

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії та хімічної екології

Дипломна робота

магістра

на тему: «Каталітичні композиції на основі хлоридів *d*-металів і природного бентоніту для низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря»

«Catalytic compositions based on *d* metal chlorides and natural bentonite for the low-temperature sulfur dioxide oxidation with air oxygen »

Виконала: студентка заочної форми навчання спеціальності 102 Хімія

Тимуш Тетяна Миколаївна

Керівник д.х.н. проф. Ракитська Т.Л. _____

Рецензент к.х.н., доц. Перлова О.В.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри
№ _____ від _____ 2018 р.

Завідувач кафедри

_____ д.х.н., проф. Ракитська Т.Л.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № _____

протокол № _____ від _____ 2018 р.

Оцінка _____/_____/_____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова екзаменаційної комісії

_____ к.х.н., доц. Чеботарьов О.М.

Одеса – 2018

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і спрямована на вивчення закономірностей низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря та розробку високоактивних хемосорбційно-каталітичних композицій, які дозволять здійснювати очищення повітря від SO_2 .

У роботі наведені результати досліджень кінетики низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем в присутності нанесених на природний бентоніт комплексів феруму(III), купруму(II) та кобальту(II). Проаналізовано фізико-хімічні та структурно-адсорбційні характеристики природного бентоніту. Встановлено, що закріплені на природному бентоніті комплекси купруму(II) та феруму(III), які утворюються в результаті внесення додаткових кількостей хлорид-іонів, каталізують окиснення діоксиду сірки киснем повітря і тільки в їх присутності досягається стаціонарний режим перебігу реакції.

Робота виконувалася в рамках д/б теми № 580 «Розробка нового покоління металокомплексних каталізаторів низькотемпературного знешкодження токсичних газоподібних речовин», № ДР 0115U003222, (2017-2019).

Науковий керівник теми д.х.н., професор Ракитська Т.Л.

Ключові слова: природний і хімічно-модифікований бентоніт, низькотемпературне окиснення діоксиду сірки, хемосорбційно-каталітичні композиції.

Робота викладена на 60 сторінках; містить 18 рисунків, 15 таблиць, список літератури складається з 69 джерел.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Фізико-хімічні властивості діоксиду сірки.....	7
1.2. Короткі відомості про структуру монтморилоніту.....	8
1.3. Властивості природних монтморилонітів.....	13
1.3.1. Фазовий склад бентонітів	13
1.3.2. ІЧ-спектральні характеристики природних бентонітів.....	14
1.3.3. Адсорбційно-десорбційні властивості природних бентонітів відносно парів води.....	16
1.4. Механізми окиснення діоксиду сірки киснем у присутності комплексів d-металів.....	19
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	23
2.1. Методики проведення експерименту.....	23
2.1.1. Рентгенофазовий аналіз	23
2.1.2. ІЧ-спектроскопія з Фур'є-перетворенням.....	23
2.1.3. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ).....	23
2.1.4. Дослідження адсорбції парів води зразками природного та хімічно-модифікованого бентоніту.....	23
2.1.5. Вимірювання рН суспензій.....	24
2.1.6. Методика випробувань зразків і апаратура.....	24
2.1.7. Отримання нанесених комплексів.....	25
2.2. Експериментальні дані та їх обговорення	26
2.2.1. Рентгенофазовий аналіз бентоніту.....	26
2.2.2. ІЧ-спектральне дослідження природного бентоніту.....	27
2.2.3. Термогравіметричні дослідження природного бентоніту.....	29
2.2.4. Адсорбція парів води зразками природного бентоніту.....	30
2.2.5. Протолітичні властивості природного бентоніту.....	33
2.2.6. Хемосорбційно-каталітичне вловлювання діоксиду сірки природним і хімічно-модифікованим бентонітом.....	34
2.2.6.1. Вплив природи солей купруму(II) на активність композицій Cu(II)/П-Бент(Д).....	34
2.2.6.2. Вплив природи солей феруму(III) на активність композицій Fe(III)/П-Бент(Д).....	38
2.2.6.3. Вплив концентрації хлориду кобальту(II) на активність композицій CoCl ₂ /П-Бент(Д)	42
2.2.6.4. Порівняння кінетики окиснення SO ₂ у присутності моно- і біметалічних систем, нанесених на природний бентоніт.....	44
2.2.6.5. Вплив концентрації кобальту(II) на активність композицій CoCl ₂ -FeCl ₃ /П-Бент(Д).....	48
2.2.6.6. Вплив концентрації купруму(II) та кобальту(II) на активність композицій CuCl ₂ -CoCl ₂ /П-Бент(Д).....	49
2.2.6.7. Вплив концентрації хлорид-іонів на активність композицій CuCl ₂ -CoCl ₂ -KCl/П-Бент(Д).....	51

