



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 542.943:546.682'18'22

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>**Синтез магнитных адсорбентов хромзамещенных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ для удаления фосфатов**Ки Ань Чан^{1,2}, Ньат Линь Чан^{1,2}, Данг Хоа Нгуен Ань^{1,2}, Куинь Нху Ле Тхи^{1,2},
Тхе Луан Нгуен^{1,2}, Хуу Тхинь Фам Нгуен^{1,2}, Ань Тьен Нгуен³, Куок Тьет Нгуен⁴,
Тьен Хоа Ле^{1,2}✉¹Химический факультет, Университет науки,
Хошимин, Вьетнам²Химический факультет, Университет науки, Вьетнамский национальный университет,
Хошимин, Вьетнам³Химический факультете, Педагогический университет Хошимина,
Хошимин, Вьетнам⁴Институт прикладного материаловедения, Вьетнамская Академия наук и технологий,
1Б ТЛ29 Район 12, Хошимин, Вьетнам**Аннотация**

Целью данной работы является получение порошков хромзамещенного феррита кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ методом простого соосаждения с отжигом с различным содержанием Cr для создания новых магнитных адсорбентов с целью удаления из воды фосфат-ионов. Воздействие замещения Cr на кристаллическую структуру, фазовый состав, морфологию, атомный состав поверхности, площадь поверхности и магнитные свойства полученных адсорбентов были исследованы с помощью рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, методом адсорбции-десорбции азота Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) и магнитометрии с вибрирующим образцом. Согласно результатам все полученные образцы $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ показали более высокий уровень адсорбции фосфата по сравнению с порошком CoFe_2O_4 , однако их магнитные свойства уменьшились с увеличением допанта. Среди них был выявлен наиболее перспективный материал – образец $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, магнитные свойства которого оставались достаточно высокими, чтобы легко отделить его от раствора, а его максимальная адсорбционная способность P (по модели Ленгмюра) в 4.84 раза превысила тот же показатель у CoFe_2O_4 , что объясняется наличием на поверхности ионов Cr^{3+} и повышенной удельной площадью поверхности этого замещенного образца. Более того, данные по адсорбции образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ также соответствовали модели химической кинетики псевдо-второго порядка, а константа скорости адсорбции составила $0.87 \text{ мгП}^{-1}/\text{с}^{-1}$, что в два раза больше по сравнению с CoFe_2O_4 .

Ключевые слова: замещение хрома; кобальтовый феррит; удаление фосфатов; магнитный адсорбент; содержание Cr^{3+} на поверхности

Для цитирования: Чан К. А., Чан Н. Л., Нгуен А. Д. К., Ле Т. К. Н., Нгуен Л. Т., Нгуен Ч. Т. Ф., Нгуен А. Т., Нгуен Т. К., Ле Т. К. Синтез магнитных адсорбентов хромзамещенных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ для удаления фосфатов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(3): 306–314. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

For citation: Tran Q. A., Tran N. L., Nguyen A. D. K., Le T. Q. N., Nguyen L. T., Nguyen H. T. P., Nguyen A. T., Nguyen T., Q., Le T. K. Synthesis of magnetic chromium substituted cobalt ferrite $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ adsorbents for phosphate removal. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(3): 306–314. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9852>

✉ Тьен Хоа Ле, e-mail: ltkhoa@hcmus.edu.vn

© Чан К. А., Чан Н. Л., Нгуен А. Д. К., Ле Т. К. Н., Нгуен Л. Т., Нгуен Ч. Т. Ф., Нгуен А. Т., Нгуен Т. К., Ле Т. К., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

1. Введение

На протяжении долгого времени наличие фосфат-ионов в сточных водах считалось основной причиной эвтрофикации [1, 2], то есть явления, отличающегося чрезмерным ростом водорослей, что может привести к многочисленным нарушениям экологической системы, таким как налет цианобактерий, ухудшение качества воды и гипоксия [3]. В связи с этим удаление фосфат-ионов из сточных вод до их слива всегда являлось важной задачей в рамках стратегий по контролю окружающей среды. Среди различных подходов, описанных в литературных данных и включающих адсорбцию, химическое осаждение и биологическое удаление, именно адсорбция считается экономичным, простым и эффективным методом удаления фосфат-ионов в низкой концентрации без образования осадка при химической очистке [4, 5]. Однако большинство материалов, адсорбирующих фосфат, таких как летучая зола [6], пористые оксиды металлов [7], металлоорганические каркасы [8] и слоистые двойные гидроксиды [9], было создано в виде мелкодисперсного порошка с высокой суспендируемостью в воде, поэтому его крайне трудно вычленивать из водной массы после очистки.

