

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. О. Кіосе, Т. Л. Ракитська, Л. А. РасколаОдеський національний університет імені І. І. Мечникова,
факультет хімії та фармації, кафедра неорганічної хімії та хімічної освіти,
вул. Змієнка Всеволода, 2, м. Одеса, 65082, Україна; e-mail: kiose@onu.edu.ua**ХЕМОСОРБЦІЙНО-КАТАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
КОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ФЕРУМ(III) ХЛОРИДУ ТА
ПРИРОДНИХ СОРБЕНТІВ УКРАЇНИ В РЕАКЦІЇ ДІОКСИДУ
СУЛЬФУРУ З КИСНЕМ ПОВІТРЯ**

Досліджено кінетику взаємодії діоксиду сульфуру в присутності кисню та пари води з композиціями на основі ферум(III) хлориду, закріпленими на природних носіях України; розраховані кінетичні та стехіометричні параметри реакції; визначені захисні властивості композицій. Встановлено, що хемосорбційно-каталітичні композиції на основі ферум(III) хлориду окиснюють діоксид сульфуру без встановлення стаціонарного режиму, але в більшості випадках дослідна кількість окисненого SO_2 ($Q_{\text{досл}}$) перевищує теоретично можливу ($Q_{\text{теор}}$), тобто стехіометричний коефіцієнт $n \gg 1$, що свідчить про хемосорбційно-каталітичний характер процесу.

Ключові слова: природні сорбенти, хемосорбційно-каталітичні композиції, час захисної дії, окиснення, діоксид сульфуру.

Діоксид сульфуру (SO_2) є одним із найпоширеніших токсичних забруднювачів атмосфери, що потрапляє в повітря внаслідок як природних, так і антропогенних процесів. Поширені технології його видалення ґрунтуються на адсорбційних процесах із застосуванням природних [1-3], синтетичних [4-6] цеолітів, активованого вугілля [7], вуглецевих матеріалів [8], а також на хемосорбції за участю оксидів металів [9-14]. Водночас ефективність більшості оксидних хемосорбентів, окрім сполук мангану [10], суттєво залежить від температури, і максимальні показники досягаються лише за нагрівання середовища до 800°C . За нормальних температур перетворення SO_2 у сульфатну кислоту можливе в умовах наявності розчинених металокомплексних каталізаторів, що відкриває перспективи для розробки низькотемпературних технологій очищення газових потоків.

Попри значний інтерес до проблеми, застосування розчинних металокомплексних каталізаторів для окиснення SO_2 у технологіях очищення повітря залишається обмеженим. Головними перешкодами є складність механізмів цих реакцій та розбіжності у результатах, що виникають через різноманітність умов проведення досліджень.

Водночас накопичені літературні дані свідчать про здатність сполук 3d-металів, а саме купруму(II, III) [15-20], феруму(II, III) [16, 18, 19, 21-24], мангану(II) [18, 19, 25-30] та кобальту(II) [31] каталізувати окиснення SO_2 як у розчині, так і в каплі. Детальний порівняльний аналіз цих результатів наведено в роботах [32-35]. Ці дослідження мають величезне значення для теорії гомогенних каталітичних редокс-реакцій та розуміння механізмів перетворення SO_2 в атмосфері. Однак розчинені металокомплексні каталізатори окиснення SO_2 мають обмежене застосування в практиці очистки повітря.

Перспективним напрямом вважається використання металокомплексних сполук, закріплених на твердих носіях, однак їх активність у взаємодії з SO_2 вивчена недостатньо [36-40].

Мета роботи – оцінити захисні та сорбційні властивості хеморбційно-каталітичних композицій на основі ферум(III) хлориду, закріплених на носіях різного походження в процесі очистки повітря від діоксиду сульфуру при його концентрації в газоповітряній суміші 15 ГДК (150 мг/м^3).

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі в якості сорбентів діоксиду сульфуру та носіїв композицій на основі ферум(III) хлориду використовували зразки природних мінералів різного походження – цеоліти, шаруваті алюмосилікати та дисперсні кремнеземи (табл. 1).

Зразки природних сорбентів, модифікованих ферум(III) хлоридом, отримували методом імпрегнування за вологоємністю: 10 г висушених при 110°C сорбентів П-Кл, П-Бент(Д) та П-Тр(К-П), із середнім розміром зерен $0,75 \text{ мм}$ поміщали в чашку Петрі, а потім імпрегнували водним розчином солі FeCl_3 при заданих концентраціях. Вологі зразки сушили в термошафі в повітряному середовищі при температурі 110°C до сталої маси. Вміст FeCl_3 в композиціях розраховували на одиницю маси сухого носія.

Таблиця 1

Перелік зразків природних сорбентів різного походження

Table 1

List of samples of natural sorbents of various origins

Зразок	Родовище	Хімічний склад, мас. %			pH
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	
Кліноптилоліт П-Кл	Сокирницьке (Закарпатська обл.) ТУ У 14.5-00292540.001-2001	71,5	13,1	0,9	7,95
Бентоніт П-Бент(Д)	Дашуківське (Черкаська обл.) ТУ У 14.2-00223941-006:2010	49,6	13,5	7,2	8,97
Трепел П-Тр(К-П)	Коноплянське (Кіровоградська обл.) ТУ У 14.2-00374485-004:2005	75,8- 88,4	3,6-10	1,1-7,8	8,15

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометрі Siemens D500 у мідному випромінюванні (CuK_α ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$)), із графітовим монохроматором на вторинному пучку. Для реєстрації дифрактограм зразки після розтирання в ступці поміщали в скляну кювету з робочим об'ємом $2 \times 1 \times 0,1 \text{ см}^3$. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 секунд у кожному пункті.

