

К. М. КРАВЧЕНКО, Г. Г. ТУЛЬСЬКИЙ

ВПЛИВ МАТЕРІАЛУ АНОДУ НА ПЕРЕБІГ СУМІЩЕНИХ ПРОЦЕСІВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦІЇ СУЛЬФАТНО-КИСЛОТНИХ РОЗЧИНІВ

Існуючі методи регенерації сульфо-кислотних розчинів, які містять заліза сульфат, що утворився після технологічних операцій із підготовки та травлення металевих деталей на підприємствах металообробки не є ефективними і тому не застосовуються на підприємствах України. Вони або направлені на осадження шламу важкорозчинних сполук заліза після нейтралізації непрореагованої сульфатної кислоти або на розбавлення утворених відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів. Електрохімічний метод регенерації таких відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів не є належно дослідженим. Особливістю розробки технології та устаткування для регенерації є катодне осадження заліза та зростання концентрації сульфатної кислоти в процесі регенерації. Процес електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення сталі характеризується суттєвою зміною складу травильного розчину та температурою проведення процесу травлення. На початку роботи вихідний розчин сульфатної кислоти досягає концентрації $2,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ та не містить заліза (II) сульфату. В процесі травлення концентрація сульфатної кислоти зменшується до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а концентрація заліза (II) сульфату відповідно зростає. Тому перебіг анодного процесу досліджували для наступних складів розчину: $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ та $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. За умов зниження концентрації сульфатної кислоти знижується і її хімічна активність при взаємодії із оксидами та гідроксидами заліза. Для збільшення реакційної активності травильних розчинів застосовується збільшення температури всього процесу. Основним процесом на платиновому аноді є виділення кисню в широкому діапазоні густин струму при значній перенапрузі анодного процесу. Зважаючи на одержані вольтамперні залежності, видно, що підйом струму відбувається при досягненні потенціалів, що значно перевищують стандартний потенціал одержання кисню з води. Перевагою платинового анода є незначний вплив концентрації сульфатної кислоти на кінетику анодного процесу. Одержані результати були використані для порівняння з іншими альтернативними анодними матеріалами. Діоксид марганцю був одержаний методом піролізу покривного розчину із однокислого марганцю нанесеного на струмопідвод із титану, що може бути представлено реакцією (5) розкладання азотнокислого марганцю на титановій основі. За рахунок розвиненої поверхні реальна густина струму більш ніж на порядок була нижча на ТДМА ніж на платиновому аноді із такими же геометричними розмірами. Більш низька густина струму сприяла зниженню стаціонарних потенціалів виділення кисню. Щільність струму можна збільшити на порядок, якщо додати до робочого розчину ПАВ. Порівняння вольтамперних залежностей на платині та ТДМА вказує, що застосування ТДМА дає більш значний виграш у енергетичних витратах при проведенні процесу регенерації. Зважаючи, що для катодного процесу за результатами дослідження було визначено діапазон густин струму $4-5 \text{ А/дм}^2$, різниця у зниженні поляризації аноду на ТДМА, у порівнянні з платиною, складає більше 400 мВ , що дозволить суттєво знизити витрати при роботі блоку. Використання ТДМА доцільно в гальваностатичному режимі роботи електродного блоку для процесу електрохімічної регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів травлення сталі.

Ключові слова: сульфатна кислота; відпрацьований розчин; кінетика; платина; мідь; сталь; титан; залізо; електроліз.

К. KRAVCHENKO, G. TULSKY

THE INFLUENCE OF THE ANODE MATERIAL ON THE COURSE OF COMBINED PROCESSES DURING THE REGENERATION OF SULPHATE-ACID SOLUTIONS

