

Механизм окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы

Р.В. Смотраев¹, Е.А. Манидина²

¹ Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск, Украина, smotr00@rambler.ru

² Запорожская государственная инженерная академия, г. Запорожье, Украина, manidinae@rambler.ru

Аннотация

Исследован процесс окисления ионов железа (II) кислородом воздуха в присутствии диоксида серы в водном растворе. Установлено влияние концентрации реагентов и pH среды на термодинамику и кинетику процессов, протекающих в системе Fe²⁺-Fe³⁺-H₂O-SO₂-O₂. Установлено, что процесс окисления диоксида серы и ионов железа (II) происходит с большой степенью превращения и высокой скоростью не в реакционном объеме, а на поверхности осадков гидроксида и сульфита железа (II). Предложен механизм процесса окисления диоксида серы и ионов железа (II) в системе Fe²⁺-Fe³⁺-H₂O-SO₂-O₂, включающий образование реактивных форм кислорода (активированного сульфита железа (II) и атомарного кислорода).

Abstract

The process of iron (II) ions oxidation by atmospheric oxygen in the presence of sulphur dioxide in water solution have been studied. The influence of the reactants concentrations and pH into thermodynamics and kinetics of the processes taking place in the system Fe²⁺-Fe³⁺-H₂O-SO₂-O₂ have been established. It was found that the process of sulphur dioxide and iron (II) ions oxidation occurs with a high degree of conversion not in the reaction chamber, but on the surfaces of iron (II) hydroxide and sulphite precipitates. Suggested the mechanism of sulphur dioxide and iron (II) ions oxidation process, containing the formation of reactive oxygen (activated iron (II) sulphite and atomic oxygen).

Ключевые слова: ионы железа (II), ионы железа (III), диоксид серы, окисление, кислород, сульфит железа

Введение

Вопросы окисления ионов железа(II) в водных растворах являются актуальными в процессах водоочистки, очистки промышленных газов, электролитического осаждения железа, гидрометаллургических процессах и т.д. Брутто реакция процесса окисления ионов железа(II) в подкисленной воде имеет вид (Эммануэль и др., 1984):

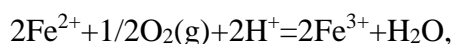


Протекание данного процесса прямым путём является маловероятным, т.к. необходимо одновременное соударение девяти частиц, восемь из которых имеют положительный заряд. Поэтому предложены разные механизмы, описывающие многостадийное протекание этого процесса.

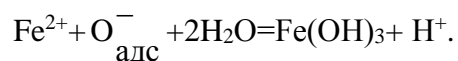
В работе (Эммануэль и др., 1984) приведена многостадийная схема протекания процесса через образование радикалов кислорода (супероксид, гидропероксильный

радикал, перекись водорода). Лимитирующей стадией процесса является реакция окисления ионов железа (II) растворённым кислородом с образованием ионов железа (III) и $O_2^{\cdot-}$. При сложении всех стадий процесса получается полное стехиометрическое уравнение, описывающиеся вышеприведенной брутто реакцией.

В работах (Белопольский и др., 1948; Гецкин и др., 1956) было установлено, что в присутствии свободной серной кислоты окисление ионов железа (II) является реакцией второго порядка по отношению к железу, при этом повышение концентрации серной кислоты в растворе приводит к резкому снижению скорости окисления, а повышение температуры приводит к резкому росту скорости окисления. Брутто реакция для окисления ионов железа (II) в присутствии серной кислоты, по мнению авторов работы (Гецкин и др., 1956), может быть представлена в ионном выражении:



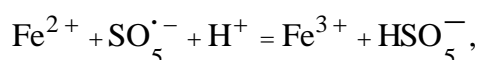
Установлено (Гецкин и др., 1956), что окисление ионов железа (II) кислородом воздуха в воде протекает при одновременном уменьшении pH раствора. Это является следствием совместного протекания реакции окисления и гидролиза окисленных соединений железа при pH от 3 до 7 единиц. Независимо от начального значения pH, конечное его значение устанавливалось в пределах 2.8-3 и при дальнейшей продувке кислородом воздуха не изменялась, при этом окисление железа при pH ниже 3 практически не идёт. Авторы работы предполагают, что в условиях эксперимента растворённый кислород адсорбируется на поверхности осадков гидроксида железа (III) и активируется. Гидроксид железа (III) выступает своеобразным катализатором процесса окисления, а суммарная реакция окисления схематично выражается уравнением:

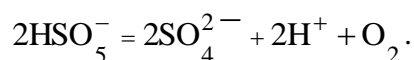


Эта реакция является мономолекулярной по отношению к железу. Установлен температурный коэффициент скорости реакции, который равен 2,08 (Гецкин и др., 1956), что говорит о кинетическом характере протекание процесса.

В ряде работ (Claudia R. Martins et al., 1999; Muzadi and Kotze, 2013; Upton and Adams, 1982) рассмотрено применение диоксида серы для ускорения процесса окисления ионов железа (II) в водных растворах кислородом воздуха. Авторы установили, что скорость переноса кислорода в жидкой фазе ограничивает скорость окисления ионов железа (II). Установлено, что на процесс окисления ионов (II) влияют такие факторы, как pH, температура, концентрация диоксида серы в газовой смеси и концентрации растворённого кислорода в растворе (Upton and Adams, 1982). Оптимальная концентрация диоксида серы в газовой смеси для исследуемых условий составила примерно 2 % об. (Muzadi and Kotze, 2013).

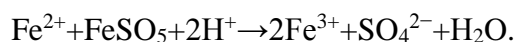
В работах (Muzadi and Kotze, 2013; Van Rooyen et al., 2007) предложен радикальный механизм каталитического действия ионов железа на процесс окисления растворённого диоксида серы кислородом. Вначале происходит медленное формирование сульфита железа и разложение на сульфитный радикал, который быстро реагирует с кислородом с образованием пероксомоносульфата радикала, являющегося окислителем ионов железа(II):





Отмечено, что неполное окисление железа ионов железа (II) объясняется протеканием обратной реакции за счет окисления диоксида серы.

Жэнгом и др. (Zhang W. et al., 2000) сделано предположение об образовании активированного комплекса FeSO₅ в результате реакции между сульфитом железа (II) и молекулой кислорода, который является ответственным за окисление железа (II) и диоксида серы в соответствии с реакцией



Ими высказано также предположение о том, что смешанный железо-сульфитный комплекс Fe(III)-S(IV)-Fe(II) является промежуточным соединением при окислении железа (II) смесью SO₂/O₂.

Целью данной работы является определение влияния концентрации реагентов и pH среды на процесс окисления ионов железа (II) в присутствии диоксида серы, обоснование механизма окисления ионов железа (II) диоксидом серы в водных растворах.

Методики исследования

В качестве исходных реагентов использовали электрохимически обработанные растворы хлорида натрия; растворы хлорида железа (II) и (III); газозвдушная смесь с диоксидом серы. Электрохимически обработанные растворы хлорида натрия (марки х.ч.) получали в бездиафрагменном электролизёре с железными электродами при следующих условиях: напряжение на электродах (12÷24) В, сила тока (0.5÷2,5) А, исходная концентрация хлорида натрия 0.01÷0.1 г/л. Диоксид серы получали разложением сульфита натрия (марки х.ч.) концентрированной серной кислотой (марки х.ч.). Концентрация диоксида серы в газозвдушной смеси 0.47-4.01 г/м³. pH=3,1-7.85 регулировали добавлением соляной кислоты (марка х.ч.) и гидроксида натрия (марка х.ч.). Растворы хлоридов железа получали путём добавления хлоридов железа (II) и (III) (марки х.ч.) в дистиллированную воду. Суммарная начальная концентрация ионов железа (II) и (III) в растворе 18-80 мг/л. Все исходные реагенты были приобретены в ОАО «Реагент» (Днепропетровск, Украина).

Концентрацию железа в растворе определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Концентрацию диоксида серы в газовой смеси и в растворах определяли турбодиметрическим методом с гликолевым реагентом. Для анализа использовали электрофотоколориметр КФК-02.

