

УДК 546.98:562:544.723.2-3:549.6

Т. Л. Ракитська¹, Т. О. Кіосе¹, Л. А. Раскола¹, Х. О. Голубчик², Г. Б. Шульга¹,
А. П. Назар¹, А. А. Стоян¹

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра неорганічної хімії та хімічної екології, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна
E-mail: TLR@onu.edu.ua

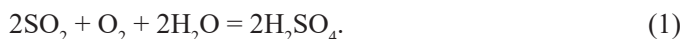
²Одеський національний медичний університет, пров. Валіховський, 2, Одеса, 65082, Україна

ЗАКРІПЛЕНІ НА ПРИРОДНОМУ КЛИНОПТИЛОЛІТІ ХЛОРИДИ 3d-МЕТАЛІВ У РЕАКЦІЇ НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСНЕННЯ ДІОКСИДУ СІРКИ КИСНЕМ ПОВІТРЯ

Вивчена кінетика окиснення діоксиду сірки в присутності закріплених на природному клиноптилоліті хлоридів 3d-металів. Показано, що зразки проявляють різний час захисної дії та час досягнення напівперетворення SO₂, тривалість яких залежить від природи та вмісту MCl₂ (M = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺). Встановлено, що найкращі захисні кінетичні та стехіометричні параметри реакції окиснення діоксиду сірки спостерігаються в разі композиції CuCl₂/П-Кл.

Ключові слова: природний клиноптилоліт, закріплені хлориди 3d-металів, діоксид сірки, окиснення, кисень повітря

Важливою проблемою сьогодення є захист повітряного басейну від забруднюючих речовин і насамперед від SO₂. Найбільш поширеними методами очищення газових викидів є адсорбційні з використанням природних алюмосилікатів [1], активованого вугілля [2] та хемосорбентів, переважно оксидів металів [3-8]. Суттєвим недоліком оксидних хемосорбентів, окрім оксидів мангану [4], є високі температури перебігу реакції (до 800 °C). За умови температури навколишнього середовища SO₂ окиснюється до H₂SO₄ в присутності розчинених металокомплексних сполук:



Проведено безліч досліджень по окисненню SO₂ в розчинах та каплі, з урахуванням яких встановлено умови каталізу сполуками Cu(II, III) [9-14], Fe(II, III) [10, 12, 13, 15-18], Mn(II) [12, 13, 19-24] та кобальту [25] та показано складність кінетики та механізмів цих реакцій. Через різні умови здійснення досліджень у багатьох випадках спостерігається розбіжність отриманих різними авторами результатів. Узагальнюючий аналіз літературних даних представлено в роботах [26-29]. Ці дослідження мають величезне значення для теорії гомогенних каталітичних редокс-реакцій та розуміння механізмів перетворення SO₂ в атмосфері. Однак розчинені металокомплексні каталізатори окиснення SO₂ мають обмежене застосування в практиці очистки повітря. Переваги мають закріплені на різних

носіях металокомплексні сполуки, активність яких в реакціях з SO_2 мало досліджені [30-33].

Мета роботи – вивчити вплив природи та концентрації хлоридів 3d-металів, закріплених на природному цеоліті – кліноптилоліті, на кінетичні та стехіометричні параметри хемосорбційно-каталітичного окиснення діоксиду сірки киснем за умови температури навколишнього середовища.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі в якості адсорбента діоксиду сірки та носія хлоридів металів використовується кліноптилоліт Сокирницького родовища України (ТУ У 14.5-00292540.001-2001) наступного хімічного складу (мас.%): SiO_2 – 71,5, Al_2O_3 – 13,1, Fe_2O_3 – 0,9, TiO_2 – 0,5, CaO – 3,44, MgO – 0,68, $\text{K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$ – 3,03; масове співвідношення $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ складає 5,5.

Рентгенофазовий аналіз здійснювали на порошковому дифрактометри 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 $2'1'0.1 \text{ см}^3$. Дифрактограми вимірювали в інтервалі кутів $3^\circ < 2\theta < 70^\circ$ із кроком $0,03^\circ$ і часом накопичення 60 секунд у кожному пункті.

Зразки кліноптилоліту, модифіковані хлоридами 3d-металів, отримували методом імпрегнування по вологоємності: 10 г висушеного при 110°C природного кліноптилоліту із середнім розміром зерен 0,75 мм поміщали в чашку Петрі, а потім імпрегнували водними розчинами солей MCl_2 ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) при заданих концентраціях компонентів. Зразок витримували при кімнатній температурі 20 годин. Після «дозрівання» вологий зразок сушили в термошафі в повітряному середовищі при температурі 110°C до сталої маси. Вміст MCl_2 в композиції розраховували на одиницю маси сухого носія.

