

Г. В. Сакалова¹
Р. С. Бойко¹
В. В. Кочубей²
Т. М. Василінич³
Р. Д. Крикливий³

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ОСОБЛИВОСТЕЙ ВІДПРАЦЬОВАНИХ БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН

¹Вінницький національний технічний університет;

²Національний університет «Львівська політехніка»;

³Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського

Накопичено значний досвід з використання природних глин та їхніх модифікованих форм для очищення стічних вод від іонів важких металів. Основні переваги використання глин як адсорбентів це висока ефективність, доступність та відносна низька вартість. Важливим напрямком наукових досліджень є визначення ефективних шляхів утилізації глинистих матеріалів, що попередньо використовувались як сорбенти для очищення стічних вод та комунальних стоків. Ефективна утилізація сорбційних матеріалів допомагає не тільки зменшити техногенне навантаження на навколишнє середовище, але і вдосконалити технології створення альтернативних матеріалів внаслідок застосування високоякісного глинистого матеріалу.

У статті розглянуто сучасні тенденції повторного використання сорбентів на основі бентонітової глини після їх застосування в системах очищення стічних вод. З метою визначення оптимальних методів переробки відпрацьованих бентонітів визначено їх основні характеристики за допомогою рентгенофазового та термогравіметричного методів аналізу. На основі проведених досліджень здійснено порівняльний аналіз переваг та обмежень різних підходів до утилізації відпрацьованих глинистих сорбентів.

Об'єктом дослідження відпрацьовано бентоніт, попередньо використаний для очищення стічних вод від іонів хрому (III). Результати рентгенофазового аналізу показують, що процес сорбції важкого металу бентонітом є не лише поверхневим процесом; він супроводжується іншими перетвореннями у міжшаровій структурі глини, внаслідок чого хром мігрує та зв'язується у внутрішніх пакетах водневими і молекулярними зв'язками. За допомогою термогравіметричного дослідження вивчено вплив температури на структуру глинистого мінералу контрольного та експериментального зразків.

Визначено перспективні методи використання відпрацьованих бентонітів, що містять іони важких металів. Утилізація відпрацьованого бентоніту шляхом застосування його у складі поліфункціональних матеріалів для наповнення полімерів сприяє значному підвищенню ресурсозбереження та екологічності промислових виробництв.

Ключові слова: бентоніти, структура, термоліз, утилізація сорбентів.

Вступ

Аналіз останніх публікацій [1]—[3] показав, що важливим напрямком наукових досліджень на сьогодні є визначення ефективних способів регенерації та шляхів утилізації глинистих мінералів, що попередньо використані як сорбенти для очищення стічних вод та комунальних стоків. Адже утилізація сорбційних матеріалів допомагає не тільки зменшити техногенне навантаження на навколишнє середовище, але і вдосконалити технології створення альтернативних матеріалів внаслідок застосування високоякісного глинистого матеріалу. Основні переваги використання глин як адсорбентів — це їх висока ефективність, доступність та відносна низька вартість [2]. Враховуючи останній аспект, регенерація та повторне використання таких сорбентів найчастіше недоцільне, тому такі матеріали найчастіше захоронюють, або ж утилізують в складі ґрунтосумішей, проте цей спосіб неприйнятний для сорбентів, що містять токсичні поллютанти [3].

Низка наукових робіт та технічних рішень відмічають технологічну та економічну ефективність наповнення, що додатково сприяє підвищенню механічної міцності полімеру, його термічної стійкості та поліпшенню інших експлуатаційних характеристик [4]–[6]. Наприклад, сучасні дослідження китайський вчених [7] встановили можливість застосування дисперсій монтморилоніту на різних технологічних стадіях виробництва шкірозамінників і довели підвищення фізико-механічних показників готових шкір, покращення стану стічних вод та підвищення екологічності виробництва, що є перспективним напрямом застосування бентонітів і композицій на його основі для обробки штучних шкір.