The existing methods of regeneration of sulfo-acidic solutions, which contain iron sulfate, formed after technological operations for the preparation and etching of metal parts at metalworking enterprises are not effective and therefore are not used at Ukrainian enterprises. They are either aimed at sedimentation of the sludge of sparingly soluble iron compounds after neutralization of unreacted sulfuric acid or at dilution of the formed spent sulfo-acid solutions. The electrochemical method of regeneration of such spent sulfo-acid solutions is not properly researched. A feature of the development of technology and equipment for regeneration is a decrease in the content of iron ions and an increase in the concentration of sulfuric acid during the regeneration process. The process of electrochemical regeneration of spent steel etching solutions is characterized by a significant change in the composition of the etching solution and the temperature of the etching process. At the beginning of work, the initial solution of sulfuric acid reaches a concentration of $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ and does not contain iron (II) sulfate. In the process of digestion, the concentration of sulfuric acid decreases to $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, and the concentration of iron (II) sulfate increases accordingly. Therefore, the course of the anodic process was studied for the following solution compositions: $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ and $1.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Under the conditions of a decrease in the concentration of sulfuric acid, its chemical activity also decreases when interacting with iron oxides and hydroxides. An increase in the temperature of the entire process is used to increase the reactivity of the pickling solutions. The main process at the platinum anode is the release of oxygen in a wide range of current densities and a significant overvoltage of the entire process. Taking into account the obtained voltage-voltage dependences, it can be seen that the current rises when reaching potentials that significantly exceed the standard potential for obtaining oxygen from water. The advantage of the platinum anode is the slight influence of the concentration of sulfuric acid on the kinetics of the anode process. The obtained results were used for comparison with other alternative anode materials. Manganese dioxide was obtained by the method of pyrolysis of a coating solution of manganese monoacid applied to a titanium current lead, which can be represented by reaction (5) of the decomposition of manganese nitrate on a titanium plate. Due to the developed surface, the real current density was more than an order of magnitude lower on the TDMA than on the platinum anode with the same geometric dimensions. A lower current density contributed to a decrease in the steady-state potentials of oxygen release. The current density can be increased by an order of magnitude if surfactants are added to the working solution. A comparison of voltage-voltage dependences on platinum and TDMA indicates that the use of TDMA gives a more significant gain in energy consumption during the regeneration process. Taking into account that the range of current densities of $4-5 \text{ A/dm}^2$ was determined for the cathode process according to the research results, the difference in the reduced polarization of the anode on TDMA, compared to platinum, is more than 400 mV , which will significantly reduce costs during unit operation. The use of TDMA is expedient in the galvanostatic mode of operation of the electrode unit for the process of electrochemical regeneration of spent sulfo-acid solutions of steel pickling.

Keywords: sulfate acid; spent solution; kinetics; platinum; copper; steel; titanium; iron; electrolysis.

К. Н. КРАВЧЕНКО, Г. Г. ТУЛЬСКИЙ.

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА АНОДА НА ХОД СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РЕГЕНЕРАЦИИ СЕРНОКИСЛОТНЫХ РАСТВОРОВ.

Существующие методы регенерации сернокислотных растворов, которые содержат сульфат железа, полученные после технологических операций по подготовке и травлению металлических изделий на предприятиях металлообработки не эффективны, и поэтому не применяются на предприятиях Украины. Они направлены или на осаждение шлама труднорастворимых соединений железа, после нейтрализации непрореагировавшей серной кислоты или на разбавление образовавшихся отработанных сернокислотных растворов. Электрохимический метод регенерации таких отработанных сернокислотных растворов недостаточно изучен. Особенностью разработки технологии и оборудования для регенерации является катодное осаждение железа и возрастание концентрации серной кислоты в процессе регенерации. Процесс электрохимической регенерации отработанных растворов травления стали характеризуется существенным изменением состава травильного раствора и температурой проведения процесса травления. В начале работы исходный раствор серной кислоты достигает концентрации $2,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и не содержит в составе сульфат железа. В процессе травления концентрация серной кислоты снижается до $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$, а концентрация сульфата железа соответственно возрастает. Поэтому протекание анодного процесса исследовали для следующих составов раствора: $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$; $1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ та $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. При условии снижения концентрации серной кислоты снижается ее химическая активность, при взаимодействии с оксидами и гидроксидами железа. Для увеличения реакционной активности травильных растворов применяется увеличение температуры всего процесса. Основным процессом на платиновом аноде является выделение кислорода в широком диапазоне плотностей тока при значительном перенапряжении анодного процесса. Ввиду полученных вольтамперных зависимостей видно, что подъем тока происходит при достижении потенциалов, значительно превышающих стандартный потенциал получения кислорода из воды. Преимуществом платинового анода является незначительное влияние концентрации сульфатной кислоты на кинетику анодного процесса. Полученные результаты были использованы для сравнения с другими альтернативными анодными материалами. Диоксид марганца был получен методом пиролиза покрывного раствора из одноокислого марганца, нанесенного на токоподводе из титана, что может быть представлено реакцией (5) разложения азотнокислого марганца на титановой основе. За счет развитой поверхности реальная плотность тока более чем на порядок была ниже на ТДМА, чем на платиновом аноде с такими же геометрическими размерами. Более низкая плотность тока способствовала понижению стационарных потенциалов выделения кислорода. Плотность тока можно увеличить на порядок, если добавить к рабочему раствору ПАВ. Сравнение вольтамперных зависимостей на платине и ТДМА указывает на то, что применение ТДМА дает более значительный выигрыш по энергетическим затратам при проведении процесса регенерации. Ввиду того, что для катодного процесса, по результатам исследования был определен диапазон плотностей тока $4-5 \text{ А/дм}^2$, разница в снижении поляризации анода на ТДМА по сравнению с платиной, составляет более 400 мВ , что позволит существенно снизить затраты при работе блока. Использование ТДМА целесообразно в режиме гальваностатической работы электродного блока для процесса электрохимической регенерации отработанных сернокислотных растворов травления стали.

