

УДК 54.544.6.018/623

doi:10.20998/2413-4295.2020.04.15

## СУМІЩЕНІ АНОДНІ ПРОЦЕСИ У РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ

К. М. КРАВЧЕНКО<sup>1\*</sup>, Б. В. ПАВЛОВ<sup>1</sup>, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> кафедра Технічної електрохімії, аспірант, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА

<sup>2</sup> кафедра Технічної електрохімії, д. т. н., проф., завідувач кафедри, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА

\*e-mail: k.n.kravchenko92@gmail.com

**АНОТАЦІЯ** Травлення виробів з вуглецевої сталі у розчинах сульфатної кислоти є, з одного боку, поширеним процесом у машинобудуванні та, з іншого боку, шкідливим для екології. По мірі зниження концентрації  $H_2SO_4$  та насичення розчину  $Fe_2SO_4$  швидкість травлення оксидної плівки на поверхні сталі знижується. Тому при зниженні концентрації  $H_2SO_4$  до 25-30 г/л процес травлення припиняють та проводять заміну травильного розчину. При цьому концентрація  $Fe_2SO_4$  досягає 400 г/л. При травленні спостерігається два процеси: розчинення оксидів та розчинення заліза, яке знаходиться під шаром оксидів. Ці два процеси можуть протікати одночасно. Дослідження електродних процесів у розчинах сульфатної кислоти, що містять неорганічні та органічні домішки є підґрунтям для розробки технологічних показників регенерації відпрацьованих сульфатних розчинів. Для дослідження використовували мало зношені анодні матеріали – платину і оксиду свинцю (IV). Для визначення кінетичних закономірностей перебігу анодного процесу на обраних анодних матеріалах застосували вольтамперометрію з побудовою одержаних залежностей в тафелевських координатах. Поляризаційні залежності складаються з двох прямолінійних ділянок з перегином при  $\lg i_a \approx -1,8$  ( $i_a$ , А·см<sup>2</sup>). Нахил першої ділянки не залежить від концентрації  $H_2SO_4$  і становить 120 мВ. Нахил другої ділянки, для розчинів з концентрацією  $H_2SO_4$  0,05...0,37 моль·дм<sup>-3</sup>, становить 60 мВ, а для концентрації 2,5 моль·дм<sup>-3</sup> – 71 мВ. Зміна концентрації сульфатної кислоти практично не впливає на поляризацію аноду. При концентрації 5,0 моль·дм<sup>-3</sup>, в області великої густини струму ( $\geq 1500$  А·м<sup>-2</sup>), потенціал анода перевищує ПЗХ для діоксиду свинцю. Це сприяє адсорбції сульфат іонів на поверхні композиційного анода і початку утворення активного кисню. В цих умовах, на платиновому аноді спостерігається виділення пероксиду водню. Концентрація  $H_2SO_4$  значно впливає на механізм і кінетику виділення кисню. Поляризаційні залежності складаються з двох прямолінійних ділянок з різним нахилом. Для всього діапазону концентрацій сульфатної кислоти, в області малих густин струму спостерігається ділянка з нахилом в 120 мВ. Концентрація сульфатної кислоти на цій ділянці не впливає на кінетику процесу, що узгоджується з літературними даними для платини. Нульовий порядок по рН і незалежність від концентрації сульфатної кислоти для цієї ділянки вказує, що найбільш імовірним механізмом виділення кисню є розряд води. Отримані значення ефективною енергії активації процесу виділення кисню на ОСТП близькі до результатів отриманим на платині – 41,8 кДж·моль<sup>-1</sup> при  $E_a = 1,95$  В. Величина ефективною енергії активації вказує на електрохімічну природу поляризації, і її зниження при збільшенні анодного потенціалу - на зменшення міцності зв'язку кисню з поверхнею ОСТП.

**Ключові слова:** сульфатна кислота; відпрацьований розчин; кінетика; платиновий анод; двооксид свинцевий анод

## COMBINED ANODE PROCESSES IN SULFURIC ACID SOLUTIONS

K. KRAVCHENKO<sup>1\*</sup>, B. PAVLOV<sup>1</sup>, G. TULSKY<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Postgraduate Student, Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

<sup>2</sup> Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

**ABSTRACT** Etching of carbon steel products in sulfuric acid solutions is, on the one hand, a common process in mechanical engineering and, on the other hand, harmful to the environment. As the concentration of  $H_2SO_4$  decreases and the solution becomes saturated with  $Fe_2SO_4$ , the etching rate of the oxide film on the steel surface decreases. Therefore, while reducing the  $H_2SO_4$  concentration to 25-30 g/l etching process is stopped, and replacing the etching solution. In this case, the concentration of  $Fe_2SO_4$  reaches 400 g/l. During etching, two processes are observed: dissolution of oxides and dissolution of iron, which is located under the layer of oxides. These two processes can run simultaneously. The study of electrode processes in sulfuric acid solutions containing inorganic and organic impurities is the basis for the development of technological parameters for the regeneration of spent sulfate solutions. For the study used a little wear anode materials - platinum and lead oxide (IV). To determine the kinetic regularities of the anode process in selected anode materials, voltammetry was used with the construction of the obtained dependences in Tafel coordinates. The polarization dependences consist of two rectilinear sections with an inflection at  $\log i_a \approx -1,8$  ( $i_a$ , A · cm<sup>2</sup>). The slope of the first section does not depend on the  $H_2SO_4$  concentration and is 120 mV. The slope of the second section, for solutions with an  $H_2SO_4$  concentration of 0,05 ... 0,37 mol/dm<sup>3</sup>, is 60 mV, and for a concentration of 2,5 mol/dm<sup>3</sup> - 71 mV. A change in the concentration of sulfuric acid has practically no effect on the polarization of the anode. At a concentration of 5,0 mol·dm<sup>-3</sup>, in the area of high current density ( $\geq 1500$  A·m<sup>-2</sup>), the potential of the anode exceeds the PZCh for lead dioxide. This promotes the adsorption of sulfate ions on the surface of the composite anode and the onset of active oxygen formation. Under these conditions, the evolution of hydrogen peroxide is observed on the platinum anode. The polarization dependences consist of two straight sections with different slopes. For the entire range of sulfuric acid concentrations, at low current density portion is observed with a slope of