ВИСНОВКИ	54
ЛІТЕРАТУРА	55
ДОДАТОК	60

ВСТУП

Проблема видалення діоксиду сірки не обмежується очищенням димових газів і інших організованих викидів, для чого ефективними визнані природні сорбенти, головним чином, клиноптилоліт і морденит. На підприємствах різних галузей промисловості відбувається забруднення повітря робочої зони неорганізованими викидами, що містять SO_2 у концентраціях в 10-15 разів вище ГПК (10 мг/м^3) не тільки в аварійних ситуаціях, але й у штатній обстановці, що вимагає застосування робочими засобів індивідуального захисту органів дихання (ЗІЗОД), споряджених патронами і фільтруючими коробками, що містять адсорбенти, хемосорбенти або каталізатори для очищення вдихуваного повітря від SO_2 . Питання очищення повітря від SO_2 в ЗІЗОД дотепер не вирішені, про що свідчать оглядові публікації, а також триваючий пошук нових перспективних природних сорбентів діоксиду сірки. На кафедрі неорганічної хімії та хімічної екології вивчаються захисні властивості не тільки клиноптилоліту і морденіту, але й інших природних сорбентів, а саме, базальтового туфу, трепелу та ін., добутих з різних родовищ України. Так, було встановлено, що захисні властивості клиноптилоліту і трепелу помітно підвищуються в результаті модифікування їх хлоридом купруму(II), гідроксидом натрію, гексаметилентетраміном, а також сумішшю цих реагентів. На цей час найбільш актуальним є створення більш активних хемосорбційно-каталітичних композицій для знешкодження діоксиду сірки при його вмісті в повітрі до 15 ГПК (максимальної концентрації токсикантів, при якій можливо застосування полегшених ЗІЗОД – респіраторів).

Ціль даного дослідження – встановити закономірності низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем у присутності комплексів феруму(III), купруму(II) і кобальту(II), нанесених на природний бентоніт.

Для досягнення поставленої мети необхідно розв'язати наступні завдання:

- дослідити фізико-хімічні та структурно-адсорбційні характеристики природного бентоніту;
- вивчити закономірності низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем у присутності комплексів феруму(III), купруму(II) і кобальту(II), нанесених на природний бентоніт;

- вивчити процес низькотемпературного окиснення діоксиду сірки біметальними системами Cu(II)-Fe(III), Co(II)-Fe(III) і Cu(II)-Co(II);
- оцінити перспективу застосування вищезначених біметальних композицій.