Ключевые слова: серная кислота; отработанный раствор; кинетика; платина; медь; сталь; титан; железо; электролиз

Вступ. Сучасний стан водообігового циклу та кількість у потребі води на підприємствах є найпріоритетнішим в екологічній політиці Європи [1]. Процеси хімічного травлення заліза на металургійному виробництві, в гальванічних виробництвах, при підготовці поверхні сталі для інших технологічних процесів потребують великої кількості води, особливо для розбавлення відпрацьованих розчинів.

Існуючі методи очищення сульфо-кислотних розчинів, які містять заліза сульфат, що утворився після технологічних операцій із підготовки та травлення металевих деталей на підприємствах металлообработки не є ефективними. Вони або направлені на осадження шламу важкорозчинних сполук заліза після нейтралізації непрореагованої сульфатної кислоти або на розбавлення утворених відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів [2].

Повторне використання таких відпрацьованих розчинів на підприємствах, де вони використовуються не є можливим через відсутність методів регенерації та їх відновлення.

Електрохімічний метод регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів не є належно дослідженим. Особливістю розробки технології та устаткування для регенерації є зниження вмісту іонів заліза та зростання концентрації сульфатної кислоти в процесі регенерації [3]. Основними задачами, які повинні знайти вирішення є: визначення та обґрунтування матеріалу аноду; організація режиму роботи електролізу, який перешкоджає анодному окисненню Fe^{2+} до Fe^{3+} .

Застосування електрохімічного відновлення іонів заліза з одночасною регенерацією сульфатної кислоти із відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів є затребуваним процесом, що спрямований

на створення замкнутого циклу використання сульфатної кислоти в процесах хімічного травлення заліза на металургійному виробництві, в гальванічних виробництвах, при підготовці поверхні сталі для інших технологічних процесів.

Мета роботи. Дослідження кінетики суміщених анодних процесів проводилися у розчинах сульфатної кислоти при концентрації $0,5 \dots 1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ в залежності від матеріалу аноду.

Одержані результати будуть використані для визначення технологічних показників роботи малозношуваного аноду в умовах регенерації відпрацьованих розчинів сульфо-кислотної обробки сталі та визначення анодного матеріалу на якому виділення кисню буде перебігати при меншій поляризації аноду.

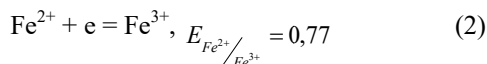
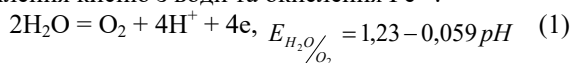
Методика досліджень. Дослідження кінетики суміщених анодних процесів у розчинах сульфатної кислоти проводили методом лінійної вольтамперметрії з використанням потенціостату МТех PGP-500 S. Допоміжний електрод – платина. Електрод порівняння – ртутноссульфатний та хлорсрібний. ТДМА готували термічним розкладанням покривного розчину марганця нітрату.