Чтобы решить данную проблему, были разработаны магнитосепарируемые адсорбенты на основе ферритовых материалов. Более того, в связи с их ферромагнитными свойствами оксиды-ферриты широко изучаются и применяются в разных областях, включая электромагнитные устройства [10], магнитореологические жидкости [11] и магнитные катализаторы Фентона [12]. Поэтому в недавних исследованиях предлагается получать магнитные адсорбенты фосфатов со структурой ядро-оболочка и с частицами феррита в качестве магнитного ядра. Например, Лаю и др. удалось получить магнитные наночастицы в виде ядро-оболочки $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$, функционализированные гидратным оксидом лантана, и эти наночастицы показали как высокую адсорбцию фосфата, так и хорошие магнитные свойства, что упрощает отделение и извлечение материалов [13]. Подобным образом Лай и др. также добились эффективной адсорбции с использованием композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MgAl-LDH}@\text{La}(\text{OH})_3$ с иерархической структурой ядро-оболочки [14]. Благодаря магнитному ядру из раствора с помощью магнита можно отделить более 79 % композитного порошка [14]. Однако создание адсорбентов с ядром-оболочкой обычно представляет собой сложную процедуру с повышенной стои-

мостью производства. К тому же во время удаления фосфатов компонент оболочки может отделиться от внутреннего магнитного ядра, так как прочность связи между ядром и оболочкой до сих пор остается под вопросом.

Таким образом, в данной работе мы предлагаем создать новые магнитные адсорбенты фосфатов без структуры ядро-оболочка на основе порошков хромзамещенных ферритов кобальта $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$. Данные образцы были подготовлены методом простого соосаждения с отжигом с различным содержанием Cr, а затем охарактеризованы по параметрам фазового состава, атомного состава поверхности, морфологии, площади поверхности и магнитных свойств. Мы также изучили их максимальную адсорбционную способность P и кинетику адсорбции для удаления фосфатов.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез магнитных адсорбентов

Для синтеза $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ при $x = 0, 0.25, 0.50$ и 0.75 исходные прекурсоры, включая $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (> 98 %, приобретенные в "Sigma Aldrich"), по отдельности растворялись в дистиллированной воде, а затем смешивались в соответствии с требуемым молярным соотношением Co/Cr/Fe. Потом раствор NaOH (4.0 моль/л^{-1}) медленно добавляли к раствору, содержащему Co^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} , постоянно помешивая до достижения pH 7. Данный раствор нагревали и выдерживали при 90°C в течение 2 часов. После этого осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали при 150°C в течение 8 часов и перетирали в мелкодисперсный порошок. Порошки отжигались при 700°C в течение 4 часов. Затем полученные продукты промывали в дистиллированной воде, отделяли от воды с помощью магнита и, наконец, снова высушивали при 150°C в течение 1 часа, чтобы получить образцы $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$.

2.2. Характеристика материала

Магнитные измерения адсорбентов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ проводились при комнатной температуре на магнитометре PPM6000 (Quantum Design) с вибрирующим образцом. Их кристаллическую структуру и фазовый состав изучали с помощью порошковой рентгенографии (XRD) на дифрактометре BRUKER-Binary V3 с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ излучения ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) в интервале 2θ от 10° до 80° (с шагом 0.02°). Морфологию данных образцов исследовали полевым эмиссионным сканирующим электронным микроско-

пом (FE-SEM) HITACHI S-4800 при ускоряющем напряжении 10 кВ. Чтобы определить атомный состав поверхностных слоев наших адсорбентов, на микроскопе HITACHI S-4800 проводили энергодисперсионную рентгеновскую спектроскопию (EDS). Кроме того, их удельную поверхность измеряли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с изотермами адсорбции-десорбции N_2 , которые фиксировались при 77 К на анализаторе NOVA 1000e (Quantachrome Instruments).

2.3. Предварительные испытания адсорбции фосфатов

Предварительные испытания адсорбентов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ по отношению к фосфат-ионам проводили путем диспергирования порошка адсорбента (0.20 г) в мензурке со 100 мл раствора KH_2PO_4 (2 мгП/л⁻¹) без искусственного регулирования pH. Мензурку запаивали и помещали в систему циркуляции воды для поддержки температуры в 30 °С. Суспензия непрерывно помешивалась на протяжении 24 часов. Затем магнитный адсорбент отделяли от фосфатного раствора с помощью магнита, а концентрацию фосфатов в этом растворе определяли колориметрическим методом с молибденовым синим красителем [15] на спектрофотометре Helios Omega UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, США), чтобы измерить поглотительную способность при 880 нм. Эффективность удаления фосфатов (%) и способность поглощения фосфатов при равновесии (q_e , мгП/г⁻¹) образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ вычислялись по следующим уравнениям (уравнения 1 и 2):

$$\text{Эфф}(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100, \quad (1)$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_f)V}{m_{\text{adsorbent}}}, \quad (2)$$

где C_0 и C_f – это исходная и конечная концентрация раствора фосфата (мгП/л⁻¹), V – объем раствора (л), $m_{\text{adsorbent}}$ – масса адсорбента (г).