ВИСНОВКИ

1. На підставі рентгенофазового аналізу та ІЧ-спектральних досліджень встановлено, що природний бентоніт Дашуковського родовища України є поліфазним мінералом – поряд з основною фазою монтморилоніту в різних кількостях присутні кальцит, α -кварц і аморфний SiO_2 ; домінуюча фаза монтморилоніту характеризується спектральними характеристиками структурних груп, що належать до октаедричної (Al-O) та тетраедричної (Si-O) сіток.
2. Встановлено, що природний бентоніт Дашуковського родовища – структурно неоднорідний мінерал, який характеризується наявністю мікро-, мезо- і макропор.
3. Активність зразків CuL_2 ($X = \text{NO}_3^-$, SO_4^{2-} , Cl^-) стосовно SO_2 визначається природою солі і вмістом купруму(II). У присутності сульфату і нітрату купруму(II) зі збільшенням їх вмісту в зразках зменшується кількість SO_2 , що видаляється з повітря, що обумовлено блокуванням купрумом(II) поверхні природного бентоніту. Встановлено, що зі збільшенням концентрації хлориду купруму(II) захисні (τ_0 і $\tau_{\text{ГДК}}$), сорбційні (q і $q_{\text{пит}}$, $Q_{\text{експ}}$) і кінетичні ($\tau_{1/2}$) параметри реакції окиснення діоксиду сірки киснем зростають, що може бути викликане тим, що тільки хлорид-іони здатні бути переносниками електронів.
4. Поведінка нанесених на бентоніт солей феруму(III) відносно видалення з повітря SO_2 визначається природою солі і її вмістом. У присутності солей феруму(III) зі збільшенням їх вмісту в зразках зменшується кількість SO_2 , що видаляється з повітря. Це обумовлено блокуванням цими солями тих центрів поверхні природного бентоніту, на яких могла б здійснюватися сорбція SO_2 .
5. Встановлено, що хлоридні сполуки купруму(II), кобальту(II) і феруму(III), закріплені на природному бентоніті, при одночасній присутності та при певному співвідношенні компонентів виявляють значний синергетичний ефект.
6. Встановлено, що закріплені на природному бентоніті комплекси купруму(II) і феруму(III), що утворюються в результаті додавання додаткових кількостей хлорид-іонів, каталізують окиснення діоксиду сірки киснем повітря і тільки в їх присутності досягається стаціонарний режим перебігу реакції.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вредные вещества в промышленности.: Справочник для химиков и врачей: В 3 т. / Под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – Л.: Химия, 1977. – Т.3: Неорганические элементарноорганические соединения. – С. 63 - 67.
2. Справочник сернокислотчика / Под ред. К.М. Малина. – М.: Химия, 1971. – С. 67-77.
3. Неводные растворители / Под ред. Т. Ваддингтона. – М.: Химия, 1971. – 376 с.
4. Clarc A.H. Electron-diffraction investigations of gauses sulfur dioxide and trioxide / A.H. Clarc, B. Beagley // Trans. Faraday Soc. – 1971. – V.67, N8. – P.2216-2224.
5. Holder C.M. Structure investigation of sulfur dioxide with gas electronography // J. Chem. Phys. – 1981. – V. 75, N 11. – P. 5325-5329.
6. Yang J. COMPASS Force Field for 14 inorganic Molecules, He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, NO, CO, CO₂, NO₂, CS₂, and SO₂ in Liquid Phases / J. Yang, Y.Ren, A. Tian, H. Sun // J. Phys Chem. B. – 2000, 104, 4951-4957.
7. Химия и периодическая таблица / Под ред. К. Сайто. – М.: Мир, 1982. – С.160.
8. Ионов С.П. Молекулярные орбиты двуокиси серы/ С.П. Ионов, М.А. Порай-Кошиц // Ж. структ. химии. – 1966. – Т.7, № 2. С. 252-257.
9. Bae S.C. Vibronic Relaxation among the Clements Bands of SO₂ from the E-Band Excitation/ S.C. Bae, H.S. Son, G.H. Kim, J.K. Ku // J. Phys. Chem. A.. – 1999. – Vol. 1-3. – P. 7432-7436.
10. Guantes R. High order finite difference methods algorithms far solving Scrodinger equation in molecular dynamics. II Periodic variables / R. Guantes, S.C. Farantos // J. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 113, N 23. – P.10429 – 10437.
11. Prosmiiti R. Assigning the transition from normal to local vibrotional mode in SO₂ by periodic orbits / R. Prosmiiti, S.C. Farantos, H. Guo // Chem. Phys. Lett. – 2000. – N. 311. – P. 241 – 247.
12. Хома Р.Є. Напівемпіричні розрахунки рівноваг в системах діоксид сірки – карбамід – вода методом Монте-Карло / Р.Є. Хома, М.І. Гавриленко, В.І. Никитін // Вісник ОНУ. Сер. хім. – 2004. – Т.9, №2, – С. 28–45.
13. Li S. Infrared spectra, photochemistry, and ab initio calculations of matrix isolated methanethiol/sulfur dioxide complex / S. Li, H. Kurtz, P. Korambath, Y.-S. Li // J. Mol. Struct. – 2000. – Vol. 550-551. – P. 235 – 244.
14. Magnusson E. Hyppercoordinate molecules of second-row elements: d-function or d-orbitals / E. Magnusson // J. Am. Chem Soc. – 1990. – V. 112, N 22. – P.7940-7951.
15. Бек М. Исследование комплексообразования новейшими методами / М. Бек, И. Надьпал: Пер. с англ. С. Л. Давыдовой,– М.: Мир, 1989. – 413 с.
16. Sean A. The structure of the boron trifluoride-sulfur dioxide complex Peebles / A. Sean, S. Linghong, Robert L. Kuczkowski, Lawrence M. Nxumalo, Thomas A. Ford // J. Mol. Struct. – 1998. – Vol. 471, N 1-3. – P. 235-242.
17. Пономаренко С. М Изучение методом ЯМР растворов хлорида алюминия и