Окисление ионов железа (II) и диоксида серы проводили в аспираторе при барботаже газозвдушной смеси через растворы, содержащие ионы железа. Расход газозвдушной смеси 1 л/мин, температура газозвдушной смеси и раствора в аспираторе 22 °С.

Результаты исследования и их обсуждение

Возможные основные реакции (без учета образования промежуточных перекисных соединений, атомарного кислорода и адсорбционных комплексов), протекающие в системе Fe²⁺-Fe³⁺-H₂O-SO₂-O₂, и их константы равновесия при 20 оС представлены в табл.1.

Приведенные в таблице 1 реакции условно можно разделить на кислотно-основные (1-10) и окислительно-восстановительные (11-30).

Равновесие реакций диссоциации воды и гидросульфит-ионов (1 и 4) и реакций диоксида серы с водой или гидроксидом железа (III) (2, 3, 9, 10) смещено в сторону исходных продуктов. Увеличение pH растворов приведет к еще большему смещению равновесия в сторону исходных продуктов в реакциях растворения диоксида серы и диссоциации гидросульфит-иона (2-4). Введение в реакционную среду гидроксид-ионов и гидроксида железа (II) (реакции 5-8) приводит к смещению равновесия в сторону образования сульфит-ионов.

Практически все окислительно-восстановительные реакции (кроме реакций 16, 18 и 29) протекают с достаточно высокими константами равновесия, следовательно, равновесие сдвинуто в сторону образования продуктов реакции.

Таблица 1 Основные реакции в системе Fe^{2+} - Fe^{3+} - H_2O - SO_2 - O_2 и их константы равновесия при температуре 20 °C

№	Реакции	$lg(K_p^{20})$
1	$H_2O=H^++OH^-$	-14.160
2	$SO_2(g)+H_2O=2H^++SO_3^{2-}$	-8.726
3	$SO_2(g)+H_2O=H^++HSO_3^-$	-1.556
4	$HSO_3^-=SO_3^{2-}+H^+$	-7.170
5	$SO_2(g)+OH^-=H^++SO_3^{2-}$	5.434
6	$SO_2(g)+OH^-=HSO_3^-$	12.603
7	$Fe(OH)_2+H^++HSO_3^-=Fe^{2+}+SO_3^{2-}+2H_2O$	6.130
8	$Fe(OH)_2+SO_2(g)=Fe^{2+}+SO_3^{2-}+H_2O$	4.574
9	$Fe(OH)_3+1,5H^++1,5HSO_3^-=Fe^{3+}+1,5SO_3^{2-}+3H_2O$	-7.103
10	$Fe(OH)_3+1,5SO_2(g)=Fe^{3+}+1,5SO_3^{2-}+1,5H_2O$	-9.438
11	$SO_2(g)+0,5O_2(g)=SO_3(g)$	12.721
12	$SO_2(g)+H_2O+0,5O_2(g)=2H^++SO_4^{2-}$	37.265
13	$SO_2(g)+0,5O_2(g)+OH^-=SO_4^{2-}+H^+$	51.425
14	$HSO_3^-+0,5O_2(g)=H^++SO_4^{2-}$	38.821
15	$SO_3^{2-}+0,5O_2(g)=SO_4^{2-}$	45.991
16	$2Fe^{2+}+1/2O_2(g)+H^+=2Fe^{3+}+OH^-$	0.969
17	$2Fe(OH)_2+1/2O_2(g)+H_2O=2Fe(OH)_3$	17.698
18	$2Fe^{2+}+1/2O_2(g)+H_2O=2Fe^{3+}+2OH^-$	-6.111
19	$2Fe^{2+}+1/2O_2(g)+2H^+=2Fe^{3+}+H_2O$	8.049
20	$2Fe^{2+}+O_2(g)+SO_2(g)=2Fe^{3+}+SO_4^{2-}$	26.682
21	$2Fe^{2+}+O_2(g)+H^++HSO_3^-=2Fe^{3+}+SO_4^{2-}+H_2O$	27.460

