

УДК 666.762.11

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ СОРБЦИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

**М. Ф. С. Х. АЛЬ-КАМАЛИ, А. А. БОЙКО, С. М. Э. ЭЛЬШЕРБИНИ**

*Учреждение образования «Гомельский государственный  
технический университет имени П. О. Сухого»,  
Республика Беларусь*

*Разработана технологическая схема формирования сорбентов для очистки сточных вод от нефтепродуктов, начиная с получения золя на основе MgO, введения его в состав шихты, прессования полученной массы, сушки формованных заготовок и спекания. Исследовано влияние на структурные особенности получаемых материалов легирующих элементов – оксидов цинка, иттрия, железа и бария. Показано, что каркас ксерогеля сформирован из агрегированных первичных частиц. Размер первичных частиц зависит от вида легирующих элементов и их концентрации в матрице MgO-ксерогеля. Введение оксидов в матрицу MgO-ксерогеля влияет на величину сорбционной способности. Эта величина зависит не только от легирующего элемента, но и от его концентрации. Наилучшими сорбционными свойствами обладает материал MgO : BaO, для которого при концентрации BaO 0,25 моль сорбционная способность составляет 98 %.*

**Ключевые слова:** технологический процесс, полупрессинг, оксид магния, ксерогель, температура, структура.

## COMPOSITE MATERIALS BASED ON MAGNESIUM OXIDE FOR SORPTION OF PETROLEUM PRODUCTS OBTAINED BY SOL-GEL METHOD

**M. F. S. H. AL'-KAMALI, A. A. BOIKA, S. M. E. ELSHERBINI**

*Sukhoi State Technical University of Gomel,  
the Republic of Belarus*

*A technological scheme for forming sorbents for treating waste water from petroleum products was developed, starting from the production of sol based on MgO, its introduction into the composition of the mixture, pressing the obtained mass, drying molded blanks and sintering. The influence on the structural features of the obtained materials of alloying elements – zinc, yttrium, iron and barium oxides was studied. It has been shown that the xerogel framework is formed from aggregated primary particles. The size of the primary particles depends on the type of alloying elements and their concentration in the MgO-xerogel matrix. The introduction of oxides into the MgO-xerogel matrix affects the sorption capacity. This value depends not only on the alloying element, but also on the concentration. The best sorption properties are provided by MgO : BaO material, for which at VaO concentration of 0.25 mole the sorption capacity is 98 %.*

**Keywords:** technological process, semi-pressing, magnesium oxide, xerogel, temperature, structure.

### **Введение**

Токсичные химические вещества чаще всего обнаруживаются в водоемах в результате промышленных сточных вод, тогда как особую озабоченность вызывают другие органические молекулы, такие как нефтепродукты, фенол и его производные. Наиболее вредными являются хлорфенолы, которые повреждают генные и клеточные системы организма человека [1].

Исходя из данных анализа стоков производств и предприятий, из 40 обнаруженных фенольных соединений 11 % относятся к химическим веществам 1 и 2 классов опасности, а 18 % – не стандартизированы (не имеют установленных значений ПДК). Загрязнение водоемов сточными водами, особенно нефтепродуктами, приводит к гибели водной флоры и фауны. Основным источником вреда для биологической среды водоемов является отсутствие кислородного обмена с гидросферой, происходящее в процессе диспергирования молекул нефти в виде пленки в приповерхностном слое воды [2].

Сброс нефтепродуктов на биологические очистные сооружения снижает эффективность очистных сооружений, препятствует росту активного ила, оказывает негативное воздействие на биологические системы организма [3].

Учитывая химический состав нефтесодержащих жидкостей, можно определить подходы и стратегии успешной очистки сточных вод от нефтепродуктов и фенолов.

В настоящее время проводится поиск и исследуется применение эффективных методов утилизации отходов, особенно способы удаления фенолов, ионов тяжелых металлов и нефтепродуктов из сточных вод [4]. В этом исследовании мы использовали простой метод – золь-гель метод – для создания материалов с адекватной и экономически эффективной адсорбционной способностью.