Газоповітряну суміш (ГПС) з концентрацією SO_2 150 мг/м^3 отримували шляхом змішування потоків очищеного повітря та SO_2 у змішувачі. Початкову і кінцеву концентрації SO_2 визначали за допомогою газоаналізатора 667ЭХ08 («Аналітприлад», Україна) чутливістю 2 мг/м^3 .

Кінетику окиснення діоксиду сірки киснем в присутності $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$), вивчали в проточній за газом термостатованій при 20°C 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 SO_2 ($\tau_{1/2}$) розраховували за формулою для реакції першого порядку щодо SO_2 :

$$k_{1/2} = \frac{0,69}{\tau_{1/2}}, \text{ с}^{-1}. \quad (2)$$

Кількість SO_2 ($Q_{\text{експ}}$), що прореагувала, визначали з використанням експериментальної функції $\text{DC}_{\text{SO}_2} - t$. Для оцінки захисних властивостей кліноптилоліту

та його модифікованих форм використовували показник $t_{ГПК}$ – час досягнення ГПК (10 мг/м^3), який отримав назву часу захисної дії.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Загальна характеристика клиноптилоліту.

З наведеної на рис. 1 дифрактограми порошкового природного клиноптилоліту в області 2θ від 0 до 40° , випливає, що він є кристалічним. Клиноптилоліт був ідентифікований за допомогою наступних найбільш інтенсивних базових відбиттів, характерних для фази клиноптилоліту: при $2\theta, ^\circ$ ($d, \text{ \AA}$) $9,865$ ($8,959$), $22,416$ ($3,963$), $30,057$ ($2,970$) і фази $\alpha\text{-SiO}_2$ при $2\theta, ^\circ$ ($d, \text{ \AA}$) $20,848$ ($4,257$), $26,613$ ($3,346$). На присутність домішки морденіту, вказують слабкі лінії при $2\theta, ^\circ$ ($d, \text{ \AA}$) $= 9,77$ ($9,055$), $22,20$ ($4,004$), $25,63$ ($3,476$) и $27,67$ ($3,223$). ІЧ-спектральні дослідження підтверджують поліфазність природного клиноптилоліту та наявність основної фази клиноптилоліту, яка ідентифікована за смугами поглинання в області асиметричних валентних коливань структурного фрагмента Al-O-Si і валентних коливань місткової OH -групи в $\text{Al}(\text{OH})\text{Si}$ [34,35].

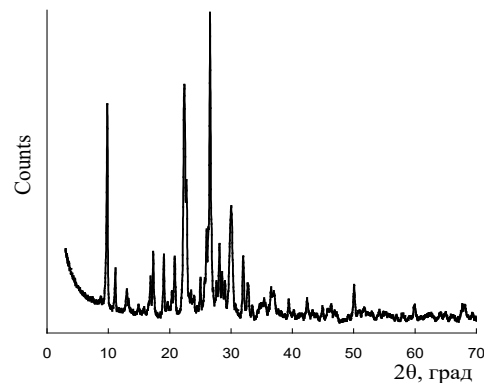


Рис. 1. Дифрактограма зразка природного клиноптилоліту

Клиноптилоліт характеризується розвиненою мікро-мезопористою структурою, $S_{\text{пит}}(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ мг/м}^3$ та високим значенням рН суспензії ($7,95$) [35]. За даними [36] іони 3d-металів Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} мають приблизно однакову спорідненість до поверхні клиноптилоліту.

Тестування зразків $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ в реакції окиснення SO_2 киснем.

На рис. 2 а-г представлені кінетичні криві в координатах $C_{\text{SO}_2}^k$ τ , що отримані при взаємодії діоксиду сірки з природним (крива 1, рис. 2 а-г) та модифікованим солями CuCl_2 (рис. 2 а), CoCl_2 (рис. 2 б), MnCl_2 (рис. 2 в), CdCl_2 (рис. 2 г) клиноптилолітом.

Всі кінетичні криві, крім П-Кл (крива 1 рис. 2 а-г), характеризуються ділянками, на яких відбувається повне поглинання SO_2 , після чого $C_{\text{SO}_2}^k$ повільно зростає до початкової концентрації, час досягнення якої залежить від природи та концентрації MCl_2 . Видно, що найбільший час досягнення початкової концентрації діо-

кисиду сірки спостерігається у разі $\text{CuCl}_2/\text{П-Кл}$. Час досягнення напівперетворення SO_2 ($\tau_{1/2}$) залежить від природи та вмісту MCl_2 в композиціях.