22	$2\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2(\text{g}) + \text{HSO}_3^- = 2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^-$	20.380
23	$2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	10.584
24	$2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^- = 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	24.744
25	$2\text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	11.362
26	$2\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	14.947
27	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SO}_3^{2-} = 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	5.298
28	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{HSO}_3^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	1.713
29	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SO}_2(\text{g}) = 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	0.935
30	$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{SO}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^- = 2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	15.095

Окислению диоксида серы и восстановлению ионов железа (III) способствует наличие гидроксо-ионов (увеличение pH) и, наоборот, увеличение pH приводит к смещению равновесия реакции окисления ионов железа (II) в сторону исходных продуктов.

Процесс окисления ионов железа(II) наиболее полно протекает при окислении гидроксида железа (II) кислородом (реакция 17) либо в присутствии диоксида серы (реакции 20) в нейтральной среде. Введение в реакционную среду сульфит-ионов (реакции 21-22) позволяет сместить равновесии реакции в сторону продуктов и в кислой среде. Эти выводы подтверждают результаты расчета стандартной электродвижущей силы (э.д.с.) реакций (14, 17, 18, 25, 27) для разных значений pH, представленные на рис.1. Значения э.д.с. реакций окисления диоксида серы (14, 25, 27) растут при увеличении pH реакционной среды. Реакция 17 протекает без образования H^+ либо OH^- , поэтому э.д.с. реакции в области существования гидроксида железа (II) ($\text{pH}=6-14$) не зависит от pH реакционной среды. При этом значение э.д.с. этой реакции существенно выше значений э.д.с. реакции 18 во всем промежутке pH, что также подтверждает ранее сделанный вывод о большей вероятности окисления железа (II) из его гидроксидной формы.

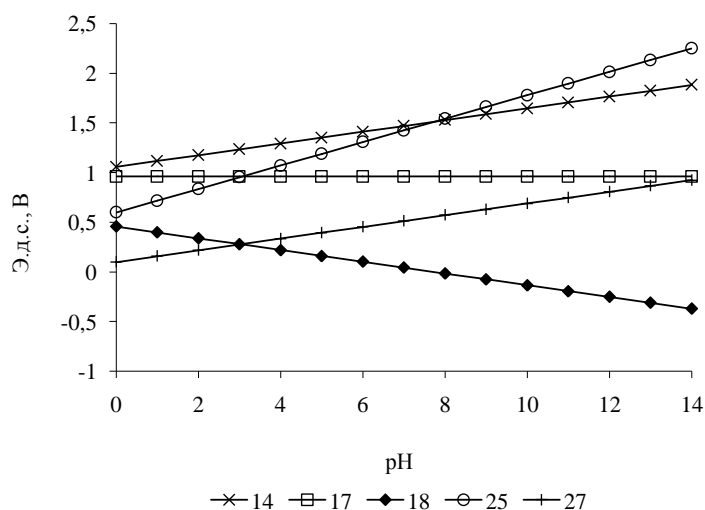
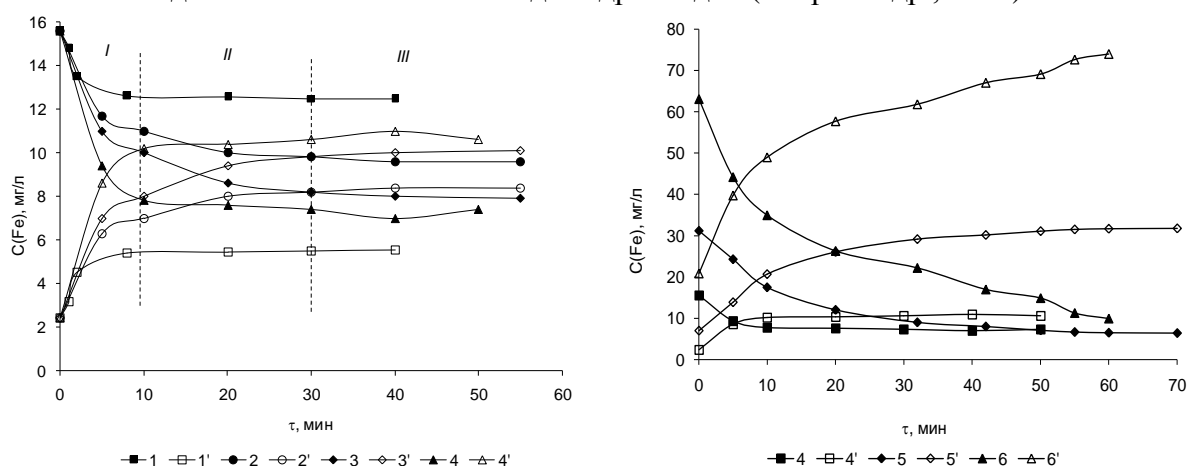


