

**Фролова Л.А.**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет»

## **ФЕРИТИ ЯК ЕФЕКТИВНІ МАГНІТНІ АДСОРБЕНТИ ДЛЯ ВИДАЛЕННЯ КАТІОНІВ ХРОМУ (III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ**

*Плазмовим методом синтезовані магнітні адсорбенти. Досліджено процес адсорбції катіонів хрому (III) феритними адсорбентами. Вивчена кінетика процесу. У роботі показано, що використання магнітокерованих сорбентів дозволяє з високою ефективністю очищати стічні води від хрому (III). Встановлено, що при видаленні катіонів Cr(III) ефективність адсорбентів слідувала за порядком зменшення наступним чином  $NiFe_2O_4 > (CrFe)_2O_3 > MnFe_2O_4 > Fe_3O_4 > CoFe_2O_4$ .*

**Ключові слова:** шпінель, ферит, катіони хрому, адсорбція, ступінь сорбції.

**Постановка проблеми.** Ферити – це магнітні матеріали з кубічною шпінельною структурою, які мають широку область використання. Властивості феритів залежать від катіонного складу, морфології частинок, що обумовлена умовами проведення технологічного процесу. Зараз багато дослідників вивчають вплив різних параметрів синтезу на технологічні властивості феритів. Наприклад, наноматеріали складу  $MeFe_2O_4$  ( $Me = Fe, Mn, Co$  і  $Ni$ ) з розміром частинок у діапазоні 50-10 нм були отримані гідрофразними методами [1; 2]. Автори [3] приводять технологію отримання шпінельних феритів плазмохімічним методом. Нанодисперсні ферити мають широку область застосування. Достатньо новим напрямком є їх використання у природоохоронних технологіях, що стосуються видалення важких металів.

Сполуки хрому (III), а особливо хрому (VI), токсичні для людини і тварин, тому розробка нових методів та технологій очищення стічних вод (далі – СВ) дуже актуальна.

**Постановка завдання.** Є багато ефективних технологій очищення хромвміщуючих стічних вод (ХСВ) від катіонів хрому: реагентний, електрохімічний, мембранний. Отже, метою статті є вивчення кінетики процесу використання магнітокерованих сорбентів для ефективного очищення стічних вод від хрому (III).

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Перспективним є застосування сорбційних технологій. В останні роки адсорбція показала перспективні та ефективні результати як у технологіях очищення питної води, так і стічних вод промисловості. Синтезовано і застосовано ряд адсорбентів для обробки забруднюючих речовин, таких як катіони металів, барвники, фармацевтичні продукти у розчинах [4].

Проте для того, щоб ефективно застосовувати у різних галузях промисловості адсорбційні методи

очищення, необхідно вирішити деякі проблеми їх використання, такі як високі капітальні витрати, складне відокремлення адсорбенту від розчину, складні процеси синтезу. Перевагами технологій, що використовують адсорбенти, є високий ступінь очищення, висока ємність, прості способи регенерації і можливість багаторазового використання. Але більшість з них мають високу вартість, тому актуальним є використання дешевих адсорбентів або хемосорбентів, які за ефективністю не поступаються вартісним аналогам.

Для очищення ХСВ використовують адсорбенти різної природи, структури та механізму дії. Наприклад, адсорбентами, що широко використовуються для очищення води від катіонів хрому, є активоване вугілля, силікагель, цеоліт, глинисті мінерали. Є низка наукових досліджень, пов'язаних із дослідженням можливості використання в якості адсорбентів відходів. Сільськогосподарські відходи як адсорбенти являють привабливий варіант через їх низьку вартість та велику кількість. Були проведені численні дослідження з розробки дешевих ефективних адсорбентів, що містять природні біополімери.

Однак ці види адсорбентів мають один спільний недолік – вони потребують тривале виділення із розчину, що збільшує експлуатаційні витрати. Для запобігання цієї проблеми деякі дослідники пропонують магнітні матеріали, що можуть бути перспективними адсорбентами, які можна легко відокремити від розчину за допомогою магнітного поля [5]. Магнітні адсорбенти (далі – МА) можуть забезпечити швидке та ефективне розділення суспензій.

У даній роботі пропонується технологія виділення катіонів хрому магнітною сепарацією для вирішення проблеми захисту навколишнього середовища.

### Методика проведення експерименту

Для синтезу магнітних сорбентів використовували відповідні сульфати. Наночастинки  $\text{MeFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{Me} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$  и  $\text{Ni}$ ) отримували методом хімічного осадження з водного розчину солей феруму (II), сульфату та манган (II) сульфату та нікель, кобальт (II) сульфату методом, що детально описаний у [6]. Одержану суспензію розділяли на магнітному фільтрі та висушували при температурі 100–150°C протягом 2 часів.