2.4. Изотермы адсорбции

Чтобы определить максимальную способность наших образцов к адсорбции фосфатов, мы исследовали изотермы адсорбции, добавив 0.02 г образцов в 100 мл растворов KH_2PO_4 с различной концентрацией фосфата (2 – 100 мгП/л⁻¹). Эти суспензии постоянно помешивали примерно при температуре в 30 °С (с использованием системы циркуляции воды) в течение 24 часов. После этого способность образцов к адсорбции фосфатов при равновесии рассчитывалась в со-

ответствии с уравнением (2). Затем данные изотерм анализировались по двум моделям адсорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, что можно выразить уравнениями (3) и (4) соответственно:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{C_0} + \frac{1}{K_L \times q_m}, \quad (3)$$

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e, \quad (4)$$

где C_e (мгП/л⁻¹) и q_e (мгП/г⁻¹) – концентрация фосфата и способность $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ к адсорбции фосфатов при равновесии соответственно, q_m – максимальная способность к адсорбции фосфата (мгП/г⁻¹), K_L – константа Ленгмюра, связанная со сродством мест связи (л/мг⁻¹), K_F – константа Фрейндлиха, связанная со способностью к адсорбции (мгП/г⁻¹), а n – константа, связанная с плотностью адсорбции.

2.5. Кинетика адсорбции

Чтобы изучить кинетику адсорбции фосфатов образцами $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$, испытания адсорбции проводились так же, как и наши исследования изотерм, однако исходная концентрация фосфата неизменно составляла 2 мгП/л⁻¹. На определенных отрезках времени собирали аликваты раствора, после чего магнитные адсорбенты отделяли с помощью магнита и определяли концентрации оставшихся фосфат-ионов. Затем для подстановки данных по адсорбции наших образцов использовались две кинетические модели: псевдо-первого порядка (уравнение 5) и псевдо-второго порядка (уравнение 6):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303}, \quad (5)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}, \quad (6)$$

где q_e (мгП/г⁻¹) и q_t (мгП/г⁻¹) – способность $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ к адсорбции фосфатов при равновесии и времени t (мин), k_1 (мин⁻¹) и k_2 (г/мгП⁻¹, мин⁻¹) – константы скорости адсорбции, соответствующие псевдо-первому и псевдо-второму порядку кинетических моделей соответственно.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Предварительные испытания адсорбции фосфатов

Измерения эффективности удаления фосфатов и способности к поглощению фосфатов при равновесии образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ в наших

предварительных испытаниях после 24 часов представлены в табл. 1. Без замещения Cr наш образец CoFe_2O_4 показал лишь низкую адсорбцию фосфатов при эффективности удаления в 29.45 % и способности поглощения в 0.31 мгП/г^{-1} . При введении в образцы $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ ионов Cr^{3+} адсорбция фосфата значительно улучшилась, показывая, что наличие ионов Cr^{3+} может выступать в качестве новых эффективных мест адсорбции для фосфат-ионов. При $x = 0.25$ эффективность удаления фосфатов и способность к поглощению фосфатов достигают 58.91 % и 0.61 мгП/г^{-1} соответственно, что примерно в два раза выше, чем у CoFe_2O_4 . Однако при повышении содержания Cr ($x = 0.50, 0.75$), способность к адсорбции и выход по удалению лишь незначительно выросли, поэтому увеличение содержания Cr не могло сильно повлиять на адсорбционную способность образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$.

3.2. Магнитные свойства

На рис. 1 и в табл. 2 показаны магнитные петли гистерезиса и магнитные свойства наших образцов $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ соответственно. Порошкам магнитных адсорбентов обычно требуется высокое магнитное насыщение (M_s), чтобы их можно было легко притягивать с помощью внешнего магнитного поля, а также низкая коэрцитивная сила (H_c), позволяющая без труда повторно диспергировать их для дальнейшего использования. Было отмечено, что образец CoFe_2O_4 проявил жесткое ферромагнитное поведение при комнатной температуре при магнитном насыщении в 65.90 эме/г^{-1} и коэрцитивной силе в 646.32 Э . Что касается образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, оба магнитных свойства явно снизились ($M_s = 41.25 \text{ эме/г}^{-1}$ и $H_c = 181.60 \text{ Э}$). Это объясняется наличием ионов антиферромагнитного Cr^{3+} в кристаллической решетке оксидов. К

счастью, магнитное насыщение $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ оказалось достаточно высоким, чтобы быстро отделить его от раствора с помощью магнита [16]. Однако в образцах $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$ показатель M_s сильно понизился, в результате чего было очень трудно отделить данные образцы с помощью магнита. Таким образом, согласно результатам предварительных испытаний адсорбции и определения магнитных характеристик образец $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ можно считать наиболее перспективным магнитным адсорбентом среди наших хромзамещенных материалов [17–19].