Введення модифікованих наповнювачів у полімерну матрицю зараз є популярною темою для розгляду вчених і технологів. Вплив різноманітних модифікованих шаруватих алюмосилікатів є предметом світових досліджень, значна частина опублікованих робіт розглядає лише їх застосування як наповнювачів у композитах зі структуроутворювачем (переважно з іонами важких металів) або після попередньої обробки.

Для визначення напрямку ефективної утилізації глинистого матеріалу, важливо дослідити зміну в структурі мінералу, зміну його характеристик у порівнянні з природним бентонітом. Останні наукові дослідження і публікації [8]–[10], вказують, що модифікація, термічна або хімічна переробка глинистих мінералів дуже часто змінює їхню структуру та властивості, тому важливо визначити, як використання глинистого сорбенту та вміст поллютантів, що він поглинув, впливають на структурні, механічні та реологічні властивості бентоніту. Це також дозволить спрогнозувати властивості полімерних композицій, до складу яких запропоновано додавати бентоніт, попередньо використаний у водоочисних технологіях.

Метою дослідження є аналіз структурних особливостей природних і відпрацьованих бентонітових глин, визначення їхніх основних характеристик для безпечної утилізації відпрацьованих глинистих сорбентів, насичених іонами важких металів, зокрема Cr^{3+} та інших.

Матеріали і методи досліджень

Для прогнозування впливу попередньої сорбції іонів хрому (III) на властивості бентоніту, з метою дослідження його структури застосовано рентгенофазовий метод, який дозволяє визначити зміни структурного складу глини, розподілу сорбційних центрів та міжшарових катіонів після використання. Контрольний зразок (1) відповідає бентоніту Черкаського родовища (другий шар продуктивного горизонту), а контрольний зразок (2) для дослідження готували відповідно до методики приготування композиту для наповнення шляхом змішування бентоніту з $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, з вмістом іонів хрому 7...8 % від маси бентоніту (в перерахунку на Cr_2O_3) [11]. Відпрацьований бентоніт (зразок 3) містить наближено однакову кількість хрому в перерахунку на Cr_2O_3 в порівнянні з контрольним зразком 2. Насичення бентоніту іонами хрому у кількості 7...8 % досягали шляхом пропускання через колонку, вміст бентоніту становив 15 г, концентрація модельного розчину Cr^{3+} — 1г/л. Всі три зразки просушували за температури 80 °C впродовж 4 годин, перетирали і просіювали для досягнення однакової дисперсності.

Рентгенофазний аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі «ДРОН-2» в монохроматизованому $\text{Co-K}\alpha$ випромінюванні ($\lambda = 1,7902\text{Å}$). Ідентифікацію сполук (фаз) здійснювали шляхом порівняння міжплощинних відстаней (d , Å) і відносної інтенсивності ($I_{\text{отн}} = I/I_0$) з експериментальною кривою за даними електронної картотеки PCPDFWIN.

Комплексний термічний аналіз зразків бентоніту проводили на дериватографі Q-1500 системи «Паулік — Паулік–Ердей», з'єданого з персональним комп'ютером. Зразок нагрівали в атмосфері повітря до температури 1000 °C. Швидкість нагрівання зразка становила 5 °C за хвилину. Маса зразка збагаченої ММТ глини становила 0,5 г. Еталонною речовиною слугував алюміній оксид.

Результати досліджень

Графічні результати рентгенофазного аналізу подані на рис. 1.

Рентгенівські лінії досить розмиті у всіх, що характерно для природних глин переважно аморфного складу. Це вказує на те, що після поглинання іонів важких металів відпрацьований бентоніт зберігає свою аморфно-шарувату структуру. Зразки мають схожість у дифрактограмах щодо основних складових глинистих мінералів: основна фаза алюмосилікату — $60 \pm 3\%$, бентоніт — $20 \pm 2\%$, SiO_2 α -кварц — $20 \pm 2\%$. В порівнянні дифрактограм 2, 3 зі зразком 1 положення основних піків кристалоболіту SiO_2 у поверхневих шарах можна вважати маркером, що характеризує глибокi

перетворення глинистої структури. У лівій частині дифрактограм сумішей сорбентів наявні основні піки кристалоболіту SiO_2 α -кварцевої форми, які розміщуються при дифракційних кутах 26° , 32° схожої інтенсивності та визначеного однакового вмісту (4,25 і 3,34 %), що добре характеризує вихідний бентоніт і відсутність змін за цим маркером у інших зразків.