Газоповітряну суміш (ГПС), що містить SO_2 у концентрації 150 мг/м^3 , отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря і SO_2 в змішувачі. Початкову ($C_{\text{SO}_2}^{\text{П}}$) та кінцеву ($C_{\text{SO}_2}^{\text{К}}$) концентрації діоксиду сульфуру визначали за допомогою

приладу “Газоаналізатор 667ЭХ08” (“Аналітприлад”, Україна), чутливість якого 2 мг/м³; час встановлення концентрації не більш 60 с.

Дослідження динаміки сорбції SO₂ природними та модифікованими сорбентами здійснювали в проточній за газом термостатованій при температурі 20 °С установці, у скляному реакторі з нерухомим шаром зразка масою 10 г при наступних умовах: об’ємна витрата ГПС – 1 л/хв, розмір зерен сорбенту – 0,75 мм, лінійна швидкість потоку ГПС – 4,2 см/с, відносна вологість ГПС – 76 %.

Константу швидкості реакції на час напівперетворення SO₂ ($\tau_{1/2}$) розраховували за формулою для реакції першого порядку щодо SO₂:

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}} \quad (1)$$

Кількість SO₂ (Q_{досл}), що прореагувала, визначали з використанням експериментальної функції $\Delta C_{\text{SO}_2} - \tau$. Для оцінки захисних властивостей сорбентів та їх модифікованих форм використовували показник $\tau_{\text{ГДК}}$ – час досягнення ГДК (10 мг/м³), який отримав назву часу захисної дії.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведено дифрактограми зразків природних кліноптилоліту (рис. 1а), бентоніту (рис. 1б) та трепелу (рис. 1в). Всі природні сорбенти не є істинними мінералами і характеризуються складним фазовим складом. У всіх зразках присутня кристалічна фаза α -кварцу, для якої положення самої інтенсивної смуги практично однакове $2\theta = 26,58^\circ$, $d = 3,351 \text{ \AA}$ для П-Кл; $2\theta = 26,67^\circ$, $d = 3,340 \text{ \AA}$ для П-Бент(Д). Кожний природний сорбент, залежно від походження, крім основної фази і α -кварцу містить властиві йому домішки інших фаз. Так кліноптилоліт (рис. 1а) містить фазу морденіту, крім того, в області більших кутів відбиття ($2\theta = 57,06^\circ$ і $64,17^\circ$) виявляється дуже низької інтенсивності відбиття фази гематиту (Fe₂O₃). Встановлено, що природний бентоніт, крім основної фази монтморилоніту (Mont), містить домішки кальциту, α -тридиміту і β -кристобаліту, рефлексів яких дуже слабкі. Основна фаза Mont ідентифікована за такими значеннями кутів відбиття і міжплощинних відстаней 2θ і ($d, \text{\AA}$): $5,739^\circ$ (15,540) – $19,743^\circ$ (4,493) – $35,830^\circ$ (2,504) – $61,710^\circ$ (1,501).

Опираючись на відомі дані про фазовий склад природного трепелу, аналізуючи дифрактограми, виходимо з того, що природний трепел є поліфазним мінералом, що окрім фази α -SiO₂ містить такі фази: α -тридиміт (α -трид), β -кристобаліт (β -крист), α -кристобаліт (α -крист) і кальцит. Крім основних фаз, ідентифіковані наступні домішкові фази: кліноптилоліт, мікроклін і продукти руйнування глинистих мінералів. Вміст фаз у природному трепелі П-Тр(К-П) змінюється в наступному порядку: β -крист (36 %) > α -трид (29,2 %) > α -кварц (23,4 %) > кліноптилоліт (7,5 %) > кальцит (2,13 %) > мікроклін (1,5 %). Для мікрокліну та α -кварцу у природному зразку Тр(К-П) встановлено найбільший розмір кристалітів – 127 нм та 126 нм, тоді як для β -кристобаліта цей показник є найменшим і становить лише 9 нм.

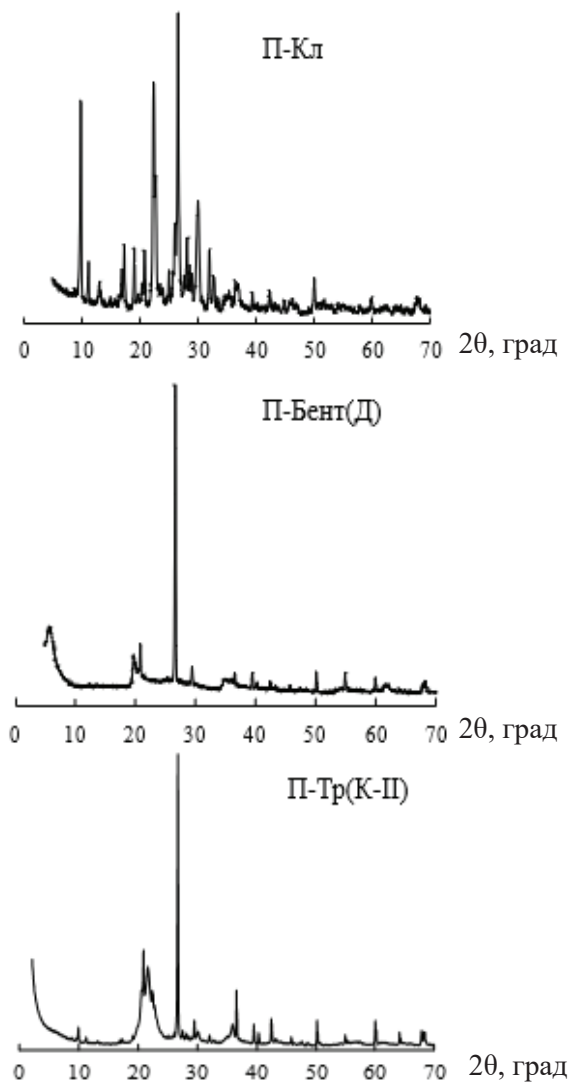


Рис. 1. Дифратограми природних сорбентів

Fig. 1. Diffraction patterns of natural sorbents

Динамічні криві поглинання SO_2 повітряно-сухими зразками природних сорбентів за умови $C_{\text{SO}_2}^{\text{П}} = 150 \text{ мг/м}^3$ представлені на рис. 2 в координатах $C_{\text{SO}_2}^{\text{К}} - \tau$. Слід звернути увагу на те, що всі криві, крім П-Кл, виходять з початку координат; деякий час (τ_0) $C_{\text{SO}_2}^{\text{К}} = 0$, а потім кінцева концентрація діоксиду сульфуру поступово зростає та досягає вихідної. Як правило, після появи SO_2 на виході з реактору дуже