З урахуванням результатів, узагальнених у табл. 1 можна зробити наступні висновки. Природний кліноптилоліт не виявляє захисних властивостей ($\tau_{\text{ГПК}} = 0$). У разі композицій $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$) зі зростанням вмісту Cu(II) і Co(II) від $1,17 \cdot 10^{-5}$ до $11,7 \cdot 10^{-5}$ моль/г збільшуються захисні ($\tau_{\text{ГПК}}$), сорбційні ($Q_{\text{експ}}$) та кінетичні ($\tau_{1/2}$) параметри реакції окиснення діоксиду сірки O_2 повітря.

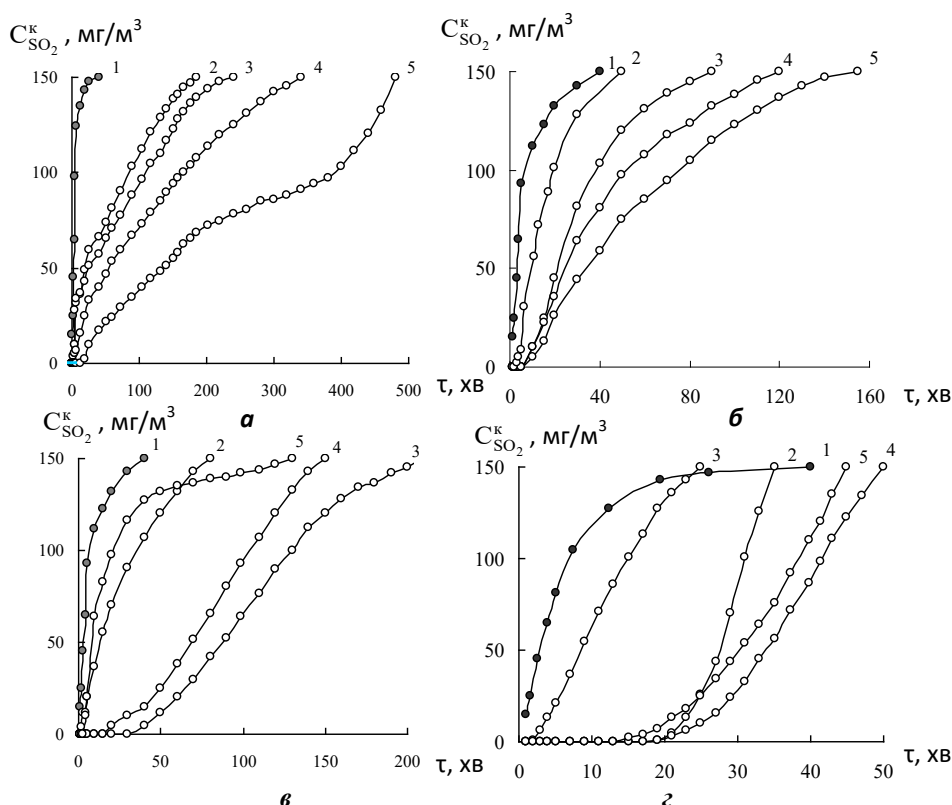


Рис. 2. Зміна в часі при окисненні діоксиду сірки киснем в присутності $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}$ (а), Co^{2+} (б), Mn^{2+} (в), Cd^{2+} (г)) при різній $\text{CMCl}_2 \cdot 10^5$, моль/г: 1 – 0; 2 – 1,17; 3 – 2,9; 4 – 5,9; 5 – 11,7 ($C_{\text{SO}_2}^{\text{п}} = 150$ мг/м³; $U = 4,2$ см/с; $t = 20$ °C).

Звертаємо увагу на те, що у разі композицій $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ час напівперетворення SO_2 в багато разів більший, ніж для П-Кл , тому константа швидкості реакції $k_{1/2}$ значно менша та убиває зі збільшенням вмісту $\text{MCl}_2/\text{П-Кл}$ ($\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}$). У разі композицій $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$ та $\text{CdCl}_2/\text{П-Кл}$ спостерігаються деякі відмінності. Так ці композиції мають найбільший час захисної дії, ніж попередні, але зі збільшенням C_{MCl_2} ($\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$) $\tau_{\text{ГПК}}$ проходить через максимум, а константа швидкості реакції $k_{1/2}$ – через мінімум; параметр $Q_{\text{експ}}$ проходить через максимум у разі композицій $\text{MnCl}_2/\text{П-Кл}$.

