

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 544.723

### АДСОРБЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЕОПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МЕТАКАОЛИНА

© 2019 г. Л. А. Новикова<sup>1, \*</sup>, Д. С. Богданов<sup>1</sup>, Л. И. Бельчинская<sup>1</sup>,  
Д. Колушек<sup>2</sup>, Б. Доушова<sup>2</sup>, М. Лготка<sup>2</sup>, Г. А. Петухова<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова»,  
ул. Тимирязева, 8, Воронеж, 394087 Россия

<sup>2</sup>Химико-технологический университет в Праге, Прага, Чешская Республика

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский проспект, 31, Москва, Россия

\*e-mail: chem@vglta.vrn.ru

Поступила в редакцию 15.11.2018 г.

После доработки 15.03.2019 г.

Принята к публикации 15.04.2019 г.

Образцы геополимеров, полученные щелочной активацией метакаолина при варьируемых условиях синтеза (100°C (14 ч); 130°C (3 ч); клиноптилолитовый наполнитель), использованы в качестве сорбентов формальдегида из водных растворов. Структура и физико-химические свойства геополимерных сорбентов изучены методами XRD, XRF, SEM, адсорбции-десорбции N<sub>2</sub>, химическими методами. Синтезированные образцы характеризовались преобладанием фазы цеолита А среди структурных составляющих (цеолит А, гидроксисодалит, кварц). Введение клиноптилолитового наполнителя при синтезе геополимеров привело к некоторому росту значений их удельной поверхности и объема пор. В водных растворах формальдегида (0.064–0.366 М) образцы геополимерных сорбентов проявили высокую адсорбционную способность к молекулам сорбата. Вероятной причиной высокой адсорбционной способности геополимеров к формальдегиду явилась их катионообменная емкость, которая в 2–3 раза превысила таковую для образца природного клиноптилолита. Природа обменного катиона (Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) определяла величину и, очевидно, преимущественный механизм сорбционного поглощения формальдегида (физическая адсорбция, хемосорбция, комплексобразование). Более высокие значения адсорбции формальдегида получены для NH<sub>4</sub><sup>+</sup>- и Cu<sup>2+</sup>-форм геополимерных сорбентов по сравнению с Na<sup>+</sup>-формой.

*Ключевые слова:* геополимер, метакаолин, щелочная активация, формальдегид, адсорбция

**DOI:** 10.1134/S004418561905019X

Геополимеры представляют собой новое семейство синтетических алюмосиликатных материалов, получаемых при щелочной активации различного алюмосиликатного сырья (зола уноса, природные глины, цеолиты, полевые шпаты и др.) [1–3]. Эти экологически чистые материалы составляют серьезную конкуренцию строительным материалам на основе портланд-цемента, т.к. при их производстве отсутствуют выбросы CO<sub>2</sub>, затраты минимальны, а прочностные показатели превышают таковые для других материалов [4–6].

Структура геополимеров представлена цепочками чередующихся атомов кремния и алюминия, которые, согласно Дж. Давидовичу [4, 5] разделяются на полисилаты (–Si–O–Al–O–), поли(силаты-силокс) (–Si–O–Al–O–Si–O–) и поли(силаты-дисилокс) (–Si–O–Al–O–Si–O–

Si–O–). Аналогично цеолитам, кремне- [SiO<sub>4</sub>]<sup>4–</sup> и алюмоокислородные [AlO<sub>4</sub>]<sup>5–</sup> тетраэдры геополимеров образуют двух- и трехмерные сетки, избыточный отрицательный заряд которых компенсируется обменными катионами Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> [1]. Однако, в отличие от цеолитов, структура геополимеров является в основном аморфной с примесями цеолитных фаз, соотношение между которыми сильно зависит от условий синтеза [7–9]. Добавление щелочного активатора (NaOH, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, KOH, K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) к источнику кремния и алюминия приводит к их растворению и последующей реакции полимеризации с образованием геополимерной сетки Si–O–Al–O и получению материала, обладающего превосходными вяжущими свойствами, механической прочностью и термической стойкостью. Низкое содержание кальция придает гео-

полимерам повышенную стойкость к действию кислот и растворов солей по сравнению с порланд-цементом. Благодаря этим свойствам геополимеры широко используются не только в строительной индустрии, но и для обезвреживания и захоронения промышленных отходов [10, 11].

Цеолитоподобная структура, катионообменные свойства, микропористость проявляются в сорбционной активности геополимеров и возможности их использования для очистки промышленных сточных вод от поллютантов различной природы (тяжелые металлы, ионы аммония, органические красители). Геополимеры на основе метакаолина на 46% эффективнее (21.07 мг/г) удаляют ионы аммония из модельных растворов и стоков с полигонов [9] по сравнению с цеолитом на основе клиноптилолита-гейландита (14.42 мг/г). За счет геополимеризации изменяется химическая структура метакаолина, увеличивается удельная поверхность и средняя ширина пор, что повышает способность сорбента к удалению аммония.