Рентгенофазовий аналіз зразків проводився на дифрактометрі ДРОН-2. Режим роботи джерела рентгенівського випромінювання 40 кВ, 30 мА. Діапазон кутів сканування  $2\theta$ : від 10 до 90°, крок сканування – 0,0001°. Методом скануючої електронної мікроскопії одержали зображення зразків різного збільшення.

Дослідження вміщували виконання декількох серій дослідів із різними адсорбентами: адсорбент магнетит (ФФ), адсорбент ферит нікелю (ФН), адсорбент ферит кобальту (ФК), адсорбент ферит мангану (ФМ), адсорбент ферит хрому (ФХ).

Сорбційні властивості зразків МА виявляли шляхом визначення ступеню сорбції, максимальної сорбційної ємності для катіонів хрому (III) різної початкової концентрації. Концентрація адсорбенту у модельних розчинах також варіювалась.

Ступінь сорбції розраховували за зменшенням концентрації катіонів хрому у водному розчині за формулами:

$$\%S = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} 100\% \quad (1)$$

де: V – об'єм розчину, мл;

m – маса сорбенту, г;

$C_0$  і  $C_t$  – початкові концентрації, а також концентрації іонів металу після часу t у розчинах, відповідно (моль / л).

### Результати експериментальних досліджень

Кінетичні залежності сорбційних процесів (рис. 1) показують, що видалення Cr (III) збільшу-

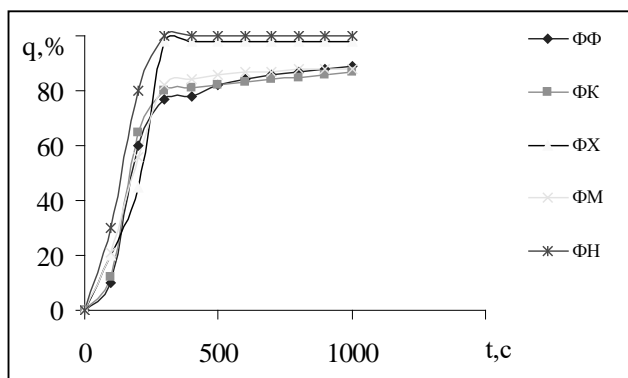


Рис. 1. Кінетичні дослідження сорбції Cr (III) (10 г/л) на адсорбентах для Cr(III)

ється зі збільшенням час контакту. Проте рівновага досягається за 7-10 хвилин. При збільшенні часу контакту далі до 1000 секунд, процент сорбції стає постійним. Тому оптимальний час контакту можна вважати 10-15 хвилин.

Залежності ступеню сорбції від маси адсорбентів мають різний характер. Для магнетиту, фериту мангану та хрому вони мають майже лінійний характер, та значно відрізняються максимальним ступенем вилучення. При використанні магнетиту максимальне сорбційне уловлювання складало 70%, фериту хрому – 90%, фериту нікелю – майже 100%. Для фериту кобальту та нікелю хід кривої має логарифмічний вигляд. В обох дослідах зі збільшенням початкової концентрації розчину ступінь вловлювання збільшувалась.

При використанні фериту кобальту максимальне сорбційне уловлювання складало 72%. Зі збільшенням початкової концентрації розчину ступінь вловлювання збільшується. Застосування ФН приводить до ступеня очищення 99,8%.