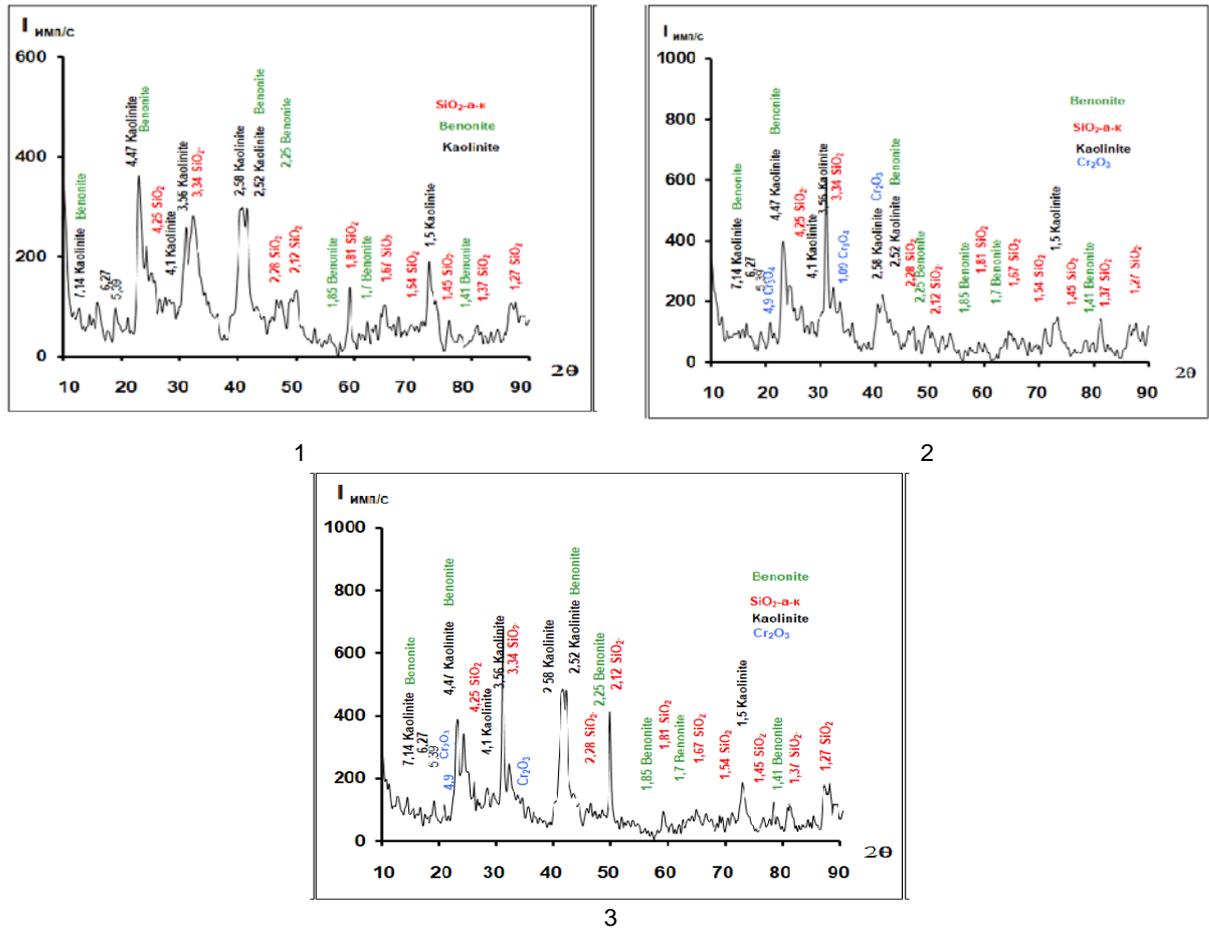


Рис. 1. Дифрактограми зразків сорбентів

Зразки мають схожість у дифрактограмах щодо основних складових глинистих мінералів: основна фаза алюмосилкату — $60 \pm 3\%$, бентоніт — $20 \pm 2\%$, SiO_2 α -кварц — $20 \pm 2\%$. В порівнянні дифрактограм 2,3 зі зразком 1 положення основних піків кристалоболіту SiO_2 у поверхневих шарах можна вважати маркером, що характеризує глибокі перетворення глинистої структури. У лівій частині дифрактограм сумішей сорбентів наявні основні піки кристалоболіту SiO_2 α -кварцевої форми, які розміщуються при 26° , 32° схожої інтенсивності та визначеного однакового вмісту (4,25 і 3,34 %), що добре характеризує вихідний бентоніт і відсутність змін за цим маркером у інших зразків. Характер поглинання іонів хрому бентонітом можна визначити, порівнюючи дифрактограми для зразків 2 і 3. Так, у зразку 2 хром зосереджений переважно у поверхневому шарі глини, що відповідає 24° ($I = 400$, вміст $\text{Cr}_2\text{O}_3 = 4,9\%$ для двох варіантів). З вищим значенням дифракційного кута (34°) спостерігають лише сліди Cr_2O_3 у зразку 2, в той же час для відпрацьованого бентоніту вміст Cr_2O_3 досить суттєвий (1,09 %), а сліди Cr_2O_3 для зразку 3 спостерігають при 42° . Таким чином можемо стверджувати, що процес сорбції важкого