3.3. Кристаллическая структура и атомный состав

На рис. 2 показаны рентгенограммы образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$. Дифрактограмма образца CoFe_2O_4 отображает чистую фазу феррита кобальта в виде кубической шпинели

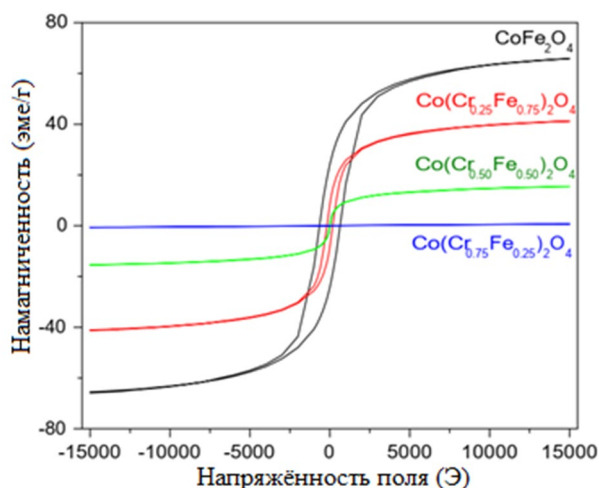


Рис. 1. Магнитные петли гистерезиса образцов CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$

Таблица 1. Эффективность удаления фосфатов (Y %) и способность поглощения фосфатов (q_e): CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$, в наших предварительных испытаниях после 24 часов

Образцы	CoFe_2O_4	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$
Y %	29.45	58.91	58.22	66.36
q_e (мгП/г ⁻¹)	0.31	0.61	0.60	0.68

Таблица 2. Магнитные свойства образцов CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$

Образцы	CoFe_2O_4	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$
M_s (эме/г ⁻¹)	65.903	41.251	15.492	0.671
H_c (Э)	646.320	181.60	13.54	104.60

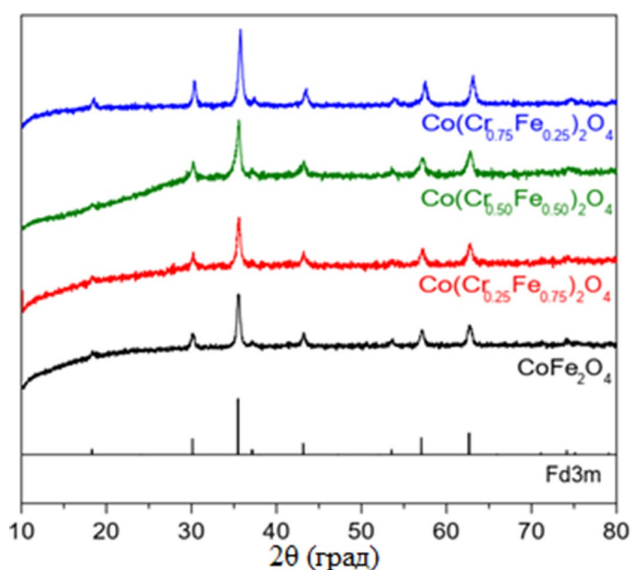


Рис. 2. Рентгенограммы образцов CoFe_2O_4 , $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, $\text{Co}(\text{Cr}_{0.50}\text{Fe}_{0.50})_2\text{O}_4$ и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{0.25})_2\text{O}_4$

(пространственная группа $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, JCPDS № 22-1086), определенную при помощи пиков дифрактограммы на 18.33 , 29.91 , 30.70 , 34.68 , 36.01 , 43.97 , 58.09 и 62.15° . Согласно данной дифрактограмме параметр элементарной ячейки феррита кобальта в виде кубической шпинели составил 8.375 \AA . При замещении ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} со значением $x = 0.25$ на рентгенограмме не наблюдалось никаких дополнительных фаз или изменений параметров ячеек, и это показывает, что замещение хромом на уровне 25 мол. % не оказало влияния на кристаллическую структуру и фазовый состав ферритовых адсорбентов.

Хотя не было обнаружено никаких дополнительных фаз, содержащих Cr , в соответствии с атомным составом поверхности, определенным

с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (табл. 2), ионы Cr^{3+} по-прежнему присутствовали в образце $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ с атомным содержанием на поверхности вплоть до 6.38 %. Согласно данному результату в CoFe_2O_4 ионы Cr^{3+} , ионный радиус которых схож с радиусом ионов Fe^{3+} [20], удалось заместить на ионы Fe^{3+} .

3.4. Морфология и удельная поверхность

Морфологию образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ исследовали по их изображениям, полученным с помощью FE-SEM. Как показано на рис. 3, оба образца состоят из многогранных частиц, размер которых находится в пределах 30–50 нм. Тем не менее частицы CoFe_2O_4 оказались более агломерированными по сравнению с частицами $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, что можно объяснить более высоким магнитным насыщением порошков феррита кобальта без замещения Cr . Следовательно, удельная поверхность образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ больше ($23.258 \text{ м}^2/\text{г}^{-1}$) по сравнению с удельной поверхностью CoFe_2O_4 , которая составляет всего $14.331 \text{ м}^2/\text{г}^{-1}$ (табл. 3).