Робочі розчини готували наступної концентрації ($\text{моль} \cdot \text{дм}^{-3}$): $0,5$; $1,0$ та $1,5$ сульфатної кислоти. Вольтамперні залежності виділення водню використовувались для аналізу перебігу суміщених процесів, на основі отриманих даних сформували методику роботи лабораторної установки для регенерації відпрацьованих сульфо-кислотних розчинів та обрали найбільш стійкий та ефективний матеріал анодів, також визначили методику виготовлення таких анодів для лабораторно-дослідної установки.

Результати досліджень та їх обговорення.

Досліди проводилися у розчинах 0,5; 1,0 та 1,5 моль·дм⁻³ сульфатної кислоти.

Анодними процесами, в таких розчинах, є виділення кисню з води та окислення Fe²⁺:



З рівнянь (1) і (2) видно, що в таких розчинах, процес окислення Fe²⁺ починається раніше за виділення кисню. Однак, враховуючи перенапругу суміщених анодних процесів, застосування малорозчинного діоксид марганцевого аноду (ТДМА) дозволить максимально знизити вихід за струмом Fe³⁺ [4].

На малозношуваному аноді в досліджуваному розчині відбувається перебіг як цільового процесу – виділення кисню, так і побічного – окиснення заліза Fe²⁺ до Fe³⁺. Побічний процес є шкідливим, через те що значна частина електрики буде витрачатися на електрохімічне окислення Fe²⁺ з наступним електрохімічним відновленням одержаного Fe³⁺ до Fe²⁺. Для запобігання перебігу такого побічного процесу необхідно обрати анодний матеріал з низькою перенапругою виділення кисню [5-8]. Відомо, що MnO₂ характеризується низькою перенапругою виділення кисню із кислих розчинів. Для кількісної оцінки впливу матеріалу аноду на кисневу реакцію анодні процеси на MnO₂ досліджувались з цими ж процесами на платині [5, 9].

Надійність контакту залежить від конструкції ТДМА анода, а саме невеликою товщею та разом із цим високою електропровідністю та механічною міцністю. Також надійність контакту обумовлює і тривалу працездатність ТДМА. При виготовленні такого анода враховувалось, що його можна регенерувати після закінчення строку служби, шляхом видалення залишків та їх повторного нанесення та активації [4, 5].

Процес електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів травлення сталі характеризується суттєвою зміною складу травильного розчину та температурою проведення процесу травлення. На початку роботи вихідний розчин сульфатної кислоти досягає концентрації 2,0 моль·дм⁻³ та не містить заліза (II) сульфату.

В процесі травлення концентрація сульфатної кислоти зменшується до 0,5 моль·дм⁻³, а концентрація заліза (II) сульфату відповідно зростає [10]. Тому перебіг анодного процесу досліджували для наступних складів розчину: 0,5 моль·дм⁻³; 1,0 моль·дм⁻³ та 1,5 моль·дм⁻³ H₂SO₄.

За умов зниження концентрації сульфатної кислоти знижується і її хімічна активність при взаємодії із оксидами та гідроксидами заліза. Для збільшення реакційної активності травильних розчинів застосовується збільшення температури всього процесу [10]. Так як метою проведення

дослідження є встановлення технологічних показників проведення електрохімічної регенерації відпрацьованих розчинів і застосування електродного блоку, що буде розташований безпосередньо у ванні травлення, то досліджувався вплив зміни концентрації сульфатної кислоти та температури на природу електродних процесів та кінетику їх перебігу.

На рис. 1 – наведено вольтамперні залежності у напівлогарифмічних координатах для розчину 0,5; 1,0 та 1,5 моль·дм⁻³ H₂SO₄ на платиновому аноді.