120 mV. Concentration of sulfuric acid at this site does not affect the kinetics of the process that corresponds to the literature data for platinum. The zero order in pH and independence from the concentration of sulfuric acid for this site indicates that the most probable mechanism of oxygen evolution is water rarefaction. The obtained values of the effective activation energy of the oxygen evolution process on the LOTC are close to the results obtained on platinum – 41,8 kJ mol<sup>-1</sup> at  $E_a = 1,95$  V. The value of the effective activation energy indicates the electrochemical nature of polarization, and its decrease with an increase in the anodic potential indicates a decrease in the strength of the bond between oxygen and the LOTC surface.

**Keywords:** sulfuric acid; spent solution; kinetics; platinum anode; anode in lead dioxide

### Вступ

Значна кількість процесів в технічній електрохімії перебігає за участю розчинів сульфатної кислоти. Цільовим анодним процесом, при електролізі розчинів сульфатної кислоти та її солей, може бути: як окиснення (синтез пероксидів в області високих анодних потенціалів), так і виділення кисню (регенерація відпрацьованих розчинів, гальванотехніка, гідрометалургія, електродіаліз). Напрямок перебігу анодного процесу і природу кінцевих продуктів визначає природа електродних матеріалів, склад і температура розчину.

Значною проблемою на теперішній час є регенерація відпрацьованих сульфатних розчинів. Такі розчини утворюються у значній кількості після процесів сульфатно-кислотної обробки сталі у гальванічних виробництвах [1].

### Мета роботи

Дослідження кінетики анодних процесів на мало зношуваних анодах дозволить визначити лімітуючі стадії процесу в залежності від концентрації сульфатної кислоти. Також, необхідно визначити технологічні показники анодного процесу при використанні у якості аноду платини та оксиду свинцю (IV). Результати досліджень кінетики виділення кисню на досліджуваних анодних матеріалах дозволять оцінити каталітичну активність використаних анодних матеріалів.

### Методика проведення експерименту

Кінетика анодних процесів у водних розчинах сульфатної кислоти досліджувалась на платиновому [2,3], двооксид свинцевому [4,5] та інших оксидометалевих анодах [6] для різних електрохімічних процесів.

Досліди проводилися у водних розчинах сульфатної кислоти на аноді із оксидно-свинцевим титановим покриттям (ОСТП) та платиновому аноді у діапазоні концентрацій від 0,05 до 5,0 моль·дм<sup>-3</sup> при температурах від 293 К до 353 К.

Тому досліди каталітичної активності, селективності та стійкості зносостійкого аноду із ОСТП [7,8] проведено у сульфатних розчинах у широкому діапазоні концентрацій та густини струму.

У роботах [9-11] досліджено кінетику анодного процесу на гладкій платині в водних розчинах сульфатної кислоти у широкому діапазоні концентрацій 0,5 до 5,0 моль·дм<sup>-3</sup> і анодних

потенціалах до 3,5 В. Було досліджено кінетику анодного процесу на гладкій платині в водних розчинах сульфатної кислоти [12-15] при високих анодних потенціалах - до 12 В. Автори відзначали стійкість платинового анода у всьому діапазоні концентрації сірчаної кислоти.

Стійкість ОСТП лімітується стійкістю PbO<sub>2</sub> компонента, яка обмежується  $pH \geq 0,5$  [16], що відповідає концентрації сульфатної кислоти 12 моль·дм<sup>-3</sup>. При досягненні цієї концентрації у розчині сульфатної кислоти, було помічено помутніння електроліту і спад маси анода з ОСТП.

Для електролізу розчинів сульфатної кислоти використовувався анод з PbO<sub>2</sub>, що мало зношується.

### Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведені поляризаційні криві (ПК) (що скомпенсовані за омичною складовою), отримані при електролізі розчинів сульфатної кислоти з концентрацією від 0,05 до 5,0 моль·дм<sup>-3</sup> при 293 К. Залежність потенціалу анода від логарифма щільності струму має складний характер, що пояснюється великою кількістю процесів, протікання яких можливо в цих умовах [17-20].

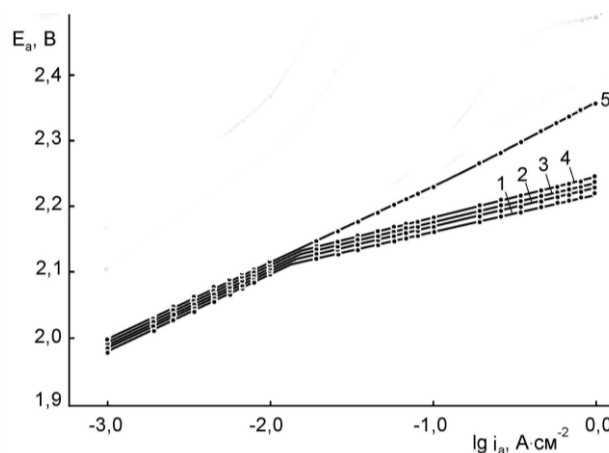


Рис. 1 – Поляризаційні залежності на ОСТП в розчинах сульфатної кислоти з концентрацією (моль·дм<sup>-3</sup>): 1 – 0,05; 2 – 0,37; 3 – 1,0; 4 – 2,5; 5 – 5,0

Зіставляючи результати, наведені на рис. 1 видно, що в розчинах сульфатної кислоти з концентраціями 0,05...2,5 моль·дм<sup>-3</sup> на аноді протікає тільки виділення кисню у всьому діапазоні щільності струму. Поляризаційні залежності складаються з двох прямолінійних ділянок з перегином при  $lg i_a \approx -1,8$  ( $i_a$ , А·см<sup>-2</sup>). Нахил першої ділянки не залежить від

концентрації  $H_2SO_4$  і становить 120 мВ. Нахил другої ділянки, для розчинів з концентрацією  $H_2SO_4$  0,05...0,37 моль·дм<sup>-3</sup>, становить 60 мВ, а для концентрації 2,5 моль·дм<sup>-3</sup> – 71 мВ. Зміна концентрації сульфатної кислоти практично не впливає на поляризацію.