Таблица 3. Удельная поверхность образцов ($S_{\text{БЕТ}}$) CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$

Феррит	CoFe_2O_4	$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$
$S_{\text{БЕТ}} (\text{м}^2 \text{ г}^{-1})$	14.331	23.258

3.5. Изотермы адсорбции

Набор экспериментальных данных, полученных во время изучения изотерм адсорбции фосфатов для образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, проверили на соответствие моделям Ленгмюра (рис. 4а) и Фрейндлиха (рис. 4б). После этого мы рассчитали их характерные параметры, представленные в табл. 4. Из коэффициента корре-

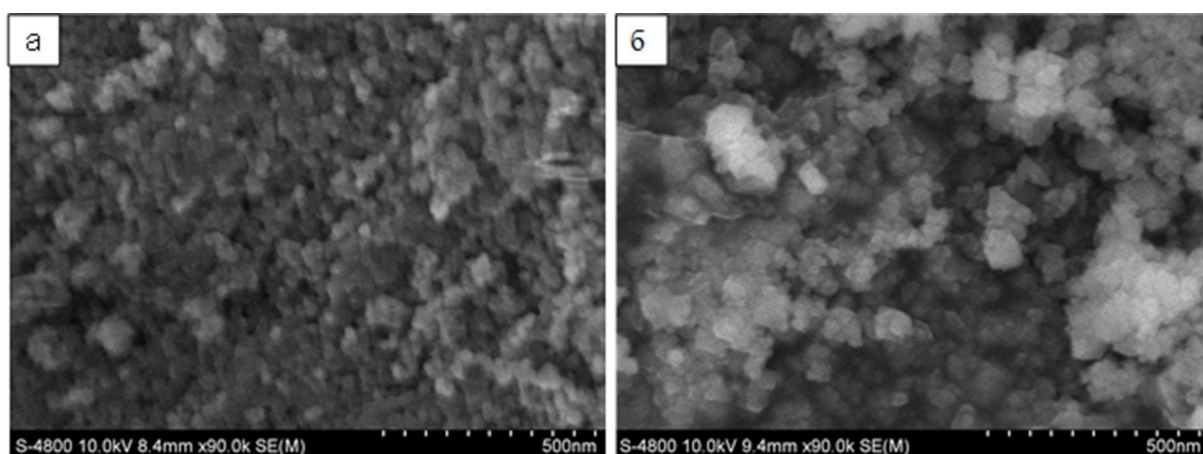


Рис. 3. Изображения образцов CoFe_2O_4 (а) и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ (б), полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии

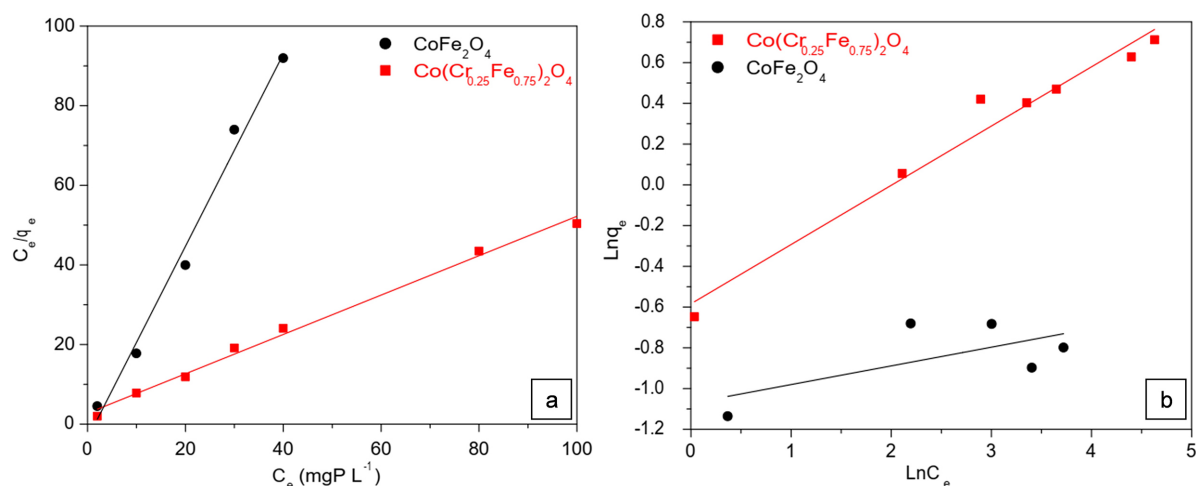


Рис. 4. Кривые зависимости C_e/q_e от C_e в соответствии с моделью Ленгмюра (а) и кривые зависимости $\text{Ln } q_e$ от $\text{Ln } C_e$ в соответствии с моделью Фрейндлиха (б)

ляции R^2 следует, что для описания всех изотерм адсорбции лучше подходит модель Ленгмюра, чем модель Фрейндлиха. Данный результат указывает на то, что осаждение фосфата хрома или фосфата железа может быть пренебрежимо малым [21], а удаление фосфата нашими адсорбентами соответствует процессам монослойной адсорбции. Более того, при использовании уравнения Ленгмюра (уравнение 3) константа скорости адсорбции образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ составила $2.1160 \text{ мгП/г}^{-1}$, что в 4.85 раз выше, чем у CoFe_2O_4 ($0.4365 \text{ мгП/г}^{-1}$).