Рисунок 1 Зависимость стандартной электродвижущей силы реакций от pH среды

В реальных условиях, как на термодинамику, так и на кинетику процессов, протекающих в системе Fe^{2+} - Fe^{3+} - H_2O - SO_2 - O_2 , будут влиять концентрации (активности) реагентов, температура, растворимость диоксида серы и кислорода в воде, значительно зависящая от pH среды.

На рис. 2 приведены зависимости концентрации ионов железа (II), ионов железа (III) от продолжительности окисления. Процесс окисления проводился в растворах хлоридов и сульфатов железа (общее содержание железа 18, 38, 84 мг/л, начальное pH=7.85) воздухом, содержащим примеси диоксида серы ($C_{д.с.}=0; 1.05; 1.88; 4.01$ г/м³).

Как видно из представленных зависимостей (рис.2а) в отсутствие диоксида серы в воздухе, концентрация ионов железа(II) резко падает в течение 2 минут и выходит на постоянное значение через 10 минут после начала реакции (степень превращения ионов железа(II) - $\alpha=20$ %). При введении в реакционную среду диоксида серы концентрация ионов железа(II) резко падает в течение приблизительно 10 минут (I этап) и далее в течение еще 10-20 минут (II этап) выходит на постоянное значение (III этап) через 30 минут от начала реакции. Максимальная степень превращения ионов железа(II) для рассматриваемых условий равна $\alpha=55$ %. При этом можно отметить, что скорость процесса окисления ионов железа (II) в присутствии диоксида серы выше, чем в его отсутствие. Такой характер изменения концентрации ионов железа(II) косвенно подтверждает сделанный выше вывод о большей вероятности окисления ионов железа(II) из его гидроксидной формы, т.к при начальной pH растворов все железо находится исключительно в виде гидроксидов (Петров и др., 1990).



а) $C_{Fe}=18$ мг/л;

б) $C_{д.с.}=4,01$ г/м³;

$C_{д.с.}$ (г/м³): 1,1' - 0; 2,2' - 1.08; 3,3' - 1.88; 4,4' - 4.01
 C_{Fe} (мг/л): 4,4' - 18; 5,5' - 38; 6,6' - 84

Рисунок 2 Зависимость концентрации Fe^{2+} (1-6) и Fe^{3+} (1'-6') от времени реакции при разной концентрации диоксида серы в воздухе (а) и ионов железа в растворе (б)

Вероятно, I и II этапы (рис.2а) описывают окисление гидроксида железа(II), большая часть которого к концу I этапа растворяется из-за понижения pH среды или окисляется, а остатки покрываются образовавшимся гидроксидом железа (III), что объясняет наличие II этапа, во время которого, более медленно растворяются остатки гидроксида железа (II), покрытые гидроксидом железа (III). Кроме того, введение в реакционную среду диоксида серы приводит к образованию малорастворимого сульфита железа (II), который образует активированный комплекс с кислородом (Zhang W. et al., 2000) и является сильным окислителем как для железа (II) так и для диоксида серы. Все три

