

**ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ  
ФОСФОРСОДЕРЖАЩЕГО ВЕРМИКУЛИТА  
И РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПОЛИМЕРА И СОРБЦИЯ  
ИМИ НЕРАДИОАКТИВНОГО СТРОНЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ**

© 2022 г. Н. П. Шапкин<sup>а</sup>, М. В. Сурков<sup>а</sup>, М. В. Тугов<sup>а</sup>, И. Г. Хальченко<sup>а</sup>, А. Н. Федорец<sup>а</sup>,  
Е. А. Шаршина<sup>а</sup>, В. И. Разов<sup>а</sup>, Э. А. Токарь<sup>а</sup>, Е. К. Папынов<sup>а</sup>, \*

<sup>а</sup>Дальневосточный федеральный университет, о. Русский, п. Аякс, 10, Владивосток, 690922 Россия

\*e-mail: papunov@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021 г.

После доработки 20.07.2021 г.

Принята к публикации 28.07.2021 г.

Представлены способы синтеза композитных материалов на основе резорцинформальдегидного полимера и фосфорсодержащего вермикулита с одновременным внесением в реакционную смесь карбоната кальция. Состав и строение сорбентов определены методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, позитронно-аннигиляционной спектроскопии. Сорбционные характеристики композитов изучены на примере адсорбции метиленового голубого и в статических условиях извлечения стронция из водных растворов. Результаты сорбции стронция вычислены по уравнениям Фрейндлиха, Лэнгмюра и Лэнгмюра–Фрейндлиха. Коэффициенты распределения стронция рассчитаны при pH 6–7, показано, что  $K_d$  сорбента с фосфорсодержащим вермикулитом и карбонатом кальция выше, чем  $K_d$  известного модельного резорцинформальдегидного сорбента. Определена степень неоднородности поверхности сорбента, а также константы сорбции и величины предельной сорбции. Показана зависимость предельной сорбции от степени неоднородности и количества дефектов при аннигиляции позитрона ( $N_{e+}$ ). Методом потенциометрического титрования определены константы ионизации и емкость поверхностных функциональных групп.

*Ключевые слова:* сорбция, уравнения Лэнгмюра, Фрейндлиха, позитронная спектроскопия, потенциометрическое титрование

DOI: 10.31857/S0044457X22020155

## ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день экологическая безопасность при освоении ресурсов, добываемых из недр, не может быть достигнута без решения проблемы нейтрализации вредного воздействия жидких отходов горно-обогатительных, химико-металлургических и ядерных производств на природную среду [1]. Так, повышенную опасность для биосферы представляют жидкие радиоактивные отходы от переработки редкоземельных руд, отработавшего ядерного топлива и прочие, которые содержат природные радионуклиды, такие как  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ , и требуют одновременного и эффективного извлечения [2]. Помимо природных радионуклидов необходимо также извлекать техногенные радионуклиды, такие как  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  [3]. Необходимость извлечения данных радионуклидов заключается в их опасности для организма человека.

В настоящее время прослеживается активная тенденция к повышению спроса на использование природных сорбентов для очистки водных сред от радионуклидов по сравнению с ионообменными смолами [4]. Это связано с их доступностью и низкой стоимостью, что дает возможность применять их одноразово с последующей утилизацией.

Дополнительное модифицирование природных сорбентов наделяет их новыми усовершенствованными характеристиками и свойствами [5]. Например, активация сорбентов методами кислотной или щелочной обработки или нанесение модифицирующего активного слоя способны улучшить сорбционную емкость за счет изменения состава и структуры материалов и др. [6]. В этом отношении такой материал, как вспученный вермикулит, является наиболее подходящим претендентом для модифицирования. Он обладает хорошими ионообменными свойствами и по-

этому широко используется в сельском хозяйстве и промышленности. Благодаря ионообменным тенденциям катионов, расположенных в межслойных пространствах, кислотная обработка (модификация) вермикулита улучшает его сорбционные свойства [4, 5, 7]. Благодаря особой кристаллической структуре вермикулит может быть легко модифицирован различными кислотами, щелочами, ионами металлов и органическими модификаторами, такими как длинноцепочечный четвертичный аммоний, четвертичные соли фосфония, силановые связующие агенты, аминокислоты или другие органические молекулы [8–11]. Например, известен способ модификации вермикулита цирконием с последующим его прокаливанием при температуре 523 К в течение 2 ч. Модифицированный цирконием вермикулит способен извлекать ~99.9% стронция из раствора с начальной концентрацией стронция  $1.14 \times 10^{-3}$  моль/л в нейтральной среде [12].

Известна модификация вермикулита, полученного с помощью раствора хлорида натрия с концентрацией 1 моль/л при встряхивании в течение 6 ч с последующей обработкой полученного сорбента соляной кислотой и гидроксидом натрия до pH 6.5. Обработанный таким образом вермикулит обладает коэффициентом распределения по стронцию, равным 4832 ммоль/кг [13].

Одна из возможных модификаций вермикулита для извлечения радионуклидов из воды получена при помощи этиламина. Такой модифицированный вермикулит обладает высокой степенью сорбции по отношению к радионуклидам [14].

Для модифицирования слоистых природных силикатов используются такие органические полимеры, как полистирол [15], резорцинформальдегидная смола [16–20] и другие полимеры [21–24].

Перспектива фенольных смол заключается в возможности их регенерации и отдельном сборе радионуклидного концентрата, не содержащего коллоидных сорбционно-активных веществ, образующихся в процессе сорбции. Тем не менее данные сорбенты имеют очевидный недостаток, а именно – при сорбции в щелочных средах свойства смол могут изменяться. Например, при длительной выдержке формальдегидных смол в растворах с высоким значением pH происходит увеличение емкости сорбента, но снижается селективность по отношению к радионуклидам. Это связано с окислением метилольных групп и оксиметиленовых мостиков в составе материала до карбоксильных групп [25].

Известен способ синтеза резорцинформальдегидной смолы с повышенной удельной поверхностью, который заключается во внесении порошка  $\text{CaCO}_3$  в количестве 10 и 25% от массы в реакционную смесь на первом этапе синтеза резорцин-

формальдегидной смолы с последующей обработкой смолы раствором  $\text{HCl}$  или  $\text{HNO}_3$ , за счет чего происходит увеличение удельной поверхности ионита [20].