металу бентонітом є не лише поверхневим процесом; він супроводжується іншими перетвореннями у міжшаровій структурі глини, внаслідок чого хром мігрує та зв'язується у внутрішніх пакетах водневими і молекулярними зв'язками [12].

Реологічні характеристики майбутніх композицій з основним вмістом досліджуваного матеріалу обумовлені переважно вмістом води у міжшаровій глинистій структурі, та стійкістю хромовмісних речовин за високих температур. За допомогою термогравіметричного дослідження вивчено вплив температури на структуру глинистого мінералу контрольного та експериментального зразків. Виявлено температурні інтервали, в яких відбувається зміна структури матеріалу, що супроводжується зміною його фізико-хімічних властивостей. Результати комплексного термічного аналізу зразків

подані у вигляді термограм (рис. 2), та в таблиці.

Результати комплексного термічного аналізу зразків бентонітової глини

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрата маси, %
Зразок 1 (бентоніт)	I	20...194	9,59
	II	194...280	1,26
	III	280...800	3,82
Зразок 2. Суміш бентоніту з сульфатом хрому (III) кристалогідратом	I	20...202	7,57
	II	202...306	2,01
	III	306...800	7,64
Зразок 3. Відпрацьований бентоніт із вмістом іонів Cr^{3+} (Cr_2O_3 7—8 %)	I	20...190	7,50
	II	190...280	1,78
	III	280...800	5,03