Целью проводимых исследований являлась разработка композиционных материалов на основе оксида магния для очистки сточных вод от нефтепродуктов с использованием золь-гель метода и технологических этапов его получения.

#### **Экспериментальная часть. Приготовление образцов**

Получение образцов композиционных материалов на основе оксида магния осуществляли в два этапа.

На первом этапе с использованием золь-гель метода были синтезированы ксерогели и микропорошки на основе MgO. Для синтеза ксерогелей и порошков использовали нитрат цинка, оксид цинка, хлорид иттрия и оксид иттрия, хлорид железа и оксид железа, нитрат бария и оксид бария. При получении ксерогелей составов MgO : ZnO и MgO : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO : BaO в чистый золь предварительно вводился нитрат цинка Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, хлорид иттрия YCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, хлорид железа FeCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, нитрат бария Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> из расчета концентрации оксидов в готовом продукте 1 : 0,05 до 1 : 0,25 моль (см. таблицу). Для формирования геля использовали аммоний фтористый кислый (NH<sub>4</sub>F · HF). Далее следовал этап стабилизации приготовленного коллоидного раствора и его сушка при нормальных условиях в открытых пластиковых контейнерах. Отжиг полученных ксерогелей осуществляли на воздухе при 700 °С (время выдержки – 1 ч). Технологические этапы получения композиционных материалов с использованием золь-гель метода достаточно подробно описаны в [5–8].

На втором этапе полученный композиционный материал подвергали дроблению до образования микропорошка. Из этого микропорошка методом одноосного прессования получали образцы в виде дисков диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Для исследований были использованы образцы составов MgO : BaO; MgO : ZnO; MgO : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с пятью разными концентрациями в молях: 1 : 0,05; 1 : 0,10–1 : 0,25. Формование проводили с использованием временного связующего на основе водного раствора поливинилового спирта с концентрацией 3–6 мас. %. Затем полученные диски сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 1 суток, после чего подвергали термообработке на воздухе при 700 °С в течение 1,5 ч.

Изучение фазового состава сформированных микропорошков проводилось методом рентгеноструктурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра GNR APD 2000 PRO, структурные свойства – методом растровой электронной микроскопии с применением растрового электронного микроскоп модели S-4800 (производства фирмы «Hitachi», Япония). Исследования проводились сотрудниками НТЦ «Белмикроанализ» филиала «Белмикросистемы» ОАО «ИНТЕГРАЛ» – управляющая компания холдинга «ИНТЕГРАЛ».

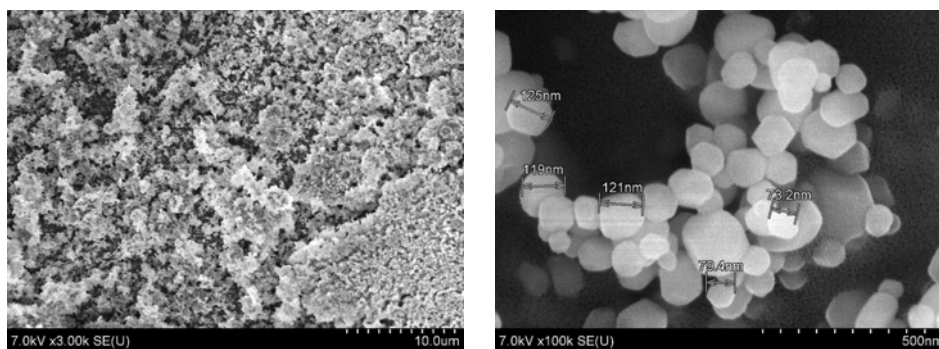
**Концентрация вводимых солей в 200 мл золя для получения ксерогелей на основе оксида магния**