швидко досягається гранично допустима концентрація ($\Gamma\text{ДК}_{\text{SO}_2} = 10 \text{ мг/м}^3$), тому $\tau_0 \approx \tau_{\text{ГПК}}$ ($\tau_{\text{ГПК}}$ – час захисної дії сорбента). З даних рис. 2 видно, що найгірші адсорбційні характеристики показав кліноптилоліт (П-Кл).

Таблиця 2

Адсорбційні та захисні властивості природних сорбентів

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Table 2

Adsorption and protective properties of natural sorbents

$$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Сорбент	$\tau_0, \text{хв}$	$\tau_{\text{ГПК}}, \text{хв}$	$Q_{\text{SO}_2}, \text{мг}$	$Q_{\text{досл}} \times 10^4, \text{моль SO}_2$	pH	$S_{\text{плт}}, \text{м}^2/\text{г}$ (по H_2O)
П-Кл	-	-	0,56	0,09	7,95	100
П-Бент(Д)	10	15	7,07	1,11	8,97	202
П-Тр(К-ІІ)	5	10	6,12	0,96	8,15	87

Встановлено, що час захисної дії та поглинальна здатність сорбентів залежать від їх походження (мінералогічний склад сорбенту, родовище). Найбільші значення $\tau_{\text{ГПК}}$ і $Q_{\text{досл}}$ встановлені для П-Бент(Д). В табл. 2 наведені дані про рівноважне значення pH суспензії та питому площу поверхні за водою ($S_{\text{плт}}$) для вихідних зразків. Видно, що ці величини суттєво відрізняються, але кореляції між вказаними параметрами та захисними й адсорбційними характеристиками зразків не спостерігаються. Це свідчить про вплив додаткових чинників на адсорбційну спроможність природних сорбентів (хімічний та фазовий склад, структура, морфологія, розмір кристалітів та інше).

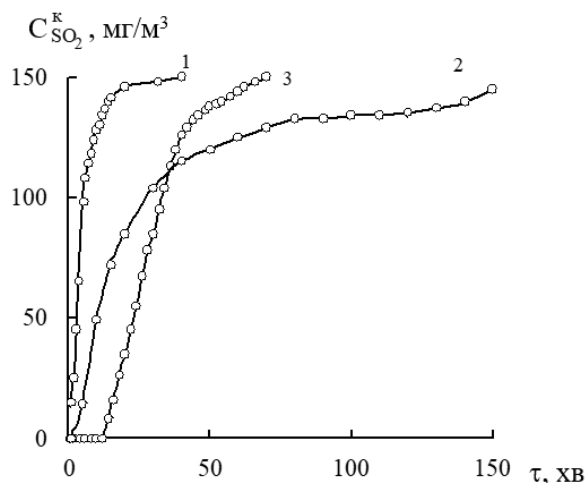


Рис. 2. Динаміка адсорбції діоксиду сульфуру повітряно-сухими зразками природних сорбентів різного мінералогічного складу: 1 – П-Кл; 2 – П-Бент(Д); 3 – П-Тр(К-ІІ)

Fig. 2. Dynamics of sulfur dioxide adsorption by air-dry samples of natural sorbents of different mineralogical composition: 1 – N-CLI; 2 – N-Bent(D); 3 – N-Tr(K-II)

Як приклад, на рис. 3 представлені результати зміни кінцевої концентрації SO_2 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$, мг/м^3) у часі (τ , хв) при варіюванні вмісту ферум(III) хлориду від $1,0 \cdot 10^{-8}$ до $1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г в складі композиції $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-II)}$. В інших композиціях $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – П-Кл, П-Бент(Д)) концентрацію феруму(III) варіювали в зазначених межах. На кінетичних кривих можна виділити ділянки які відповідають повному поглинанню SO_2 і ділянки, на яких кінцева концентрація SO_2 збільшується та досягає початкову $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}} = C_{\text{SO}_2}^{\text{п}}$. В жодному разі стаціонарне окиснення діоксиду сульфуру не спостерігається.

Кількісними характеристиками процесу



в присутності композицій $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ є τ_0 , хв – час досягнення проскоку SO_2 ; $\tau_{\text{ГДК}}$, хв – час захисної дії, впродовж якого кінцева концентрація SO_2 досягає гранично-допустиму для робочої зони ($\text{ГДК}_{\text{SO}_2} = 10 \text{ мг/м}^3$); $Q_{\text{досл.}}$ – кількість моль SO_2 , яка поглиналась в реакції; n – стехіометричний коефіцієнт, який у разі композиції $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ визначається з урахуванням реакції (2)