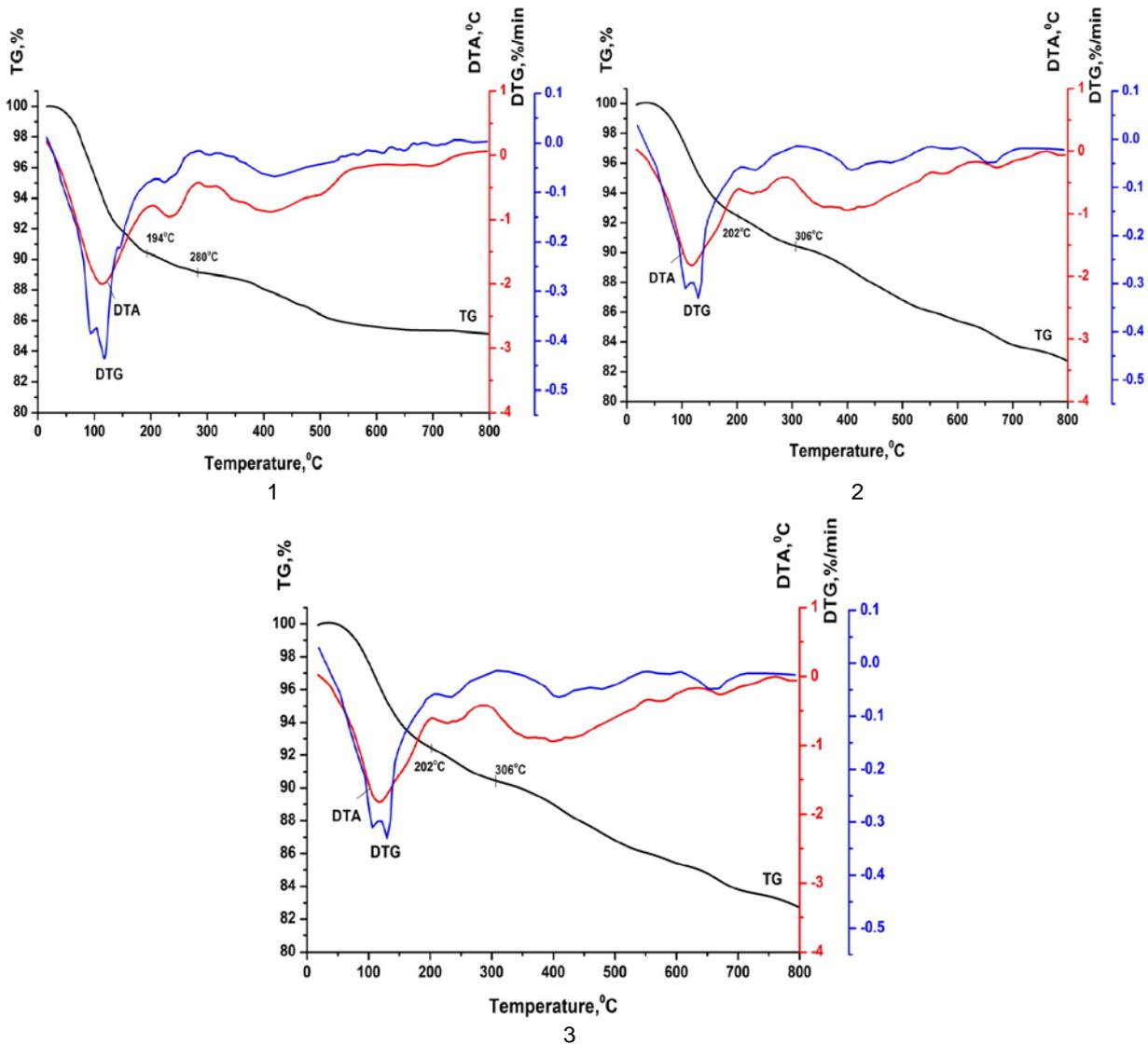


Рис. 2. Термограми зразків

Інтенсивна втрата маси (9,59 %) зразка бентонітової глини (контрольний зразок 1) в області температур 20...280 °C відповідала виділенню залишків фізично-зв'язаної води. В цьому ж температурному інтервалі можлива втрата міжшарової води, яка координаційно-зв'язана з обмінними катіонами монтморилоніту. Цей процес супроводжувався глибоким ендотермічним ефектом на кривій DTA та чітким екстремумом на кривій DTG. Характерний вигин на диференційних кривих за