Таблиця 1

Вплив вмісту хлоридів 3d-металів на параметри реакції окиснення SO₂ киснем в присутності композиції MCl₂/П-Кл

$$C_{SO_2}^n = 150 \text{ мг/м}^3; U = 4,2 \text{ см/с}; m_k = 10 \text{ г}; t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$C_{MCl_2} \cdot 10^5$, моль/г	$\tau_{1/2}$, с	$k_{1/2} \cdot 10^3$, с ⁻¹	$\tau_{ГПК}$, хв	$Q_{експ} \cdot 10^4$, моль SO ₂	$Q_{теор} \cdot 10^4$, моль SO ₂	n
0	300	2,30	-	0,09	-	-
M = Cu ²⁺						
1,17	3000	0,23	4	1,24	0,59	2,10
2,90	4500	0,15	4	1,61	1,45	1,11
5,90	7200	0,10	10	2,62	2,95	0,89
11,70	13200	0,05	20	5,47	5,85	0,94
M = Co ²⁺						
1,17	3000	0,23	5	0,26	2,34	0,11
2,90	4500	0,15	10	0,58	5,80	0,10
5,90	7200	0,10	10	0,84	11,80	0,07
11,70	13200	0,05	15	1,16	23,40	0,05
M = Mn ²⁺						
1,17	1200	0,60	3	0,49	2,34	0,21
2,90	6600	0,11	50	2,34	5,80	0,40
5,90	4800	0,14	30	1,76	11,80	0,15
11,70	600	1,15	4	0,42	23,40	0,02
M = Cd ²⁺						
1,17	900	0,77	9	0,31	2,34	0,13
2,90	1680	0,42	17	0,61	5,80	0,11
5,90	2220	0,31	25	0,80	11,80	0,07
11,70	1980	0,35	20	0,72	23,40	0,03

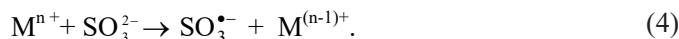
Для всіх композицій при будь-якому вмісті MCl₂ кількість SO₂, що прореагувала, значно перевищує Q_{експ}, яке отримали для зразка П-Кл. Це однозначно свідчить про те, що хлориди 3d-металів беруть участь в реакції окиснення SO₂ киснем, але механізм їх дії відрізняється, тому Q_{експ} визначається не тільки концентрацією MCl₂, але й природою іону металу. Так при C_{MCl₂} = 2,9×10⁻⁵ моль/г значення Q_{експ} убувають в такій послідовності Mn(II) > Cu(II) > Cd(II) > Co(II), а при C_{MCl₂} = 11,7×10⁻⁵ моль/г послідовність цього ряду змінюється Cu(II) > Co(II) > Cd(II) > Mn(II).

Діоксид сірки – відновник, для якого значення редокс-потенціалу залежать від рН середовища [37]. Для суспензій клиноптилоліту $pH_c = 7,95$, то найбільш імовірною буде наступна електрохімічна реакція [37]:



Молекули SO_2 та O_2 через орбітальну невідповідність безпосередньо не реагують між собою за реакцією (1). Для того, щоб зняти заборону по симетрії використовують іони перехідних металів [38], механізми дії яких досить докладно вивчалися для гомогенних рідиннофазних реакцій та узагальнені в роботах [26-29, 38]. В літературі обговорюються головним чином три типи механізмів: радикально-ланцюговий з переносом одного електрону [9, 10, 15, 18, 26-28], нерадикальний участю двох електронів [19, 20, 23, 24, 33] та комбінований, що включає елементи двох попередніх механізмів [18].

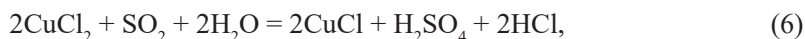
У разі радикального механізму перша стадія зародження ланцюгу в загальному вигляді запишеться так:



Частіше всього таким чином відбувається реакція, коли $M^{n+} = Cu^{2+}$ [9, 11], Fe^{3+} [9, 13, 17, 18]. Далі кисень взаємодіє з сульфітним радикалом

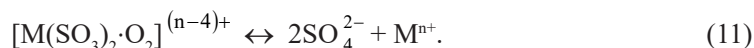
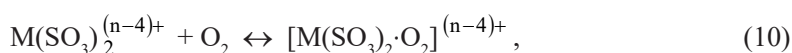
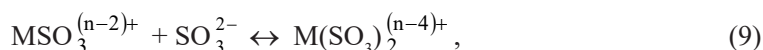
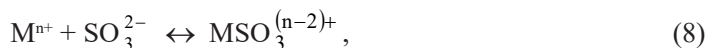