Основним процесом на платиновому аноді є виділення кисню в широкому діапазоні густин струму [11, 12]. Особливості виділення кисню на платиновому аноді є значна перенапруга всього процесу. Зважаючи на одержані вольтамперні залежності видно, що підйом струму відбувається при досягненні потенціалів, що значно перевищують стандартний потенціал одержання кисню з води:

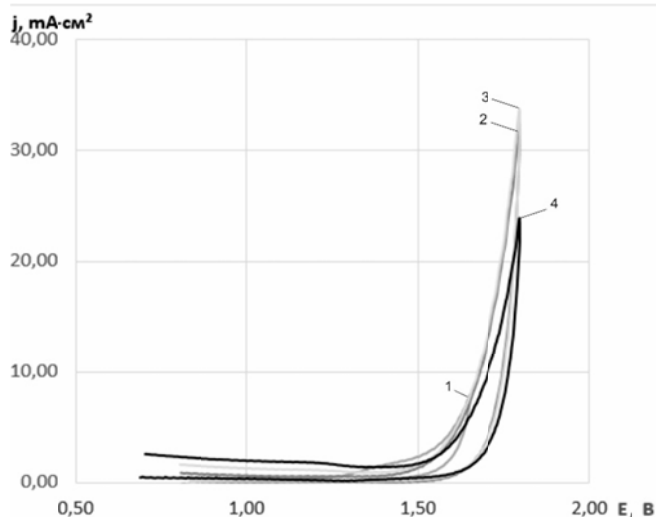
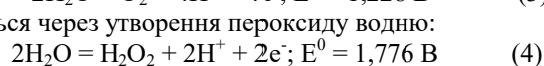
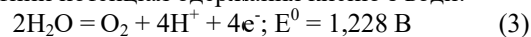


Рис. 1. Поліаризаційні криві, одержані на анодах із платини у розчині 0,5 моль·дм⁻³; 1,0 моль·дм⁻³ та 1,5 моль·дм⁻³ H₂SO₄.

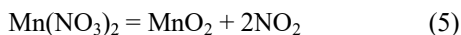
Перебіг анодного процесу за реакцією 4 не є доцільним через значні енергетичні витрати у порівнянні з виділенням кисню за реакцією 1 та через створення окисненого середовища. Хоча і утворений перексид водню буде розкладатися на платиновому аноді із утворенням кисню все ж деяка його частина прийме участь в окисненні Fe²⁺ в Fe³⁺, що є небажаним.

Перевагою платинового анода є незначний вплив концентрації сульфатної кислоти на кінетику анодного процесу. Одержані результати були використані для порівняння з іншими альтернативними анодними матеріалами.

На рис. 2 - наведено вольтамперні залежності у напівлогарифмічних координатах для розчину 0,5; 1,0

та $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ на титан діоксид марганцевому аноді (ТДМА).

Діоксид марганцю був одержаний методом піролізу покривного розчину із однокислого марганцю нанесеного на струмопідводі із титану [4, 5], що може бути представлено реакцією (5) розкладання азотнокислого марганцю на титановій основі:



Утворений початковий рихлий пористий шар MnO_2 піддавався многократному просоченню розчином $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ до отримання щільної маси. У процесі формування діоксид марганцевого шару зростання кількості просочення нітратом марганцю призводить до зменшення поруватості. Було нанесено 6 шарів діоксиду марганцю. Це дозволило одержати шар діоксиду марганцю із товщиною до 80 мкм з розвиненою поверхню. Діоксид марганцю наносився на підготовлену поверхню (анодована титанова пластинка), це не дає титановій поверхні утворювати оксидну плівку під час нанесення $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$.

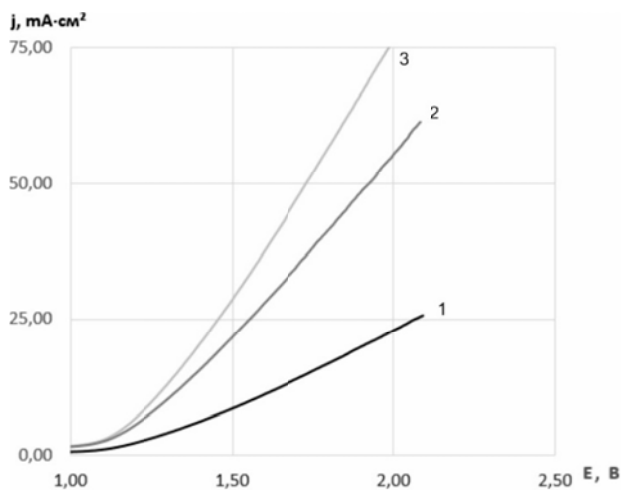


Рис. 2. Поляризаційні криві, одержані на анодах ТДМА у розчині $0,5; 1,0$ та $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