Состав	MgO : Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O				
Концентрация в молях	(1 : 0,05)	(1 : 0,10)	(1 : 0,15)	(1 : 0,20)	(1 : 0,25)
Концентрация в граммах на 200 мл золя MgO	6,8	13,6	20,4	27,2	34
Состав	MgO : YCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O				
Концентрация в молях	(1 : 0,05)	(1 : 0,10)	(1 : 0,15)	(1 : 0,20)	(1 : 0,25)
Концентрация в граммах на 200 мл золя MgO	6,9	13,8	20,7	27,6	34,5
Состав	MgO : Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				
Концентрация в молях	(1 : 0,05)	(1 : 0,10)	(1 : 0,15)	(1 : 0,20)	(1 : 0,25)
Концентрация в граммах на 200 мл золя MgO	5,95	11,9	17,85	23,8	29,75
Состав	MgO : FeCl <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O				
Концентрация в молях	(1 : 0,05)	(1 : 0,10)	(1 : 0,15)	(1 : 0,20)	(1 : 0,25)
Концентрация в граммах на 200 мл золя MgO	6,15	12,3	18,45	24,6	30,75

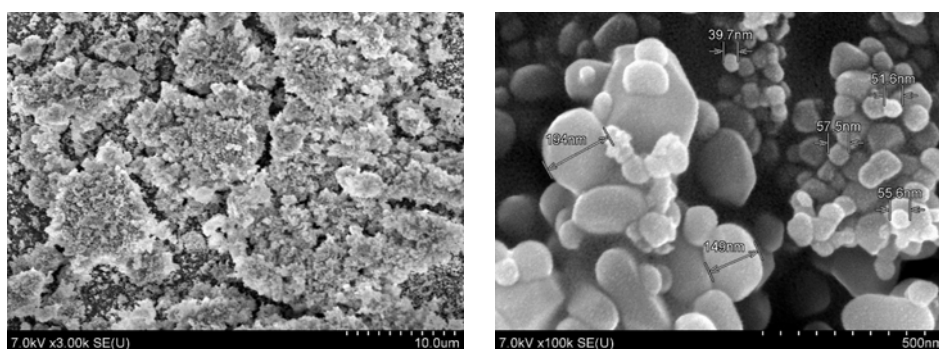
**Результаты исследований**

СЭМ-изображения образцов MgO, MgO : ZnO, MgO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приведены на рис. 1.

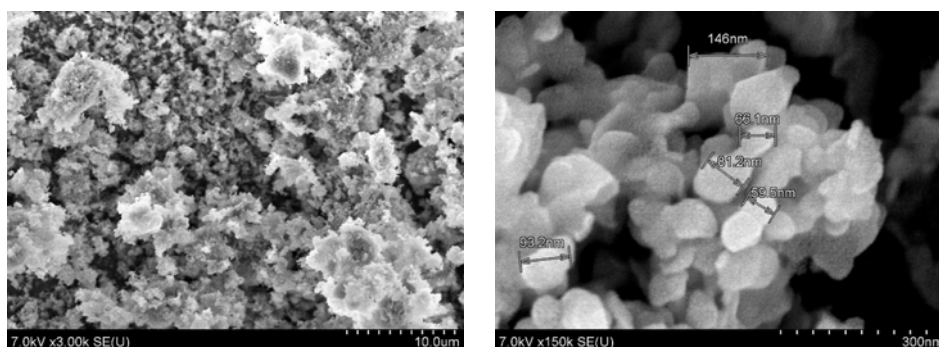
Проанализировав рис. 1, а, видим, что структура ксерогеля MgO – рыхлая, при этом наблюдается четко выраженная глобулярная структура ксерогеля, а глобулы сформированы агрегатами, состоящими из частиц, имеющих достаточно узкий интервал распределения по размерам первичных зерен (от 73 до 125 нм). При введении легирующих элементов отмечается сильное влияние на формирование первичных частиц оксида магния и рост глобулярности структуры. При этом виден широкий разброс первичных частиц как в сторону уменьшения их размеров, так и роста. В процессе введения ионов цинка наблюдаемый размер первичных частиц – в интервале от 39 до 294 нм, а форма частиц близка к чистому MgO (рис. 1, б). Введение оксида иттрия влияет как на размер, так и форму частиц (рис. 1, в), и агломераты – более плотные по сравнению как с чистым MgO, так и с легированными ZnO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ионы железа приводят к значительному росту первичных частиц (до 230 нм). Таким образом, введение легирующих элементов в матрицу MgO повышает склонность к агрегированию и характеризуется высокой степенью полидисперсности легированных порошков MgO.