процесса (окисление и растворение гидроксида железа (II), образование сульфита железа (II)) гетерофазные и протекают на поверхности осадка, следовательно, их скорости в значительной мере зависят от поверхности осадка, которая при постоянной исходной концентрации гидроксида железа (II) в растворах будет приблизительно постоянной. Увеличение исходной концентрации гидроксида железа (II) в растворах должно приводить, как к росту поверхности твердой фазы и, соответственно, к ускорению процесса окисления и образования сульфита железа, так и к образованию более крупных частиц гидроксида железа (II) – увеличение продолжительности растворения. Это подтверждается характером изменения концентрации ионов железа (II) от времени реакции при разной исходной концентрации ионов железа в растворе (рис.2б). Увеличение начальной концентрации железа растягивает продолжительность и I и II этапов окисления ионов железа (II). При этом, в связи с замедлением процесса растворения гидроксида железа (II), увеличивается степень превращения ионов железа (II) до $\alpha=87\%$ ($C_{Fe}=84$ мг/л).

Для установления механизма влияния диоксида серы и pH раствора на процесс окисления ионов железа (II) были получены зависимости pH реакционной среды и количества поглощенного диоксида серы от времени реакции, соответственно рис.3, 4.

Значения pH растворов резко падают в течение 2-10 минут и далее плавно уменьшаются до постоянного значения, равного 1.6-2.8 в зависимости от концентрации диоксида серы в воздухе (рис.3). Следовательно, в присутствии диоксида серы равновесие в системе $Fe^{2+}-Fe^{3+}-H_2O-O_2$ наступает при гораздо меньшем значении pH, чем при окислении воздухом, что может косвенно подтверждать образование активного сульфита железа (II).

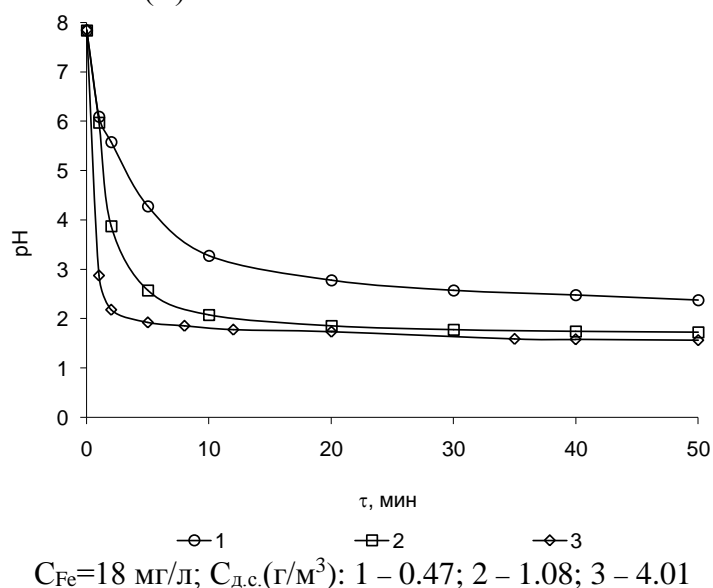


Рисунок 3 Зависимость pH реакционной среды от времени реакции

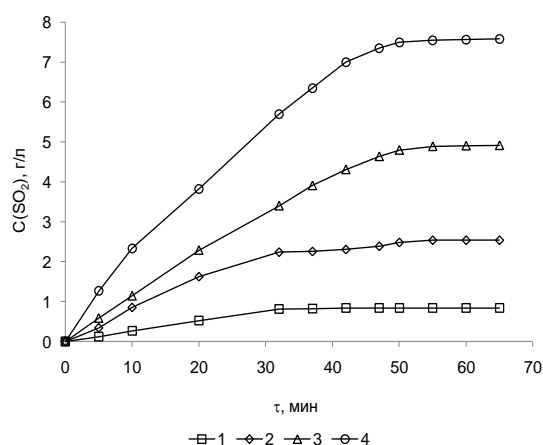
Концентрация диоксида серы, поглощенного растворами (за счет абсорбции диоксида серы раствором и в результате окисления диоксида в триоксид серы с образованием в воде серной кислоты), растет до определенного значения, равновесного с концентрацией диоксида серы в воздухе (рис.4а). При этом поглощение длится от 32 до 55 минут для принятых условий, т.е. на всех этапах окисления ионов железа (II).