Несмотря на разнообразие имеющихся на сегодняшний день органо-неорганических природных сорбентов, их применение ограничено рядом недостатков, а именно: невысокой механической прочностью, низкой емкостью, нестабильностью в щелочах. В то же время преимущества этих композитов заключаются в перспективе их дальнейшего использования.

Цель настоящей работы – получение и физико-химическое исследование композитов на основе резорцинформальдегидной смолы и вспученного вермикулита, модифицированного смесью соляной и фосфорной кислот.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Реактивы:**  $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.),  $\text{CaCO}_3$  (х. ч.),  $\text{CaCl}_2$  (ч. д. а.), вспученный вермикулит Ковдорского месторождения,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (80%, х. ч.),  $\text{HCl}$  (36%),  $\text{NaOH}$  (х. ч.), резорцин (х. ч.), формальдегид (параформ),  $\text{HNO}_3$  (65%, х. ч.), метиленовый голубой (МГ, ч. д. а.).

### Методики синтеза

**Получение фосфорсодержащего сорбента 1.** К 150 г вспученного вермикулита ( $\rho = 0.06$  г/см<sup>3</sup>) приливали смесь 10%  $\text{HCl}$  и 30%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (1.0 л), дробили на кавитаторе (100 Гц) и нейтрализовали щелочным раствором рисовой шелухи (50 г рисовой шелухи, 1 л 4 М раствора  $\text{NaOH}$ ) до pH 6–7. Образовавшийся гель отфильтровывали, высушивали и прокаливали при температуре 600°C. Выход сорбента 1 составил 120 г.

**Синтез сорбента 2.** К 22 г резорцина приливали 30.6 мл 6 М раствора  $\text{KOH}$  до полного растворения резорцина, затем к полученному раствору приливали 58.3 мл 37%-ного формалина с последующим добавлением 2.8 г  $\text{CaCO}_3$ . Образовавшийся гель фильтровали, промывали водой, сушили при температуре 150°C.

**Синтез сорбента 3.** К навеске сорбента 2 массой 10 г добавляли 200 мл 1 М  $\text{HNO}_3$  и интенсивно перемешивали до окончательного удаления  $\text{CO}_2$ .

**Синтез сорбента 4.** Навеску 28 г модифицированного вермикулита (сорбент 1) смешивали с раствором в виде геля (сорбент 2), промывали дистиллированной водой и высушивали до постоянной массы при 210°C на воздухе.

**Синтез сорбента 5.** К навеске сорбента 4 массой 10 г добавляли 200 мл  $\text{HNO}_3$ , перемешивали до полного выделения  $\text{CO}_2$ , сорбент отфильтровывали и сушили при 150°C.

**Сорбция нерадиоактивного стронция.** Для определения статической адсорбционной емкости по нерадиоактивному  $\text{Sr}^{2+}$  сорбцию проводили при обычных условиях. В шесть колб Эрленмейера емкостью 250 мл вносили по 0.5 г сорбента и различное количество раствора нерадиоактивного стронция. Колбы трясли в шейкере в течение 3 сут до полного установления равновесия. Количество сорбированного иона  $\text{Sr}^{2+}$  рассчитывали по формуле:

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

где  $C_0$  – исходная концентрация  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $C_p$  – равновесная концентрация  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $V$  – объем определяемого раствора,  $m$  – масса сорбента, г.

По полученным данным рассчитывали коэффициент распределения для каждого сорбента по формуле:

$$K_d = \frac{V_{\text{р-р}}(C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}})}{m_{\text{сорб}}C_{\text{исх}}},$$

где  $V_{\text{р-р}}$  – объем раствора, мл;  $C_{\text{исх}}$  – концентрация  $\text{Sr}^{2+}$  в исходном растворе, г/л;  $C_{\text{равн}}$  – концентрация  $\text{Sr}^{2+}$  в равновесном растворе, г/л;  $m_{\text{сорб}}$  – масса сорбента, г.

**Сорбция метиленового голубого.** Приготовление рабочего 0.1%-ного раствора метиленового голубого проводили по схеме: в мерную колбу объемом 2000  $\text{см}^3$  вносили 2 г метиленового голубого и доводили объем до метки дистиллированной водой.

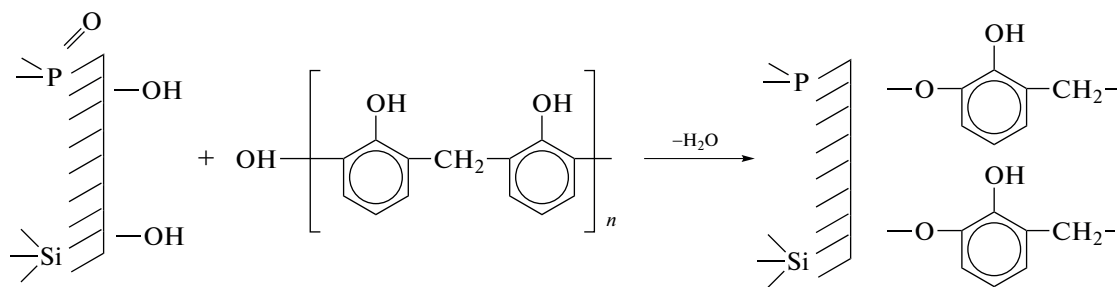
Анализ проводили следующим образом: приготовленный раствор метиленового голубого объемом 150, 250, 350, 500  $\text{см}^3$  наливали в ряд мерных колб объемом 250, 500, 1000  $\text{см}^3$ , вносили 0.5 г воздушно-сухого сорбента и перемешивали в течение 2 ч на встряхивающем устройстве, после чего фильтровали и измеряли оптическую плотность полученного раствора с помощью спектрофотометра.

**Характеристика методов исследования.** Морфологию сорбентов исследовали с помощью растровой электронной микроскопии на приборе Ultra 55 Carl Zeiss (Германия). ИК-спектры записывали на спектрометре Spektrum-1000 Perkin–Elmer (США). Фазовый анализ образцов проводили на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия). Элементный анализ сорбентов проводили на энергодисперсионном флуоресцентном спектрометре EDS-800 MS Shimadzu (Япония). Позитронную диагностику сорбентов осуществляли на спектрометре быстро-быстрых задержанных совпадений, детектор – пластина  $25 \times 15$  мм и ФЭУ-87 на базе анализатора Nokia-LP-4840. Временное разрешение составляет для  $2\tau_0$  270 пикосекунд. Измерение времен жизни проводили с источником  $^{44}\text{Tl}$  с активностью 10–15  $\mu\text{кл}$ . Обработку спектров осуществляли с помощью программы “Palett”.