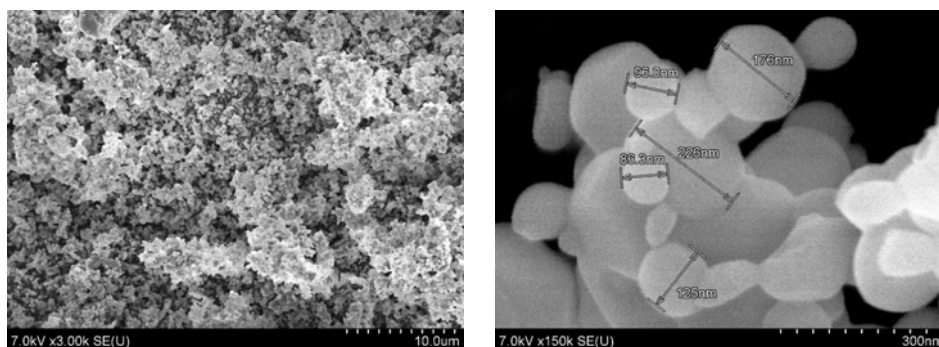
а)



б)



в)



г)

Рис. 1. СЭМ-изображения полученных ксерогелей на основе оксида магния (концентрация нитрата цинка/хлорид иттрия/хлорид железа относительно содержания 1 моля MgO в золе 0,05 мол. %; отжиг на воздухе при  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1 ч):  
 а – ксерогель MgO; б – ксерогель MgO : ZnO; в – ксерогель – MgO : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 г – ксерогель – MgO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Проведены исследования фазового состава композиционных материалов  $\text{MgO} : \text{FeZnOF}$ , полученных на основе водной дисперсии оксида магния, хлорида железа, фторида аммония и нитрата цинка (отжиг на воздухе;  $T = 700^\circ\text{C}$ , 1 ч), в зависимости от концентрации  $\text{FeZnOF}$ . Дифрактограммы полученных композиционных ксерогелей для различных концентраций, термообработанных при температуре  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, показаны на рис. 2. По карте JCPDS (карта JCPDS, № 45-0946) фаза порошков, образованных из предшественника магния, может быть отнесена к кубической структуре  $\text{MgO} : \text{FeZnOF}$ , что согласуется с результатами, опубликованными в [9]. Интенсивные пики показывают, что сформирована кристаллическая структура.

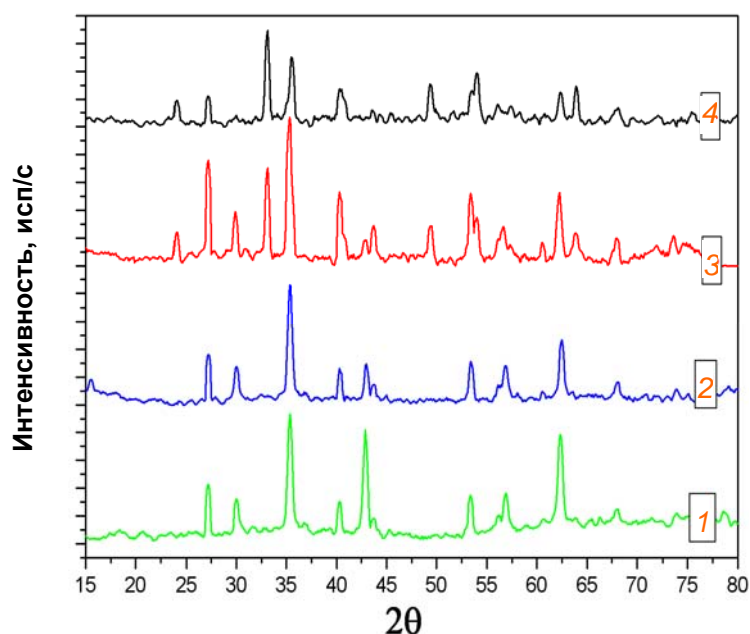


Рис. 2. Дифрактограммы ксерогелей  $\text{MgO} : \text{FeZnOF}$  (термообработка на воздухе при  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч). Концентрация  $\text{FeZnOF}$  в молях: 1 – 0,25 мол. %; 2 – 0,50 мол. %; 3 – 0,75 мол. %, 4 – 0,75 мол. %

Анализ рентгенограмм полученных ксерогелей позволяет сделать вывод о равномерном распределении легирующих добавок по объему формируемых матриц.

