы меди, цинка и никеля со следующими концентрациями:  $Cu_{исх.}^{2+} = 60 \text{ мг/дм}^3$ ;  $Ni_{исх.}^{2+} = 15 \text{ мг/дм}^3$ ;  $Zn_{исх.}^{2+} = 20 \text{ мг/дм}^3$

**Материалы и методы:** гальванокоагуляционное обезвреживание с использованием короткозамкнутого гальванического элемента Fe-СГН (углеродминеральный сорбент)

**Результаты:** изучены физико-химические закономерности гальванокоагуляционного процесса очистки сточных вод и определены термодинамические параметры реакций восстановления ионов тяжелых металлов

**Выводы.** Экспериментально установлена возможность интенсифицировать процесс гальванокоагуляции сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов путем применения в качестве катодной загрузки углеродминерального сорбента, что позволяет сократить время обработки при высоком эффекте очистки и образуется труднорастворимый осадок.

**Ключевые слова:** гальванокоагуляция, сточные воды, ионы тяжелых металлов, гальванопара

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы существенно обострились проблемы, связанные с загрязнениями воды. Кардинальное решение проблемы охраны окружающей среды состоит в разработке и внедрении экологически безопасных, безотходных технологических процессов и производств.

### АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Как показывает анализ литературных источников и патентной документации, вопросам электрохимической очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов посвящены многочисленные работы, но недостаточно освещены вопросы интенсификации гальванокоагуляционного процесса на очистных сооружениях различных отраслей промышленности для обеспечения эффективной обработки [1].

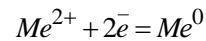
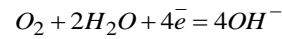
### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Принцип гальванокоагуляции состоит в образовании короткозамкнутых гальванических элементов при непрерывном перемешивании анодной и катодной загрузки мелкого фракционного состава в присутствии кислорода воздуха [2]. Такие условия создаются в «классическом» гальванокоагуляторе, который состоит из корпуса с размещенной в нем загрузкой: смесь железной стружки и материала, играющего роль «кислородного» электрода, в данном случае использовали углеродминеральный сорбент (СГН), полученный из руд скрытокристаллического графита (Ногинского месторождения Красноярского края) [3]. В нижней части корпуса осуществляется подача сжатого воздуха, через диспергатор, над которым расположена распределительная дырчатая перегородка и патрубков подачи сточной воды. Для предотвращения выноса загрузки в верхней части

расположена сетка и патрубок отвода отработанной воды.

Механизм гальванокоагуляционной очистки чрезвычайно сложен [4,5]. Химический состав и структура образующихся продуктов очистки анализируются с использованием самых современных методов анализа, однако однозначного мнения о механизме этого процесса нет [6], но можно предположить, что обезвреживание сточных вод определяется процессами, возникающими во время контактирования очищаемой воды и воздуха “с загрузкой”. На “кислородном” электроде, роль которого играет насыщенный газообразным кислородом – углеродминеральный сорбент (СГН),

происходит восстановление кислорода и ионов металлов с достаточно высоким электродным потенциалом:



Катионы  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  являются конкурирующими ионами. Наибольшая разность потенциалов соответствует паре  $Fe - Cu^{2+}$ , поэтому скорость осаждения меди больше, чем скорость других процессов, что и подтверждается данными эксперимента (рис. 1).

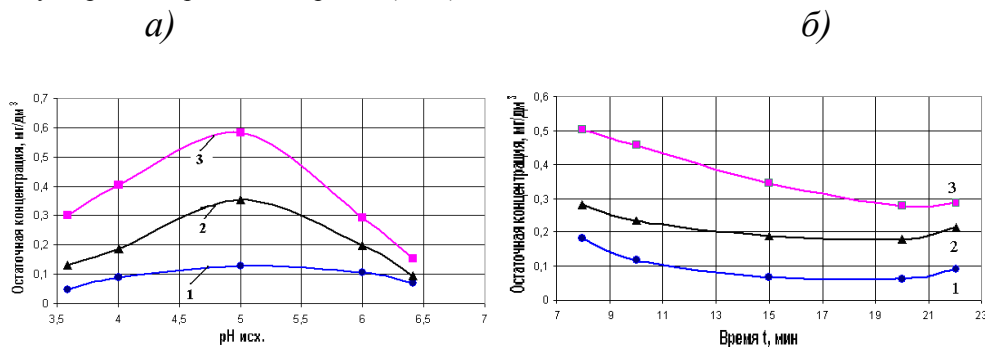


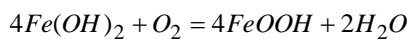
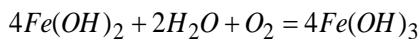
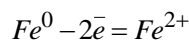
Рис. 1. Зависимости остаточной концентрации ионов тяжелых металлов от варьируемых параметров:

а) от pH исх.; б) от времени контакта 1. –  $Cu^{2+}$ ; 2 –  $Zn^{2+}$ ; 3 –  $Ni^{2+}$

Fig. 1. Dependences of the residual concentration of heavy metal ions on the varied parameters: a) from pH ex.; b) from contact time 1. –  $Cu^{2+}$ ; 2 –  $Zn^{2+}$ ; 3 –  $Ni^{2+}$

Нелинейный характер кривых для ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  указывает на смену механизма реакции цементации во времени, за счет образования пленок восстановленных металлов  $Cu$  и  $Ni$ . Процесс восстановления цинка на железном скрапе не может осуществляться, т.к.  $Zn$  стоит перед  $Fe$  в ряду стандартных потенциалов. Удаление  $Zn^{2+}$  происходит за счет образования гидросоединений цинка и соосаждения с гидросоединениями железа.

На аноде происходит окисление железного скрапа:

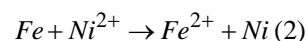
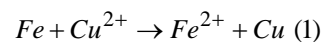


Превращение оксигидратных форм железа зависит от условий проведения процесса: величины pH, интенсивности процесса окисления, материала загрузки. Анализ процессов образования оксигидратов железа и механизма извлечения металлов при контакте сточных вод с гальванопарой ( $Fe - \text{углеродминеральный сорбент}$ ) и кислородом воздуха позволяет сделать вывод о том, что процесс

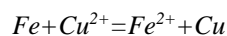
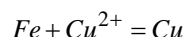
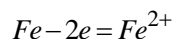
очистки может быть управляемым для проведения в оптимальном режиме.

После гальванокоагуляционной обработки эффект очистки по отдельным ионам составляет:  $\eta^{Cu^{2+}} = 99,86\%$ ;  $\eta^{Ni^{2+}} = 98\%$ ;  $\eta^{Zn^{2+}} = 98,80\%$ .

Гальванокоагуляционный метод позволяет проводить не только очистку сточных вод от ионов тяжелых металлов, но и дает частичное снижение содержания солей в растворе [7–9]. В основе этого метода лежит окислительно – восстановительные реакции, протекающие при цементации, которая заключается в замещении токсичных металлических ионов в водных растворах более активными металлами [10]. Ниже представлены уравнения окислительно – восстановительных реакций при цементации меди и никеля:



Реакция цементации меди состоит из двух полуреакций:



Её стандартный электродный потенциал составляет:

$$E^0 = 0,34 - (-0,44) = 0,78 \text{ В}$$

Положительная величина  $E^0$  свидетельствует о том, что реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении (осадок образуется и не растворяется). Проверим полученную величину  $E^0$  термодинамическим путем. Изменение свободной энергии на моль определяется из следующего выражения:

$$\Delta G = -nFE^0,$$

где:  $n$  – число электронов, участвующих в реакции,  $F$  – постоянная Фарадея, т.е. заряд 1 моля электронов, равный 96485 Кл,  $E^0$  – электродный потенциал в соответствующем растворе.

Изменение свободной энергии для первой и второй полуреакций, составляющих реакцию [11]:

$$\Delta G_1^0 = -2FE_1^0 = -2 \cdot 96,5 \cdot (-0,44) = +84,92 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta G_2^0 = -2FE_2^0 = -2 \cdot 96,5 \cdot 0,34 = -65,62 \text{ кДж/моль}.$$

Вычитая первое изменение свободной энергии из второго, получим величину  $\Delta G^0$  для реакции:

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = -65,62 - 84,92 = \\ &= -150,54 \text{ кДж/моль} \end{aligned}$$

Полученное отрицательное значение  $\Delta G^0$  свидетельствует о том, что эта реакция самопроизвольно протекает слева направо.

Рассчитаем термодинамическим путем значение стандартного электродного потенциала для реакции:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{(-150,54)}{96,5 \cdot 2} = \frac{150,54}{193} = +0,78 \text{ В}$$

Значение  $E^0$ , полученное из термодинамического анализа, совпадает с аналогичной величиной, рассчитанной ранее на основе стандартных электродных потенциалов. Это свидетельствует о правильности проведенных расчетов.