температури 194 °С свідчив про значний вміст в бентоніті лужноземельного монтморилоніту, який у разі нагрівання здатний поступово втрачати міжшарову воду. Втрата першого шару координаційно-зв'язаної обмінними катіонами Ca^{2+} і Mg^{2+} води відбувалась в зоні температур 20...194 °С, на першій стадії термолізу. Наступний шар води (1,26 %) втрачався в температурному інтервалі 194...280 °С, на другій стадії термолізу. Втрата маси (3,82 %) зразка бентоніту в зоні температур 280...800 °С, на третій стадії термолізу, відповідала руйнуванню структури глинистих мінералів, присутніх в зразку, та виділенню конституційної води. Цей процес супроводжувався появою широкого ендотермічного ефекту на кривій DTA.

Інтенсивна втрата маси (7,57 %) контрольного зразка 2 в зоні температур 20...202 °С, на першій стадії термолізу, відповідала виділенню фізично-зв'язаної води та частини міжшарової води. Цьому процесу відповідав стрімкий екстремумом на кривій DTG та глибокий ендотермічний ефект на кривій DTA. Втрата маси (2,01 %) зразка 9, в температурному інтервалі 202...306 °С, на другій стадії термолізу, зумовлена виділенням монтморилонітом залишків міжшарової води та втратою $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ кристалізаційної води. Втрата маси (7,64 %) зразка 2 в зоні температур 280...800 °С, на третій стадії термолізу, відповідала руйнуванню структури глинистих мінералів з виділенням конституційної води. В цьому температурному інтервалі відбувається розклад сульфату хрому з утворенням летких продуктів розкладу.

З урахуванням механізму деструкції $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ за різницею втрат мас зразків 1 і 2 на третій стадії термолізу можна провести контрольний розрахунок присутності у зразку хрому (III) оксиду; згідно з проведеними стехіометричними розрахунками, вміст Cr_2O_3 становить 7,25 %.

Схожі деструктивні процеси відбувалися під час нагрівання в зразку 3. Інтенсивна втрата маси (7,5 %) зразка 3 в зоні температур 20...190 °С, на першій стадії термолізу, відповідала виділенню бентонітом фізично-зв'язаної води та частини міжшарової води. Цей процес супроводжувався стрімким екстремумом на кривій DTG та глибоким ендотермічним ефектом на кривій DTA. Втрата маси (1,78 %) зразка 3, в температурному інтервалі 190...280 °С, на другій стадії термолізу, зумовлена виділенням монтморилонітом переважно залишків міжшарової води. Втрата маси (5,03 %) зразка 3 в зоні температур 280...800 °С, на третій стадії термолізу, відповідала руйнуванню структури глинистих мінералів з виділенням конституційної води. В цьому температурному інтервалі також відбувався розклад хромовмісних продуктів з утворенням летких продуктів розкладу. Цей процес супроводжувався появою екстремумів на диференційних кривих DTA і DTG. Значніша втрата маси відпрацьованого зразка 3 на третій стадії термолізу (5,03 %), у порівнянні зі зразком природного бентоніту (3,82 %), свідчить про присутність в ньому певної кількості сорбованих сполук хрому (III) сульфату. Результати термічного аналізу дозволяють прогнозувати сорбцію сульфатів поверхнею частинок бентоніту, які здатні деструктувати в процесі нагрівання з утворенням газоподібних продуктів розкладу.

Порівняння результатів термічного аналізу трьох зразків на основі узагальнення результатів термогравіметричного аналізу (табл. 1) дозволяє стверджувати:

- за невисоких температур (20...190 °С) варто очікувати ідентичність реологічних характеристик зразків 2 і 3.
- вміст міжшарової води, яка впливає на ступінь набухання глини, у всіх зразків приблизно однакова.
- дослідження вказують на сильнішу фіксацію іонів хрому у відпрацьованому бентоніті, а тому зразок 3 варто розглядати як привабливіший структуроутворювач.

Висновки

Ефективна утилізація відпрацьованого бентоніту, попередньо використаного як адсорбент для очищення стічних вод сприяє значному підвищенню ресурсозбереження та екологічності промислових виробництв.