**Сорбция нерадиоактивного стронция.** Концентрацию ионов стронция в растворе определяли методом обратного титрования. Исследуемый раствор наливали в мерную колбу объемом 100  $\text{см}^3$ , разбавляли до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивали. В колбу для титрования отбирали пипеткой аликвотную часть раствора и добавляли титрованный раствор трилона Б объемом 20  $\text{см}^3$ . Смесь нейтрализовали раствором аммиачного буфера объемом 10  $\text{см}^3$  по универсальной индикаторной бумажке до рН 10. После этого добавляли индикатор эриохром черный Т на кончике стеклянной лопаточки и оттитровывали остаток трилона Б раствором сульфата магния до перехода синей окраски в красную. Титрование повторяли 2–3 раза, причем для каждого определения приливали одно и то же количество раствора трилона Б. Из полученных результатов брали средний и вычисляли массу стронция во всем объеме анализируемого раствора.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие резорцинформальдегидной смолы с поверхностью активированного вермикулита протекает по уравнению:



Состав и характеристики сорбентов 1–5 представлены в табл. 1.

Сорбенты 2 и 3 были получены для сравнения, так как они были описаны ранее [26]. При анали-

**Таблица 1.** Состав и максимальная сорбция по метиленовому голубому (МГ) для сорбентов 1–5

№ сорбента	Состав сорбента	Содержание элементов, %				Максимальная сорбция МГ, мг/г
		C	P	Si	Ca	
1	Вермикулит + 10% HCl + + 30% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + рисовая шелуха	20.5	7.4	29.2	–	175.3
2	Резорцинформальдегидная смола + + CaCO <sub>3</sub>	50.2	–	–	5.0	225.0
3	Резорцинформальдегидная смола + + CaCO <sub>3</sub> + 1 М HNO <sub>3</sub>	50.8	–	–	0.1	232.1
4	Резорцинформальдегидная смола + + CaCO <sub>3</sub> + сорбент 1	37.6	2.1	5.9	2.1	339.3
5	Сорбент 4 + 1 М HNO <sub>3</sub>	28.2	2.3	4.9	0.2	140.8

зе данных табл. 1 наблюдаются следующие закономерности: введение фосфорсодержащего вермикулита приводит к повышению сорбции МГ сорбентом 4 по сравнению с модельным сорбентом 2, введение кальция с последующим его удалением приводит к уменьшению сорбции МГ. На основании данных сорбции МГ проведен расчет удельной площади поверхности сорбента по формуле:

$$A_{\infty} = S_0 N S_{\text{уд}},$$

где  $A_{\infty}$  – предельная адсорбция, отнесенная к 1 г сорбента, мг/г;  $S_0$  – площадь молекулы МГ, равная  $106 \times 10^{-20}$  м<sup>2</sup>;  $N$  – постоянная Авогадро, равная  $6.023 \times 10^{23}$ ;  $S_{\text{уд}}$  – удельная поверхность, м<sup>2</sup>/г (табл. 2).

При обработке кислотой наблюдается уменьшение удельной площади поверхности сорбентов, что, по-видимому, связано с их разрушением.

ИК-спектр сорбента 2 (рис. 1) содержит полосы поглощения при 3700–3800 см<sup>-1</sup>, которые отвечают колебанию связи Н–О гидроксильной группы резорцинового фрагмента. Полоса при 3400 см<sup>-1</sup> соответствует ассоциированному гидроксилу, полоса при 2856–2923 см<sup>-1</sup> связана с колебаниями С–Н в мостиковых сегментах СН<sub>2</sub>, полоса при 1602 см<sup>-1</sup> характеризует деформационные колебания связей в ОН-группах ассоциированной воды. Полоса при 1433 см<sup>-1</sup> отвечает колебаниям связи С=О в карбонат-ионе. Полосы поглощения при 1463 и 1377 см<sup>-1</sup> соответствуют деформационным колебаниям связей С–Н, по-

лосы поглощения при 1091 и 1006 см<sup>-1</sup> соответствуют асимметричный и симметричным колебаниям связи Si–O в циклах.

Для сорбентов 4 и 5 проведено сравнение ИК-спектров (рис. 2). ИК-спектр сорбента 4 (рис. 2, кривая 1) имеет полосы поглощения при 3400 и 2925 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям связей О–Н в ассоциированной воде, а также полосы поглощения при 1602 см<sup>-1</sup>, отвечающие колебаниям связей С=О, и полосы поглощения при 1465 и 1433 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям связей углерод–водород в группе –СН<sub>2</sub>–, С–Н в ароматическом кольце. Интенсивная полоса поглощения при 1107 см<sup>-1</sup> характеризует валентные колебания связи Si–O в силикатах.

При сравнении ИК-спектров сорбентов 4 и 5 выделяется полоса при 1384 см<sup>-1</sup>, отвечающая свободной группе Р=О сорбента 5, обработанного 1 М раствором HNO<sub>3</sub>. Появление этой полосы связано с удалением части кальция и, соответственно, исчезновением координационной связи во фрагменте =Ca ← O=P≡.

Для исследования структурных особенностей полученных сорбентов был проведен рентгенофазовый анализ. На рис. 3 представлены дифрактограммы сорбентов 4 и 5. Поскольку это композит, дифрактограмма отвечает смеси аморфного полимера, на ней отчетливо наблюдаются отражения для кальция, фосфата и оксида кремния, органическая часть не может быть расшифрована в связи с ее аморфностью.

Более детальное изучение характера поверхности было проведено с помощью растровой электронной микроскопии. На рис. 4 представлена морфология поверхности сорбента 2, а также сорбента 4 до и после обработки его азотной кислотой.