Для определения полноты протекания реакции рассчитаем ее константу равновесия для стандартных условий с помощью выражения, вытекающего из уравнения Нернста [12,13]:

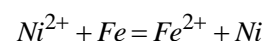
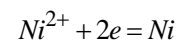
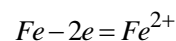
$$\lg K_p = \frac{nE^0}{0,059},$$

$$\lg K_p = \frac{2 \cdot 0,78}{0,059} = 26,4 \approx 26 \quad \text{и}$$

$$K_p = 10^{26}.$$

Найденная величина показывает, что в точке эквивалентности при равновесии, концентрация образующихся ионов на 26 порядков превышает концентрацию ионов, вступающих в реакцию, т.е. достигается практически полное превращение исходных веществ.

Аналогичные расчеты проведем для реакции цементации никеля:



Стандартный электродный потенциал реакции равен:

$$E^0 = E_2^0 - E_1^0 = -0,23 - (-0,44) = +0,21 \text{ В}.$$

Положительная величина  $E^0$  свидетельствует о том, что реакция будет протекать самопроизвольно в прямом направлении. Далее проверим величину  $E^0$  термодинамическим путем с использованием выражения  $\Delta G = -nFE^0$ .

Изменение свободной энергии для второй полуреакции составит:

$$\Delta G_2^0 = -2FE_2^0 = -2 \cdot 96,5 \cdot (-0,23) = 44,39 \text{ кДж/моль}$$

Величина  $\Delta G^0$  для реакции цементации никеля составит:

$$\Delta G^0 = \Delta G_2^0 - \Delta G_1^0 = 44,39 - 84,92 = -40,53 \text{ кДж/моль}$$

Отрицательное значение  $\Delta G^0$  свидетельствует о том, что реакция цементации самопроизвольно протекает слева направо.

Рассчитаем термодинамическим путем значение стандартного электродного потенциала для реакции:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = -\frac{(-40,53)}{96,5 \cdot 2} = \frac{40,53}{193} = +0,21B$$

В заключении рассчитаем константу равновесия для реакции цементации никеля. Она равна:

$$LgK_p = \frac{2 \cdot 0,21}{0,059} = 7,1 \quad \text{и} \quad K_p = 10^7$$

Результаты термодинамических расчетов по основным реакциям представлены в табл. 1.

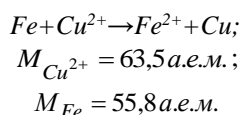
**Таблица 1** – Результаты термодинамических расчетов реакций восстановления  
**Table 1** – Results of thermodynamic calculations of reduction reactions

Окислительные восстановительные реакции	–	Стандартный электродный потенциал реакции, $E^0, B$	Изменение свободной энергии, $\Delta G^0$ , кДж/моль	Константа равновесия $K_p$
1.) $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$		+0,78	-150,54	$10^{26}$
2.) $Fe + Ni^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Ni$		+0,21	-40,53	$10^7$

Термодинамические расчеты показали, что реакция цементации Cu и Ni необратимы, т.к. их значения  $K_p$  лежат в пределах от  $10^7$  до  $10^{26}$ . Положительный электродный потенциал рассматриваемых реакций и отрицательное изменение свободной энергии Гиббса свидетельствуют о том, что эти реакции протекают слева направо.

По уравнениям химических реакций проведен стехиометрический расчет затрат количества реагента (железа II) на восстановления меди.

1. Рассчитаем молекулярные массы (M) реагирующих соединений на примере уравнения реакции (1):



где а.е.м. – атомные единицы массы.

2. Определим количество железа, идущего на восстановление, для чего составляем пропорцию:

$$M_{Cu^{2+}} - \mu Fe^{2+};$$

$$M_{Cu^{2+}} - X_{Fe},$$

где M и X – количества соответствующих соединений, участвующих в химической реакции (масс.ч) или

**Таблица 2** – Результаты стехиометрических расчетов окислительно-восстановительных реакций  
**Table 2** – Results of stoichiometric calculations of redox reactions

Уравнения химической реакции в ионном виде	Расход реагента, кг/кг
1.) $Fe + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu$	0,88
2.) $Fe + Ni^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Ni$	0,95

$$63,5 \text{ а.е.м.} - 55,8 \text{ а.е.м.};$$

$$M_{Cu^{2+}} - X_{Fe},$$

отсюда  $X = M \cdot 55,8 : 63,5 = 0,88 M$ .