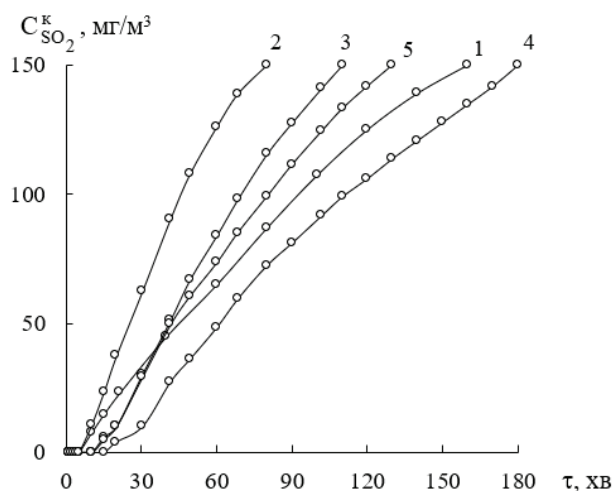
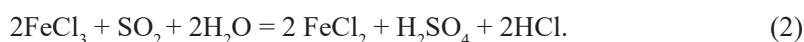


Рис. 3. Зміна $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ з часом у ході пропускання газоповітряної суміші через шар композиції $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-II)}$ при різному вмісті феруму(III): $C_{\text{FeCl}_3} \cdot 10^6$, моль/г: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1,0; 5 – 10,0. $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20^\circ \text{C}$

Fig. 3. Change in $C_{\text{SO}_2}^{\text{к}}$ with time during the passage of a gas-air mixture through a layer of the composition $\text{FeCl}_3/\text{N-Tr(K-II)}$ at different iron(III) contents: $C_{\text{FeCl}_3} \cdot 10^6$, mol/g: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1,0; 5 – 10,0. $C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $t = 20^\circ \text{C}$

Порівняльні характеристики активності композицій $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-II)) наведені табл. 3. Видно, що зі збільшенням концентрації ферум(III) хлориду захисні (τ_0 і $\tau_{\text{ГПК}}$), сорбційні (q , $Q_{\text{експ}}$) і кінетичні ($\tau_{1/2}$) параметри процесу проходять через максимум при $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \times 10^{-6}$ моль/г. Константа першого порядку ($k_{1/2}$) розрахована за часом напівперетворення ($\tau_{1/2}$) SO_2 для всіх зразків в результаті варіювання концентрації феруму(III) не є постійною. Стехіометричний параметр реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем (n), розрахований на підставі стехіометрії реакції (2), набагато більше одиниці, що може свідчити про каталіз реакції сполукою феруму(III).

Таблиця 3

Вплив C_{FeCl_3} на захисні, стехіометричні, сорбційні та кінетичні параметри поглинання SO_2 композицією $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-II))

$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ мг/м}^3$; $U = 4,2 \text{ см/с}$; $m_k = 10 \text{ г}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

Table 3

The influence of C_{FeCl_3} on the protective, stoichiometric, sorption and kinetic parameters of SO_2 absorption by the composition $\text{FeCl}_3/\bar{\text{S}}$ ($\bar{\text{S}}$ – N-CLI, N-Bent(D), N-Tr(K-II))

$C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3$; $U = 4,2 \text{ cm/s}$; $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

$C_{\text{FeCl}_3} \cdot 10^6$, моль/г	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГПК}}$, хв	q ,мг SO_2	$Q_{\text{досл}} \cdot 10^4$	$Q_{\text{теор}} \cdot 10^6$	n	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2} \cdot 10^3$, с ⁻¹
				моль SO_2				
FeCl ₃ /П-Кл								
0	-	-	0,56	0,09	-	-	300	2,30
0,60	5	9	2,57	0,40	0,30	133	1260	0,55
1,00	10	15	2,84	0,44	0,50	88	1260	0,55
5,80	4	5	1,25	0,20	2,90	7	900	0,76
11,60	3	5	1,71	0,27	5,80	5	660	1,05
FeCl ₃ /П-Бент(Д)								
0	10	15	7,07	1,11	-	-	1920	0,36
0,30	15	25	10,02	1,57	0,15	1047	3600	1,92
1,00	25	30	10,3	1,57	0,50	314	3900	1,77
8,70	15	20	10,11	1,58	4,35	36	2700	2,56
17,50	10	20	7,88	1,23	8,75	14	3600	1,92
FeCl ₃ /П-Тр(К-II)								
0	5	10	6,12	0,96	-	-	3900	1,77
0,01	5	10	4,18	0,65	0,005	13000	2100	3,29
0,10	10	20	6,99	1,09	0,050	2180	3300	2,09
1,00	15	40	11,87	1,86	0,500	372	4800	1,44
10,00	10	20	8,05	1,26	5,000	25	3600	1,92

На рис. 4 представлені порівняльні результати кінетики поглинання SO_2 для вихідних носіїв ($\bar{S}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-ІІ)) та композицій на їх основі $\text{FeCl}_3/\bar{S}$. Кінетичні криві (1', 2', 3') хемосорбційно-каталітичних композицій на основі ферум(ІІІ) хлориду характеризуються ділянками, на яких відбувається повне поглинання SO_2 , після чого $C_{\text{SO}_2}^{\text{K}}$ повільно зростає до початкової концентрації.

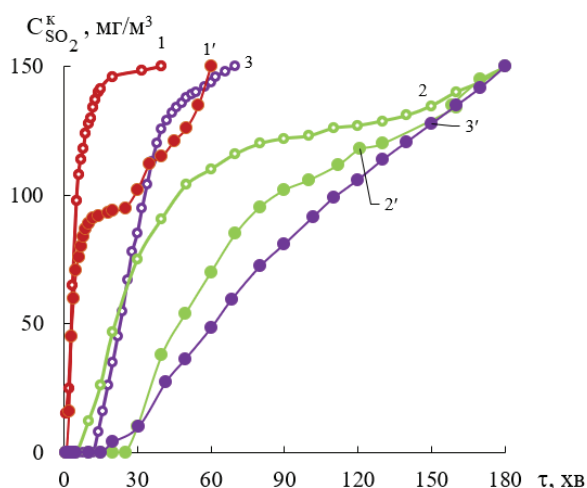


Рис. 4. Зміна $C_{\text{SO}_2}^{\text{K}}$ в часі у ході пропущення газоповітряної суміші через шар природних носіїв різного походження та композицій на їх основі:

1 – П-Кл; 1' – $\text{FeCl}_3/\text{П-Кл}$; 2 – П-Бент(Д);
2' – $\text{FeCl}_3/\text{П-Бент(Д)}$; 3 – П-Тр(К-ІІ); 3' – $\text{FeCl}_3/\text{П-Тр(К-ІІ)}$
 $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ моль/г; $C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C

Fig. 4. Change in $C_{\text{SO}_2}^{\text{K}}$ change over time during the passage of a gas-air mixture through a layer of natural carriers of various origins and compositions based on them:

1 – N-CLI; 1' – $\text{FeCl}_3/\text{N-CLI}$;
2 – N-Bent(D); 2' – $\text{FeCl}_3/\text{N-Bent(D)}$; 3 – N-Tr(K-II); 3' – $\text{FeCl}_3/\text{N-Tr(K-II)}$
 $C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol/g; $C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150$ mg/m³; $U = 4,2$ cm/s; $t = 20$ °C

З урахуванням результатів, узагальнених у табл. 4, можна зробити наступні висновки. Видно, що для всіх композицій $\text{FeCl}_3/\bar{S}$ ($\bar{S}$ – П-Кл, П-Бент(Д), П-Тр(К-ІІ)) кількість SO_2 , що прореагувала, значно перевищує $Q_{\text{теор}}$; стехіометричний коефіцієнт $n \gg 1$, що свідчить про хемосорбційно-каталітичний процес. Активність композиції $\text{FeCl}_3/\bar{S}$ залежить від природи носія; параметри $\tau_{\text{ГДК}}$ і $Q_{\text{досл}}$ змінюються в наступній послідовності П-Кл < П-Бент(Д) < П-Тр(К-ІІ).

Таблиця 4

Кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення діоксиду сульфуру киснем в присутності природних кліноптілоліту, бентоніту, трепелу та композицій на їх основі

$$C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ моль/г; } C_{\text{SO}_2}^{\text{II}} = 150 \text{ мг/м}^3; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Table 4

Kinetic and stoichiometric parameters of the oxidation reaction of sulfur dioxide with oxygen in the presence of natural clinoptilolite, bentonite, trepelle and compositions based on them

$$C_{\text{Fe(III)}} = 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol/g; } C_{\text{SO}_2}^{\text{in}} = 150 \text{ mg/m}^3; U = 4,2 \text{ cm/s; } t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

Зразки	τ_0 , хв	$\tau_{\text{ГДК}}$, хв	$\tau_{1/2}$, с	$Q_{\text{доел}} \cdot 10^4$, моль SO_2	$Q_{\text{теор}} \cdot 10^6$, моль SO_2	n
П-Кл	-	-	300	0,09	-	-
FeCl_3 /П-Кл	10	15	1260	0,44	0,5	88
П-Бент(Д)	10	15	2100	1,11	-	-
FeCl_3 /П-Бент(Д)	25	30	3900	1,57	0,5	314
П-Тр(К-II)	5	10	3900	0,96	-	-
FeCl_3 /П-Тр(К-II)	15	40	4800	1,86	0,5	372

Отже, встановлено, що активність закріплених на носіях різного походження композицій на основі солей ферум(III) хлориду у процесі поглинання діоксиду сульфуру визначається концентрацією іона металу та природою носія.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. Recent developments in novel sorbets for flue gas clean up // Fuel Process. Technol. – 2010. – Vol. 91, N 10. – P. 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
- Allen S.J., Ivanova E., Koumanova B. Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 152, N 2-3. – P. 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
- Kubas G.J. Diagnostic features of transition-metal-sulfur dioxide coordination geometries // Inorg. Chem. – 1979. – Vol. 18, N 1. – P. 182–188.
- Hua D., Honghong Y., Xiaolong T., Haiyan L., Xuan Z. Interactive Effect for Simultaneous Removal of SO_2 , NO , and CO_2 in Flue Gas on Ion // Exch. Zeolites. – 2013. – Vol. 52, N 20. – P. 6778–6784
- Gupta A., Gaur V., & Verma N. Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites. // Chem. Eng. Process.: Process Intensif. – 2004. – Vol. 43, N1. – P. 9-22. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00213-1)
- Hanif M.A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2020. – Vol. 27. – P. 27515-27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
- Anurov S.A. Physico-chemical aspects of sulfur dioxide adsorption by carbon adsorbents // Adv. Chem. – 1996. – Vol. 65, N 8. – P. 718–732.
- Boutillara Y., Tombeur J.L., De Weireld G., Lodewyckx P. In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl_2 and its application to SO_2 and H_2S capture by activated carbons // Chem. Eng. J. – 2019. – Vol. 372. – P. 631-637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.183>
- Mathieu Y., Tzanis L., Soular M., Patarin J., Vierling M., Molière M. Adsorption of SO_x by oxide materials: A review // Fuel Process. Technol. – 2013. – Vol. 144. – P. 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
- Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2016. – Vol. 8, N 2. – P. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
- Jia Z., Liu Z., Zhao Y. Kinetics of SO_2 Removal from Flue Gas on $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Sorbent-Catalyst // Chem. Eng. Technol. – 2007. – Vol. 30, N 9. – P. 1221-1227. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700139>