Для повышения механической прочности и адсорбционной способности геополимеров к поллютантам на стадии синтеза в качестве наполнителя вводят цеолиты [12, 13], вследствие чего возрастает прочность материала на сжатие, увеличивается адсорбция метиленового голубого и ионов меди (7.8 мг  $\text{Cu}^{2+}$ /г [12]) из водных растворов. Более того, диспергирование частиц  $\text{Cu}_2\text{O}$  в геополимерной матрице нового фотоактивного композита [14] позволяет удалять метиленовый голубой из воды или воздуха, комбинируя адсорбцию и последующую его фотодеградацию при УФ-освещении без вреда структуре геополимера или фотоактивному  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Геополимеры эффективно сорбируют ионы различных тяжелых металлов ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ) из водных растворов, в особенности ионы  $\text{Pb}^{2+}$  [15], а также одновременно ионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  из стоков шахт [16], обеспечивая 90–100% очистку. Адсорбционные данные для геополимеров наилучшим образом описываются уравнениями изотерм Лэнгмюра-Фрейндлиха, а кинетика извлечения ионов подчиняется уравнению кинетики псевдо-второго порядка [15, 16]. Примечательно, что отработанные геополимерные адсорбенты могут быть регенерированы растворами 0.2 М  $\text{NaCl}$  и 0.1 М  $\text{NaOH}$  [7].

В [17, 18] синтезированы цеолитоподобные материалы из метакаолина, золы и  $\text{NaOH}$ , которые отличались повышенной адсорбцией формальдегида из воздуха помещений и были использованы в воздушных фильтрах. Формальдегид является чрезвычайно распространенным токсикантом 2-го класса опасности, пары которого обладают раздражающим действием на слизистые оболочки, канцерогенным и мутагенным эффектом [19, 20]. Содержанием паров формаль-

дегида в воздухе жилых и рабочих помещений, в водной среде, а также материалах и изделиях строго регламентируется и не должно превышать соответственно 0.2 мг/м<sup>3</sup> (ПДКс.с.), 0.5 мг/м<sup>3</sup> (ПДКр.з.) и 0.5 мг/л (ПДКв.) [21, 22].

Целью данной работы явилось изучение адсорбционных характеристик геополимеров в водных растворах формальдегида, являющегося основным компонентом сточных вод деревообрабатывающей и мебельной промышленности [23, 24].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы геополимерных сорбентов были получены геотермальным синтезом из следующих компонентов (мас. %): (1) G-14/100 – метакаолин (41),  $\text{NaAlO}_2$  (41), вода (18),  $t = 100^\circ\text{C}$  (14 ч); (2) G-3/130 – метакаолин (41),  $\text{NaAlO}_2$  (41), вода (18),  $t = 130^\circ\text{C}$  (3 ч); (3) G-Clin-3/130 – метакаолин (39),  $\text{NaAlO}_2$  (41), вода (18) и природный клиноптилолит (Нижний Грабовец, Словакия) (2),  $t = 130^\circ\text{C}$  (3 ч). Метакаолин получен прокаливанием каолина (Sedlec, Чешская Республика) при  $650^\circ\text{C}$  в течение 4 ч.

Реагенты смешивали в фарфоровых чашах в указанных пропорциях и помещали в сушильный шкаф. По завершении синтеза образцы промывались дистиллированной водой для удаления остатков щелочи. Полученные образцы геополимеров представляли собой сыпучий материал с размером гранул 200–300 мкм и не рассеивались на фракции.

Для характеристики структуры, химического состава и физико-химических свойств полученных материалов использовали методы рентгеновской дифракции, рентгенофлуоресцентного анализа, адсорбции-десорбции азота, а также сканирующую электронную микроскопию.

### *XRD-исследования*

Рентгенограммы порошковых образцов получали на приборе 3000P Seifert instrument (Германия) с  $\text{CoK}\alpha$  источником излучения. Каждый образец измерялся в диапазоне 5–70 2Q (шаг 0.05 2Q/c) для качественного определения индивидуальных фаз. Для количественного анализа каждый образец измерялся 3 раза с шагом 0.02 2Q/c.

### *Изучение химического состава*

Химический анализ образцов проводился с использованием рентгенофлуоресцентного метода на спектрометре Axios mAX (PANalytical, Нидерланды). Образцы высушивались при  $110^\circ\text{C}$  и готовились сплавлением с тетраборатом лития при  $1200^\circ\text{C}$ .

**Таблица 1.** Фазовый состав образцов геополимеров

Образец геополимера	Содержание, %					Всего, %
	цеолит А	гидроксисодалит	гипбсит	иллит	кварц	
G-14/100	70.0	10.6	7.8	7.5	4.2	100.1
G-3/130	79.7	1.6	9.4	6.8	2.6	100.1
G-Clin-3/130	69.4	13.9	5.2	6.6	4.9	100.0

*Адсорбция-десорбция азота*

Удельная поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$  и  $S_{t\text{-plot}}$ ) образцов, анализ микропор и распределение пор по размерам были определены из данных измерений низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, полученных на анализаторе ASAP 2020 (Micromeritics, Norcross, GA, USA). Для расчета соответствующих значений использовали метод БЭТ ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ),  $t\text{-plot}$  анализ и метод Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) для распределения пор по размерам. Вакуумирование образцов проводили при 250°C в течение 8 ч.