При концентрації 5,0 моль·дм<sup>-3</sup>, в області великої щільності струму ( $\geq 1500 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$ ), потенціал анода перевищує точку нульового заряду (ТНЗ) для діоксиду свинцю. Це сприяє адсорбції сульфат іонів на поверхні композиційного анода і початку утворення активного кисню. При концентрації > 5,0 моль·дм<sup>-3</sup>, після різкого зростання анодного потенціалу, з'являється друга тафелевська ділянка, якій відповідає максимум виходу за струмом активного кисню. Початок тафелевської ділянки відповідає ділянці уповільнення зростання виходу за струмом активного кисню з подальшим виходом за струмом активного кисню на максимум.

Уповільнення зростання виходу за струмом активного кисню може бути викликано збільшенням виходу за струмом пов'язаних побічних процесів: виділення кисню (рис. 1) або анодного розкладання моноадсерної кислоти. Збільшення виходу за струмом кисню з підвищенням анодного потенціалу і при таких концентраціях  $H_2SO_4$  малоімовірно. Так як пероксид водню не був виявлений, то процес (рис. 2) з його участю виключаються. Для протікання процесу (рис. 3) потрібна підвищена температура. Найбільш імовірною причиною уповільнення зростання виходу за струмом активного кисню і одночасного зниження нахилу поляризаційних кривих є протікання сполученого процесу анодного розкладання моноадсульфатної кислоти.

Кінетика виділення кисню на ОСТП вивчалася при 333 К. З підвищенням температури електроліту кисень є єдиним продуктом анодного процесу при електролізі розчинів сульфатної кислоти. При 333 К, для діапазону концентрацій сульфатної кислоти 0,05...5,0 моль·дм<sup>-3</sup>, не були виявлені ні пероксодисульфатна ні пероксомоносульфатна кислоти, не протікали процеси утворення цих перекисних сполук і при використанні в якості анода платини [15].

Створення умов, при яких протікає тільки один електродний процес, дозволить припустити механізм, що задовольняє отриманим кінетичним залежностям.

Для визначення перенапруги виділення кисню, розраховували рівноважний потенціал кисневого електрода:

$$E_{O_2}^p = 1,228 - \frac{2,3RT}{F} \text{pH} - \frac{2,3RT}{2F} \lg a_{H_2O} + \frac{2,3RT}{4F} \lg P_{O_2} \quad (1)$$

Отримані значення рівноважних потенціалів кисневого електрода дозволили розрахувати перенапруження виділення кисню на ОСТП ( $PbO_2$  – 50 мол. %,  $TiO_2$  – 50 мол. %) наведені в табл. 1.

Концентрація  $H_2SO_4$  значно впливає на механізм і кінетику виділення кисню. Поляризаційні

залежності складаються з двох прямолінійних ділянок з різним нахилом (рис. 2). Для всього діапазону концентрацій сульфатної кислоти, в області малих густин струму спостерігається ділянка з нахилом в 120 мВ. Концентрація сульфатної кислоти на цій ділянці не впливає на кінетику процесу, що узгоджується з літературними даними для платини [19,20], отриманими для низької щільності струму. Залежність перенапруги від щільності струму на цій ділянці описується рівнянням 2:

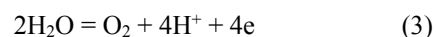
$$\eta_{O_2} = 1,107 + 0,130 \lg i \quad (2)$$

Величина предлогарифмічного множника відповідає  $\frac{2,3RT}{\beta F}$ , де  $\beta = 0,5$  [20].

Таблиця 1 – Рівноважні потенціали кисневого електрода

Концентрація $H_2SO_4$ , моль·дм <sup>-3</sup>	pH, [189]	$a_{H_2O}$ , [189, 190]	$E_{O_2}^p$ , В
0,05	1,20	1,00	1,157
0,37	0,41	0,99	1,204
1,00	0,08	0,96	1,223
2,50	-0,02	0,91	1,230
5,00	-0,42	0,79	1,256

Нульовий порядок по pH і незалежність від концентрації сульфатної кислоти для цієї ділянки вказує, що найбільш імовірним механізмом виділення кисню є розряд води [19, 20]. Вода переноситься до анода в складі гідратованих іонів сірчаної кислоти:



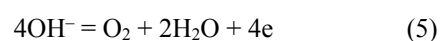
В області високої щільності струму з'являються інші прямолінійні тафелевські ділянки. За нахилом їх можна розділити на дві групи: при низьких значеннях концентрації  $H_2SO_4$  – 0,05...2,5 моль·дм<sup>-3</sup>, при високих – 5,0 моль·дм<sup>-3</sup> (табл. 2).