Представленные ксерогели подвергали размолу и из полученного порошка формировали диски методом одноосного прессования и подвергали отжигу на воздухе при  $T = 700^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Анализ сорбционной способности полученных материалов проводили по изменению массы образцов, погруженных в сырую нефть и промышленное масло (выдержка составляла 24 ч). На рис. 3 приведены экспериментальные данные изменения массы.

В итоге результаты показывают, что чем ниже концентрация сырья в матрице оксида магния, тем выше поглощение образцов при температуре обработки более  $700^\circ\text{C}$ . Наибольшей сорбционной способностью обладают ксерогели, легированные оксидом бария (рис. 3, *з*), для которого при концентрации 0,25 моль она составляет 98 %. При этом видно, что сорбционная способность у полученных материалов в отношении промышленного масла ниже, чем для сырой нефти, кроме композита  $\text{MgO} : \text{BaO}$ . Для него величина сорбционной способности практически одинакова для масла и сырой нефти по всему исследуемому диапазону концентраций.

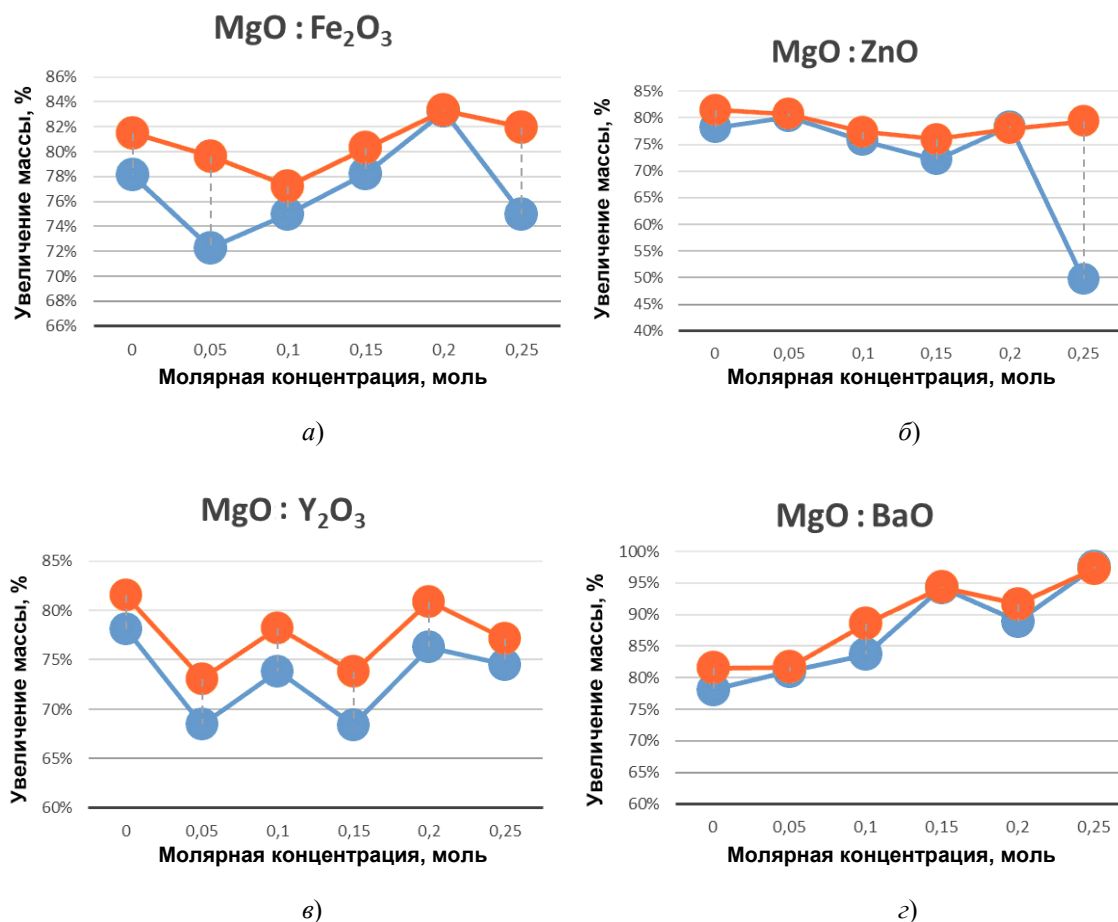


Рис. 3. Изменение массы образцов в зависимости от концентрации легирующих элементов:  
 а – MgO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; б – MgO : ZnO; в – MgO : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; з – MgO : BaO:  
 — нефть; — масло

### Заключение

В результате проведенных исследований разработаны технологические этапы синтеза композиционных ксерогельных заготовок (составы MgO, MgO : ZnO, MgO : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO : BaO), включающие формирование ксерогеля, получение микропорошка путем размала и формование дисков методом прессования.

Методом СЭМ изучены структурные особенности сформированных материалов. Определено, что каркас ксерогеля сформирован из агрегированных первичных частиц. Размер первичных частиц зависит от вида легирующих элементов и их концентрации в матрице MgO-ксерогеля.

Анализ сорбционных свойств полученных материалов показал, что введение оксидов в матрицу MgO-ксерогеля оказывает влияние на величину сорбционной способности. Эта величина имеет зависимость не только от легирующего элемента, но и от его концентрации. Наилучшими сорбционными свойствами характеризуется материал MgO : BaO, для которого при концентрации BaO 0,25 моль сорбционная способность равна 98 %. При этом установлено, что сорбенты селективны в отношении нефтепродуктов.