3.6. Кинетика адсорбции

При исследовании кинетики адсорбции фосфатов в образцах $\text{Co}(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_4$ все кинетические данные соответствовали псевдо-первому (рис. 5а) и псевдо-второму порядкам (рис. 5б). Вычисленные кинетические параметры представлены в табл. 5.

В связи с более высокими коэффициентами корреляции R^2 модель псевдо-второго порядка оказалась более подходящей для адсорбции фосфатов на наших материалах. Соответственным образом по уравнению псевдо-второго порядка (уравнение 6) константы скорости адсорбции фосфатов образцов CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ составили около 0.4767 и $0.8106 \text{ г/мгП}^{-1}/\text{мин}^{-1}$ соответственно (табл. 5), подтверждая более высокую скорость процесса адсорбции фосфата на замещенном образце хромом по сравнению с CoFe_2O_4 .

3.7. Обсуждение

Согласно нашим экспериментальным результатам замена хрома на уровне 25 мол. % не только повысила максимальную способность к адсорбции фосфатов, но и увеличила скорость адсорбции фосфатов порошками CoFe_2O_4 . Такое изменение, вероятно, связано с увеличением удельной поверхности образца с замещенным Cr,

Таблица 4. Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха адсорбции фосфатов на образцах CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$

	Ленгмюр		Фрейндлих	
	q_m (мгП/г ⁻¹)	R^2	K_F (мгП/г ⁻¹)	R^2
CoFe_2O_4	0.4365	0.9864	0.3422	0.4243
$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	2.1160	0.9907	0.5576	0.9691

Таблица 5. Кинетические параметры адсорбции фосфатов на образцах CoFe_2O_4 и $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$

	Псевдо-первый порядок		Псевдо-второй порядок	
	k (мин ⁻¹)	R^2	k (г/мгП ⁻¹ /мин ⁻¹)	R^2
CoFe_2O_4	0.0086	0.8763	0.4767	0.9859
$\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$	0.0081	0.5791	0.8106	0.9933

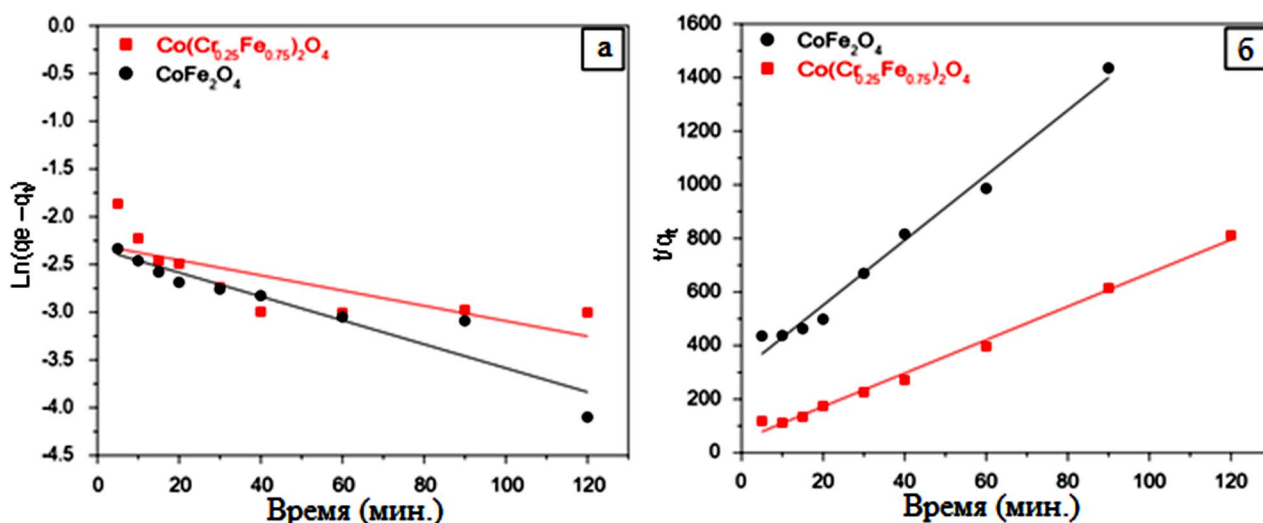


Рис. 5. Кривые зависимости $\ln(q_e - q_t)$ от времени в соответствии с псевдо-первым порядком (а) и кривые зависимости (t/q_t) от времени в соответствии с псевдо-вторым порядком (б)