*Сканирующая электронная микроскопия*

Образцы исследованы методом полевой эмиссионной сканирующей микроскопии (FE-SEM) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-4700, оснащенный EDS анализатором от ThermoNoran D-6823. Микроскоп работает в диапазоне напряжений от 500 эВ до 30 кэВ. Режим высокого напряжения требуется для записи аналитических сигналов образцов, низкое напряжение используется для непроводящих образцов, в которых металлическое покрытие нежелательно.

*Определение катионообменной емкости и ионный обмен*

Предполагалось, что синтезированные образцы геополимеров находятся в Na-форме. С помощью реакций ионного обмена определенное количество каждого образца было переведено в  $\text{NH}_4^+$ - и  $\text{Cu}^{2+}$ -формы, которые были использованы для последующего определения катионообменной емкости (КОЕ) образцов и адсорбции формальдегида. Для перевода в ионные формы к 0.5–1.0 г сорбента прибавляли 50 мл 1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или 1 М  $\text{CuSO}_4$ , перемешивали 30 мин на магнитной мешалке, отфильтровывали, промывали небольшим количеством дистиллированной воды и высушивали сорбент при 100°C до постоянной массы.

Катионообменную емкость образцов определяли по количеству ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , вступивших в реакцию между  $\text{NH}_4^+$ -формой сорбента и ионами  $\text{Ca}^{2+}$  во внешнем растворе. Для этого 0.5 г образца

в  $\text{NH}_4^+$ -форме помещали в колбу с 50 мл 0.05 М  $\text{CaCl}_2$  на 30 мин при перемешивании ( $t = 20^\circ\text{C}$ ). Концентрацию  $\text{Ca}^{2+}$  в фильтрате определяли комплексонометрически.

*Адсорбция формальдегида из водных растворов*

Адсорбцию формальдегида геополимерными сорбентами в разных ионных формах определяли из водных растворов с концентрацией 0.064–0.366 М, приготовленных на основе раствора формалина (32% раствор формальдегида, АО “ЛенРеактив”, Россия). Время достижения адсорбционного равновесия (1 ч) устанавливали по кинетической кривой адсорбции формальдегида из 0.13 М раствора навеской сорбента (0.5 г) при времени контакта 0.5; 1; 2; 4 ч при 20°C. Количественное определение формальдегида проводилось с использованием сульфитного метода.

Количество адсорбируемого формальдегида ( $a$ , ммоль/г) рассчитывали по выражению:

$$a = \frac{(C_0 - C_p)V}{m},$$

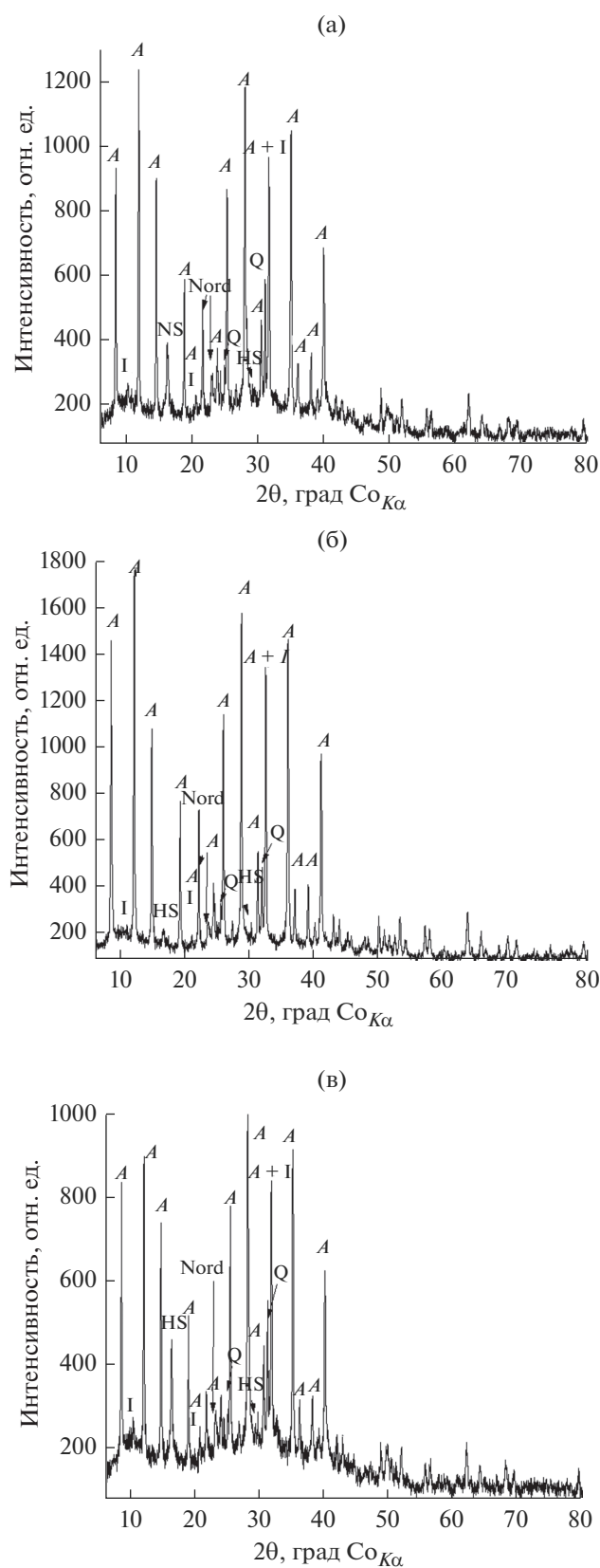
где  $C_0$  – исходная концентрация сорбата в растворе (моль/л),  $C_p$  – равновесная концентрация сорбата в растворе (моль/л),  $V$  – объем раствора сорбата (л),  $m$  – масса сорбента (г).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ***Характеристика образцов геополимеров*