Сорбенты 2 и 4 имеют однородную плотную полимерную структуру, на поверхности наблюдаются кристаллы CaCO<sub>3</sub>. После обработки сорбен-

**Таблица 2.** Значения удельной поверхности для сорбентов 1–5

Сорбент	1	2	3	4	5
$S_{\text{уд}}$ (МГ)	0.78	47.60	12.80	0.74	0.29

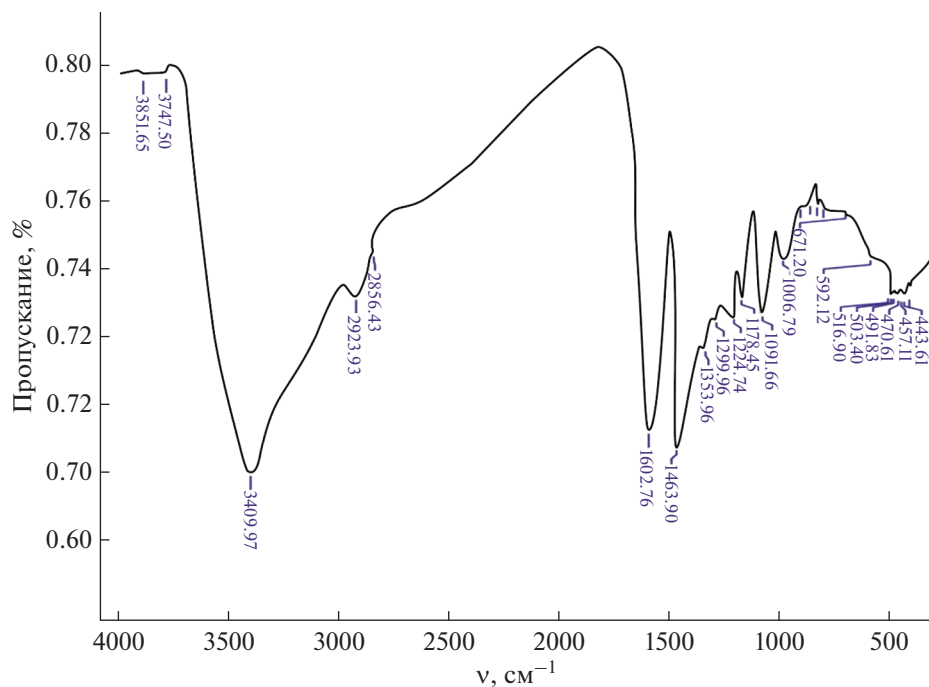


Рис. 1. ИК-спектр сорбента 2.

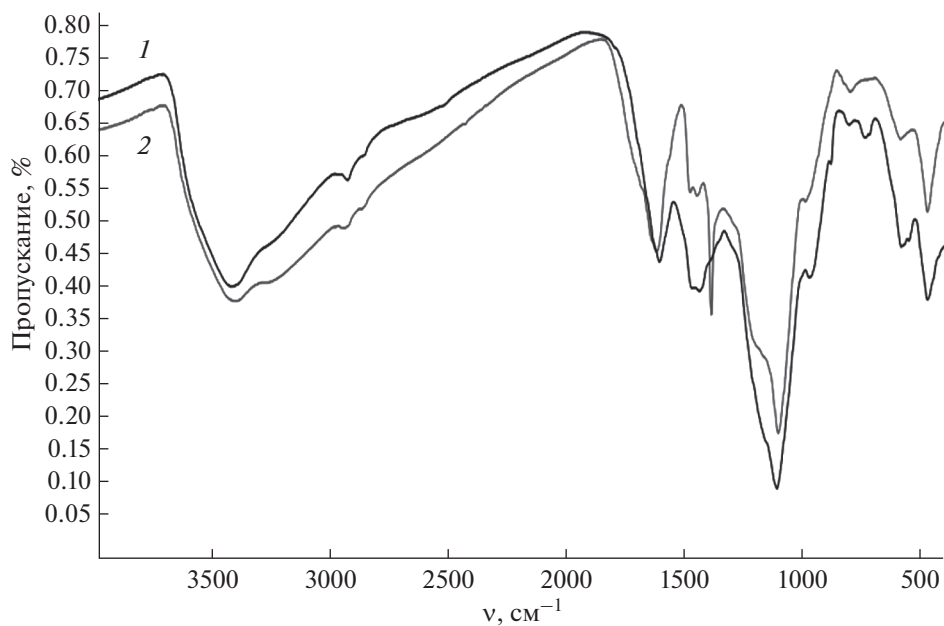


Рис. 2. ИК-спектры сорбентов 4 (1), 5 (2).

та 4 кислотой происходит разрушение структуры поверхности с образованием каверн и пустот вдоль слоев вермикулита.

Проведена сорбция нерадиоактивного стронция в статических условиях. По результатам сорбции  $\text{Sr}^{2+}$  сорбентами 1–5 получены изотермы

сорбции, которые были описаны с использованием стандартных уравнений Лэнгмюра–Фрейндлиха, Лэнгмюра, Фрейндлиха (рис. 5, табл. 3).

На основании данных табл. 3 выявлена зависимость предельной сорбции  $G_{\text{max}}$  от величины неоднородности обменных центров  $m$ . При повы-