а также с наличием Cr^{3+} в решетке и на поверхности магнитных порошков. Более того, при замещении ионов Fe^{3+} ионами Cr^{3+} ($x = 0.25$) в CoFe_2O_4 удельная поверхность увеличилась в 1.62 раза, благодаря чему можно увеличить количество центров адсорбции фосфат-ионов. Поскольку константа скорости адсорбции $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$ ($k_2 = 0.8106 \text{ г/мгП}^{-1}/\text{мин}^{-1}$) также в 1.70 раз выше, чем у CoFe_2O_4 ($k_2 = 0.4767 \text{ г/мгП}^{-1}/\text{мин}^{-1}$), мы полагаем, что скорость адсорбции фосфатов на наших образцах зависит от их удельной поверхности. Однако, как мы упоминали во время исследовании изотерм, когда 25 мол. % хрома ввели в феррит кобальта, максимальная способность к адсорбции значительно увеличилась, а именно в 4.85 раз, что значительно превышает увеличение удельной поверхности. Таким образом, увеличение способности к адсорбции связано не только с большой удельной поверхностью, но и с наличием Cr^{3+} на поверхности образца $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$. По данным литературных источников показалось, что константа образования комплекса $\text{Cr}(\text{OH})_5\text{H}_2\text{PO}_4$ составляет $10^{2.78}$ [22], при этом константа образования комплекса FeHPO_4^+ составляет всего $10^{1.28}$ [23]. В связи с этим можно предположить, что наличие $\text{Cr}(\text{III})$ на поверхности феррита может способствовать связыванию с фосфат-ионами посредством образования комплексов, что улучшает удаление фосфатов из раствора.

4. Заключение

В данной статье описан синтез частиц хромзамещенного феррита кобальта методом про-

стого соосаждения с отжигом и их применение в качестве новых магнитных адсорбентов для удаления фосфат-ионов из раствора. Все синтезированные образцы оксидов с замещением хрома показали повышенную адсорбцию по отношению к фосфат-ионам в растворе, однако их магнитные свойства снижаются при увеличении содержания хрома. Что касается других наших образцов, наиболее перспективным магнитным адсорбентом выглядит образец $\text{Co}(\text{Cr}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})_2\text{O}_4$, так как его магнитное насыщение по-прежнему достаточно высокое, чтобы его можно было быстро отделить от раствора магнитом, а его максимальная способность к адсорбции фосфатов и константа скорости адсорбции фосфата значительно выше, чем у CoFe_2O_4 , что объясняется высокой удельной поверхностью и наличием Cr^{3+} на поверхности адсорбентов.

Заявленный вклад авторов

Авторы внесли одинаковый вклад в работу, представленную в статье.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

- Cooperband L. R., Good L. W. Biogenic phosphate minerals in manure: implications for phosphorus loss to surface waters. *Environmental Science & Technology*. 2002;36(23): 5075–5082. <https://doi.org/10.1021/es025755f>