На рис. 3 - наведено порівняння вольтамперних залежностей для $0,5; 1,0$ та $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ на платині та ТДМА.

За рахунок розвиненої поверхні реальна густина струму більш ніж на порядок була нижча на ТДМА ніж на платиновому аноді із такими же геометричними розмірами. Більш низька густина струму сприяла зниженню стаціонарних потенціалів виділення кисню. Щільність струму можна збільшити на порядок, якщо додати до робочого розчину ПАР.

Аналізуючи хід вольтамперних залежностей встановлено, що виділення кисню відбувається за сумарним механізмом (3).

Також встановлено значний вплив концентрації сульфатної кислоти на хід вольтамперних залежностей виділення кисню на ТДМА.

Збільшення концентрації сульфатної кислоти $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ призводить до збільшення анодної густини струму при однакових потенціалах [10, 13, 14]. Це значить, що використання ТДМА доцільно в гальваностатичному режимі роботи електродного блоку.

Порівняння вольтамперних залежностей на платині та ТДМА вказує що застосування ТДМА дає більш значний вииграш у енергетичних витратах при проведенні процесу регенерації. Зважаючи, що для катодного процесу за результатами дослідження було визначено діапазон густин струму $4-5 \text{ А} / \text{дм}^2$, різниця у зниженні поляризації аноду на ТДМА, у порівнянні з платиною, складає більше 400 мВ, що дозволить суттєво знизити витрати при роботі блоку.

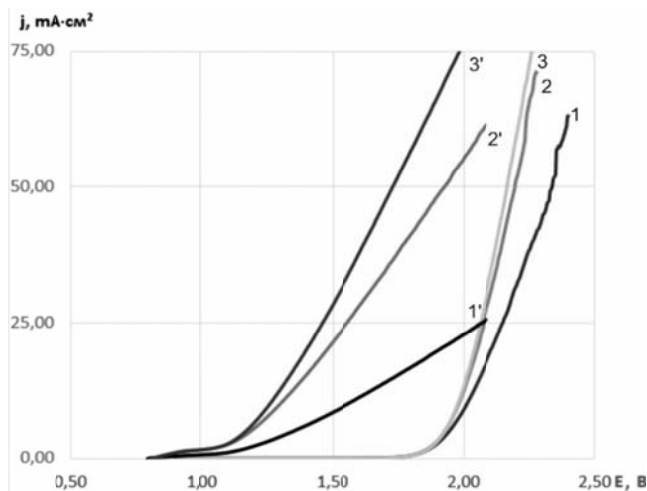


Рис. 3. Поляризаційні криві, одержані на анодах із платини та ТДМА у розчині $0,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}; 1,0 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ та $1,5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Висновки. Основним процесом, при регенерації відпрацьованих травильних розчинів на платиновому аноді є виділення кисню в широкому діапазоні густин струму. Значна перенапряга виділення кисню на платиновому аноді є причиною досягнення потенціалів утворення пероксиду водню.

Утворений пероксид водню прийме участь в окисленні Fe^{2+} в Fe^{3+} , що є небажаним.

Встановлено значний вплив концентрації сульфатної кислоти на хід вольтамперних залежностей виділення кисню на ТДМА на відміну від платинового аноду.

Зважаючи, що для катодного процесу за результатами дослідження було визначено діапазон густин струму $4-5 \text{ А} / \text{дм}^2$, різниця у зниженні поляризації аноду на ТДМА, у порівнянні з платиною, складає більше 400 мВ, що дозволить суттєво знизити витрати при роботі блоку.