Рентгенограммы синтезированных образцов геополимеров (рис. 1) представлены в основном рефлексами цеолита А, гидроксисодалита, иллита, кварца и оказались относительно похожими для полученных образцов.

В табл. 1 представлены данные о фазовом составе образцов геополимеров, полученные из рентгенограмм.

Как следует из табл. 1, основной структурной составляющей в образцах геополимеров является фаза цеолита А. Повышение температуры от 100 до 130°C и одновременное сокращение времени (с 14 до 3 ч) синтеза незначительно повышает выход цеолита А для образца G-3/130 и практически не влияет на содержание цеолита А при введении



**Рис. 1.** Рентгенограммы синтезированных образцов геополимеров: (а) G-14/100; (б) G-3/130; (в) G-Clin-3/130.

клиноптилолита в качестве наполнителя. Другая цеолитовая фаза — гидроксисодалит, в заметном количестве отмечена только для образцов G-14/100 (~10%) и G-Clin-3/130 (~14%), тогда как для образца G-3/130 отмечено снижение ее содержания (до 1.6%).

Фаза гидроксисодалита является более термодинамически стабильной, что способствует ее образованию при большем времени кристаллизации, например, как в случае с образцом G-14/100. При сокращении времени синтеза (для образца G-3/130) происходит снижение ее содержания. Однако, при введении 2% наполнителя клиноптилолита ее содержание снова возрастает.

В табл. 2 представлен химический состав образцов геополимеров, а также природного клиноптилолита, используемого в качестве наполнителя.

По химическому составу образцы геополимеров отличаются высоким содержанием оксида алюминия, тогда как природный клиноптилолит, использованный в качестве наполнителя в образце G-Clin-3/130, высоко кремнистый. Как следствие, значение силикатного модуля для образца Clin в 5 раз выше, чем для образцов геополимеров.

Содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов определяет ионы  $\text{Na}^+$  в качестве основных обменных катионов в образцах геополимеров, в то время как ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  являются таковыми в образце природного клиноптилолита. Общее содержание оксидов щелочных и щелочноземельных металлов в образцах геополимеров (15–16%) превышает таковое для образца клиноптилолита (9.4%), что указывает на их большее высокую катионообменную способность, которая может быть использована в адсорбционных процессах.

Варьирование условий синтеза проявилось в изменении морфологических особенностей поверхности геополимерных сорбентов. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота образцами геополимеров, по которым судили о величине их удельной поверхности и пористости.

Как следует из рис. 2, S-образная форма и гистерезис на изотермах адсорбции-десорбции азота исследуемых образцов геополимеров и наполнителя соответствуют IV типу изотерм согласно классификации ИЮПАК, что характерно для мезопористых (2–50 нм) сорбентов. Начальный участок изотерм указывает на присутствие микропор, тогда как резкий подъем вблизи  $P/P_0 = 1$  обусловлен вкладом макропор. Форма гистерезиса последовательно меняется при переходе от образца G-3/130 к G-14/100 и затем G-3/130-Clin и Clin образцам, что свидетельствует об изменении

**Таблица 2.** Химический состав геополимерных сорбентов и наполнителя

Образец	Химический состав, мас. %												SiO <sub>2</sub> /(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	CuO + ZnO	SO <sub>3</sub> , Cl, P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Всего, %	
G-14/100	38.8	43.4	15.5	0.2	0.8	0.3	0.2	0.6	0.1	0.04	0.05	99.99	0.9
G-3/130	38.7	43.4	15.6	0.15	0.8	0.3	0.2	0.6	0.07	0.04	0.06	99.92	0,9
G-Clin-3/130	40.7	42.7	13.9	0.2	0.9	0.4	0.2	0.7	0.1	0.06	0.13	99.99	0.9
Clin	68.1	12.2	0.7	0.9	3.9	3.9	0.2	1.3	-	-	П.П.П. 8.8	100.0	5.0

**Таблица 3.** Удельная поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ) и объем пор исследуемых алюмосиликатов

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	Объем пор, $V \times 10^3$ , см <sup>3</sup> /г		Диаметр пор, $D$ , нм
		$V_{\text{micro}}$	$V_{\Sigma}$	
G-14/100	13	2.0	30.0	4.8–25.0
G-3/130	9	1.7	18.3	4.3–24.8
G-Clin-3/130	16	2.4	38.0	5.0
Clin	31	–	107.0	16.2

формы и количества мезопор при изменении условий синтеза.