Цикл завершується поверненням M^{n+} у реакцію. Доказом радикально-ланцюгового механізму є гальмування процесу за допомогою інгібіторів, наприклад манітолу, які уловлюють вільні радикали [11]. Реакцію (1) в присутності каталізаторів M^{n+} ($CuCl_2$) можна записати:

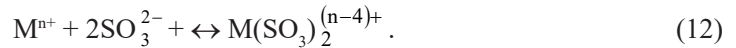


З урахуванням реакції (6) можна визначити теоретичну кількість SO_2 ($Q_{теор}$) та порівняти з експериментальним значенням $Q_{експ}$. В цьому випадку отримаємо значення стехіометричного коефіцієнту $n = Q_{експ} / Q_{теор}$.

У разі $Co(II)$ та $Mn(II)$ взаємодія з SO_2 ускладнюється, оскільки ці іони металів знаходиться у відновленій формі і не можуть брати участь в реакції зародження ланцюгу (5). В цьому випадку найбільш реальним є нерадикальний двох електронний механізм, якій відбувається за внутрішньосферним перебігом реакції [19-24, 33]:



У результаті перетворення проміжного комплексу, в якому молекула кисню взаємодіє з координованими сульфід-іонами, M^{n+} повертається в реакційний цикл. В цьому випадку стехіометричний коефіцієнт n треба визначати з урахуванням сумарної реакції:



З даних табл. 1 видно, що тільки у разі $CuCl_2/П-Кл$ при $C_{Cu(II)} = 1,17 \times 10^{-5}$ моль/г коефіцієнт $n > 1$, але стаціонарний режим реакції (1) не досягається. При інших концентраціях $CuCl_2$ $n \sim 1$, що вказує на відновлення міді(II) за реакцією (6).

Якщо побудувати залежності $Q_{експ}(SO_2) = f(Q(M^{n+}))$ (рис. 3), то лінійні залежності з різним нахилом (γ) виконується у разі $Cu(II)$, $Co(II)$, $Cd(II)$. При цьому у випадку $CuCl_2/П-Кл$ $\gamma = 0,41$, який близький до 0,5 для реакції окиснення SO_2 в розчині хлориду міді(II)[12].

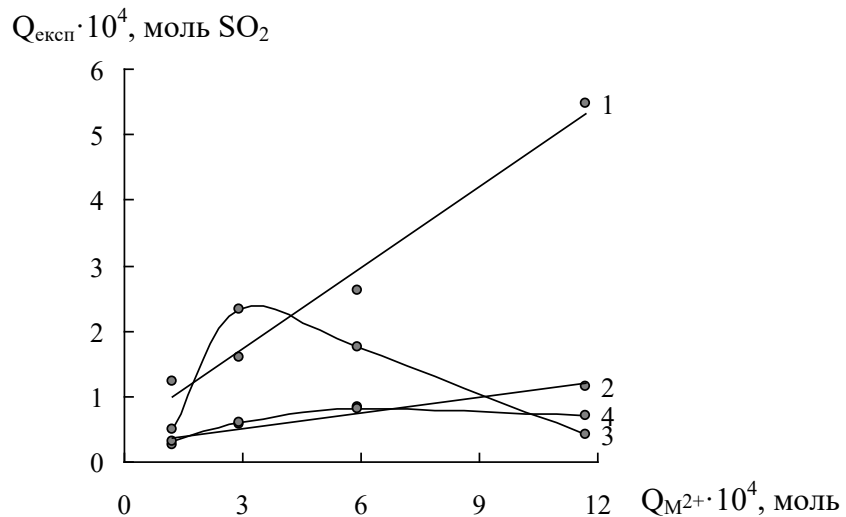


Рис. 3. Залежність $Q_{експ}(SO_2)$ від кількості металу ($Q_{M^{2+}}$, моль) для композицій: 1 – $CuCl_2/П-Кл$; 2 – $CoCl_2/П-Кл$; 3 – $MnCl_2/П-Кл$; 4 – $CdCl_2/П-Кл$