12. Cheng W.P., Zhao J.Z., Yang J.G. Mg Al Fe Cu mixed oxides for SO₂ removal capacity: Influence of the copper and aluminum incorporating method // Catal. Commun. – 2012. – Vol. 23. – P.1-4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.038>
13. Macías-Pérez M.C., Lillo-Ródenas M.A., Bueno-López A., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano A. SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support // Fuel. – 2008. – Vol. 87, N 12. – P. 2544-2550. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.022>
14. Hui-Hsin T., Ming-Yen W. Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts // Carbon. – 2004. – Vol. 42, N 11. – P. 2269-2278. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.004>
15. Brimblecombe P., Spedding D.J. The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide – I: Oxidation in dilute solutions containing iron(III) // Atmos. Environ. – 1974. – Vol. 8, N 9. – P. 937-945. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90083-3)
16. Dasgupta P.K., Mitchell P.A., West P.W. Study of transition metal ion-S(IV) systems // Atmos. Environ. – 1979. – Vol. 13, N 12. – P. 775-782. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90336-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90336-6)
17. Barron C.H., O'Hern H.A. Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method // Chem. Eng. Sci. – 1966. – Vol. 21, N 5. – P. 397-404. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85050-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85050-9)
18. Cheng R.T., Corn M., Frohlinger J.O. Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO₂ in air at PPM concentrations // Atmos. Environ. – 1971. – Vol. 5, N 12. – P. 987-1008. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(71\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(71)90001-1)
19. Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions // Atmos. Environ. – 1991. – Vol. 25A, N 8. – P. 1591-1597. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90017-2)
20. Anast J.M., Margerum D.W. Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglycine reactions with sulfite // Inorg. Chem. – 1981. – Vol. 20, N 7. – P. 2319-2326. <https://doi.org/10.1002/chin.198140301>
21. Sato T., Gotto T., Okabe T. and Lawson F. The oxidation of iron(II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures // Bull. chem. Soc. Jpn. – 1984. – Vol. 57, N 8. – P. 2082-2086. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2082>
22. McElroy W.J., Waygood S. J. Kinetics of the reactions of the SO₄⁻ radical with SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, H₂O and Fe²⁺ // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1990. – Vol. 86, N 14. – P. 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>
23. Bal Reddy K., Eldik R. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution // Atmos. Environ. – 1992. – Vol. 26A, N 4. – P. 661- 665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-m](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-m)
24. Brandt C., Fabiján I., Eldik R. Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism // Inorg. Chem. – 1994. – Vol. 33, N 4. – P. 687-701. <https://doi.org/10.1021/ic00082a012>
25. Matteson M. J., Stober W., Luther H. Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide by aerosols by manganese sulfate // I & E.C. Fund. – 1969. – Vol. 8, N 4. – P. 677-687. <https://doi.org/10.1021/i160032a013>
26. Cains P.W., Carabine M.D. Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1977. – Vol. 74. – P. 2689-2702. <https://doi.org/10.1039/ft19787402689>
27. Crump J.G., Flagan R.C., Seinfeld J.H. An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols // Atmos. Environ. – 1983. – Vol. 17, N 7. – P. 1277-1289. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90402-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90402-x)
28. Ibusuki T., Barness H.M. Manganese(II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations // Atmos. Environ. – 1984. – Vol. 18, N 1. – P. 145-151. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90237-3)
29. Siskos P.A., Peterson N.C., Huie R.E. Kinetics of the manganese(III)-sulfur(IV) reaction in aqueous perchloric acid solutions // Inorg. Chem. – 1984. – Vol. 23, N 8. – P. 1134-1137. <https://doi.org/10.1021/ic00176a024>
30. Berglund J., Elding L.I. Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase // Atmos. Environ. – 1995. – Vol. 29, N 12. – P. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
31. Coichev N., Eldik R. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of cobalt(II) in aqueous azide medium // Inorg. Chem. – 1991. – Vol. 30, N 10. – P. 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/ic00010a028>
32. Ermakov A.N., Purmal A.P. Catalytic mechanism of “non-catalytic” auto-oxidation of sulfite. // Kinet. and catal. – 2001. – Vol. 42, N 4. – P. 531-542.
33. Ermakov A.N., Purmal A.P. Catalysis of HSO₃⁻/HSO₃²⁻, oxidation by manganese ions. Kinet. and catal. – 2002. – Vol. 43, N 2. – P. 273-284.
34. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. On the catalysis of SO₂ oxidation in the atmosphere by iron ions. // Kinet. and catal. – 2003. – Vol. 44, N 4. – P. 524-537.
35. Dorfman Ya.A. Liquid phase catalysis. Alma-Ata: Science of the KazSSR, 1981. 364 p.

36. Ivanova E., Kuomanova B. Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions // J. Hazard. Mater. – 2009. – Vol. 167, N 1-3 – P. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
37. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen // Acta Phys. Pol. A. – 2018. – Vol. 133, N 4. – P. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhys-PolA.133.1074>
38. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions // Solid State Phenom. – 2015. – Vol. 230, P. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
39. Hong A.P., Bahnmann D.W., Hoffmann M.R. Cobalt(II) Tetrasulfophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2. Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, N 24. – P. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
40. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen. // Chem. J. Moldova. 2021. Vol. 16, N 2. P. 91-101. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>

Стаття надійшла до редакції 30.05.2025

T. O. Kiose, T. L. Rakytska, L. A. Raskola

Odesa I. I. Mechnikov National University, Faculty of Chemistry and Pharmacy,
Department of Inorganic Chemistry and Chemical Education,
2 Zmiiienka Vsevoloda St, Odesa, 65082, Ukraine; e-mail: kiose@onu.edu.ua

CHEMISORPTION-CATALYTIC PROPERTIES OF COMPOSITIONS BASED ON IRON(III) CHLORIDE AND NATURAL SORBENTS OF UKRAINE IN THE REACTION OF SULFUR DIOXIDE WITH ATMOSPHERIC OXYGEN