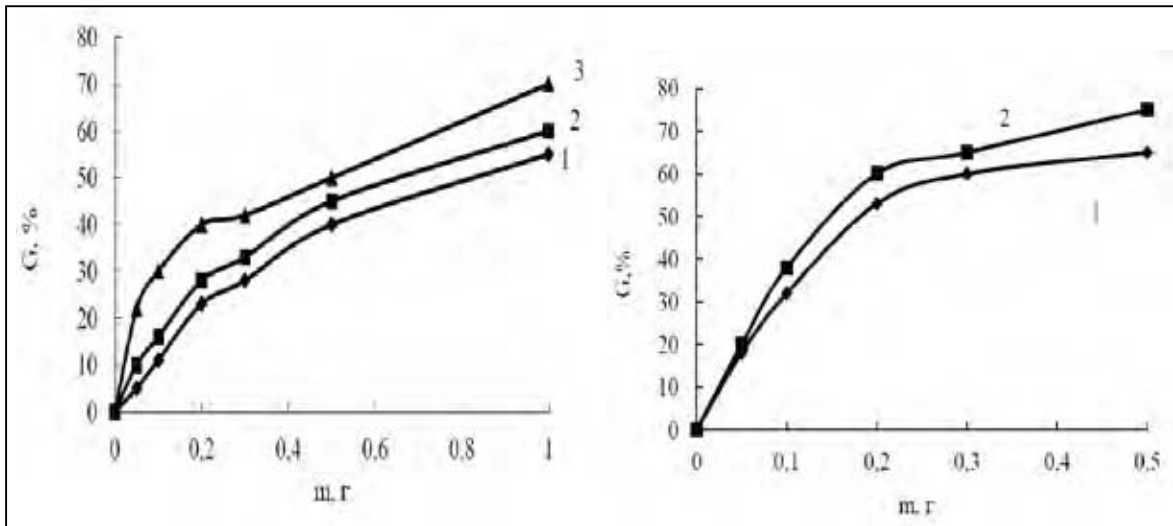
При видаленні Cr (III) ефективність адсорбентів слідувала за порядком зменшення наступним чином  $\text{NiFe}_2\text{O}_4 > (\text{CrFe})_2\text{O}_3 > \text{MnFe}_2\text{O}_4 > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Зразок  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  та  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  проявляє максимальну ефективність адсорбції. Для  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ефективність адсорбції зменшується. Зіставлення гістограм залежності адсорбційних властивостей із магнітними характеристиками (рис. 4, 5) показують неадекватність отриманих результатів.

Оскільки процес адсорбції відбувається шляхом іонного обміну та взаємодії з групами  $\text{OH}^-$ , що присутні на поверхні. Іони  $\text{Co}^{2+}$  мають менші іонні радіуси ніж  $\text{Mn}^{2+}$  і іонний обмін легше відбувається шляхом зниження енергетичних бар'єрів. При використанні феритів кобальту, адсорбційна активність зменшується шляхом збільшення кількості  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Таким чином, ступінь адсорбції знижується. Крім того, можна припустити, що з підвищенням дефектності шпінелі адсорбційна активність матеріала піднімається.

**Висновки.** Синтезовані магнітокеровані сорбенти на основі феритів кобальту, нікелю, мангану, хрому, магнетиту володіють великою сорбційною здатністю (максимальна сорбційна ємність складає 100%). Знайдено, що сорбція хрому відбувається з більшою швидкістю: рівновага процесу адсорбції досягається щонайбільше за 10 хвилин.

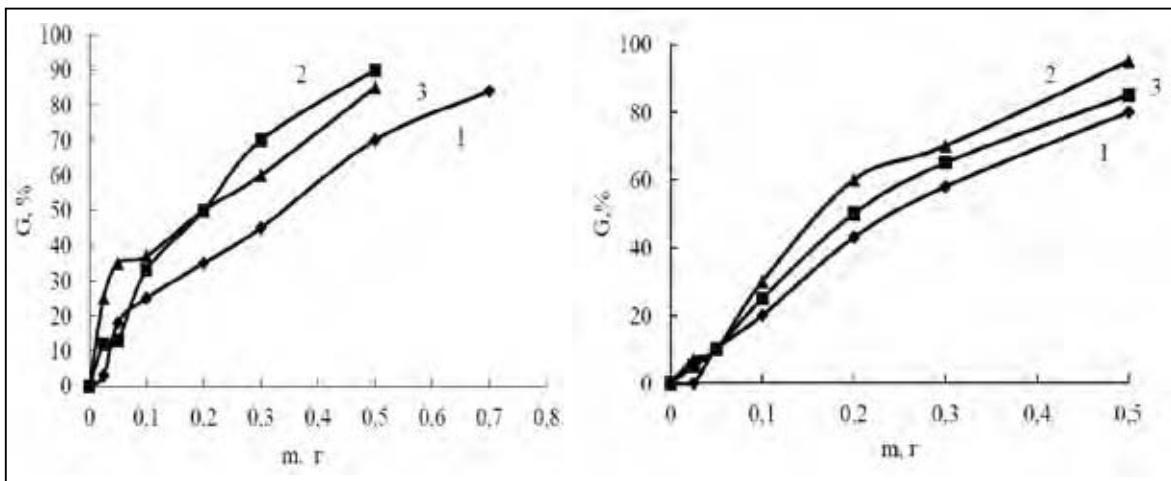
У роботі показано, що використання магнітокерованих сорбентів дозволяє з високою ефективністю очищати стічні води від хрому (III).