У разі $CoCl_2/П-Кл$ та $CdCl_2/П-Кл$ коефіцієнт $\gamma \approx 0,08$, а для $MnCl_2/П-Кл$ ця залежність має максимум при $Q_{MnCl_2} = 2,9 \cdot 10^5$ моль/г, що вказує на складність перебігу реакції (1) в присутності $MCl_2/П-Кл$ ($M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$). Так, в гомогенних розчинах спостерігається зміна порядку реакції по $C_{Mn(II)}$ залежно від співвідношення $[Mn^{2+}]/[SO_2]$ [21,22]; при $C_{SO_2}^{II} = 5,7$ ммоль/м³ (360 мг/м³) швидкість реакції проходить через максимум за умови $C_{MnSO_4} = 0,4 \times 10^{-6}$ моль/л [19]. У разі $Mn(II)$ та $Co(II)$ не виключається механізм через окиснення цих іонів киснем відповідно до $Mn(III)$ та $Co(III)$, які у водних розчинах відбуваються дуже повільно [14, 23]. У випадку закріплення $Mn(II)$ та $Co(II)$ на носіях через активацію молекули кисню поверхнею [39] цей процес стає більш імовірним. Через попере-

дню активацію кисню поверхнею адсорбенту, очевидно, пояснюється активність композиції CdCl₂/П-Кл (рис. 2 г), яка майже в 10 разів більше поглинає SO₂, ніж безпосередньо кліноптилоліт (табл. 1).

З урахуванням отриманих в роботі результатів та аналізу літературних даних можна зробити висновок про подібність властивостей закріплених і розчинених хлоридів 3d-металів в реакції окиснення діоксиду сірки киснем.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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, N 10. – P. 1175–1197. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.015>
2. Ануров С.А. Физико-химические аспекты адсорбции диоксида серы углеродными адсорбентами // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 8. – С. 718-732.
3. Mathieu Y., Tzani L., Soulard 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>
4. 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>
5. Jia Z., Liu Z., Zhao Y. Kinetics of SO₂ Removal from Flue Gas on CuO/Al₂O₃ Sorbent-Catalyst // Chem. Eng. Technol. – 2007. – Vol. 30, N 9. – P. 1221-1227. <https://doi.org/10.1002/ceat.200700139>
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. 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)
10. 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)
11. 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)
12. 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)
13. 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)
14. 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/inch.198140301>
15. 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>
16. McElroy W. J., Waygood S. J. Kinetics of the reactions of the SO₄⁻ radical with SO₄⁻, S₂O₈²⁻, H₂O and Fe²⁺ // J. Chem. Soc. Faraday Trans. – 1990. – Vol. 86, N 14. – P. 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>
17. 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)
18. 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, N 4. – P. 687-701. <https://doi.org/10.1021/ic00082a012>

19. 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>
20. 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/f19787402689>
21. 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)
22. 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)
23. 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>
24. 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)
25. 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>
26. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Каталитический механизм «некаталитического автоокисления сульфита // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42, № 4. – С. 531-542.
27. Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Катализ окисления $\text{HSO}_3^-/\text{HSO}_3^{2-}$ ионами марганца // *Кинетика и катализ.* – 2002. – Т. 43, № 2. – С. 273-284.
28. Ермаков А.Н., Ларин И.К., Узаров А.А., Пурмаль А.П. О катализе ионами железа окисления SO_2 в атмосфере // *Кинетика и катализ.* – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 524-537.
29. Голодов В.А., Кашиникова Л.В. Окисление диоксида серы в водных растворах // *Успехи химии.* – 1981. – Т. 57, № 11. – С. 1796-1814.
30. 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>
31. 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 Physica Polonica A.* – 2018. — Vol. 133, N 4. – P. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
32. 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 Phenomena.* – 2015. – Vol. 230, P. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
33. Hong A.P., Bahnmann D.W., Hoffmann M.R. Cobalt(II) Tetrasulphophthalocyanine on Titanium Dioxide. 2. Kinetics and Mechanisms of the Photocatalytic Oxidation of Aqueous Sulfur Dioxide // *The Journal of Physical Chemistry.* – 1987. – Vol. 91, N 24. – P. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
34. Ракитская Т.Л., Кюсе Т.А., Волкова В.Я., Барбул О.Л. Обгрунтування способу одержання каталізатора на основі Pd(II), Cu(II) і базальтового туфу для низькотемпературного окиснення монооксиду вуглецю киснем // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2008. – Т. 13, № 11. – С. 5-14. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2008.11.68809>
35. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation // *Russ. J. Phys. Chem.* – 2016. – Vol. 90, N 6. – P. 1128-1135.
36. Ракитская Т.Л., Раскола Л.А., Кюсе Т.А., Захария А.Н., Китайская В.В. Адсорбция ионов 3d-металлов природным и кислотно-модифицированным клиноптилолитом // *Вісник ОНУ. Хімія.* – 2010. – Т. 15, № 2-3. – С. 85-91. <https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826>
37. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – Москва: изд-во ИЛ, 1954. – 402 с.
38. Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
39. Lan S., Wang X., Xiang Q., Yin H., Tan W., Qiu G. Liu F., Zhang J., Feng X. Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2017. – Vol. 211, N 15. – P. 79-96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.044>