При низьких концентраціях  $H_2SO_4$  коефіцієнти в рівняння Тафеля мало відрізняються і становлять величину  $\approx \frac{2,3RT}{F}$  при 333 К. Залежність

перенапруги виділення кисню від концентрації сульфатної кислоти  $\approx 60$  мВ, що дорівнює при 333 К. Таким чином, залежність перенапруги виділення кисню на ОСТП для 0,05...2,5 моль·дм<sup>-3</sup>  $H_2SO_4$  описується рівнянням 4:

$$\eta_{O_2} = a + \frac{2,3RT}{F} \lg i_a + \frac{2,3RT}{F} \lg C_{H_2SO_4} \quad (4)$$

а процес виділення кисню описується сумарною реакцією 5:



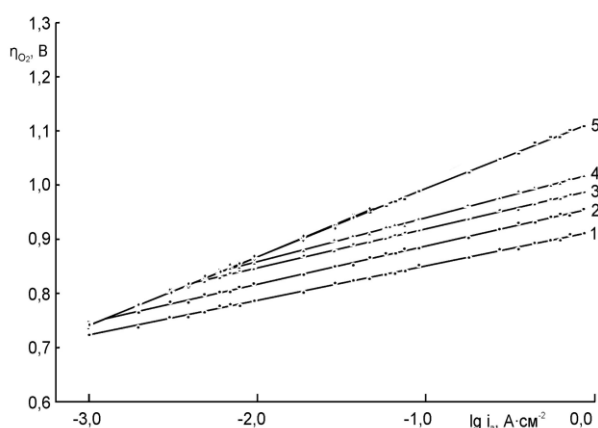


Рис. 2 – Поляризаційні криві виділення кисню при 333 К на ОСТП в розчинах сульфатної кислоти з різною концентрацією (моль·дм<sup>-3</sup>): 1 – 0,05; 2 – 0,37; 3 – 1,00; 4 – 2,50; 5 – 5,00

Таблиця 2 – Значення коефіцієнта b рівняння Тафеля в залежності від концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 333 К

Концентрація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , моль·дм <sup>-3</sup>	Інтервал щільностей току, А·м <sup>-2</sup>	b, В
0,05	1·10 <sup>1</sup> ...1·10 <sup>4</sup>	0,062
0,37	1,3·10 <sup>1</sup> ...1·10 <sup>4</sup>	0,063
1,0	4,2·10 <sup>1</sup> ...1·10 <sup>4</sup>	0,065
2,5	6,9·10 <sup>1</sup> ...1·10 <sup>4</sup>	0,073
5,0	1,6·10 <sup>3</sup> ...1·10 <sup>4</sup>	0,122

Запропонований механізм узгоджується з першим порядком по OH<sup>-</sup> (рис. 3) і гальмуванням швидкості виділення кисню зі збільшенням концентрації сульфатної кислоти на логарифмічній залежності щільності струму від концентрації сульфатної кислоти (рис. 4).

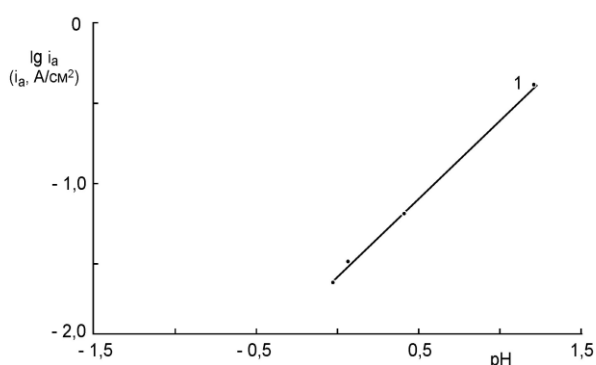


Рис. 3 – Залежність  $lgi$  від pH розчину сульфатної кислоти при перенапруженні виділення кисню на ОСТП (В): 1 – 0,9

Підвищення нахилу ПК виділення кисню з розчину H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> з концентрацією більше 2,5 моль·дм<sup>-3</sup>

може бути пов'язано зі зміною лімітуючої стадії в рамках одного і того ж механізму реакції. Але в даному випадку найімовірніше, що різний нахил тафелевських ділянок поляризаційних залежностей обумовлений зміною характеру адсорбції сульфат-іонів на поверхні ОСТП. На механізм виділення кисню впливають заряд поверхні композиційного оксидного покриття і природа адсорбованих на ньому активних частинок. Сульфат іони на PbO<sub>2</sub> адсорбуються подвійно. При потенціалах нижче ТНЗ має місце вельми слабка хімічна адсорбція. Ймовірно, саме вона призводить до зниження поляризованості у другій гілці поляризованої залежності для низьких значень концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Зростання концентрації сульфатної кислоти не впливає на здатність до поляризації першої тафелевської ділянки аж до досягнення ТНЗ, що узгоджується з теорією уповільненої розряду [12,20].

Перегин в ході поляризаційних залежностей для високих концентрацій H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5,0 моль·дм<sup>3</sup> обумовлений досягненням ТНЗ для PbO<sub>2</sub>. При потенціалах, що перевищують ТНЗ PbO<sub>2</sub>, на поверхні композиційного оксидного покриття відбувається адсорбція сульфат іонів і вже гальмує процес виділення кисню. При дослідженні адсорбції іонів на PbO<sub>2</sub> радіоізотопним методом [19,20] була встановлена висока міцність адсорбції SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> і HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Іони сульфатної кислоти залишалися на PbO<sub>2</sub> і після відключення поляризації, і над силу десорбували при промиванні у воді.

Для всього досліджуваного діапазону концентрації сульфатної кислоти характерний перший порядок реакції виділення кисню на другій тафелевській ділянці по pH. Як при потенціалах анода нижче ТНЗ, так і вище (рис. 3). Однак при потенціалах анода вище ТНЗ гальмування швидкості виділення кисню, зі збільшенням концентрації H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, більш значно, ніж при потенціалах анода нижче ТНЗ (рис. 4).

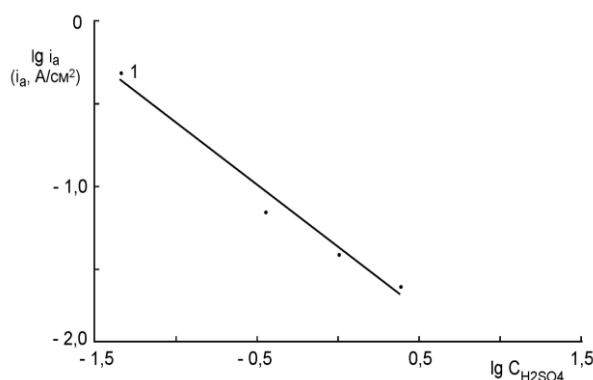


Рис. 4 – Залежність  $lgi$  від  $lg C_{H_2SO_4}$  при перенапрузі виділення кисню на ОСТП (В): 1 – 0,9

Однак, за аналогією з ОРТА, TiO<sub>2</sub> компонент ОСТП, також повинен гальмувати дифузію кисню, і

відповідно покращити експлуатаційні характеристики композиційного анода.