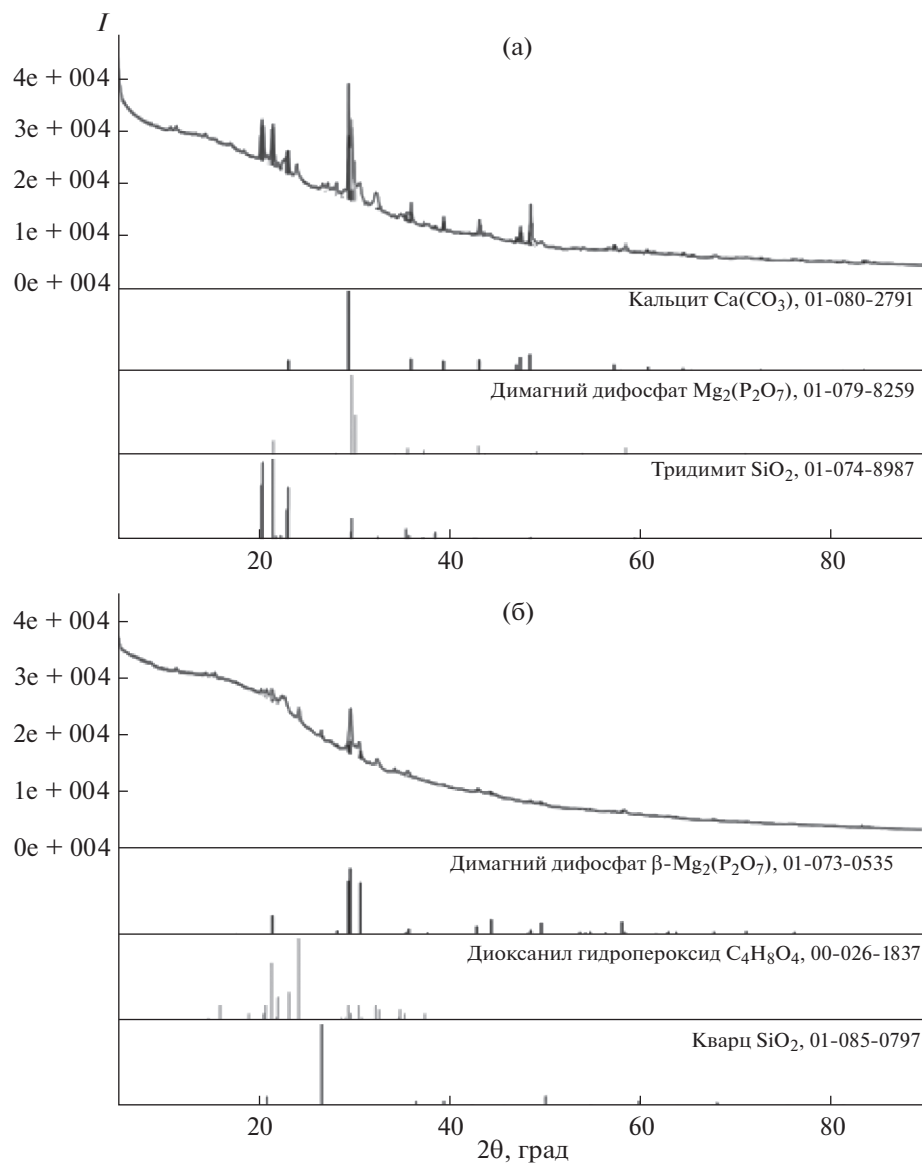


Рис. 3. Дифрактограммы сорбентов 4 (а), 5 (б).

шении величины неоднородности поверхности сорбента резко падает максимальная сорбция по Лэнгмюру–Фрейндлиху (рис. 6).

Одним из основных факторов, влияющих на величину предельной сорбции сорбентов с фосфорсодержащим вермикулитом, является блокирование ионами кальция адсорбционных центров, что подтверждается падением предельной сорбции сорбента 4 в 3 раза (табл. 3). Это связано с взаимодействием  $\text{CaCO}_3$  с фосфатными группами с образованием труднорастворимых фосфатов. При обработке кислотой происходит повышение предельной сорбции (сорбент 5) почти в 2 раза. Такое поведение нехарактерно для модельных сорбентов 2 и 3, для которых наблюдается обратная зависимость.

Из данных сорбции ионов стронция сорбентами 1–5 были рассчитаны коэффициенты распределения  $K_d$ . Данные представлены в табл. 4. Наблюдается закономерность, аналогичная для сорбции красителя МГ (табл. 1).

Данные потенциметрического титрования вносят некоторую определенность и объясняют полученные закономерности (рис. 7).

Анализ результатов потенциметрического титрования для сорбента 4 показывает наличие двухступенчатой ионизации. Первая ступень отвечает началу ионизации фосфорного фрагмента при рН 3 по первой и второй ступени, при этом емкость равна 1.5 мг-экв/г. Вторая ступень отвечает суммарной ионизации силанольного гидроксидов (рК 13) и фосфорного фрагмента по тре-

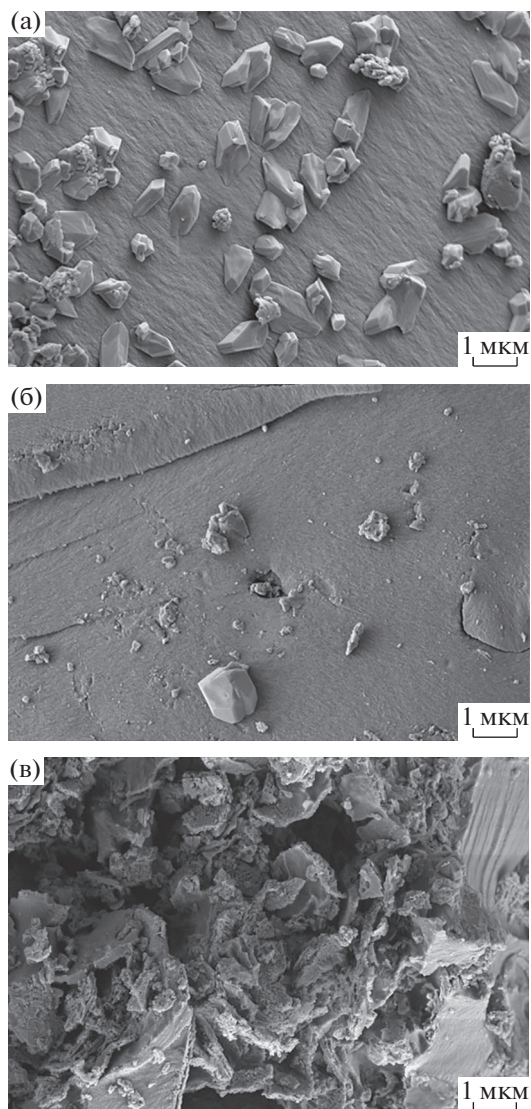


Рис. 4. Морфология поверхности сорбентов 2 (а), 4 (б), 5 (в).