тетрахлоралюмината лития в смешанном растворителе тионилхлорид-диоксид серы / С. М. Пономаренко, А. Г. Демахин, В. О. Завельский // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1999. – Т. 42, № 1. С. 66-70.

18. Mews R. Coordination chemistry in and of sulfur dioxide / R. Mews, E. Lork, P.G. Watson, B. Gortler // *Coord. Chem. Rev.* – 2000. – Vol. 197, N 1. – P.277 - 320
19. Sanmartin J. Manganese (II) complexes containing polystyryl diphenylphosphine oxide as ligand and their reactivity with sulfur dioxide / J. Sanmartin, M.R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, C.A. McAuliffe, E. Gomez-Forneas // *Acta Chem. Scand.* – 1997. – Vol. 51. – P. 59-68.
20. Godfrey S.M. Reactivity of trialkylphosphine oxide complexes of divalent cobalt, nickel, copper and zinc with sulfur dioxide. Reversible co-ordination of SO₂ in ligand-bound adducts / S.M. Godfrey, C.A. McAuliffe, G.C. Ranger, D.G. Kelly // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1993. - P. 2809-2815.
21. Sanmartin J. Synthesis of polymer-supported triphenylphosphine oxide complexes of divalent copper and cobalt. A study on their reactivity with sulfur dioxide / J. Sanmartin, M.R. Bermejo, A. Sousa, M. Fondo, C.A. McAuliffe, E. Gomez-Forneas // *Inorg. Chim. Acta.* – 1997. – Vol. 225. – P. 269-278.
22. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Структура и химия поверхности слоистых силикатов. – К.: Наук.думка, 1988. – 248 с.
23. Тарасевич Ю. И., Овчаренко Ф. Д. Адсорбция на глинистых минералах. – К.: Наук.думка, 1975. – 352 с.
24. Овчаренко Ф. Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. – К.: изд-во АНУССР, 1961. – 291 с.
25. Bieseki L., Treichel H., Araujo A. S., Pergher S. B. C. Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays // *Appl. Clay Sci.* – 2013. – Vol. 85. – P. 46–52.
26. Onal M. Swelling and cation exchange capacity relationship for the samples obtained from a bentonite by acid activations and heat treatments // *Appl. Clay Sci.* – 2007. – Vol. 37, N 1. – P. 74–80.
27. Volzone C., Ortiga J. Influence of the exchangeable cations of montmorillonite on gas adsorptions // *Process Saf. Environ. Prot.* – 2004. – Vol. 82, N 2. – P. 170–174.
28. Kharroubi M., Balme S., Henn F., Giuntini J.C., Belarbi H., Haouzi A. Dehydration enthalpy of alkali-cations-exchanged montmorillonite from thermogravimetric analysis // *J. Colloid Interface Sci.* – 2009. – Vol. 329, N 2. – P. 339–345.
29. Chavez-Paez M., Van Workum K., DePablo L., DePablo J. J. Monte Carlo simulations of Wyoming sodium montmorillonite hydrates // *J. Chem. Phys.* – 2016. – Vol. 114, N 3. – P. 1405–1413.
30. Schaef H. T., Loring J. S., Glezakou V. A., Mille, Q. R., Chen J., Owen A. T., Thompson C. J. Competitive Sorption of CO₂ and H₂O in 2:1 Layer Phyllosilicates // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2015. – Vol. 161. – P. 248–257.
31. Kadoura A., Nair A. K. N., & Sun S. Adsorption of Carbon Dioxide, Methane,