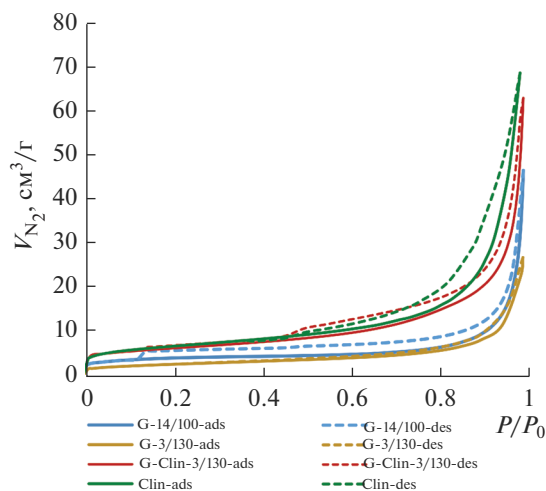
Слабее всего гистерезис выражен для образца G-3/130, для которого ветви гистерезиса расположены очень близко, а изотерма лежит ниже всех остальных. Очевидно, это обусловлено его слабой пористостью и как, следствие, слабой сорбционной активностью в отношении азота. Протяженная и ярко выраженная петля гистерезиса для образца G-14/100 говорит о развитии системы мезопор разного размера при более длительном осуществлении синтеза (14 ч при 100°C). Для образцов G-3/130-Clin и Clin вид изотерм и форма гистерезиса похожи, что, очевидно, определяется присутствием, свойствами и пористостью клиноптилолитового наполнителя, введение которого повышает количество сорбированного азота геополимерным образцом.

Значения объема пор и удельной поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), рассчитанные на основании изотерм адсорбции-десорбции азота представлены в табл. 3.

Как следует из табл. 3, образцы геополимеров характеризуются не высокими значениями удельной поверхности и объемом пор. Сокращение длительности геотермального синтеза приводит к снижению удельной поверхности (образец G-3/130), т.к. при этом система пор не успевает развиваться. Введение наполнителя, наоборот, несколько повышает объем пор и удельную поверхность.

Распределение пор по размерам (рис. 3) указывает на отсутствие предпочтительного диаметра пор в образцах G-14/100 и G-3/130 и его варьирование в диапазоне 5–25 нм. После добавления клиноптилолита геополимерный материал приобретает некоторую долю мезопор с диаметром около 5 нм.

SEM-фотографии поверхности синтезированных образцов геополимеров (рис. 4а–4е) иллю-

**Рис. 2.** Изотермы адсорбции-десорбции азота образцами геополимеров и наполнителя клиноптилолита.

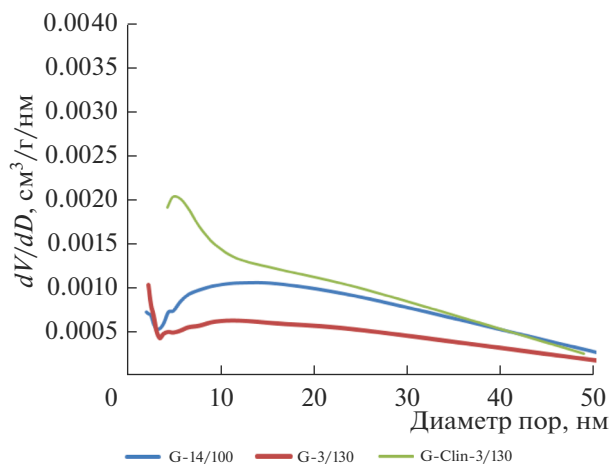


Рис. 3. Распределение пор по размерам для образцов геополимеров.

стрируют присутствие кристаллитов размером около 1 мкм, очевидно, кристаллитов цеолита А в качестве основных морфологических элементов, формирующих рельеф поверхности. Транспортные поры представлены макропорами неправильной формы, доля и размер которых, очевидно, увеличиваются для образца G-3/130 (рис. 4в–4г). Мезо- и микропористость неразличима при использованном разрешении снимков.

#### Адсорбционные свойства геополимеров в водных растворах формальдегида

Кинетические кривые адсорбции формальдегида исследуемыми сорбентами представлены на рис. 5. Адсорбционное равновесие установилось в течение 1 ч для образцов G-14/100, G-3/130, G-Clin-3/130 и через 0.5 ч для образца Clin, что вполне согласуется с более крупным размером частиц и меньшим диаметром пор образцов геополимеров в сравнении с образцом клиноптилолита (табл. 3). Однако, рост значений адсорбции формальдегида (ммоль/г) из 0.13 М водного раствора в ряду Clin (0.67) < G-14/100 (0.95) < G-3/130 (1.25) < G-Clin-3/130 (1.67) не согласуется со значениями удельной поверхности и характеристиками пористости сорбентов (табл. 3). Вероятно, сорбционные центры поверхности геополимеров обладают более высокой активностью к сорбату по сравнению с таковыми для образца Clin, несмотря на их меньшую доступность.

Экспериментальные изотермы адсорбции формальдегида (рис. 6) обнаружили присутствие максимума поглощения в диапазоне концентраций 0.13–0.2 моль/л для всех образцов алюмосиликатов за исключением G-3/130.