З поляризаційних залежностей виділення кисню з 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рис. 5) видно, підвищення температури призводить до зниження анодного потенціалу на 4...5 мВ·К<sup>-1</sup>. Застосувавши температурно-кінетичний метод [21, 22] дослідження природи електрохімічних процесів для отриманої поляризаційної залежності були побудовані температурні залежності  $\lg j_a - \frac{1}{T}$  (рис. 6). З яких була визначена ефективна енергія активації процесу виділення кисню на ОСТП (табл. 3).

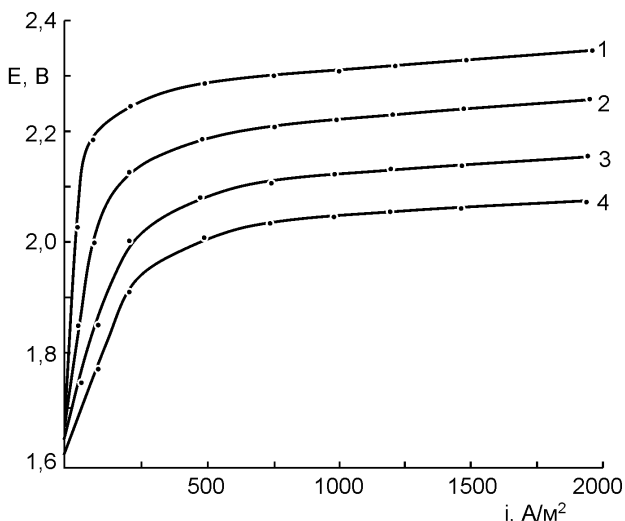


Рис. 5 – Вплив температури на хід анодних ПК у 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на ОСТП. Температура (K): 1 – 293; 2 – 313; 3 – 333; 4 – 353

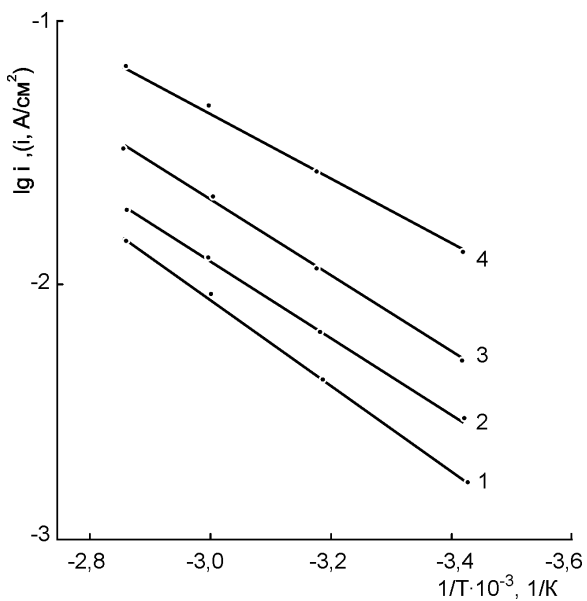


Рис. 6 – Температурна залежність виділення кисню на ОСТП при потенціалах (В): 1 – 1,80; 2 – 1,90; 3 – 2,00; 4 – 2,05

Таблиця 3 – Ефективна енергія активації процесу виділення кисню на ОСТП із 1 моль·дм<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Потенціал виділення кисню, В	1,80	1,90	2,00	2,05
Ефективна енергія активації, кДж·моль <sup>-1</sup>	33,2	29,7	28,2	23,4

Отримані значення ефективної енергії активації процесу виділення кисню на ОСТП близькі до результатів отриманим на платині – 41,8 кДж·моль<sup>-1</sup> при E<sub>a</sub> = 1,95 В [23]. Величина ефективної енергії активації вказує на електрохімічну природу поляризації, і її зниження при збільшенні анодного потенціалу - на зменшення міцності зв'язку кисню з поверхнею ОСТП.

### Висновки

Кінетика електрохімічного окислення сульфатної кислоти на ОСТП при електролізі її водних розчинів вказує на вирішальну роль активних частинок радикального характеру, хемосорбованих на аноді, що можна порівняти з аналогічними процесами для платинового електрода.

Показано, що зміна потенціалу ОСТП впливає на природу адсорбованих частинок, а значить і на селективність процесу при електролізі водних розчинів сульфатної кислоти.

На підставі зміни ходу поляризаційних і емнісних залежностей в області точки нульового заряду PbO<sub>2</sub> зроблено висновок про зміну природи адсорбованих на ОСТП частинок, що містять кисень.

Встановлено, що розряд і адсорбція гідроксид-іонів на ОСТП є сповільненою стадією. Швидкість виділення кисню знижується при збільшенні концентрації сульфатної кислоти, що полегшує окислення сульфатної кислоти.