- and Their Mixtute by Montmorillonite in the Presence of Water // *Microporous and Mesoporous Mater.* – 2016. – Vol. 225. – P. 331–341.
- 32 Ракитская Т. Л., Эннан А. А., Волкова В. Я. Низкотемпературная каталитическая очистка воздуха от монооксида углерода. – Одесса: Экология, 2005. – 191 с.
- 33 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.
- 34 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.
- 35 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, N 7. – P. 1277-1289.
- 36 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.
- 37 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.
- 38 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.
- 39 Hong A.P., Bahnemann 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, N 24. – P. 6245-6251.
- 40 Голодов В.А. Окисление диоксида серы в водных растворах / В.А. Голодов, Л.В. Кашникова // *Успехи химии.* – 1981. – Т. 57, Вып.11. – С. 1796-1814.
- 41 Голодов В.А. Реакции двуокиси серы с комплексами металлов IB и VIII группы периодической системы / В.А. Голодов, Ю.И. Панов, Л.В. Кашникова // *Комплексные соединения в катализе: Тр. ИОКЭ АН КазССР.* – Алма-Ата: Наука КазССР, 1980. – Т.22. – С. 130-141.
- 42 Дорфман Я.А. Жидкофазный катализ / Я.А. Дорфман. – Алма-Ата: Наука КазССР, 1981. – 364 с.
- 43 Conklin M.H. Metal ion-sulfur(IV) chemistry. 1. Structure and thermodynamics of transient copper(II)-sulfur(IV) complexes / M.H. Conklin, M. R. Hoffmann // *Environ. Sci. Technol.* – 1988. – Vol. 22, No 8. – P. 883–891.
- 44 Conklin M.H. Metal ion-sulfur(IV) chemistry. 2. Kinetic studies of the redox chemistry of copper(II)-sulfur(IV) complexes / M.H. Conklin, M.R. Hoffmann // *Environ. Sci. Technol.* – 1988. – Vol. 22, No 8. – P. 891–898.
- 45 Conklin M.H. Metal ion-sulfur(IV) chemistry. 3. Thermodynamics and kinetics of transient iron(III)-sulfur(IV) complexes / M.H. Conklin, M.R. Hoffmann // *Environ. Sci. Technol.* – 1988. – Vol. 22, No 8. – P. 899-907.
- 46 Reddy K.B. Redox cycling of iron in atmospheric water: the important role of