Согласно классификации Ч. Гильса [25, 26], такой вид изотерм соответствует типу S5, для которых характерен вогнутый начальный участок и наличия максимума, обусловленного сильным

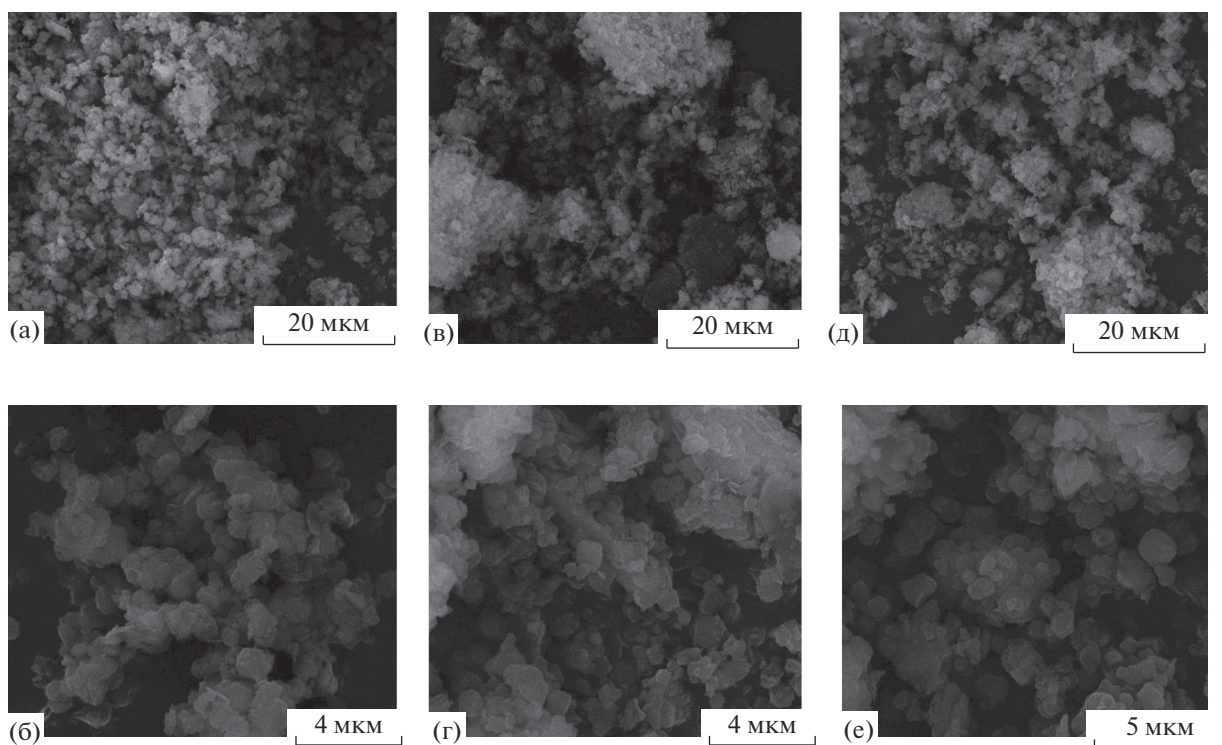


Рис. 4. SEM-фотографии поверхности образцов геополимеров: (а, б) G-14/100; (в, г) G-3/130; (д, е) G-Clin-3/130.

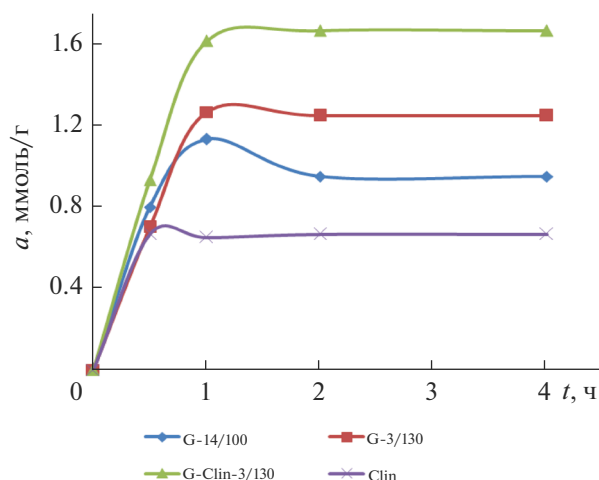


Рис. 5. Кинетические кривые адсорбции формальдегида геополимерами из 0.13 М водного раствора.

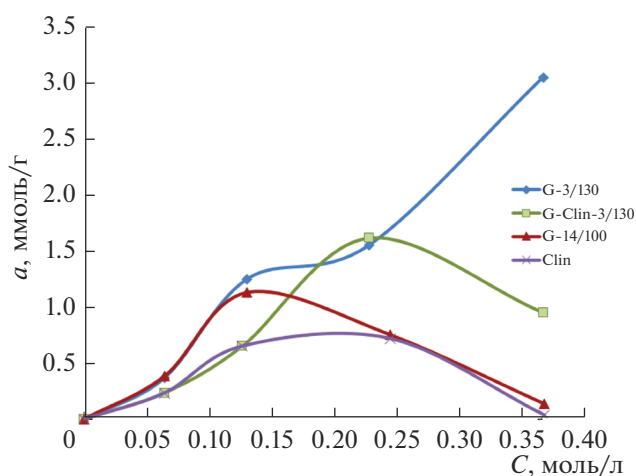


Рис. 6. Изотермы адсорбции формальдегида из водных растворов образцами геополимеров и клиноптилолита.