Sulfur dioxide is one of the most common toxic atmospheric pollutants that enters the air as a result of both natural and anthropogenic processes. Common technologies for its removal are based on adsorption processes using natural, synthetic zeolites, activated carbon, carbon materials, as well as chemisorption with the participation of metal oxides. Accumulated literature data indicate the ability of 3d-metal compounds to catalyze the oxidation of SO₂ both in solution and in a droplet. However, dissolved metal complex catalysts for the oxidation of SO₂ have limited application in air purification practice. The use of metal complex compounds fixed on solid supports is considered a promising direction, however, their activity in interaction with SO₂ has not been studied sufficiently. The aim of our work is to evaluate the protective and sorption properties of chemisorption-catalytic compositions based on iron(III) chloride, fixed on carriers of various origins in the process of air purification from sulfur dioxide at its concentration in the air of 15 MPC (150 mg/m³). In the work, samples of natural minerals of various origins were used as a sorbent for sulfur dioxide and a carrier for compositions based on iron(III) chloride - zeolites, layered aluminosilicates and dispersed silicas. It was established that the natural sorbents used in the work are not real minerals and are characterized by a complex phase composition. In natural clinoptilolite, in addition to the dominant phase of clinoptilolite (> 70%), impurity phases are contained α-quartz, mordenite, hematite; in natural bentonite, along with the main phase of montmorillonite, contains calcite, α-quartz, and amorphous SiO₂ in varying amounts; while tripoli is a crystalline mineral containing four main phases – α-SiO₂, α-tridymite, β-cristobalite and α-cristobalite. It was found that the effectiveness of chemisorption-catalytic compositions based on iron(III) chloride in the process of absorbing sulfur dioxide depends on the concentration of FeCl₃ and the nature of the carrier.

Keywords: natural sorbents, chemisorption-catalytic compositions, protective action time, oxidation, sulfur dioxide.

REFERENCES

1. Liu Ya., Bisson T.M., Yang H., Xu Zh. *Recent developments in novel sorbets for flue gas clean up*. Fuel Process. Technol., 2010, vol. 91, no 10, pp. 1175-1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
2. Allen S. J., Ivanova E., Koumanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on chemically modified natural clinoptilolite. Acid modification*. Chem. Eng. J., 2009, vol. 152, no 2-3, pp. 389-395. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.04.063>
3. Kubas G.J. *Diagnostic features of transition-metal-sulfur dioxide coordination geometries*. Inorg. Chem., 1979, vol. 18, no 1, pp. 182-188.
4. Hua D., Honghong Y., Xiaolong T., Haiyan L., Xuan Z. *Interactive Effect for Simultaneous Removal of SO₂, NO, and CO₂ in Flue Gas on Ion. Exch Zeolites*, 2013, vol. 52, no 20, pp. 6778-6784
5. Gupta A., Gaur V., Verma N. *Breakthrough analysis for adsorption of sulfur-dioxide over zeolites*. Chem. Eng. Process.: Process Intensif., 2004, vol. 43, no 1, pp. 9-22. [https://doi.org/10.1016/S0255-2701\(02\)00213-1](https://doi.org/10.1016/S0255-2701(02)00213-1)
6. Hanif M.A., Ibrahim N., Abdul Jalil A. *Sulfur dioxide removal: An overview of regenerative flue gas desulfurization and factors affecting desulfurization capacity and sorbent regeneration*. Environ. Sci. Pollut. Res., 2020, vol. 27, pp. 27515-27540. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09191-4>
7. Anurov S.A. *Physico-chemical aspects of sulfur dioxide adsorption by carbon adsorbents*. Adv. Chem., 1996, vol. 65, no 8, pp. 718-732. (in Russian)
8. Boutillara Y., Tombeur J. L., De Weireld G., Lodewyckx P. *In-situ copper impregnation by chemical activation with CuCl₂ and its application to SO₂ and H₂S capture by activated carbons*. Chem. Eng. J., 2019, vol. 372, pp. 631-637. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.183>
9. Mathieu Y., Tzanis L., Soulard M., Patarin J., Vierling M., Molière M. *Adsorption of SO_x by oxide materials: A review*. Fuel Process. Technol., 2013, vol. 144, pp. 81-100. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.019>
10. Long J.W., Wallace J.M., Peterson G.W., Huynh K. *Manganese oxide nanoarchitectures as broad-spectrum sorbents for toxic gases*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, vol. 8, no 2, pp. 1184-1193. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09508>
11. Jia Z., Liu Z., Zhao Y. *Kinetics of SO₂ Removal from Flue Gas on CuO/Al₂O₃ Sorbent-Catalyst*. Chem. Eng. Technol., 2007, vol. 30, no 9, pp. 1221-1227. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700139>
12. Cheng W.P., Zhao J.Z., Yang J.G. *Mg Al Fe Cu mixed oxides for SO₂ removal capacity: Influence of the copper and aluminum incorporating method*. Catal. Commun., 2012, vol. 23, pp.1-4. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2008.11.038>
13. Macías-Pérez M.C., Lillo-Ródenas M.A., Bueno-López A., Salinas-Martínez de Lecea C., Linares-Solano. A. *SO₂ retention on CaO/activated carbon sorbents. Part II: Effect of the activated carbon support*. Fuel, 2008, vol. 87, no 12, pp. 2544-2550. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.022>
14. Hui-Hsin T., Ming-Yen W. *Study of SO₂ adsorption and thermal regeneration over activated carbon-supported copper oxide catalysts*. Carbon, 2004, vol. 42, no 11, pp. 2269-2278. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.05.004>
15. Brimblecombe P., Spedding D.J. *The catalytic oxidation of micromolar aqueous sulphur dioxide – I: Oxidation in dilute solutions containing iron(III)*. Atmos. Environ., 1974, vol. 8, no 9, pp. 937-945. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(74\)90083-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(74)90083-3)
16. Dasgupta P.K., Mitchell P.A., West P.W. *Study of transition metal ion-s(iv) systems*. Atmos. Environ., 1979, vol. 13, no 12, pp. 775-782. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(79\)90336-6](https://doi.org/10.1016/0004-6981(79)90336-6)
17. Barron C.H., O'Hern H.A. *Reaction kinetics of sodium sulfite oxidation by the rapid-mixing method*. Chem. Eng. Sci., 1966, vol. 21, no 5, pp. 397-404. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(66\)85050-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(66)85050-9)
18. Cheng R.T., Corn M., Frohlinger J.O. *Contribution to the reaction kinetics of water soluble aerosols and SO₂ in air at PPM concentrations*. Atmos. Environ., 1971, vol. 5, no 12, pp. 987-1008. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(71\)90001-1](https://doi.org/10.1016/0004-6981(71)90001-1)
19. Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. *Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions*. Atmos. Environ., 1991, vol. 25A, no 8, pp. 1591-1597. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(91\)90017-2](https://doi.org/10.1016/0960-1686(91)90017-2)
20. Anast J.M., Margerum D.W. *Trivalent copper catalysis of the autoxidation of sulfite. Kinetics and mechanism of the copper(III/II) tetraglycine reactions with sulfite*. Inorg. Chem., 1981, vol. 20, no 7, pp. 2319-2326. <https://doi.org/10.1002/chin.198140301>
21. Sato T., Gotto T., Okabe T., Lawson F. *The oxidation of iron(II) sulfate with sulfur dioxide and oxygen mixtures*. Bull. chem. Soc. Jpn., 1984, vol. 57, no 8, pp. 2082-2086. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2082>
22. McElroy W.J., Waygood S.J. *Kinetics of the reactions of the SO₄⁻ radical with SO₄²⁻, S₂O₈²⁻, H₂O and Fe²⁺*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, vol. 86, no 14, pp. 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>