Таблица 3. Константы для уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и Лэнгмюра–Фрейндлиха

Уравнение	Параметр	№ сорбента			
		2	3	4	5
Фрейндлиха	$K_f$	$2.75 \pm 0.36$	$1.96 \pm 0.3$	$0.16 \pm 0.07$	$0.18 \pm 0.02$
	$m$	$0.31 \pm 0.03$	$0.38 \pm 0.03$	$0.65 \pm 0.09$	$0.64 \pm 0.02$
	$R^2$	0.97	0.97	0.93	0.99
Лэнгмюра	$G_{\max}$ , мг/г	$12.97 \pm 1.18$	$13.46 \pm 1.25$	$6.3 \pm 0.98$	$7.67 \pm 0.14$
	$K_L$	$0.15 \pm 0.07$	$0.06 \pm 0.02$	$0.01 \pm 0.004$	$0.01 \pm 0.0004$
	$R^2$	0.92	0.94	0.95	0.99
Лэнгмюра– Фрейндлиха	$G_{\max}$ , мг/г	$21 \pm 9.44$	$4.51 \pm 1.31$	$4.12 \pm 0.2$	$7.81 \pm 0.81$
	$K_{LF}$	$0.16 \pm 0.09$	$0.0004 \pm 0.13$	$0.0001 \pm 0.0003$	$0.01 \pm 0.001$
	$m$	$0.46 \pm 0.12$	$0.37 \pm 0.14$	$2.86 \pm 1.09$	$0.99 \pm 0.07$
	$R^2$	0.98	0.97	0.98	0.99



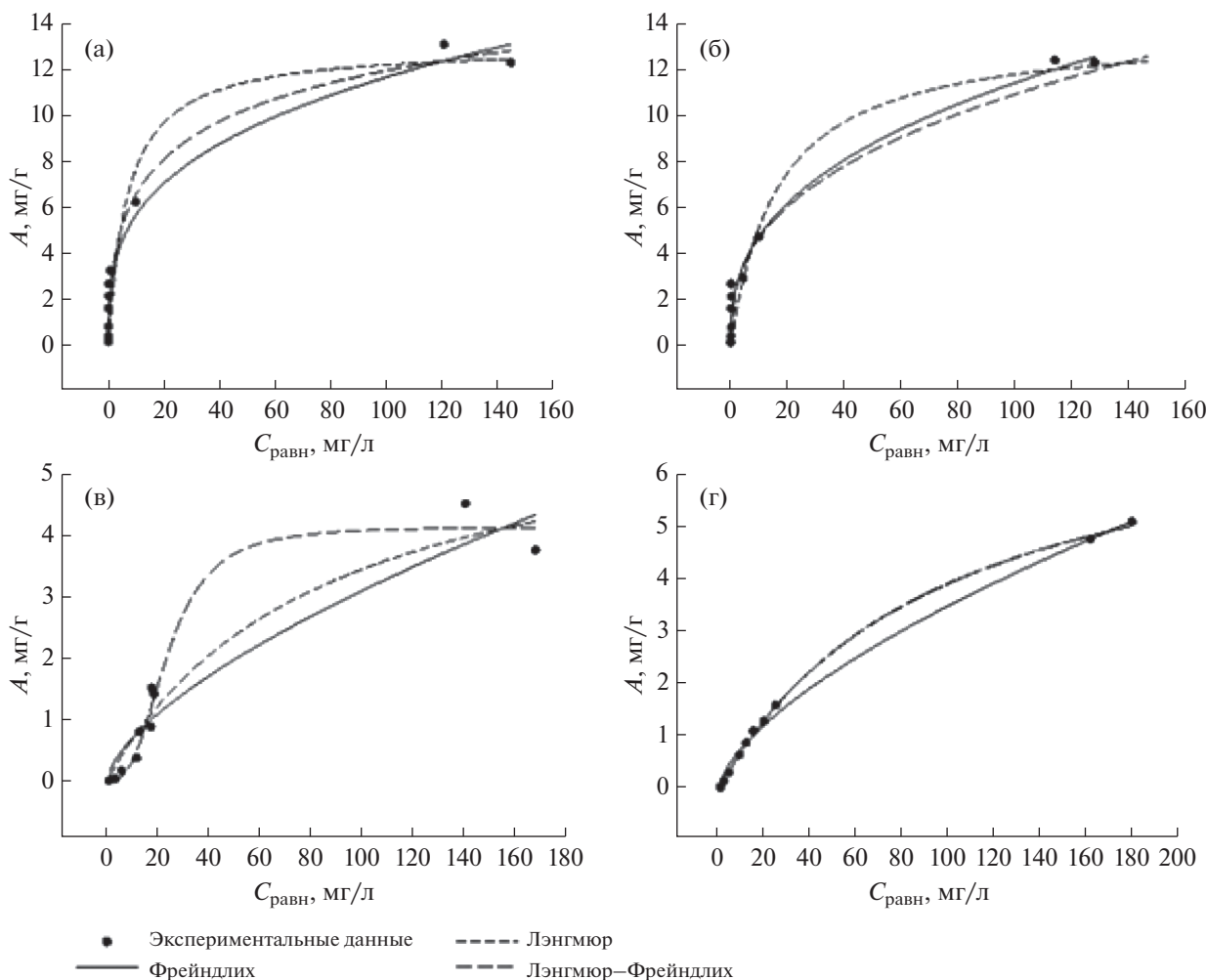


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов стронция для сорбентов 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (в).

твей ступени (рК 11) [27]. Емкость сорбента по второй ступени равна 5.75 мг-экв/г.

Для сорбента 2, не содержащего модифицированного вермикулита, кривая потенциометриче-

ского титрования имеет более размытый вид, что видно на рис. 7, но также наблюдаются два неявных перегиба. Начало кривой титрования при рН 7, первый перегиб титруется при рН 9–10, что отвечает ионизации первой –ОН-группы резорцинового фрагмента [27]. Второй перегиб наблюдается при рН 12, титруется вторая гидроксильная группа в резорцинформальдегидном фрагменте [27].

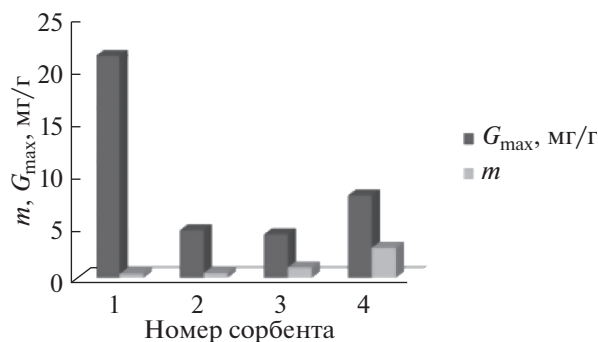


Рис. 6. Зависимость  $G_{\max}$  от величины неоднородности обменных центров  $m$ , рассчитанных по уравнению Лэнгмюра–Фрейндлиха.



