МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет природоохоронний
Кафедра загальної та теоретичної фізики

Кваліфікаційна робота бакалавра

на тему: Дезактивація та захист від макромолекулярних забруднень (CORONA) поверхонь за допомогою адсорбованих пінних фракцій оксиду графена

Виконав студент 4 року навчання
групи ТЗ-19і
спеціальності 183 «Технології захисту навколишнього середовища»
Трач Євген Олександрович

Керівник д.ф-м. н., професор
Герасимов Олег Іванович

Рецензент д.тех. н. професор
Софронков Олександр Наумович

Одеса 2022

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ

ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет ____природоохоронний_____
Кафедра __загальної та теоретичної фізики_____
Рівень вищої освіти бакалавр
Спеціальність 183 «Технології захисту навколишнього середовища»_
(шифр і назва)
Освітня програма _ Технології захисту навколишнього середовища _____
(назва)

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри загальної та теоретичної фізики
професор Герасимов О.І.

"02"_березня_2022_року

З А В Д А Н Н Я
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ БАКАЛАВРА

студенту_____Трачу Євгену Олександровичу_____
(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи__Дезактивація та захист від макромолекулярних забруднень (CORONA) поверхонь за допомогою адсорбованих пінних фракцій оксиду графена

керівник роботи __Герасимов Олег Іванович. д.ф-м. н., професор _____
(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)
затверджені наказом закладу вищої освіти від "__21_" грудня 2021 року №_267 – «С»__
2.Строк подання студентом роботи_____14.06.2021_____
3. Вихідні дані до роботи_____

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити)
1. Проаналізувати методи створення графену та його цінність.
2. Надати оцінку пінної дезактивації
3. Опис ефективністі вилучення оксиду графена із радіонуклідів
4. Порівняння можливостей та недоліків між піною та гранульованими матеріалами

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

Рис. 1.1 - Схема зображення графену. Рис. 2.1 – Піна у своєму стандартному вигляді. Рис. 3.1 – Приклад гранульованого (зернистого) матеріалу. Рис. 3.2 – 3D рідкі пінопласти. Рис. 4.1 – Графенова піна, створена з сахару на 3D принтері. Рис. 5.1 – Пластинка пінового графену у реальному виді. Рис. 6.1 – Гексагональні грати. Рис. 7.1 – Прикладі кластерів на гексагональній гратці із різним числом ребер від 1 до 4.

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада Консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
	Немає		

7. Дата видачі завдання_____02.03.2022_р. _____

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Оцінка виконання етапу	
			у %	за 4-х бальною шкалою
1	Огляд базових літературних джерел за темою дипломного проекту	02.03.22.-20.03.22	90	5 відмінно
2	Узагальнення основних теоретичних положень проекту	16.05.-22.05.22	90	5 відмінно
3	Рубіжна атестація	23-27.05.22р	90	5 відмінно
4	Узагальнення отриманих результатів. Оформлення електронної версії роботи. Перевірка на плагіат. Складання протоколу та авторського договору	28.05-31.05.22 01.06.21	90	5 відмінно
5	Підготовка паперової версії і презентаційного матеріалу до процедури предзахисту. Внесення корректив. Рецензування роботи. Підготовка до публічного захисту.	02.06-15.06.2022	90	5 відмінно
	Інтегральна оцінка виконання етапів календарного плану (як середня по етапам)		90	5 відмінно

Студент _____ **Трач Є.О.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник роботи _____ **Герасимов О.І.**
(підпис) (прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

Трач Є.О. «Дезактивація та захист від макромолекулярних забруднень (CORONA) поверхонь за допомогою адсорбованих пінних фракцій оксиду графена»

Актуальність теми. У наш час графен дуже актуальний тому, що був винайдений майже у наш час, а саме в 2004 році.

Вже зрозуміло, що різноманітні експерименти та виявлення властивостей цього матеріалу мають велику інформаційну важливість та актуальність в даний час та взагалі має величезний потенціал в розвитку в майбутньому.

Властивості графену дуже важливі в різних сферах діяльності та будуть набувати своєї популярності згодом. У цій же роботі ми дослідимо ці властивості та спробуємо дослідити їх у поєднанні з піною.

Метою роботи є обґрунтування ефективності використання стабілізованих сполук графену(оксиду графену) в задачах адсорбції,зокрема атомів важких металів та радіонуклідів(дезактивація).

З цією метою ,базуючись на вперше запропонованій на кафедрі технології дезактивації із використанням пінної фракції оксиду графену,має бути проведений детальний огляд, та аналіз, як властивостей самого графену та його сполук, так і характеристик та властивостей пінних конфігурацій.На підставі тПркого детального огляду має бути проведений порівняльний аналіз методів параметризації топологічних характеристик піни і гранульованої матерії,яка виступає до першої , певної мірою, в якості топологічно ізоморфної структури.

На підставі проведеного аналізу обґрунтовано має бути запропонований новий підхід до параметризації топологічних параметрів графенової піни в термінах теорії графів, який дозволяє провести кількісну оцінку дезактивацій них властивостей таких матеріалів.