Стаття надійшла до редакції 15.04.2018

Т. Л. Ракитская¹, Т. А. Кіосе¹, Л.А. Раскола¹, Х. О. Голубчик², Г. Б. Шульга¹,
А. П. Назар¹, А. А. Стоян¹

¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова, кафедра неорганической химии и химической экологии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина.
E-mail: TLR@edu.onu.ua

²Одесский национальный медицинский университет, пер. Валиховский, 2, Одесса, 65082, Украина

ЗАКРЕПЛЕННЫЕ НА ПРИРОДНОМ КЛИНОПТИЛОЛИТЕ ХЛОРИДЫ 3D-МЕТАЛЛОВ В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Исучена кинетика окисления диоксида серы в присутствии закрепленных на природном клиноптилолите на 3d-металлов. Показано, что образцы проявляют разное время защитного действия от SO₂, продолжительность которого зависит от природы и содержания MCl₂ (M = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺). Установлено, что наилучшие защитные, сорбционные и кинетические параметры реакции окисления диоксида серы наблюдаются в случае композиции CuCl₂/П Кл.

Ключевые слова: природный клиноптилолит, закрепленные хлориды 3d-металлов, диоксид серы, окисление, кислород воздуха

T. L. Rakitskaya¹, T. A. Kiose¹, L. A. Raskola¹, K. O. Golubchik², A. B. Shulga¹,
A. P. Nazar¹, A.A. Stoyan¹

¹I. I. Mechnikov Odessa National University, Department of Inorganic Chemistry and Chemical Ecology, 2, Dvoryanskaya St., 65082. Odessa Ukraine. E-mail: tlr@onu.edu.ua

²Odessa National Medical University, 2, Valikhovsky Lane, 65082, Odessa, Ukraine

NATURAL CLINOPTILOLITE ANCHORED CHLORIDES OF 3D METALS IN THE REACTION OF LOW-TEMPERATURE SULFUR DIOXIDE OXIDATION WITH AIR OXYGEN

Such adsorbents as natural aluminosilicates and activated coal and such chemisorbents as transition metal oxides are commonly used for cleaning gas emissions from sulfur dioxide. The main disadvantage of the latter except for manganese oxides is that high temperatures (up to 800 °C) are needed for the reaction proceeding. However sulfur dioxide can be oxidized to H₂SO₄ in conformity with complicated mechanisms in aqueous solutions of coordination compounds of copper(II,III), iron(II,III), manganese(II) and cobalt(II) at ambient temperature. Three types of mechanisms of interaction between sulfur dioxide and air oxygen can be considered as most probable: the chain-radical mechanism with single-electron transfer, the non-radical mechanism with two-electron transfer, and the combined mechanism having some elements of two above-mentioned mechanisms. We studied the reaction of sulfur dioxide oxidation by air oxygen over natural clinoptilolite anchored chlorides of 3d metals (MCl₂/N-CLI where M = Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺, and Cd²⁺). It has been found that the amounts of sulfur dioxide reacted (Q_{exp}) at all C_{MCl₂} are far more, than Q_{exp} in the case of pure N-CLI. That is 3d metal chlorides can affect the reaction of sulfur dioxide oxidation with air oxygen. However the mechanisms of their action depend on the nature of the metal ion and its concentration. This phenomenon can be seen from the values of Q_{exp}, t_{MPC} (a time of protective action, i.e. a period of time from experiment beginning up to the moment when C_{sp}^t achieves its maximum permissible concentration (MPC), 10 mg/m³), and τ_{1/2} (a half-conversion time, i.e.

a period of time from experiment beginning up to the moment when $C_{\text{SO}_2}^f$ became equal to 0.5 $C_{\text{SO}_2}^m$). For instance, at $C_{\text{MCl}_2} = 2.9 \times 10^{-5}$ mol/g, Q_{exp} , τ_{MPC} and $\tau_{1/2}$ decrease in the order Mn(II) > Cu(II) > Cd(II) > Co(II), whereas at $C_{\text{MCl}_2} = 11.7 \cdot 10^{-5}$ mol/g, the order changes as follows: Cu(II) > Co(II) > Cd(II) > Mn(II). Thus, comparing the results of our experiments and the data for resolved 3d metal chlorides reported in literature, a certain similarity can be traced.