2. Oguz E., Gurses A., Canpolat N. Removal of phosphate from wastewaters. *Cement and Concrete Research*. 2003;33(8): 1109–1112. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00016-4](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00016-4)
3. Smith V. H., Schindler D. W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology & Evolution*. 2009;24(4): 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.tree.2008.11.009>
4. Guo H., Li W., Wang H., Zhang J., Liu Y., Zhou Y. A study of phosphate adsorption by different temperature treated hydrous cerium oxides. *Rare Metals*. 2011;30: 58–62. <https://doi.org/10.1007/s12598-011-0197-5>
5. Cheng X., Huang X., Wang X., Sun D. J. Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor. *Journal of Hazardous Materials*. 2010;177: 516–523. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.063>
6. Lu S. G., Bai S. Q., Zhu L., Shan H. D. Removal mechanism of phosphate from aqueous solution by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161: 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.123>
7. Delaney P., Manamon C. M., Hanrahan J. P., Copley M. P., Holmes J. D., Morris M. A. Development of chemically engineered porous metal oxides for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;185: 382–391. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.128>
8. Zhang X., Sun F., He J., Xu H., Cui F., Wang W. Robust phosphate capture over inorganic adsorbents derived from lanthanum metal organic frameworks. *Chemical Engineering Journal*. 2017;326: 1086–1094. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.052>
9. Santos L. C., da Silva A. F., dos Santos Lins P. V., da Silva Duarte J. L., Ide A. H., Meili L. Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: Synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27: 5890–5900. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07364-4>
10. Sunday K. J., Taheri M. L. NiZnCu-ferrite coated iron powder for soft magnetic composite applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;463: 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.030>
11. Anupama A. V., Kumaran V., Sahoo B. Application of Ni-Zn ferrite powders with polydisperse spherical particles in magnetorheological fluids. *Powder Technology*. 2018;338: 190–196. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.07.008>
12. Hoang N. T. P., Le T. K. Polyethylene glycol-assisted sol-gel synthesis of magnetic CoFe_2O_4 powder as photo-Fenton catalysts in the presence of oxalic acid. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2018;88: 211–219. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4783-y>
13. Lai L., Xie Q., Chi L., Gu W., Wu D. Adsorption of phosphate from water by easily separable Fe_3O_4 @ SiO_2 core/shell magnetic nanoparticles functionalized with hydrous lanthanum oxide. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016;465: 76–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.043>
14. Lin Z., Chen J. Magnetic Fe_3O_4 @MgAl-LDH@ $\text{La}(\text{OH})_3$ composites with a hierarchical core-shell structure for phosphate removal from wastewater and inhibition of labile sedimentary phosphorus release. *Chemosphere*. 2021; 264: 128551. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128551>
15. APHA (American Public Health Association). Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th ed. APHA, Washington, DC. 1995.
16. Raghasudha M., Ravinder D., Veerasomaiah P. Magnetic properties of Cr-substituted Co-ferrite nanoparticles synthesized by citrate-gel autocombustion method. *Journal of Nanostructure in Chemistry*. 2013;3: 63. <https://doi.org/10.1186/2193-8865-3-63>
17. Li Z., Dai J., Cheng C., Suo Z., Quing W. Synthesis and magnetic properties of chromium doped cobalt ferrite nanotubes. *Materials Research Express*. 2020;7: 086102. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abae26>
18. Fournier J. T., Landry R. J. ESR of Exchange coupled Cr^{3+} ions in phosphate glass. *The Journal of Chemical Physics*. 1971;55: 2522–2525. <https://doi.org/10.1063/1.1676442>
19. Worsztynowicz A., Kaczmarek S. M., Kurzawab M., Bosacka M. Magnetic study of Cr^{3+} ion in $\text{M}_2\text{CrV}_3\text{O}_{11-x}$ (M=Zn, Mg) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 2005;178: 2231–2236. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.04.033>
20. Shannon R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*. 1976;32: 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
21. Del Bubba M., Arias C. A., Brix H. Phosphorus adsorption maximum of sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds as measured by the Langmuir isotherm, *Water Research*. 2003;37: 3390–3400. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(03\)00231-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(03)00231-8)
22. Rai D., Moore D. A., Hess N. J., Rao L., Clark S. B. Chromium(III) hydroxide solubility in the aqueous $\text{Na}^+ - \text{OH}^- - \text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-} - \text{PO}_4^{3-} - \text{H}_2\text{O}$ system: a thermodynamic model. *Journal of Solution Chemistry*. 2007;36: 1213–1242. <https://doi.org/10.1007/s10953-007-9179-5>
23. Lente G., Magalhães M. E. A., Fábíán. I. Kinetics and mechanism of complex formation reactions in the iron(III)-phosphate ion system at large iron(III) excess. Formation of a tetranuclear complex. *Inorganic*

Chemistry. 2000;39: 1950–1954. <https://doi.org/10.1021/ic991017p>

Информация об авторах

Ки Ан Чан, студент 4 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

trananh370@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0365-8794>

Ньат Линь Чан, студент 4 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

tnllinh95@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0001-8527-1958>

Данг Хоа Нгуен Ань, студент 3 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

nguyenkhoa260701@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-0968-0968>

Куинь Нху Ле Тхи, студент 3 курса химического факультета, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

ltqnhu2608@gmail.com

<https://orcid.org/0000-0002-8081-5570>

Тхе Луан Нгуен, магистр х. н., химический факультет, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

ntluan@hcmus.edu.vn

<https://orcid.org/0000-0001-6305-6878>

Хуу Тхинь Фам Нгуен, магистр х. н., химический факультет, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

pnhthinh@hcmus.edu.vn

<https://orcid.org/0000-0002-9308-5263>

Ань Тьен Нгуен, к. х. н., заведующий кафедрой неорганической химии, Педагогический университет Хошимина (Хошимин, Вьетнам).

<https://orcid.org/0000-0002-4396-0349>

tienna@hcmue.edu.vn

Куок Тьет Нгуен, к. х. н., Институт прикладного материаловедения, Вьетнамская Академия наук и технологий (Хошимин, Вьетнам).

ngqthiet@yahoo.com

<https://orcid.org/0000-0002-2218-9225>

Тьен Хоа Ле, к. х. н., заведующий кафедрой неорганической химии, Университет науки, Вьетнамский национальный университет (Хошимин, Вьетнам).

ltkhoa@hcmus.edu.vn

<https://orcid.org/0000-0003-0058-0298>

Поступила в редакцию 29.03.2022; одобрена после рецензирования 06.06.2022; принята к публикации 15.07.2022; опубликована онлайн 25.09.2022.

Перевод на русский язык Стрепетовой Марины Игоревны