Таким образом, можно заключить, что полученные материалы пригодны в качестве материалов для сбора нефтепродуктов и очистки воды.

## Литература

1. Комбинированная технология извлечения ионов тяжелых металлов из техногенных растворов и сточных вод / Г. Р. Бочкарев [и др.] // Цв. металлы. – 2008. – № 1. – С. 19–22.
2. Набаткин, А. Н. Применение сорбентов для ликвидации нефтяных разливов / А. Н. Набаткин, В. Н. Хлебников // Нефтяное хоз-во. – 2000. – № 11. – С. 61–62.
3. Смагина, Н. А. Биодеструкция нефтяных углеводородов, загрязняющих гидросферу / Н. А. Смагина, Т. А. Черкасова, Ю. А. Лейкин // Успехи в химии и химической технологии : сб. науч. тр. / М-во образования и науки Рос. Федерации, Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева. – М., 2004. – Т. 18, № 6. – С. 50–52.
4. Павлов, А. В. Исследование сорбентов нефти и нефтепродуктов для ликвидации аварийных разливов нефти в морях Арктического региона / А. В. Павлов, Ж. И. Васильева // Проблемы регион. экологии. – 2019. – № 5. – С. 89–94.
5. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Сорбционная способность чистых  $\text{SiO}_2$ -порошков и формирование в их структуре наночастиц восстановленной меди / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Актуальные вопросы физики и техники – 2019 : материалы VIII Респ. науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов, Гомель, 25 апр. 2019 г. / Гомел. гос. ун-т им. Ф. Скорины. – Гомель, 2019. – Ч. 2. – С. 4–6.
6. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Синтез таблетированных мишеней на основе микропорошков пирогенного кремнезема, содержащих соединения меди / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Алексеенко // Инновационные материалы и технологии – 2020 : материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, Минск, 9–10 янв. 2020 г. / Белорус. гос. технол. ун-т. – Минск, 2020. – С. 95–97.
7. Аль-Камали, М. Ф. С. Х. Мишени  $\text{SiO}_2 : \text{CuO}$  ( $\text{Cu}^0$ ) для нанесения тонких пленок ионно-лучевого распыления, полученные золь-гель методом / М. Ф. С. Х. Аль-Камали, А. А. Бойко, Хамдан А. С. Аль-Шамири // Докл. НАН Беларуси. – 2022. – Т. 66, № 3. – С. 348–355.
8. Бойко, А. А. Композиционные материалы, получаемые с применением золь-гель метода / А.А. Бойко. – Гомель : ГГТУ им. П. О. Сухого, 2023. – 185 с.
9. X-ray Analysis of MgO Nanoparticles by Modified Scherer's Williamson-Hall and Size-Strain Method / Neha Rani [et al.] // Proceedings. – 2019. – Vol. 12, pt. 3. – P. 543–548. – Mode of access: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.096>.