взаимодействием между молекулами адсорбтива с одновременным ослаблением взаимодействия “адсорбтив-адсорбент”, а также изменением состояния растворенного вещества при повышении его концентрации. Действительно, в водных растворах молекулы формальдегида представлены в виде его гидратной формы (НО–СН<sub>2</sub>–ОН), склонной к образованию димеров и полимеров (параформ) [27]. С уменьшением количества воды, а также при наличии каталитического эффекта структурных элементов матрицы алюмосиликата (Бренстедовские и Льюисовские центры), количество полимерной формы формальдегида существенно возрастает.

Сравнение адсорбционной способности геополимеров с таковой для других природных алюмосиликатов, как глинистые минералы (палыгорскит, нонтронит, каолинит) [23], цеолиты [24] в водных растворах формальдегида показывает, что их адсорбционная емкость в 2–2.5 раза выше. Вероятнее всего, более высокие значения катионообменной емкости геополимеров (~5 ммоль/г) по сравнению с природным клиноптилолитом

(~1.5 ммоль/г) или монтмориллонитом (~0.7 ммоль/г) могут способствовать большей адсорбции формальдегида в связи с их большим поляризующим воздействием.

Для подтверждения данного предположения, были определены значения катионообменной емкости сорбентов в различных ионных формах, а также величины адсорбции формальдегида полученными сорбентами (табл. 4).

Как следует из табл. 4, образцы геополимеров действительно обладают более высокими (в 2–3 раза) значениями КОЕ по сравнению с исследованным образцом клиноптилолита, что обусловлено соотношением компонентов при синтезе образцов. При переходе от образца G-14/100 к G-Clin-3/130 значения КОЕ несколько увеличиваются, что может быть обусловлено как доступностью ионообменных центров, так и изменением в фазовом составе образцов.

Адсорбция формальдегида геополимерными сорбентами в Na<sup>+</sup>- и NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-формах возрастает при

Таблица 4. Катионообменная емкость и адсорбционная способность геополимеров в различных ионных формах из 0.2 М раствора формальдегида

Образец	КОЕ, ммоль-экв/г	Адсорбция формальдегида, ммоль/г		
		ионная форма		
		Na <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
G-14/100	2.03	0.81	1.69	1.69
G-3/130	2.67	1.06	1.31	1.94
G-Clin-3/130	2.72	1.94	1.06	2.94
Clin	0.82	1.56(Ca <sup>2+</sup> )	3.94	1.00

повышении КОЕ сорбентов, причем для  $\text{NH}_4^+$ -формы сорбентов значения адсорбции и КОЕ близки, что может свидетельствовать о стехиометрическом взаимодействии формальдегида с ионами  $\text{NH}_4^+$  с образованием имина (а также уротропина) и преимущественном вкладе химического механизма в сорбционный процесс. Влияние  $\text{Na}^+$ -формы проявляется, главным образом, в усилении поляризующего действия обменных катионов на гидроксильные группы гидратов формальдегида и увеличении их поглощения по механизму физической адсорбции за счет усиления взаимодействий в сетке водородных связей поляризованных молекул воды и молекул сорбата.

Обратная зависимость значений адсорбции формальдегида от КОЕ была получена для сорбентов в  $\text{Cu}^{2+}$ -форме: наибольшая адсорбция формальдегида получена для образца природного клиноптилолита и наименьшая для образца G-Clin-3/130. Вероятно, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  координируют вокруг себя несколько молекул гидратов формальдегида и образуют крупные комплексы, чему способствовали более широкие поры клиноптилолита по сравнению с таковыми для образцов геополимеров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образцы геополимерных сорбентов на основе метакаолина, полученные геотермальным синтезом, проявили высокую адсорбционную способность к молекулам формальдегида в водных растворах. Повышение температуры и снижение длительности синтеза геополимеров, а также введение в качестве наполнителя природного цеолита клиноптилолита незначительно повлияло на изменение морфологических характеристик сорбентов – удельная поверхность и пористость несущественно варьировались. Решающим в обеспечении адсорбционной способности геополимеров к формальдегиду явилась величина катионообменной емкости сорбентов, которая в 2–3 раза превышала таковую для образца природного клиноптилолита. При этом, природа обменного катиона также определяла величину и, вероятно, преимущественный механизм сорбционного поглощения формальдегида. Возрастание величины катионообменной емкости сорбентов в  $\text{Na}^+$ -форме проявилось в симбатном увеличении адсорбции формальдегида за счет усиления поляризующего действия обменных катионов на гидроксильные группы гидратов формальдегида и молекул воды.  $\text{NH}_4^+$ -форма обеспечила преимущественно химическую адсорбцию формальдегида в стехиометрическом количестве.  $\text{Cu}^{2+}$ -форма геополимеров, наоборот, обусловила более низкие значения адсорбции формальдегида в виде

координационного соединения, молекулы которого по стерическим причинам сорбировались в большей степени образцом клиноптилолита, чем геополимерами.