### Список літератури

1. Кравченко К. М., Тульський Г. Г. Електрохімічна регенерація відпрацьованого сульфатного розчину травлення сталі. *Матер. міжнар. наук.-практ. конф. 7–8 листоп. 2019 р.* Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2019. С. 160.
2. Тульський Г. Г., Муратова О. М., Назаров А. В., Куликова Т. П. Вплив стану поверхні композиційного електрода на селективність анодного процесу. *Вісник національного технічного університету "ХПІ"*. – Харків: НТУ "ХПІ", 2006. № 43. С. 88-91.
3. Diaz-Abad S., M. Millán, M. A. Rodrigo, J. Lobato. Review of Anodic Catalysts for SO<sub>2</sub> Depolarized Electrolysis for "Green Hydrogen" production. *Catalysts. University of Castilla-La Mancha. Spain.* 2019. № 9. 63. P. 16. doi:10.3390/catal9010063.
4. Байрачний Б. І., Булавін В. І., Коваленко Ю. І., Вороніна О. В. Пат. на кор. мод. № 79481 Україна, МПК G01N

- 27/30 (2006.01), C25C7/02 (2006.01). Срібно-сульфатний електрод порівняння неполяризований. заявник та патентовласник НТУ "ХПІ". № u201211846, заяв. 15.10.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. № 8. 4 с.
5. Lopes P. P., Tripkovic D., Martins P. F. B. D., Strmcnik D., Ticianelli E. A., Stamenkovic V. R., Markovic N. M. Dynamics of electrochemical Pt dissolution at atomic and molecular levels. *Journal of Electroanalytical Chemistry. United States*. 2018. P. 123 – 129. doi:10.1016/j.jelechem.2017.09.047.
6. Чайка М. В., Денисюк Р. О., Томашик З. Ф. Хімічна взаємодія CdTe, ZnxCd1-xTe та CdxHg1-xTe з водними розчинами K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> – HBr (HCl). *Вопросы химии и химической технологии*. 2018. № 1. С. 51 – 56.
7. Butler J. A. V. Armstrong G. The kinetics of Electrode Processes. Reversible Reduction and Oxidation Processes". *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. P. II. 2006. 139. №838. doi:10.1098/rspa.1933.0026.
8. Тульський Г. Г., Бровін А. Ю., Муратова О. М. Аноди, що малозножуються, на основі оксидів неблагородних металів для електролізу хлоридних і сульфатних розчинів. *Вісник Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2005. № 16. С. 146 – 149.
9. Тульська А. Г. Деполяризація анодного процесу SO<sub>2</sub> в електрохімічному синтезі водню: автореф. дис. ... канд. техн. наук : спец. 05.17.03. Харків. 2015. 22 с.
10. Куций А. В., Манілевич Ф. Д., Козін Л. Х. Порівняльні дослідження анодних процесів на титанових з родієвим покриттям, родієвих і платинових електродах у сірчаноокислих розчинах. *Український хімічний журнал*. Київ. 2015. № 4. С. 108 – 109.
11. Mirtamizdoust E. A., Karimi F., Bigdeloo M., Parsimehr H. Influence of nanostructured VO-acetylacetonate coordination system with 2-(pyridin-4-ylmethylene) hydrazine-1-carbothioamide in pseudocapacitance performance of p-type conductive polymer composite film. *Plastics, Rubber and Composites*. 2020. № 19. P. 1-8. doi:10.1080/14658011.2020.1859875.
12. Chen-Wei Lin, Wai H. Mak, Dayong Chen, Haosen Wang, Aguilar S. Kaner R. B. Catalytic Effects of Aniline Polymerization Assisted by Oligomers. *ACS Catalysis*. 2019. №9 (8). 6596-6606. doi:10.1021/acscatal.9b01484.
13. Тульська А. Г. Байрачний Б. І. Каталітична активність платини при диполярзації SO<sub>2</sub> анодного процесу при електролізі сульфатної кислоти. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я: тези доповідей XX міжнародної науково-практичної конференції MicroCAD-2013*, 28 жовтня 2013 р. у 5 ч. Ч. I. Харків: НТУ «ХПІ». С. 275.
14. Патент 102479 Україна, МКИ C02F 103/16 (2006.01), C23F 1/46 (2006.01), C02F 1/62 (2006.01). Спосіб отримання міді при регенерації відпрацьованих сульфатних мідно-цинкових розчинів травлення латуні Дашенко В. В. Хоботова Е. Б. Єгорова Л. М. Ларін В. І. заявл. 22.05.2012. опубл. 10.07.2013. Бюл. N 13. С. 4.
15. Нефедов В. Г., Матвеев В. В., Королянчук Д. Г. Влияние частоты электрического тока на электропроводность тонких пленок электролитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 58 – 64.
16. Pouchaix M. *Atlas D'Équilibres Electrochimiques*. Paris. Gauthier – Villars & Cie. Éditeur-Imprimeur-Libraire, 1963. 646 p.
17. Муратова О. М., Тульський Г. Г., Бровін А. Ю. Сенкевич І. В. Кінетика електродних процесів на PbO<sub>2</sub> в розчинах сірчаної кислоти. *Вісник національного технічного університету "ХПІ"*. – Харків: НТУ "ХПІ". 2005. № 26. С. 95 – 98.
18. Тульський Г. Г. Байрачний В. Б. Бровін А. Ю. Муратова О. М. Дослідження сумішених анодних процесів в сульфатних розчинах на ОСТА. *Вісник національного технічного університету "ХПІ"*. – Харків: НТУ "ХПІ". 2006. № 12. С. 122 – 128.
19. Веліченко О. Б. Мікромодифіковані діоксидносвинцеві електроди. Автореф. дис... д-ра хім. наук. 02.00.05. О. Б. Веліченко; Укр. держ. хім.-технол. ун-т. Д., 2002. 36 с.
20. Атапін А. Г., Нефедов В. Г. Динамика роста пузырей при электролизе воды в концентрированных растворах. Современные электрохимические технологии и оборудование. *Материалы международной научно-технической конференции, Минск, 28 – 30 ноября 2017 г.* Белорусский государственный технологический университет. Минск. БГТУ, 2017. С.137 – 141.
21. Golovko D. A., Nefedov V. G., Golovko I. D., Shevchenko L. V. Obtaining of purified solutions of sodium hydroxide for synthesis of ferrates (VI). *Technology Audit and Production Reserves*. 2016. Vol. 6. № 3 (32). P. 17 – 21. doi: 10.15587/2312-8372.2016.86444
22. Saville D. A. Electrokinetic effects with small particles. *Journal Article. Annual Review of Fluid Mechanics*. 1977. V 9. № 1. P. 321 – 337. doi: 09.010177.001541.