Процес сорбції важкого металу бентонітом є не лише поверхневим процесом, він супроводжується іншими перетвореннями у міжшаровій структурі глини, внаслідок чого хром мігрує та зв'язується у внутрішніх пакетах водневими і молекулярними зв'язками. Сильніша фіксація іонів хрому у відпрацьованому бентоніті вказує на те, що такий матеріал варто розглядати як перспективний структуроутворювач.

Однакова втрата маси контрольного і дослідних зразків в зоні температур 20...190 °С, що відповідає виділенню бентонітом фізично-зв'язаної води та частини міжшарової води, дозволяє очікувати схожі реологічні властивості відпрацьованого бентоніту та суміші бентоніту з хром (III) сульфатом та схожу ступінь набухання обох зразків.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Ihor Bordun, Tamara Vasylynych, Myroslav Malovanyy, Halyna Sakalova, Liudmyla Liubchak, and Liubov Luchyt, "Study of adsorption of differently charged dyes by carbon adsorbents," *Desalination and water treatment*, no. 288, pp 151-158, 2023. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29332> .
- [2], O. Sandul, et al., "Reuse of the spent sorbent mixture for wastewater treatment," *Journal Environmental Problems*, no. 9(4), pp. 193-198, 2024. <https://doi.org/10.23939/ep2024.04.193> .
- [3] I. Tymchuk, et al., "Wastewater a Source of Nutrients for Crops Growth and Development," *Journal of Ecological Engineering*, no. 21(5), pp. 88-96, 2020. <https://doi.org/10.12911/22998993/122188> .
- [4] S. M. Krzemińska, "Wpływ glinokrzemianów warstwowych na właściwości barierowe kauczuku butylowego," *Polimery*, no. 57, pp. 551-557, 2012. <https://doi.org/10.14314/polimery.2012.551> .
- [5] Olena Mokrousova, "The organo-mineral composition for retanning – filling of leather semi-fin semi-finished item," *3rd International Conference on Advanced Materials and Systems*, 2017, pp. 85-90. [Electronic resource]. Available: <https://surl.li/kzylww> .
- [6] O. Mokrousova, A. Danylkovich, and V. Palamar, "Resources-saving Chromium Tanning of Leather with the Use of Modified Montmorillonite," *Revista de chimie*, no. 66(3), pp. 353-357, 2015. [Electronic resource]. Available: <http://www.revistadechimie.ro> .
- [7] Y. Chen, Fan and Bi Shi, "Nanotechnologies for leather manufacturing: A review," *JALCA*, no. 106 (8), pp. 261-271, 2011. [Electronic resource]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/285854171> .
- [8] S. Korniy, et al., "Physico-chemical properties of anti-corrosion pigment based on nanoporous zeolite and zinc monophosphate," *Appl. Nanoscience*, no. 13, pp. 4685-4692, 2023. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02592-6> .
- [9] B. Boichuk, A. Kuzyk, L. Sysa, P. Pastukhov, and T. Shuplat, "Wastewater purification from excess phosphates using bentonite activated by microwave radiation," *J. Ecological Eng.*, no. 23, pp. 251-259, 2022. <https://doi.org/10.12911/22998993/147131> .
- [10] V. Kochubei, Y. Yaremchuk, M. Malovanyy, S. Yabolnyk, and W. Lutek, "Studies of adsorption capacity of montmorillonite-enriched clay from the Khmelnyskyi region," *Key Eng. Mater.*, no. 925, pp. 143-149, 2022. <https://doi.org/10.4028/p-i713sy> .
- [11] O. V. Kyrychenko, "Mineralogical composition and thermal transformation natural and iron – modified bentonite clays," *Naukovyy visnyk NLTU Ukrainy*, no. 20(3), pp. 77-82, 2010. [Electronic resource]. Available: <http://www.pdfactory.com> .
- [12] V. V. Kochubei, Ya. V. Yaremchuk, S. G. Yabolnyk, and M. O. Danyliak, "Sorption capacity of ultrasound-activated natural bentonite regarding copper ions," *Material Sciences*, no. 60, pp. 97-103, 2024. <https://doi.org/10.1007/s11003-024-00858-8> .