- sulphite / K.B. Reddy, N. Coichev, R. Eldik // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* – 1991. – P. 481-483.
- 47 Reddy K.B. Kinetics and mechanism of the sulfite-induced autoxidation of Fe(III) in acidic aqueous solution / K.B. Reddy, R. Eldik // *Atmos. Environ.* – 1992. – Vol. 26A, No 4. – P. 661-665.
- 48 Brandt C. 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 / C. Brandt, I. Fabian, R. Eldik // *Inorg. Chem.* – 1994. – Vol. 33, No 4. – P. 687-701.
- 49 Ракитская Т.Л. Модифицированный ионами меди(II) природный клиноптилолит в реакции низкотемпературного окисления диоксида серы / Т.Л. Ракитская, Т.А. Кюсе, Е.В. Каменева, А.В. Ярыч, В.Я. Волкова // *Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”*. – 2013 – Т. 26 (65), вип. № 4. – С. 345-357.
- 50 Rakitskaya T.L. Solid-State Compositions for Low-Temperature Sulphur Dioxide Oxidation Consisting of Natural Clinoptilolite, Copper(II) and Halide Ions / T.L. Rakitskaya, E.V. Kameneva, T.A. Kiose and V.Ya. Volkova // *Solid State Phenomena.* – 2015. – Vol. 230, P. 291-296.
- 51 Пат. № 98970 Україна, МПК⁷ B01 J 23/75 Композиція для очистки повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Кюсе Т.О. заявник та патентовласник ОНУ імені І.І. Мечникова. – № u 2014 13349; заяв. 12.12.2014; надр. 12.05.2015, Бюл. № 9.
- 52 Голодов В.А. Каталитическое окисление двуокиси серы синергической системой Cu(II)-Fe(III) в водных растворах / В.А. Голодов, Ю.М. Шиндлер // *Комплексные соединения в катализе: Тр. ИОКЭ АН КазССР.* – Алма-Ата: Наука КазССР, 1984. – Т.23. – С. 190-213.
- 53 Голодов В.А. О синергизме гомогенных катализаторов на основе галоидных солей Cu(II) и Fe(III) в реакции окисления SO₂ / В.А. Голодов, Л.В. Кашникова // *Кинетика и катализ.* – 1988. – Т. 22, Вып. 3. – С. 793-794.
- 54 Atkinson R. Rate constants for the reactions of the OH radical with NO₂ (M=Ar and N₂) and SO₂ (M=Ar) / Atkinson R., Perry R. A., Pitts L. N. // *J. Chem. Phys.* – 1976. – Vol. 65, No.1. – 306-310.
- 55 Ракитская Т.Л. Фосфин. Физико-химические свойства и практические аспекты улавливания : монография / Т.Л. Ракитская, А.А. Эннан. – Одесса: Астропринт, 2012. – 208 с.
- 56 Dellisanti F., Minguzzi V., Valdre G. Thermal and structural properties of Ca-rich montmorillonite mechanically deformed by compaction and shear // *Applied Clay Science.* – 2006. – Vol. 31. – P. 282–289.
- 57 Nogueira F.G.E., Lopes J.H., Silva A.C., Lago R.M., Fabris J.D., Oliveira L.C.A. Catalysts based on clay and iron oxide for oxidation of toluene // *Applied Clay Science.* – 2011. – Vol.51. – P. 385–389.
- 58 Ракитська Т.Л. Адсорбційні властивості природних сорбентів відносно діоксиду сірки / Т.Л. Ракитська, Т.О. Кюсе, О.В. Каменева, О.В. Михайлова // *Вісн. Одеськ. нац. ун-ту. Хімія.* – 2011. – Т.16, вип.14. – С. 91-94.
- 59 Ракитская Т.Л. Адсорбционные свойства природных сорбентов относи-

- тельно диоксида серы и паров воды / Т.Л. Ракитская, Т.А. Киосе, А.В. Каменева // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2014. – Т. 5, № 1. – С. 56-63.
- 60 Пат. № 90513 Україна, МПК В01 J 23/72 Спосіб отримання каталізатора для очистки повітря від діоксиду сірки / Ракитська Т.Л., Киосе Т.О, Каменева О.В. ; заявник та патентовласник ОНУ імені І.І. Мечникова. – № и 2014 00512; заяв. 20.01.2014 ; надр. 26.05.2014, Бюл. № 10.
- 61 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.
- 62 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.
- 63 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.
- 64 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.
- 65 Ермаков А.Н., Пурмаль А.П. Каталитический механизм «некаталитического автоокисления сульфита // *Кинетика и катализ.* – 2001. – Т. 42, № 4. – С. 531-542.
- 66 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.
- 67 Ермаков А.Н., Ларин И.К., Угаров А.А., Пурмаль А.П. О катализе ионами железа окисления SO_2 в атмосфере // *Кинетика и катализ.* – 2003. – Т. 44, № 4. – С. 524-537.
- 68 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
- 69 Weschler, C.J., Mandich, M.L., Graedel, T.E. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets // *Atmospheres.* – 1986. – Vol. 91, N D4. – P. 5189-5204.