#### References (transliterated)

1. Kravchenko K. M., Tulsy G. G. Electrochemical regeneration of spent sulfate solution of steel etching. *Mater. international scientific-practical conf. November 7 – 8. 2019*. Kharkiv. KhNUMG nam. af. O. M. Beketova. 2019. p. 160.
2. Tulsy G. G., Muratova O. M., Nazarov A. V., Kulikova T. P. Influence of the state of the composite electrode surface on the selectivity of the anode process. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. Kharkiv: NTU "KhPI", 2006, no. 43, pp. 88 – 91.
3. Diaz-Abad S., M. Millán, M. A. Rodrigo, J. Lobato. Review of Anodic Catalysts for SO<sub>2</sub> Depolarized Electrolysis for "Green Hydrogen" production. *Catalysts. University of Castilla-La Mancha*. Spain, 2019, no. 9, 63, p. 16, doi:10.3390/catal9010063.
4. Pat. on useful. mod. № 79481 Ukraine, IPC G01N 27/30 (2006.01), C25C7 / 02 (2006.01). Silver-sulfate reference electrode unpolarized. Bayrachny B. I., Bulavin V. I., Kovalenko Y. I., Voronina O. V. applicant and patent owner of NTU "KhPI". № u201211846. application 15.10.2012. publ. 25.04.2013. Bull. No. 8. 4 p.
5. Lopes P. P., Tripkovic D., Martins P. F. B. D., Strmcnik D., Ticianelli E. A., Stamenkovic V. R., Markovic N. M. Dynamics of electrochemical Pt dissolution at atomic and molecular levels. *Journal of Electroanalytical Chemistry. United States*, 2018, pp. 123-129, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.09.047.
6. Chaika M. V., Denisyuk R. O., Tomashik Z. F. Chemical interaction of CdTe, ZnxCd1-xTe and CdxHg1-xTe with aqueous solutions of K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> - HBr (HCl). *Questions of chemistry and chemical technology*, 2018, no. 1, pp. 51-56.
7. Butler J. A. V., Armstrong G. The kinetics of Electrode Processes. Reversible Reduction and Oxidation Processes" *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical*

- and Engineering Sciences. P. II. 2006, 139, no. 838, doi:10.1098/rspa.1933.0026
8. Tulska A. G., Brovin A. Y., Muratova O. M., Low-wear anodes based on oxides of base metals for electrolysis of chloride and sulfate solutions. *Bulletin of the National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute"*. Kharkiv: NTU "KhPI", 2005, no. 16, pp. 146-149.
  9. Tulska A. G. Depolarization of the anodic process of SO<sub>2</sub> in electrochemical synthesis of hydrogen: author's ref. dis. ... cand. tech. science. Special. 05.17.03. A. G. Tulska. Kharkiv. 2015. 22 p.
  10. Kutsiy A. V., Manilevich F. D., Kozin L. H. Comparative studies of anode processes on titanium with rhodium coating, rhodium and platinum electrodes in sulfuric acid solutions. *Ukrainian Chemical Journal*. Kiev, 2015, no. 4, pp. 108-109.
  11. Mirtamizdoust E. A., Karimi F., Bigdeloo M., Parsimehr H. Influence of nanostructured VO-acetylacetonate coordination system with 2-(pyridin-4-ylmethylene) hydrazine-1-carbothioamide in pseudocapacitance performance of p-type conductive polymer composite film. *Plastics, Rubber and Composites*, 2020, no. 19, pp. 1-8, doi:10.1080/14658011.2020.1859875.
  12. Chen-Wei Lin, Wai H. Mak, Dayong Chen, Haosen Wang, Aguilar S. Kaner R. B. Catalytic Effects of Aniline Polymerization Assisted by Oligomers. *ACS Catalysis*, 2019, no. 9 (8), pp. 6596-6606, doi:10.1021/acscatal.9b01484.
  13. Tulska A. G., Bayrachny B. I. Catalytic activity of platinum in the dipolarization of SO<sub>2</sub> anodic process in the electrolysis of sulfuric acid. *Information technologies: science, engineering, technology, education, health: abstracts of the XX International Scientific and Practical Conference MicroCAD-2013*. October 28. 2013, in 5 p. Part I. Kharkiv: NTU "KhPI", p. 275.
  14. Patent 102479 Ukraine, MKI C02F 103/16 (2006.01), C23F 1/46 (2006.01), C02F 1/62 (2006.01). Datsenko V. V. Khabotova E. B. Khabotova E. B. Yegorova L. M. Larin V. I. declared 22.05.2012. publ. 10.07.2013. Bull. N 13. C. 4.
  15. Nefedov V. G., Matveev V. V., Korolyanchuk D. G. Influence of the frequency of electric current on the electrical conductivity of thin films of electrolytes. *Izv. universities. Chemistry and chem. Technology*, 2018, Vol. 61, no. 2, pp. 58-64.
  16. Poubaix M. *Atlas D'Équilibres Électrochimiques*. Paris. Gauthier – Villars & Cie. Éditeur-Imprimeur-Libraire, 1963. 646 p.
  17. Muratova O. M., Tulska A. G., Brovin A. Y., Senkevich I. V. Kinetics of electrode processes on PbO<sub>2</sub> in sulfuric acid solutions. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. Kharkiv: NTU "KhPI", 2005, no. 26, pp. 95-98.
  18. Tulska A. G., Bayrachny V. B., Brovin A. Y., Muratova O. M. Investigation of combined anode processes in sulfate solutions on OSTA. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. Kharkiv: NTU "KhPI", 2006, no. 12, pp. 122-128.
  19. Velichenko O. B. Micromodified lead dioxide electrodes: Abstract. dis ... Dr. chem. Sciences. 02.00.05. O. B. Velichenko. Ukr. state chemical technology un-t. D. 2002. 36 p.
  20. Atapin A. G., Nefedov V. G. Dynamics of bubble growth during electrolysis of water in concentrated solutions. *Modern electrochemical technologies and equipment: materials of the international scientific and technical conference. Minsk. November 28 – 30. 2017*. Belarusian State Technological University, Minsk, BSTU, 2017, pp. 137-141.
  21. Golovko D. A., Nefedov V. G., Golovko I. D., Shevchenko L. V. Obtaining of purified solutions of sodium hydroxide for synthesis of ferrates (VI). *Technology Audit and Production Reserves*, 2016, Vol. 6, no. 3 (32), pp. 17-21, doi: 10.15587/2312-8372.2016.86444
  22. Saville D. A. Electrokinetic effects with small particles. Journal Article. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 1977, Vol. 9, no. 1, pp. 321-337, doi: 09.010177.001541.