**Таблица 4.** Коэффициенты распределения, рассчитанные для сорбентов 1–5

№ сорбента	1	2	3	4	5
$K_{dmax}$	72.3	197.0	170.0	197.9	115.2

ной спектроскопии. В табл. 5 приведены данные временной позитронной диагностики сорбентов.

В табл. 6 представлены расчетные данные, полученные по методу определения свободного объема позитрона и позитрония [28].

Наблюдается практически прямая зависимость между величиной неоднородности поверхности, рассчитанной по уравнению Лэнгмюра–Фрейндлиха (табл. 3) и величиной  $N_{e+}$  (табл. 6), которая отвечает числу дефектов или отрицательно заряженных центров, т.е. количеству “ловушек” позитрона (рис. 8).

Такая зависимость подтверждает, что при обработке кислотой резко увеличивается неоднородность поверхности и, соответственно, количество дефектов ( $N_{e+}$ ), снижается блокировка центров положительно заряженными ионами кальция.

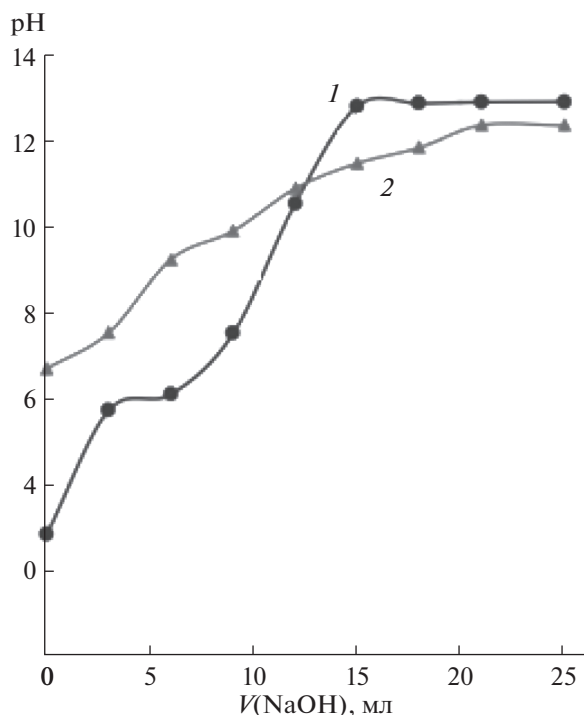
### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены сорбенты на основе фосфорсодержащего вермикулита и резорцинформальдегид-

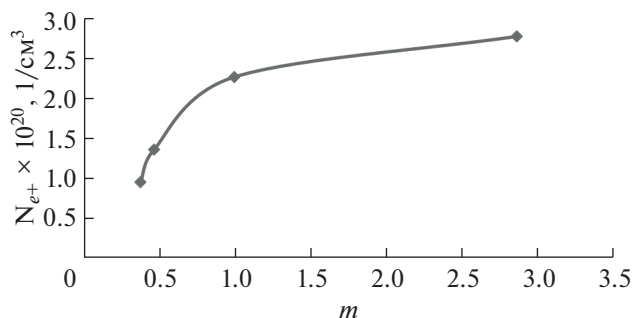
ного полимера с одновременным внесением в реакционную смесь карбоната кальция. При соотношении полимера и вермикулита 1 : 1 содержание  $\text{CaCO}_3$  составляет 10% от общей массы сорбента. Получены модульные сорбенты без вермикулита для контроля. Фосфорсодержащий вермикулит был получен обработкой 30%-ной фосфорной кислотой вспученного вермикулита. Сорбенты, содержащие  $\text{CaCO}_3$ , были активированы 1 М азотной кислотой. Состав и свойства были изучены с помощью ИК-, позитронно-аннигиляционной спектроскопии, дифрактометрии, электронной микроскопии, был проведен элементный анализ.

Адсорбционные характеристики, полученные адсорбцией азота и метиленового голубого, показали некоторые отличия при введении вермикулита в реакцию. Изотермы сорбции ионов стронция были получены в уравнениях Лэнгмюра, Фрейндлиха, Лэнгмюра–Фрейндлиха. Рассчитанные величины максимальной сорбции стронция имеют обратную зависимость от степени неоднородности поверхности сорбента. Коэффициенты распределения несколько выше для композитных, чем для полимерных сорбентов. Данные потенциометрического титрования показывают наличие кислых фосфатных групп. Повидимому, это приводит к образованию нерастворимых производных стронция и увеличению степени неоднородности поверхности.

Данные позитронно-аннигиляционной спектроскопии показали, что наблюдается практически прямая зависимость между величиной неоднородности поверхности ( $m$ ) и числом отрицательно заряженных центров ( $N_{e+}$ ), т.е. число дефектов увеличивается при обработке кислотой, убираются положительно заряженные ионы кальция, увеличивая  $K_d$  по ионам стронция.



**Рис. 7.** Потенциометрические кривые для сорбентов 2 (1), 4(2).



**Рис. 8.** Зависимость величины неоднородности поверхности  $m$  от  $N_{e+}$ , т.е. от количества “ловушек” аннигиляции позитрона для сорбентов 2–5.

**Таблица 5.** Экспериментальные данные позитронно-аннигиляционной спектроскопии для сорбентов 1–5

№ сорбента	$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_3$	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$K_2$	$K_3$
	нс			%			$\frac{1}{нс}$	
2	1265	158	8301	79.91	15.446	4.6367	47.63	37.928
3	1616	195	1.01147	83.108	10.74	6.160	11.486	32.0
4	15893	3083	1.9449	79.584	16.593	3.821	50.58	22.079
5	1639	2914	2.224	80.24	15.442	4.317	41.18	24.39

Примечание.  $\tau_1$  – первая компонента спектра (нс), время прохождения потока позитронов через вещество;  $\tau_2$  – вторая компонента, отвечающая взаимодействию позитрона с веществом, время аннигиляций позитрона на отрицательных сайтах поверхности вещества;  $\tau_3$  – третья компонента, отвечающая аннигиляции позитрония в пустотах;  $K_2$  – скорость аннигиляции позитрона в неупорядоченных областях;  $K_3$  – скорость аннигиляции позитрония в неупорядоченных областях.