Для того чтобы выяснить, как влияют степень окисления железа и его соединения на окисление диоксида серы были проведены исследования в трех разных растворах: исходный электрохимически обработанный раствор с pH=7.85 (все железо связано в гидросоединения) и pH=3.1 (железо (II) находится в ионном виде, железо (III)

связано в гидроксо соединения); раствор хлорида железа (II) с pH=7.85; раствор хлорида железа (III) с pH=7.85.

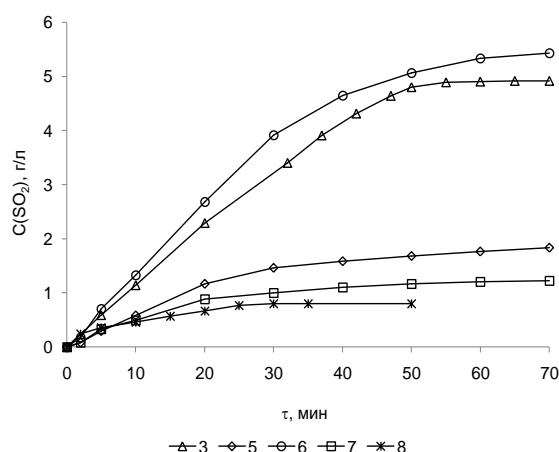
Уменьшение pH исходного раствора (и исключение из реакционной среды гидроксида железа (II)) приводит к уменьшению концентрации диоксида серы в 2.7 раза. При использовании раствора хлорида железа (II) наблюдается незначительное (10 %-ое) увеличение концентрации диоксида серы в растворе, что связано с небольшим увеличением концентрации железа (II) по сравнению с электрохимически обработанным раствором. В растворе хлорида железа (III) концентрация диоксида серы наименьшая, близкая к концентрации диоксида серы при поглощении его дистиллированной водой (отличие в 30 % объясняется образованием сульфитов железа и окислительной способностью железа (III)).

Исходя из результатов термодинамических расчетов и полученных экспериментальных данных, можно сделать вывод, что на процесс окисления как ионов железа(II) так и диоксида серы в водных растворах в первую очередь влияет наличие гидроксида железа (II). Визуальное наблюдение за состоянием реакционных сред в ходе реакции подтверждает этот вывод: хлопьеобразный зеленоватый осадок гидроксида железа (II) в ходе реакции превращается в более плотный кристаллический оранжевый осадок оксигидроксида железа (окончание этапа II), после чего процесс поглощения диоксида серы постепенно прекращается.



а) $C_{Fe} = 18 \text{ мг/л}$;

$C_{д.с.}(\text{г/м}^3)$: 1 – 0.47; 2 – 1.08; 3 – 1.88; 4 – 4.01



б) $C_{д.с.} = 1.88 \text{ г/м}^3$; $C_{Fe} = 18 \text{ мг/л}$

3 – исходный раствор, pH=7.85;

5 – исходный раствор, pH=3.1;

6 – раствор Fe^{2+} , pH=7.85;

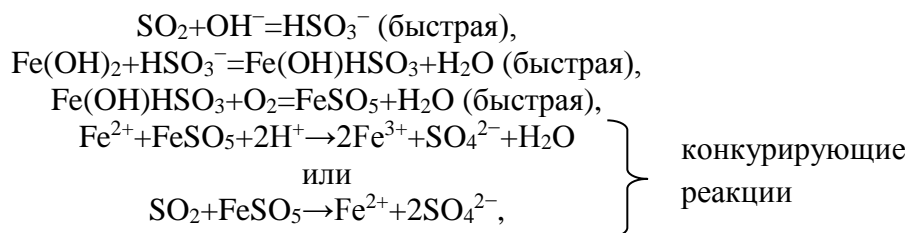
7 – раствор Fe^{3+} , pH=7.85;