3. Определим количество железа, идущего на восстановление части (по массе) меди (II), для чего составляем пропорцию:

$$M_{Cu^{2+}} - \mu M_{Cu^0};$$

$$M_{Cu^{2+}} - Y_{Cu^0};$$

где Y – количество меди (II), участвующей в реакции (масс. ч.), или:

$$63,5 \text{ у.е.} - 63,5 \text{ у.е.};$$

$$M_{Cu^{2+}} - Y_{Cu^0},$$

отсюда:  $Y = M \cdot 63,5 : 63,5 = 1M \rightarrow M = Y : 1$ . Подставив это выражение в выражение для вычисления X, получим  $X = 0,88 \cdot Y : 1 = 0,88 Y$ . На восстановление 1 части (по массе) меди (II) требуется 0,88 части (по массе) двухвалентного железа.

Результаты расчетов для других реакций с реагентом ( $Fe^{2+}$ ) представлены в табл. 2.

Для выявления характера структуры образующихся на поверхности железа цементационных пленок приведены расчеты по критерию Пиллинга-Бедвордса ( $K_{П-Б}$ ) [14]:

$$K_{П-Б} = \nu \left[ \left( \frac{M_{\tau}}{d_{\tau}} \right) / \left( \frac{M_0}{d_0} \right) \right],$$

где  $\nu$  – число молей твердого продукта, образующегося на 1 моль исходного вещества ( по стехиометрии );  $M_0$  и  $M_{\tau}$  – молекулярные массы исходного и полученного вещества;  $d_0$  и  $d_{\tau}$  – плотности соответствующих веществ. В результате расчетов получены следующие данные:

$$K_{П-Б}(Cu^{2+}) = 1 \left[ \frac{63,5}{8,9} / \frac{55,8}{7,8} \right] = 0,997 \approx 1,0 ;$$

$$K_{П-Б}(Ni^{2+}) = 1 \left[ \frac{58,7}{8,8} / \frac{55,8}{7,8} \right] = 0,93 \approx 0,9 ;$$

Если величина  $K_{П-Б} > 1$ , то образуются сплошные пленки цементированного металла, с большим диффузионным сопротивлением. При  $K_{П-Б} < 1$  пленки цементированного металла имеют островковый характер, что снижает их диффузионное сопротивление. В случае  $K_{П-Б} = 1$  поверхностная пленка имеет смешанный характер. Результаты расчета указанного критерия приведены в табл. 3.

**Таблица 3** – Результаты расчета критерия Пиллинга–Бедвордса ( $K_{П-Б}$ )

**Table 3** – Calculation results of the Pilling–Bedwards criterion ( $K_{P-B}$ )

Вещества, участвующие в реакции	Fe <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,8	8,9	8,8
Молекулярная масса, а.е.м.	55,8	63,5	58,7
Критерий Пиллинга–Бедвордса ( $K_{П-Б}$ )	–	1,0	0,9
Характер пленок на поверхности	–	смешанный	островковый

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Термодинамический анализ процессов цементации ионов тяжелых металлов, протекающих при гальванокоагуляционной очистке показал высокие значения констант равновесия реакций осаждения, что свидетельствует о том, что они являются практически не обратимыми.

## ВЫВОДЫ

Экспериментально установлена возможность интенсифицировать процесс гальванокоагуляции сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов путем применения в качестве катодной загрузки углеродминерального сорбента (СГН), что позволяет сократить время обработки при высоком эффекте очистки и образуется труднорастворимый осадок. Полученные экспериментальные данные дают возможность в дальнейшем разработать современную схему обезвреживания стоков и утилизации осадков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Е.Д. Интенсификация очистки сточных вод промышленных предприятий методом гальванокоагуляции (аналитический обзор) / Е.Д. Зайцев, А.П. Абраменко, – Семипалатинск 1994г.
2. Зайцев Е.Д. Совершенствование метода гальванокоагуляции вредных примесей в сточных водах промышленных предприятий/ Е.Д. Зайцев // журнал Известия ВУЗов сер. «Цветная металлургия», №2 2002г.

3. Халтурина Т.И. Исследование технологического процесса гальванокоагуляции медьсодержащих сточных вод / Т.И. Халтурина, Т.А. Курилина // Журнал Известия ВУЗов, сер. «Строительство», №8 2008г.