Авторы выражают благодарность Грантовому агентству Чешского научного фонда за финансовую поддержку исследований в рамках проекта № 16-13778S.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Geopolymers: structure, processing, properties and industrial application. Ed. *Provis J.L., van Deventer J.S.J.* Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, 2009. 464 p.
2. *Чекмарев А.С., Сео Д.К., Скорина Т.В., Чекмарева Г.Д.* // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 20. С. 50–55.
3. *Al Bakri Abdullah M.M., Yun Ming L., Cheng Yong H., Mohd Tahir M.T.* // InTechOpen, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.74438>
4. *Skvara F.* // Ceramics – Silikáty. 2007. V. 51. № 3. P. 173–177.
5. *Davidovits J.* Geopolymer Cement, a review, 2013. [https://www.geopolymer.org/fichiers\\_pdf/GPCement2013.pdf](https://www.geopolymer.org/fichiers_pdf/GPCement2013.pdf)
6. *Burdhos Nergis D.D., Abdullah M.M.A.B., Vizureanu P., Tahi M.F.M.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 374 (2018) 012019 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/374/1/012019>
7. *Kolousek D., Brus J., Urbanova M., Andertova J., Hulin-sky V., Vorel J.* // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 9267–9275. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1910-5>
8. *Naghsh M., Shams K.* // Applied Clay Science. 2017. V. 146. P. 238–245.
9. *Luukkonen T., Sarkkinen M., Kemppainen K., Ramo J., Lassi U.* // Applied Clay Science. 2016. V. 119. P. 266–276. Part 2. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.027>
10. *Perna I., Hanzlíček T.* // J. Cleaner Production. 2014. V. 84. P. 657–662.
11. *Bassam I.* El-Eswed, 2018. Solidification Versus Adsorption for Immobilization of Pollutants in Geopolymeric Materials: A Review, Solidification Alicia Esther Ares, IntechOpen, p. 77–110. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72299>. Available from: <https://www.intechopen.com/books/solidification/solidification-versus-adsorption-for-immobilization-of-pollutants-in-geopolymeric-materials-a-review> <https://doi.org/10.5772/intechopen.72299>
12. *Alshaaera M., Zaharaki D., Komnitsas K.* // Desalination and Water Treatment. 2014. P. 1–8. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.938306>
13. *Yousef, R.I., El-Eswed B., Alshaaer M., Khalili F., Khoury H.* // J. Hazardous materials. 2009. V. 165. № 1–3. P. 379–387.
14. *Fallah M., Kenneth J.D.* MacKenzie, John V. Hanna, Samuel J. // J Mater Sci. 2015. V. 50. № 22. P. 7374–7383. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9295-3>



15. *Cheng T.W., Lee M.L., Ko M.S., Ueng T.H., Yang S.F.* // *Applied Clay Science*. 2012. V. 56. P. 90–96.
16. *Luukkonen T., Runtti H., Niskanen M., Emma-Tuulia Tolonen E.-T., Sarkkinen M., Kemppainen K., Rämö J., Lassi U.* // *J. Environmental Management*. 2016. V. 166. P. 579–588.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.11.007>
17. *Herman C.C., Marra S., Spearing D.R., Vance L., Vienna J.D.* // *Environmental Issues and Waste Management Technologies in the Ceramic and Nuclear Industries in XI: Proceedings of the 107th Annual Meeting of The American Ceramic Society, Baltimore, Maryland, USA 2005, Ceramic Transactions, V. 176. John Wiley & Sons, 2012. 260 p.*
18. *Huang Y., Han M.* // *J. Hazardous Materials*. 2011. V. 193. P. 90–94.
19. WHO Guidelines for Indoor Air Quality: Selected Pollutants. Geneva, World Health Organization, 2010.
20. *Zhang L.* // *Formaldehyde: Exposure, Toxicity and Health Effects. Royal Society of Chemistry, 2018. 389 p.*
21. Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338-03 “Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест”.
22. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. “Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования”.
23. *Novikova L., Belchinskaya L.* // Adsorption of industrial pollutants by natural and modified aluminosilicates in G.M. do Nascimento (ed.) *Clays, Clay Minerals and Based Ceramics Clay Minerals, InTechOpen, 2016. P. 89–128.*
24. *Bel'chinskaya L.I., Khodosova N.A., Strel'nikova O.Yu., Petukhova G.A., Ciganda L.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2015. V. 51. № 5. P. 779–786.
25. *Giles C.H., Smith D., Huitson A.* // *J. Colloid and Interface Science*. V. 47. № 3. 1974. P. 755–765.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5)
26. Практикум по физической химии НГУ. Химическая термодинамика и кинетика. Адсорбция из растворов на твердой поверхности: метод. пособие / О.В. Нецкина; Новосиб. гос. ун-т. Новосибирск: РИЦ РГУ, 2015. 17 с.
27. *Уокер Дж. Ф.* Формальдегид. Пер. со 2-го изд. (Нью Йорк: American Chemical Society Monograph Series, 1953) М.: Госхимиздат, 1957. 608 с.