Одержані результати можуть бути основою для подальших досліджень в області використання новітніх адсорбентів.



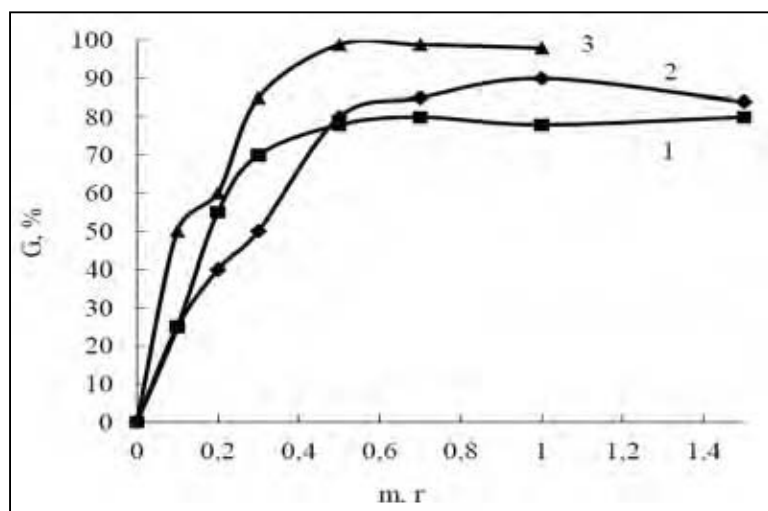
а

б



в

г



д

Рис. 2. Залежність ступеню очищення від концентрації адсорбенту (г/50мл) а- ФФ, б- ФК, в-ФХ, г- ФМ, д- ФН

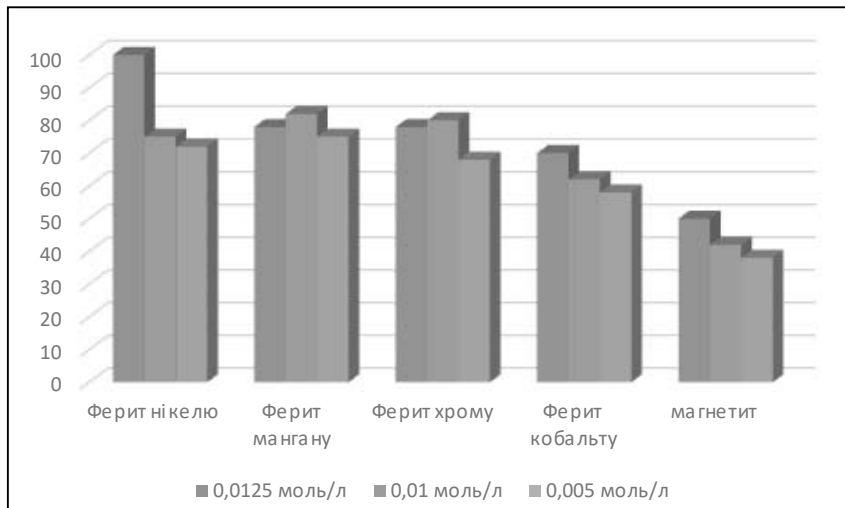


Рис. 3. Гістограма розподілу ступеня очищення від виду адсорбенту (маса адсорбенту 0,5 г/50мл)

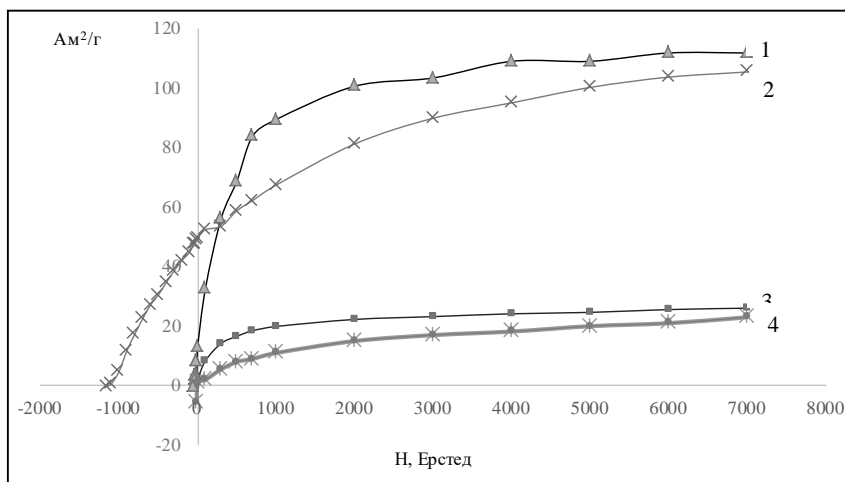


Рис. 4. Криві намагніченості для феритів  
1 – MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2 – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 3 – NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 4 – (CrFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