Keywords: natural clinoptilolite, anchored 3d metal chlorides, sulfur dioxide, oxidation, air oxygen

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. Anurov S.A. Fiziko-himicheskie aspekty adsorbtsii dioksida seryi uglerodnyimi adsorbentami. Uspehi himii, 1996, vol. 65, no 8, pp. 718-732. (in Russian)
3. 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>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. 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)
10. 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)
11. 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)
12. 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)
13. 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)
14. 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/inch.198140301>
15. 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, no 8, pp. 2082-2086. <https://doi.org/10.1246/bcsj.57.2082>
16. McElroy W. J., Waygood S. J. *Kinetics of the reactions of the SO₄ radical with SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, H₂O and Fe²⁺*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1990, vol. 86, no 14, pp. 2557-2564. <https://doi.org/10.1039/ft9908602557>
17. 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)
18. 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>

19. 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>
20. 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>
21. 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, 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)
22. 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)
23. 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>
24. 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)
25. 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, pp. 2375-2380. <https://doi.org/10.1021/ic00010a028>
26. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Kataliticheskiy mehanizm «nekataliticheskogo avtookisleniya sulfita.* Kinetika i kataliz, 2001, vol. 42, no 4, pp. 531-542. (in Russian)
27. Ermakov A.N., Purmal A.P. *Kataliz okisleniya HSO₃⁻/HSO₃²⁻ ionami margantsa.* Kinetika i kataliz, 2002, vol. 43, no 2, pp. 273-284. (in Russian)
28. Ermakov A.N., Larin I.K., Ugarov A.A., Purmal A.P. *O katalize ionami zheleza okisleniya SO₂ v atmosphere.* Kinetika i kataliz, 2003, vol. 44, no 4, pp. 524-537. (in Russian)
29. Golodov V.A., Kashnikova L.V. *Okislenie dioksida seryi v vodnyih rastvorah.* Uspеhi himii, 1981, vol. 57, no 11, pp. 1796-1814. (in Russian)
30. 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\(in Russian\)](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.12.124(in Russian))
31. 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 Physica Polonica A, 2018, vol. 133, no 4, pp. 1074-1078. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.133.1074>
32. 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 Phenomena, 2015, vol. 230, pp. 291-296. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ssp.230.291>
33. 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.* The Journal of Physical Chemistry, 1987, vol. 91, no 24, pp. 6245-6251. <https://doi.org/10.1021/j100308a035>
34. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Volkova V.Ya., Barbul O.L. *ObGruntuvannya sposobu oderzhannya katalizatora na osnovi Pd(II), Cu(II) I bazaltovogo tufu dlya nizkotemperaturnogo okisnennya monooksidu vugletsyu kisnem.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2008, vol. 13, no 11, pp. 5-14. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2008.11.68809\(in Russian\)](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2008.11.68809(in Russian))
35. Rakitskaya T.L., Kiose T.A., Ennan A.A., Golubchik K.O., Oleksenko L.P. and Gerasiova V.G. *The Influence of Conditions of Acid-Thermal Modification of Clinoptilolite on Catalytic Properties of Palladium-Copper Complexes Anchored on it in the Reaction of Carbon Monoxide Oxidation.* Russ. J. Phys. Chem., 2016, vol. 90, no 6, pp. 1128-1135.
36. Rakitskaya T.L., Raskola L.A., Kiose T.A., Zahariya A.N., Kitayskaya V.V. *Adsorbtsiya ionov 3d-metallov prirodnyim i kislotno-modifitsirovannym klinoptilolitom.* Visn. Odes. nac. univ., Him., 2010, vol. 15, no 2-3, pp. 85-91. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826\(in Russian\)](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2010.3.43826(in Russian))
37. Latimer V.M. *Okislitelnyie sostoyaniya elementov i ih potentsialy v vodnyih rastvorah.* Moskva: izd-vo IL, 1954, 402 p. (in Russian)
38. Dorfman Ya.A. *Zhidkofaznyiy kataliz.* – Alma-Ata: Nauka KazSSR, 1981, 364 p. (in Russian)
39. Lan S., Wang X., Xiang Q., Yin H., Tan W., Qiu G. Liu F., Zhang J., Feng X. *Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides.* Geochim. Cosmochim. Acta, 2017, vol. 211, no 15, pp. 79-96. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.044>.