Використання ТДМА доцільно в10. Травление штампованных деталей и трубных заготовок. Технологическая инструкция. № 0450.25071.00014. АО «ХТЗ». Харьков. 2014. 9 с.

гальваностатичному режимі роботи електродного блоку для процесу електрохімічної регенерації11. Тульська А. Г. Байрачний Б. І. Каталітична активність платини при диполаризації SO₂ анодного процесу при відпрацьованих сульфатно-кислотних розчинах травлення сталі.

Список літератури

- Pohrebennyk V., Mitryasova O., Dzhumelia E., Kochanek A. Evaluation of surface water quality in mining and chemical industry, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Albena, Bulgaria, 2017, vol. 17, issue 51, pp. 425–433.
- Ю. К. Гапон, М. А. Чиркіна. Електродні матеріали для електрохімічного очищення промислових стічних вод. Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій [Електронний ресурс] : матеріали міжнар. наук.-практ. конф. присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, Харків, 7 червня 2022 р. / Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова [та ін.]; [редкол. : О. В. Саввова, Г. І. Гуріна, І. С. Зайцева, та ін.]. Електронні текстові дані. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 105.
- Механізм поведінки іонів Fe²⁺ та Fe³⁺ при регенуванні розчинів сульфатно-кислотної обробки сталі. Кравченко К.М., Тульський Г.Г. Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я = Information technologies: science, engineering, technology, education, health : тези доп. 30-ї міжнар. наук.-практ. конф. MicroCAD–2022, [19-21 жовтня 2022 р.] / ред. Є. І. Сокол. – Харків : НТУ "ХПІ", 2022. – С 435.
- Кравченко К. М., Тульський Г. Г. Титан-діоксид марганцевий анод для регенерації сульфатно-кислотних розчинів травлення сталі. Актуальні питання хімії та інтегрованих технологій [Електронний ресурс] : матеріали міжнар. наук.-практ. конф. присвяченої 100-річчю ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, Харків, 7 червня 2022 р. / [редкол. : О. В. Саввова, Г. І. Гуріна, І. С. Зайцева, та ін.]. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2022. С. 109.
- Обґрунтування вибору матеріалів аноду для регенерації сульфатно-кислотних розчинів. Кравченко К. М., Тульський Г. Г. І Інтернет-конференція молодих вчених «Перспективи хімії в сучасному світі» (24 листопада 2021 року). Матеріали конференції. – Житомир: Видавництво ЖДУ ім. І. Франка, 2021. – С. 57 – 59.
- Куций А. В., Манілевич Ф. Д., Козін Л. Х. Порівняльні дослідження анодних процесів на титанових з родієвим покриттям, родієвих і платинових електродах у сірчано-кислих розчинах. Український хімічний журнал. Київ. 2015. № 4. С. 108 – 109.
- O. Kosohin, O. Makohoniuk, A. Kushmyruk, Electrochemical Oxidation of Thiocyanate on Metal Oxide Electrodes, Materials Today: Proceedings, Volume 6, Part 2, 2019, Pages 219-226, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.097>.
- Диаб Х. М. и др. Выбор электродных материалов для электрохимической стабилизации воды // Вісник Національного технічного університету ХПІ. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – 2017. – №. 49. – С. 34-38.
- Тульська А. Г. Байрачний Б. І. Каталітична активність платини при диполаризації SO₂ 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. І. Харків: НТУ «ХПІ». С. 275.
- Dybkov, V.I. Reaction diffusion and solid-state chemical kinetics: Monogr. / V. I. Dybkov. - Kyiv: The IPMS Publ., 2002. - 298p.
- Adhesion properties of tartaric sulfuric acid anodic films assessed by a fast and quantitative peel tape adhesion test / [M. P. Martinez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack та ін.]. // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2022. – С. 183–197.
- Electrode Processes and Electrochemical Engineering, 1985. – (Plenum press). – (Electrochemistry, Industrial, Electrodes).