Рекомендована кафедрою екології, хімії та технологій захисту довкілля ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 5.12.2025

Сакалова Галина Володимирівна — д-р. техн. наук, професор, професор кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: sakalovag@gmail.com ;

Бойко Роман Сергійович — аспірант кафедри екології, хімії та технологій захисту довкілля, e-mail: brsvinn@gmail.com .

Вінницький національний технічний університет, Вінниця;

Кочубей Вікторія Віталіївна — канд. хім. наук, доцент кафедри фізичної, аналітичної та загальної хімії; e-mail: viktorii.v.kochubei@lpnu.ua .

Національний університет «Львівська політехніка», Львів;

Василінич Тамара Миколаївна — канд. техн. наук, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії, e-mail: tvasylynych@gmail.com ;

Криклевий Ростислав Дмитрович — канд. техн. наук, доцент кафедри хімії та методики навчання хімії, e-mail: kryklyvyir@gmail.com .

Вінницький державний педагогічний університет імені Михайла Коцюбинського, Вінниця

H. V. Sakalova¹
R. S. Boiko¹
V. V. Kochubei²
T. M. Vasylynych³
R. D. Kryklyvyi³

Study of Structural Features of the Waste Bentonite Clays

¹Vinnytsia National Technical University;

²Lviv Polytechnic National University;

³Vinnytsia Mykhailo Kotsiubynskyi State Pedagogical University

Significant experience is accumulated regarding the usage of natural clays and their modified forms to remove heavy metal ions from wastewater. The main advantages of using clays as adsorbents are their high efficiency, abundance, and relatively low cost. The important area of current scientific research is identifying effective ways to use sorbents that were previously used to treat industrial wastewater and municipal sewage. Using spent sorbent materials effectively reduces the anthropogenic load on the environment and improves technology for creating alternative materials using high-quality clay.

This article discusses current trends in reusing bentonite clay-based sorbents in wastewater treatment systems. To determine optimal processing methods for spent bentonites, their main characteristics were identified using X-ray phase (XR) and thermogravimetric (TG) analyses. Based on these findings, a comparative analysis of the advantages and limitations of different approaches to reusing spent clay sorbents was conducted.

The object of the research is spent bentonite, previously used for wastewater treatment to remove chromium (III) ions. X-ray phase analysis revealed that the process of heavy metal sorption by bentonite is not merely a surface phenomenon. Rather, it is accompanied by transformations in the clay's interlayer structure, resulting in chromium migration and binding within internal packets via hydrogen and molecular bonds. Thermogravimetric analysis was used to study how temperature affects the structure of clay minerals in control and experimental samples.

Promising methods for the utilization of spent bentonites containing heavy metal ions within polyfunctional materials are identified. Utilizing spent bentonite within polyfunctional materials for polymer filling promotes significant resource conservation and enhances the environmental friendliness of industrial processes.

Keywords: bentonites, structure, thermolysis, sorbent disposal.

Sakalova Halyna V. — Dr. Sc. (Eng.), Professor, Professor of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: sakalovag@gmail.com ;

Boiko Roman S. — Post-Graduate Student, of the Chair of Ecology, Chemistry and Environmental Protection Technologies, e-mail: brsvinn@gmail.com ;

Kochubei Victoria V. — Cand. Sc. (Chem.), Associate Professor of the Chair of Physical, Analytical, and General Chemistry, e-mail: viktorii.v.kochubei@lpnu.ua ;

Vasylynych Tamara M. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, e-mail: tvasylynych@gmail.com ;

Kryklyvyi Rostyslav D. — Cand. Sc. (Eng.), Associate Professor, of the Chair of Chemistry and Methods of Teaching Chemistry, e-mail: kryklyvyir@gmail.com