#### Відомості про авторів (About authors)

**Кравченко Кристина Миколаївна** – аспірант, кафедра Технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-9412-1393; e-mail: k.n.kravchenko92@gmail.com.

**Kristina Kravchenko** – Postgraduate Student, Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0002-9412-1393; e-mail: k.n.kravchenko92@gmail.com.

**Павлов Богдан Володимирович** – аспірант, кафедра Технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-1423-7706; e-mail: Vse\_cho\_treba@ukr.net.

**Bogdan Pavlov** – Postgraduate Student, Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0003-1423-7706; e-mail: Vse\_cho\_treba@ukr.net

**Тульський Геннадій Георгійович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри Технічна електрохімія, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-2662-8333; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

**Gennady Tulska** – Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Technical Electrochemistry, National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute", Kharkov, Ukraine; ORCID: 0000-0003-2662-8333; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua

*Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:*

Кравченко К. М., Павлов Б. В., Тульський Г. Г. Суміщені анодні процеси у розчинах сульфатної кислоти. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях.* – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 4 (6). С. 99-106. doi:10.20998/2413-4295.2020.04.15.

Please cite this article as:

Kravchenko K., Pavlov B., Tulsy G. Combined anode processes in sulfuric acid solutions. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology.* – Kharkov: NTU "KhPI", 2020, no. 4 (6), pp. 99-106, doi:10.20998/2413-4295.2020.04.15.

Пожадуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Кравченко К. Н., Павлов Б. В., Тульский Г. Г. Совмещенные анодные процессы в растворах серной кислоты. *Вестник Национального технического университета «ХПИ».* Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 4 (6). С. 99-106. doi:10.20998/2413-4295.2020.04.15.

**АННОТАЦИЯ** Травление изделий из углеродистой стали в растворах серной кислоты является, с одной стороны, распространенным процессом в машиностроении, с другой стороны, вредным для экологии. По мере снижения концентрации  $H_2SO_4$  и насыщения раствора  $Fe_2SO_4$  скорость травления оксидной пленки на поверхности стали снижается. Поэтому при снижении концентрации  $H_2SO_4$  до 25-30 г/л процесс травления прекращают и проводят замену травильного раствора. При этом концентрация  $Fe_2SO_4$  достигает 400 г/л. При травлении наблюдается два процесса: растворение оксидов и растворения железа, которое находится под слоем оксидов. Эти два процесса могут протекать одновременно. Исследование электродных процессов в растворах серной кислоты, содержащие неорганические и органические примеси является основой для разработки технологических показателей регенерации отработанных сульфатных растворов. Для исследования использовали мало изнашиваемые анодные материалы - платину и оксид свинца (IV). Для определения кинетических закономерностей протекания анодного процесса на избранных анодных материалах применили вольтамперометрию с построением полученных зависимостей в тафелевских координатах. Поляризационные зависимости состоят из двух прямолинейных участков с перегибом при  $lg i_a \approx -1,8$  ( $i_a$ ,  $A \cdot cm^{-2}$ ). Наклон первого участка не зависит от концентрации  $H_2SO_4$  и составляет 120 мВ. Наклон второго участка, для растворов с концентрацией  $H_2SO_4$  0,05 ... 0,37 моль·дм<sup>-3</sup>, составляет 60 мВ, а для концентрации 2,5 моль·дм<sup>-3</sup> - 71 мВ. Изменение концентрации серной кислоты практически не влияет на поляризацию анода. При концентрации 5,0 моль·дм<sup>-3</sup>, в области большой плотности тока ( $\geq 1500 A \cdot m^{-2}$ ), потенциал анода превышает ТНЗ для диоксида свинца. Это способствует адсорбции сульфат ионов на поверхности композиционного анода и начала образования активного кислорода. В этих условиях, на платиновом аноде наблюдается выделение перекиси водорода. Концентрация  $H_2SO_4$  значительно влияет на механизм и кинетику выделения кислорода. Поляризационные зависимости состоят из двух прямолинейных участков с разным наклоном. Для всего диапазона концентраций серной кислоты, в области малых плотностей тока наблюдается участок с наклоном в 120 мВ. Концентрация серной кислоты на этом участке не влияет на кинетику процесса, что согласуется с литературными данными для платины. Нулевой порядок по рН и независимость от концентрации серной кислоты для этого участка указывает, что наиболее вероятным механизмом выделения кислорода является разряд воды. Полученные значения эффективной энергии активации процесса выделения кислорода на ОСТП близки к результатам полученным на платине - 41,8 кДж·моль<sup>-1</sup> при  $E_a = 1,95$  В. Величина эффективной энергии активации указывает на электрохимическую природу поляризации, и ее снижение при увеличении анодного потенциала - на уменьшение прочности связи кислорода с поверхностью ОСТП.

**Ключевые слова:** серная кислота; отработанный раствор; кинетика; платиновый анод; двуокислосвинцовый анод

Надійшла (received) 29.11.2020