23. Bal Reddy K., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(II) in acidic aqueous solution*. Atmos. Environ., 1992, vol. 26A, no 4, pp. 661- 665. [https://doi.org/10.1016/0960-1686\(92\)90177-m](https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90177-m)
24. Brandt C., Fabifin I., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism*. Inorg. Chem., 1994, vol. 33, no 4, pp. 687-701. <https://doi.org/10.1021/ic00082a012>
25. Matteson M.J., Stober W., Luther H. *Kinetics of the oxidation of sulfur dioxide by aerosols by manganese sulfate*. I E.C. Fund., 1969, vol. 8, no 4, pp. 677-687. <https://doi.org/10.1021/i160032a013>
26. Cains P.W., Carabine M.D. *Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1977, vol. 74, pp. 2689-2702. <https://doi.org/10.1039/f19787402689>
27. Crump J.G., Flagan R.C., Seiufeld J.H. *An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols*. Atmos. Environ., 1983, vol. 17, no 7, pp. 1277-1289. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(83\)90402-x](https://doi.org/10.1016/0004-6981(83)90402-x)
28. Ibusuki T., Barness H.M. *Manganese(II) catalyzed sulfur dioxide oxidation in aqueous solution at environmental concentrations*. Atmos. Environ., 1984, vol. 18, no 1, pp. 145-151. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90237-3](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90237-3)
29. Siskos P.A., Peterson N.C., Huie R.E. *Kinetics of the manganese(III)-sulfur(IV) reaction in aqueous perchloric acid solutions*. Inorg. Chem., 1984, vol. 23, no 8, pp. 1134-1137. <https://doi.org/10.1021/ic00176a024>
30. Berglund J., Elding L.I. *Manganese-catalysed autoxidation of dissolved sulfur dioxide in the atmospheric aqueous phase*. Atmos. Environ., 1995, vol. 29, no 12, pp. 1379-1391. [https://doi.org/10.1016/1352-2310\(95\)91318-m](https://doi.org/10.1016/1352-2310(95)91318-m)
31. Coichev N., Eldik R. *Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of cobalt(II) in aqueous azide medium*. Inorg. Chem., 1991, vol. 30, no 10. –P. 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/ic00010a028>
32. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Catalytic mechanism of “non-catalytic” auto-oxidation of sulfite*. Kinet. and catal., 2001, vol. 42, no 4, pp. 531-542. (in Russian)
33. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Catalysis of $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$ oxidation by manganese ions*. Kinet. and catal., 2002, vol. 43, no 2, pp. 273-284. (in Russian)
34. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. *On the catalysis of SO_2 oxidation in the atmosphere by iron ions*. Kinet. and catal., 2003, vol. 44, no 4, pp. 524-537. (in Russian)
35. Dorfman Ya.A. *Liquid phase catalysis*. Alma-Ata: Science of the KazSSR, 1981. 364 p. (in Russian)
36. Ivanova E., Kuomanova B. *Adsorption of sulfur dioxide on natural clinoptilolite chemically modified with salt solutions*. J. Hazard. Mater., 2009, vol. 167, no 1-3, pp. 306-312. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124>
37. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Golubchik K.O., Dzhiga G.M., Ennan A.A., Volkova V.Y. *Catalytic compositions based on chlorides of d-metals and natural aluminosilicates for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen*. Acta Phys. Pol. A., 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPoLA.133.1074>
38. Rakitskaya T.L., Kameneva E.V., Kiose T.A., Volkova V.Ya. *Solid-state compositions for low-temperature sulphur dioxide oxidation consisting of natural clinoptilolite, copper(II) and halide ions*. Solid State Phenom., 2015, vol. 230, P. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
39. Hong A.P., Bahnmann D.W., Hoffmann M.R. *Cobalt(II) Tetrasulfophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2. Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide*. J. Phys. Chem., 1987, vol. 91, no 24, pp. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
40. Rakitskaya T., Kiose T., Raskola L. *Synthetic zeolites modified with salts of transition metals in the reaction of chemisorption-catalytic oxidation of sulfur dioxide by air oxygen*. Chem. J. Moldova, 2021, vol. 16, no 2, pp. 91-101. <https://doi.org/10.19261/cjm.2021.913>

Стаття надійшла до редакції 30.05.2025