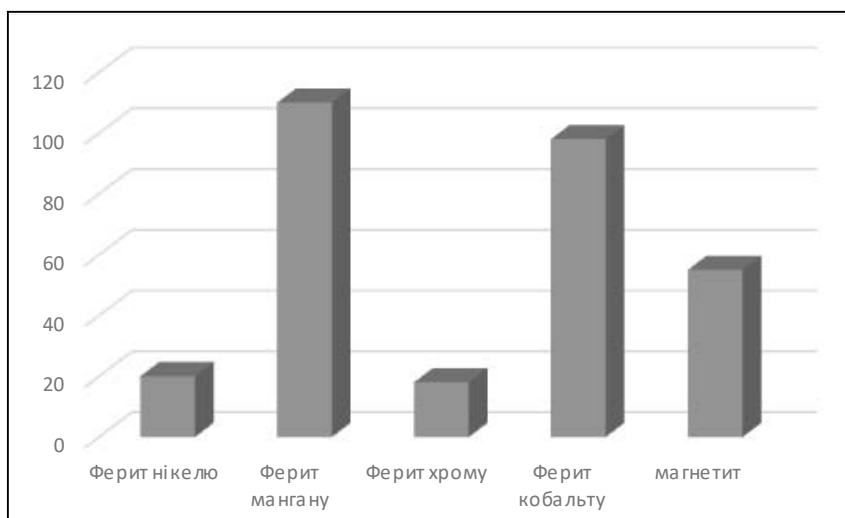


Рис. 5. Гістограма розподілу ступеня очищення від виду адсорбенту (маса адсорбенту 0,5 г/50 мл)

**Список літератури:**

1. Kumar M. V. S., Shankarmurthy, G. J., Melagiriappa, E., Nagaraja, K. K., Jayanna, H. S., Telenkov, M. P. Structural and complex impedance properties of Zn 2+ substituted nickel ferrite prepared via low-temperature citrate gel auto-combustion method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2018. V.29(15), pp 12795–12803.
2. Coll M., Montero Moreno J. M., Gazquez J., Nielsch K., Obradors X., Puig T. Low temperature stabilization of nanoscale epitaxial spinel ferrite thin films by atomic layer deposition. *Advanced Functional Materials*, 2014. V. 24(34), 5368-5374.
3. Frolova L. A. The mechanism of nickel ferrite formation by glow discharge effect. *Applied Nanoscience*. 2018. – P. 1-8.
4. Subramani A., Jacangelo J. G. Emerging desalination technologies for water treatment: a critical review. *Water research*. 2015. V. 75. P. 164-187.
5. Reddy D. H. K., Yun Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews*, 2016. V.315, P. 90-111.
6. Frolova L. A., Derhachov, M. P. The Effect of Contact Non-equilibrium Plasma on Structural and Magnetic Properties of MnXFe<sub>3</sub>-XO<sub>4</sub> Spinels. *Nanoscale research letters*, 2017.12(1), P. 505-517.

**ФЕРРИТЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ МАГНИТНЫЕ АДсорБЕНТЫ  
ДЛЯ УДАЛЕНИЯ КАТИОНОВ ХРОМА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

*Плазменным методом синтезированы магнитные адсорбенты. Исследован процесс адсорбции катионов хрома (III) ферритными адсорбентами. Изучена кинетика процессу. В работе показано, что использование магнитоуправляемых сорбентов позволяет с высокой эффективностью очищать сточные воды от хрома (III). Установлено, что при удалении катионов Cr (III) эффективность адсорбентов следовала за порядком уменьшение следующим образом NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > (CrFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

**Ключевые слова:** шпинель, феррит, катионы хрома, адсорбция, степень сорбции.

**MAGNETIC FERRITES AS AN EFFICIENT ADSORBENT  
FOR THE REMOVAL CR(III) FROM AQUEOUS SOLUTIONS**

*Magnetic adsorbents by the plasma method are synthesized. The process of adsorption of chromium cations (iii) ferritic adsorbents is investigated. Studied kinetics about this soo. The paper shows that the use of magnetically controlled sorbents makes it possible to purify waste water from chromium (iii) with high efficiency. It was found that when Cr (iii) cations were removed, the efficiency of adsorbents followed the order of decreasing as follows: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > (CrFe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> > CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.*

**Key words:** spinel, ferrite, chromium cations, adsorption, degree of co-absorption.