**Таблица 6.** Расчетные данные, полученные по методу определения свободного объема позитрона и позитрония, для сорбентов 1–5

№ сорбента	$N_{ps}$	$N_{e+}$	$R_{ps}$	$R_{e+}$	$V_{ps}$	$V_{e+}$	$V_{ps}$	$V_{e+}$
	$\times 10^{20}, 1/см^3$		Å		отн. ед.		отн. объем	
2	2.42	1.35	4.81	4.5	0.65	0.26	1.13	0.52
3	2.49	0.94	4.77	4.52	0.82	0.18	1.14	0.25
4	1.41	2.77	5.49	4.36	0.51	0.50	0.98	0.96
5	1.54	2.26	5.62	4.38	0.59	0.41	1.15	0.80

Примечание.  $N_{ps}$  – число аннигиляций (знаки) позитрония в  $1 см^3 \times 10^{20}$ ;  $N_{e+}$  – число аннигиляций позитрона в  $1 см^3 \times 10^{20}$ ;  $R_{ps}$  – радиус “ловушки” позитрония, Å, в которой он аннигилирует;  $R_{e+}$  – радиус “ловушки” позитрона, Å, в которой он аннигилирует;  $V_{e+}$  – удельный объем упорядоченного пространства в веществе, где аннигилирует позитрон;  $V_{ps}$  – удельный объем неупорядоченного пространства в веществе, где аннигилирует позитрон.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией рентгеноструктурного анализа Института химии ДВО РАН к. х. н. А.В. Герасименко за рентгенофазовый анализ двух экспериментальных образцов.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (тема № 00657-2020-0006).

В исследовании использовано оборудование объединенного ЦКП ДВФУ и междисциплинарного центра в области нанотехнологий и новых функциональных материалов (ФГАОУ ВО “ДВФУ”, Владивосток, Россия). Рентгенофазовый анализ образцов проведен на оборудовании ЦКП “Дальневосточный центр структурных исследований” (ФГБУН ИХ ДВО РАН, Владивосток, Россия).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ломаев В.Г., Сердюк С.С. // Журн. Сибирского федерального ун-та. Техника и технологии. 2011. Т. 4. С. 132.
2. Масленицкий И.Н., Чугаев Л.В., Борбат В.Ф. и др. Металлургия благородных металлов. М.: Металлургия, 1978. 426 с.
3. Gordienko P.S., Shabalin I.A., Yarusova S.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 12. P. 1579. <https://doi.org/10.1134/S0036023619120052>
4. Бахирева О.И., Пан Л.С., Вольхин В.В. и др. // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического ун-та. Химическая технология и биотехнология. 2010. С. 150.
5. Arjmandi R., Hassan A., Mohamad Haafiz M.K., Zakaria Z. // Int. J. Biological Macromolecules. 2015. V. 81. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.07.062>
6. Brown G., Nadeau P. // Philosophic. Transact. Royal Soc. B: Biol. Sci. 1984. P. 221. <https://doi.org/10.1098/rsta.1984.0025>
7. Shapkin N.P., Panasenko A.E., Khal'chenko I.G. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 10. P. 1614. <https://doi.org/10.1134/S0036023620100186>
8. Weiss Z., Valaskova M., Seidrelova J. et al. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. V. 6. P. 726. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.116>

9. *Abollino O., Giacomino A., Malandrino M., Mentasti E.* // Appl. Clay Sci. 2008. V. 38. P. 227.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.04.002>
10. *Ray S.S., Bousmina M.* // Progress Materials Sci. 2005. P. 962.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2005.05.002>
11. *Bergaya F., Jaber M., Lambert J.* Rubber-claynanocomposites: Science, Technology, and Applications / Ed. Galimberti M. New Jersey, 2011. 571 p.  
<https://doi.org/10.1002/9781118092866>
12. *Sivaiah M.V., Kumar S.S., Venkatesan K.A. et al.* // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2004. V. 5. P. 33.  
<https://doi.org/10.14494/jnrs2000.5.33>
13. *Ning Z., Ishiguro M., Koopal L.K. et al.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 317. P. 409.  
<https://doi.org/10.1007/s10967-018-5870-9>
14. *Long H., Wu P., Yang L. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2014. V. 428. P. 295.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.05.001>
15. *Леонтьев Л.Б., Шапкин Н.П., Леонтьев А.Л. и др.* // Триботехнические наноматериалы и надежность судовых дизелей. Владивосток, 2020. С. 150.
16. *Nur T., Loganathan P., Kandasamy J., Vigneswaran S.* // Desalination. 2017. V. 420. P. 283.  
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2017.08.003>
17. *Mougel C., Garnier T., Cassagnau P., Sintès-Zydowicz N.* // Polymer. 2019. V. 164. P. 86.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.12.050>
18. *Biedermann M., Grob K.* // LWT – Food Sci. Technol. 2006. V. 39. P. 633.  
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2005.04.008>
19. *Sturiale A., Vazquez A., Cisilino L., Manfredi B.* // Int. J. Adhesion and Adhesives. 2007. V. 27. P. 156.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2006.01.007>
20. *Schwan M., Ratke L.* // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 13462.  
<https://doi.org/10.1039/C3TA13172F>
21. *Schultz T.P.* // Holzforschung. 2009. V. 44. P. 467.  
<https://doi.org/10.1515/hfsg.1990.44.6.467>
22. *Hu X., Zhao Y., Cheng W. et al.* // Polymer Composites. 2014. V. 35. P. 2056.  
<https://doi.org/10.1002/pc.22867>
23. *Chunhua L., Shuhua Q., Zhang D.* // Appl. Polymer. 2010. V. 115. P. 3675.  
<https://doi.org/10.1002/app.31469>
24. *Amirou S., Pizzi A., Xi X.* // Eur. J. Wood and Wood Products. 2019. V. 77. P. 453.  
<https://doi.org/10.1007/s00107-019-01405-y>
25. *Егорин А.М., Тутов М.В., Слободюк А.Б., Авраменко В.А.* // Радиохимия. 2014. № 2. С. 156.  
<https://doi.org/10.1134/S1066362214020106>
26. *Авраменко В.А., Токарь Э.А., Тутов М.В. и др.* // Материалы всерос. науч. конф. с международным участием: “III Байкальский материаловедческий форум”. Иркутск, 2018. С. 6.
27. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1971. 454 с.
28. *Razov V.I., Trukhin V.V.* // Adv. Mater. Res. 2014. V. 894. P. 177.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.894.177>