References (transliterated)

- Pohrebennyk V., Mitryasova O., Dzhumelia E., Kochanek A. Evaluation of surface water quality in mining and chemical industry, 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM, Albena, Bulgaria, 2017, vol. 17, issue 51, pp. 425–433.
- Y. K. Gapon, M. A. Chirkina. Electrode materials for electrochemical treatment of industrial wastewater. Current issues of chemistry and integrated technologies [Electronic resource]: materials of the international science and practice conf. dedicated to the 100th anniversary of XNUMG named after O. M. Beketova, Kharkiv, June 7, 2022 / Kharkiv. national city university farm named after O. M. Beketova [etc.]; [redcol.: O. V. Savvova, G. I. Gurina, I. S. Zaitseva, and others]. Electronic text data. – Kharkiv: XNUMG named after O. M. Beketova, 2022. P. 105.
- The mechanism of behavior of Fe²⁺ and Fe³⁺ ions during the regeneration of solutions of sulfate-acid steel treatment. Kravchenko K.M., Tulsy G. G. Information technologies: science, engineering, technology, education, health = Information technologies: science, engineering, technology, education, health: theses add. 30th International science and practice conf. MicroCAD–2022, [October 19-21, 2022] / ed. E. I. Sokol. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2022. – P 435.
- Kravchenko K. M., Tulsy G. G. Titanium-dioxide manganese anode for regeneration of sulfate-acid solutions of steel pickling. Current issues of chemistry and integrated technologies [Electronic resource]: materials of the international science and practice conf. dedicated to the 100th anniversary of XNUMG named after O. M. Beketova, Kharkiv, June 7, 2022 / [ed. : O. V. Savvova, G. I. Gurina, I. S. Zaitseva, and others]. – Kharkiv: XNUMG named after O. M. Beketova, 2022. P. 109.
- Justification of the choice of anode materials for regeneration of sulphatic acid solutions. Kravchenko K. M., Tulsy G. G. I Internet conference of young scientists "Prospects of chemistry in the modern world" (November 24, 2021). Conference materials. - Zhytomyr: ZhSU Publishing House I. Franko, 2021. – P. 57 – 59.
- Kutsiy A.V., Manilevych F.D., Kozin L.H. Comparative studies of anodic processes on titanium with rhodium coating, rhodium and platinum electrodes in sulfuric acid solutions. Ukrainian chemical journal. Kyiv. 2015. No. 4. P. 108-109.
- O. Kosohin, O. Makohoniuk, A. Kushmyruk, Electrochemical Oxidation of Thiocyanate on Metal Oxide Electrodes, Materials

- Today: Proceedings, Volume 6, Part 2, 2019, Pages 219-226, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.097>.
8. Diab Kh. M. et al. Selection of electrode materials for electrochemical stabilization of water // Bulletin of the KhPI National Technical University. Series: Chemistry, chemical technology and ecology. – 2017. – No. 49. – P. 34-38.
 9. Tulska A. G., Bayrachny B. I. Catalytic activity of platinum in the dipolarization of SO₂ 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.
 10. Etching of stamped details and pipe blanks. Technological instruction. No. 0450.25071.00014. JSC "HTZ". Kharkov. 2014. 9 p.
 11. Tulska A. G., Bayrachny B. I. Catalytic activity of platinum in the dipolarization of SO₂ 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.
 12. Dybkov, V.I. Reaction diffusion and solid-state chemical kinetics: Monogr. / V. I. Dybkov. - Kyiv: The IPMS Publ., 2002. - 298p.
 13. Adhesion properties of tartaric sulfuric acid anodic films assessed by a fast and quantitative peel tape adhesion test / [M. P. Martinez-Viademonte, S. T. Abrahami, T. Hack та ін.]. // International Journal of Adhesion and Adhesives. – 2022. – С. 183–197.
 14. Electrode Processes and Electrochemical Engineering, 1985. – (Plenum press). – (Electrochemistry, Industrial, Electrodes).

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Кравченко Кристина Миколаївна (Kravchenko Kristina) – аспірант, кафедра Технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел.:+38(063)138-08-94, ORCID 0000-0002-9412-1393; e-mail: k.n.kravchenko92@gmail.com.

Тулський Геннадій Георгійович (Tulsky Gennady) – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри Технічна електрохімія, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна; Тел.:+38(057)707-66-61, ORCID 0000-0003-2662-8333; e-mail: tgg@kpi.kharkov.ua