## References

1. Bochkarev G. R., Pushkareva G. I., Masliy A. I., Belobaba A. G. Combined technology for the extraction of heavy metal ions from technogenic solutions and wastewater. *Cvetnye metally = Tsvetnye metally*, 2008, no. 1, pp. 19–22 (in Russian).
2. Nabatkin A. N., Khlebnikov V. N. Application of sorbents for oil spill response. *Neftianoe khoziaistvo = Neftyanoe khozyaystvo*, 2000, no. 11, pp. 61–62 (in Russian).
3. Smagina N. A., Cherkasova T. A., Leikin Yu. A. Biodegradation of petroleum hydrocarbons polluting the hydrosphere. *Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii: sb. nauch. Erudov*. Moscow, 2004, vol. 18, no. 6, pp. 50–52 (in Russian).
4. Pavlov A. V., Vasilyeva J. V. Investigation of sorbents of oil and oil products for the elimination of emergency oil spills in the seas of the arctic region. *Problemy regional'noj jekonomiki*, 2019, no. 5, pp. 89–94 (in Russian).

5. Al-Kamali M. F. S. H., Alekseenko A. A. Sorbcionnaja sposobnost' chistyh SiO<sub>2</sub>-poroshkov i formirovanie v ih strukture nanochastic vosstanovlennoj medi. *Aktual'nye problemy fiziki i tehniki – 2019: materialy VIII Resp. nauch. konf. studentov, magistrantov i aspirantov, Gomel', 25 apr. 2019 g.* [Sorption capacity of pure SiO<sub>2</sub>-powders and formation of reduced copper nanoparticles in their structure: materiay VIII Rep. scientific conf, students, undergraduates and graduate students, Gomel, April 25, 2019]. Gomel', 2019, part 2, pp. 4–6 (in Russian).
6. AL-Kamali M. F. S. H., Alekseenko A. A. Cintez tabletirovannyh mishenej na osnove mikroporoshkov pirogenного kremnezema, sodержashhih soedinenija medi. *Innovacionnye materialy i tenologii – 2020: Mezhdunar. nauch.-tehn. konf. molodyh uchenykh, Minsk, 9–10 janv. 2020 g.* [Synthesis of pelletized targets based on pyrogenic silica micropowders containing copper compounds. Innovative materials and technologies – 2020: materials of the International Scientific and Technical Conference of Young Scientists, Minsk, January 9–10, 2020]. Minsk, 2020, pp. 95–97 (in Russian).
7. Al-Kamali M. F. S. H., Boika A. A., AL-Shamiri Hamdan A. S. SiO<sub>2</sub> : CuO (Cu<sup>0</sup>) targets for depositing thin films of ion-beam spraying obtained by sol-gel method. *Doklad Nacional'noj akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2022, vol. 66, no. 3, pp. 348–355 (in Russian).
8. Boika A. A. *Composite materials produced by the sol-gel method*. Gomel, GSTU, 2023. 185 p. (in Russian).
9. Neha Rani, Surjee Chachal, Anuj Chauhan, Parmod Kumar X-ray Analysis of MgO nanoparticles by modified Scherer's Williamson-Hall and size-strain method. *Proceedings*, 2019, vol. 12, part 3, pp. 543-548. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.03.096>

Поступила 07.09.2023 г.