4. Чантурия В.А. Гальванохимические методы очистки техногенных вод. Теория и практика / В.А. Чантурия, П.М. Соложенкин – М.: ИКЦ Академ книга, 2005г., 205с.

5. Тягулова В.Г., Самойлик Е.Н., Диньмухаметова Л.С., Попов В.В. Исследование деструкции органических загрязнителей при комплексной гальванокоагуляционной очистке сточных вод / Научный журнал Фундаментальные исследования 2015 – N 11 (часть 2) С. 327 – 332.

6. Нецадин С.В. Эколого-химические аспекты гальванокоагуляционного метода очистки производственных сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов / Диссертация на соискание ученой степени канд. техн. наук // Москва – 2004г. 141 с.

7. Батоева А.А. Очистка сточных вод с использованием эффекта микрогальванопары. Экологически чистые технологические процессы в решении проблем окружающей среды: материалы международн. конфер. / А.А. Батоева, А.А. Рязанцев, Л.В. Тумурова – Иркутск, 18-22 июня 1996г. (рус.) том 2. с. 97-98.

8. Рязанцев А.А. Анализ уровня технических решений, принимаемых при проектировании водоохраных объектов в Забайкалье. Международный конгресс «Вода: экология и технология (Eswatech-96)». Тез. докл. (рус.) / А.А. Рязанцев, А.А. Батоева – М., 1996. с. 84-85.

9. Рязанцев А.А. Механизмы гальванокоагуляционной очистки сточных вод. Докл. II Регион. конференции «Жидкость. Проблемы и решения». / А.А. Рязанцев, А.А. Батоева, В.Б. Батоев, Л.Н. Корсун – Улан-Удэ, 1996. с. 45-51.

10. Ульянов В.П. Обезвреживание и очистка сточных вод гальванического производства методом гальванокоагуляции / В.П. Ульянов, В.И. Булавин // Сталь №10 2001г.

11. Дикерсон Р. Основные законы химии / Р. Дикерсон, Г. Грей, Дж. Хейт – М.: Мир, 2 т. 1982г.

12. Кофанова Н.К. Коррозия и защита металлов / Учебное пособие для студентов технических специальностей Министерство образования и науки. Донбасский горно-металлургический институт 2003 г. – 181 с.

13. Жерин И.И., Амелина Г.Н., Страшко А.Н., Ворошилов Ф.А. Основы электрохимических методов анализа. Часть 1 / Учебное пособие. Издательство Томский политехнический институт 2013 г. 101 с.

14. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой.– Л.: Химия, 1983.

## REFERENCES

1. Zaitsev E.D. Intensification of wastewater treatment of industrial enterprises by galvanocoagulation (analytical review) / E.D. Zaitsev, A.P. Abramenko, – Semipalatinsk 1994.

2. Zaitsev E.D. Improvement of the method of galvanocoagulation of harmful impurities in wastewater of industrial enterprises/ E.D. Zaitsev // The journal Izvestiya VUZov ser. "Non-ferrous metallurgy", No.2 2002

3. Khalturina T.I. Investigation of the technological process of galvanocoagulation of copper-containing wastewater / T.I. Khalturina, T.A. Kurilina // Journal Izvestiya VUZov, ser. "Construction", No.8, 2008.

4. Chanturia V.A. Galvanochemical methods of purification of technogenic waters. Theory and practice / V.A. Chanturia, P.M. Solozhenkin – M.: ICTS Academy book, 2005, 205с.

5. Tyagulova V.G., Samoylik E.N., Dinmukhametova L.S., Popov V.V. Investigation of the

destruction of organic pollutants in complex galvanocoagulation wastewater treatment / Scientific Journal Fundamental Research 2015 – N 11 (part 2) pp. 327-332.

6. Neschadin S.V. Ecological and chemical aspects of the galvanocoagulation method of industrial wastewater treatment containing heavy metal ions / Dissertation for the degree of Candidate of Technical Sciences // Moscow – 2004 141 p.

7. Batoeva A.A. Wastewater treatment using the microgalvanopara effect. Environmentally friendly technological processes in solving environmental problems: materials of the International Conference / A.A. Batoeva, A.A. Ryazantsev, L.V. Tumurova – Irkutsk, June 18-22, 1996. (Russian) Volume 2. pp. 97-98.