8 – вода дистиллированная

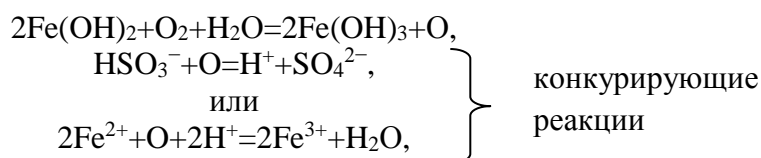
Рисунок 4 Зависимость концентрации диоксида серы в растворе от времени реакции при разной концентрации диоксида серы в воздухе (а) и для разных растворов железа (б)

На основании приведенных исследований, можно предположить, что процесс окисления диоксида серы и ионов железа (II) происходит с большой степенью превращения и высокой скоростью не в реакционном объеме, а на поверхности хлопьев гидроксида железа (II) и при наличии сульфитов железа. Собственно гидроксид железа (II) не является окислителем для диоксида серы, но в данных условиях выступает своеобразным катализатором для образования активированного сульфита железа (II), которая ускоряет процесс окисления как железа (II), так и

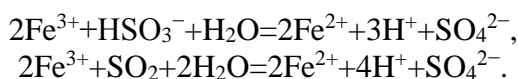
диоксида серы. Возможный механизм процесса окисления, при начальном рН раствора больше 7, можно представить следующими стадиями (уравнениями):



На ряду с приведенными реакциями, описывающими механизм процесса окисления железа (II) в присутствии диоксида серы, в реакционной среде протекают реакции характерные для обычного процесса окисления железа (II) кислородом воздуха, которые также могут проходить через стадию образования реактивной формы кислорода (например, атомарного кислорода), которая ускоряет процесс окисления диоксида серы:



и реакции восстановления железа(III)



Равновесие всего процесса, описанного по данному механизму, достигается достаточно быстро при полном отсутствии гидроксоформ железа(II), т.е. при рН < 3.

Выводы

Использование газовой смеси с содержанием диоксида серы позволяет достаточно эффективно, в особенности в присутствии гидроксида железа (II), производить окисление железа (II) с образованием серной кислоты. На степень превращения реагентов и скорость процессов окисления влияют начальное значение рН среды и концентрации реагентов.

Процесс окисления диоксида серы и ионов железа (II) происходит с большой степенью превращения и высокой скоростью не в реакционном объеме, а на поверхности осадка гидроксида или сульфита железа (II).

На основании термодинамических расчетов и экспериментальных исследований кинетики

реакций, протекающих в системе Fe^{2+} - Fe^{3+} - H_2O - SO_2 - O_2 предложен механизм процесса окисления, включающий образование реактивных форм кислорода (активированного сульфита железа (II) и атомарного кислорода), которые ускоряют окисление железа (II) и диоксида серы и делают его более полным.

Литература

Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики: Учебник для хим. фак. ун-тов. – 4-е изд, перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с., ил.

Белопольский А.П., Урусов В.В. Окисление ферросульфата в растворе со свободным кислородом. *ЖЛХ*. 1948. Т.21, № 9. С.903 - 916.

Гецкин Д. С., Пономарев В. Д. О механизме окисления ионов двухвалентного железа кислородом в гидрометаллургии цинка. *ЖЛХ*, 1956, Т.29, № 7. с. 981-987.

Muzadi, P., Kotze, M. 2013. A new development in the oxidative precipitation of Fe and Mn by SO₂/air. Base Metals Conference 2013. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg.

Upton, Ernest J. and Adams, V. Dean, "Catalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Wastewater" (1982). Reports. Paper 49. http://digitalcommons.usu.edu/water_rep/49

Van Rooyen, J., Archer, S., and Fox, M. 2007. Manganese removal from cobalt solutions with dilute sulphur dioxide gas mixtures. Southern African Hydrometallurgy Conference 2007. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg.

Zhang W., Muir D., Singh P. Iron (II) oxidation by SO₂/O₂ in acidic media. Part II. *Effect of copper «Hydrometallurgy»*, **58** (2000), p. 117–125.

Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В. и др. Электролитическое осаждение железа /Под ред. Г.Н.Зайдмана.- Кишинев: «ШТИИИИЦА», 1990.- с 191.