8. Ryazantsev A.A. Analysis of the level of technical solutions taken in the design of water protection facilities in Transbaikalia. International Congress "Water: Ecology and technology (Ecwatech-96)". Tez. dokl. (rus.) / A.A. Ryazantsev, A.A. Batoeva – M., 1996. pp. 84-85.

9. Ryazantsev A.A. Mechanisms of galvanocoagulation wastewater treatment. Dokl. II Region. the conference "Liquid. Problems and solutions". / A.A. Ryazantsev, A.A. Batoeva, V.B. Batoev, L.N. Korsun – Ulan-Ude, 1996. pp. 45-51.

10. Ulyanov V.P. Neutralization and wastewater treatment of galvanic production by galvanocoagulation / V.P. Ulyanov, V.I. Bulavin // Steel No. 10 2001

11. Dickerson R. The basic laws of chemistry / R. Dickerson, G. Gray, J. Haight – M.: Mir, 2 vols., 1982.

12. Kofanova N.K. Corrosion and protection of metals / Textbook for students of technical specialties Ministry of Education and Science. Donbass Mining and Metallurgical Institute 2003 – 181 p.

13. Zherin I.I., Amelina G.N., Strashko A.N., Voroshilov F.A. Fundamentals of electrochemical methods of analysis. Part 1 / Tutorial. Publishing house Tomsk Polytechnic Institute 2013 101 p.

14. A short reference book of physico-chemical quantities / edited by A.A. Ravdel, A.M. Ponomareva. – L.: Chemistry, 1983.

## THERMODYNAMIC ANALYSIS OF REDOX REACTIONS OCCURRING DURING GALVANOCOAGULATION WASTEWATER TREATMENT

Kurilina<sup>1</sup> T.A., Pazenko<sup>2</sup> T.Ya., Kurilin<sup>3</sup> S.S.

1-2 Siberian Federal University, Krasnoyarsk

3 JSC Vostsibneftegaz, Krasnoyarsk

email: <sup>1</sup>ctrelok91@mail.ru; <sup>2</sup>pazenkotat@yandex.ru; <sup>3</sup>Wizya91@mail.ru

**Abstract.** One of the most important environmental problems is the purification of industrial wastewater from heavy metal ions. Various methods are used to solve this problem: chemical, physico-chemical, sorption, but the most promising method for cleaning industrial wastewater containing heavy metal ions, namely copper, nickel and zinc, is the galvanocoagulation method. However, the literature does not sufficiently cover the processes of cementation of heavy metals on cathode loading. A physico-chemical approach to this process is necessary to confirm the process of separation of heavy metal ions from wastewater in the form of sediment and the creation of new industrial wastewater treatment schemes. The composition of the loading is essential in galvanocoagulation neutralization, therefore, in order to determine the effect of the type of active loading, a carbon mineral sorbent (SGN) obtained from ores of cryptocrystalline graphite (Noginsky deposit of the Krasnoyarsk Territory) was used. The studies were carried out in a galvanocoagulation module by passing wastewater through a loading consisting of a mixture of iron shavings and granules of carbon mineral sorbent based on ores of cryptocrystalline graphite (SGN). At the same time, the air dispersed in the lower part of the device was bubbled through the loading. As a result of the operation of the Fe-SGN short-circuited galvanic cell, iron scrap was dissolved and its intensive oxidation to Fe<sup>3+</sup> by air oxygen. The article considers the mechanism of galvanocoagulation neutralization of wastewater based on thermodynamic analysis of redox reactions occurring during galvanocoagulation wastewater treatment.

**Subject of the study:** both model and real wastewater from the production of electroplating coatings containing copper, zinc and nickel ions with the following concentrations were used: =60 mg/dm<sup>3</sup>; =15 mg/dm<sup>3</sup>; =20 mg/dm<sup>3</sup>

**Materials and methods:** galvanocoagulation neutralization using a short-circuited Fe-SGN galvanic cell (carbon mineral sorbent)

**Results:** the physico-chemical patterns of the galvanocoagulation process of wastewater treatment have been studied and the thermodynamic parameters of heavy metal ion reduction reactions have been determined

**Conclusions.** It has been experimentally established that it is possible to intensify the process of galvanocoagulation of wastewater containing heavy metal ions by using a carbon mineral sorbent as a cathode loading, which reduces the processing time with a high purification effect and a difficult-to-dissolve precipitate is formed.

**Key words:** galvanocoagulation, wastewater, heavy metal ions, electroplating