Задача дослідження. Використання технології додавання графена в піну має велике практичне значення тому, що сама по собі піна вже певний не

малий проміжок часу використовується у дезактивації та знезараження будь-яких поверхонь.

Ціль роботи полягає у тому, щоб так би мовити «покращити» можливості піни шляхом додавання графену.

Успіх цього процесу має дуже великий потенціал у практичному використанні у майбутньому.

Робота містить:

Сторінок – 65

Рисунків – 7

Літературних посилань - 35

Науковий керівник:

ОДЕКУ, завідувач кафедри загальної та теоретичної фізики

проф. Герасимов О.І.

Ключеві слова: графен, піна, властивості, графенова піна, теорія графів.

ЗМІСТ

ВСТУП……7

ПОСТАНОВА ЗАДАЧІ……...8-9

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1. Графен та його адсорбційні властивості……..9-17

1.1 Що таке графен?.....9-11

1.2 Адсорбційні властивості графену……11-16

2. Методи створення графену та його особливі властивості……...…17-20

2.1 Методика синтезу графену……...17-18

2.2 Особливі властивості графену……...……..18-20

3. Методи використання графену……...21-27

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

4. Знайомство з пінною фракцією……..28-29

4.1 Що таке піна?……28-30

4.2 Природа піни……..30-31

4.3 Піноутворювачі……..31-32

5. Дослідження пінної фракції……33-38

5.1 Властивості піни……33-35

5.2 Режим ін’єкції……35-38

6. Ізоморфізми та розбіжності між піною та гранульованими матеріалами ……39-49

6.1 Гранульовані матеріали……39-43

6.2 Дезактивація та її цілі.....43-45

6.3 Дезактивація за допомогою пінної фракції графену….....45-49

7. Створення піни із вмістом стабілізованих графенових комплексів…50-64

7.1 Технології створення графенової піни….....50-52

7.2 Ефективність графенової піни для задач дезактивації……...51-58

7.3.Параметризація пінної фракції в термінах теорії графів……59-61

ВИСНОВКИ……...62

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ……...……63-65

ВСТУП

Вуглець – один із найпоширеніших елементів – не перестає дивувати появою все нових та нових форм. Мало того, що вся жива природа та її копалини – нафта та вугілля – побудовані на основі його з'єднань. Мільйони штучно отриманих, часом дуже складних органічних сполук – похідні вуглецю. У жодного іншого елемента Періодичної системи немає такого різноманіття сполук. Але й у вигляді форм простої речовини, як тепер ясно, вуглець також рекордсмен.

Він поповнив кількість "простих речовин" на основі вуглецю і надав новий імпульс розвитку нанотехнологій. Останнім часом ажіотажний інтерес до нанотехнологій почав поступово спадати. Одна з причин – відсутність результатів, видимих широкому колу непрофесіоналов, у той час, як серйозні наукові досягнення у цій галузі безумовно наявні і продовжують з’являтися .

Відкриття графена та присудження Нобелівської премії з фізики за 2010 р. К.Новоселову та А.Гейму на якийсь час відродило інтерес до нанопроблем, але він швидко зійшов нанівець.

Причина – нерозуміння важливості цього відкриття не тільки широкою публікою, а й спеціалістами. А між іншим сучасні технології,наприклад,дезактивації, як раз вимагають використання новітніх матеріалів,які б дозволяли здійснити спрямовану адсорбцію шкідливих домішок(наприклад, радонуклідів, чи атомів важких металів) використовуючи легкі ,активні дезактиватори із дискретною структурою.

Також розглянемо деякі властивості гранульованих матеріалів та порівнянняємо їх з відповідними характеристиками піни,намагаючись встановити деякі ізоморфні риси.

Будуть висвітлені шляхи створення графенової піни.

Будуть висвітлені шляхи створення графенової піни та запропоновано новий метод параметризації її структурних характеристик в термінах топологічних параметрів із використанням теорії графів.

ПОСТАНОВА ЗАДАЧІ

В роботі вирішується задача обґрунтування ефективності використання стабілізованих сполук графену(оксиду графену) в задачах адсорбції, зокрема атомів важких металів та радіонуклідів(дезактивація).

З цією метою, базуючись на вперше запропонованій на кафедрі технології дезактивації із використанням пінної фракції оксиду графену, має бути проведений детальний огляд, та аналіз, як властивостей самого графену та його сполук, так і характеристик та властивостей пінних конфігурацій. На підставі такого детального огляду має бути проведений порівняльний аналіз методів параметризації топологічних характеристик піни і гранульованої матерії, яка виступає до першої, певної мірою, в якостітопологічно ізоморфної структури.

На підставі проведеного аналізу обґрунтовано має бути запропонований новий підхід до параметризації топологічних параметрів графенової піни в термінах теорії графів, який дозволяє провести кількісну оцінку дезактивацій них властивостей таких матеріалів.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1 ГРАФЕН ТА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ

1.1 Що таке графен?

Для початку познайомимося із самим графеном та його властивостями.

Графе́н — двовимірний матеріал, одна з алотропних форм вуглецю, моноатомний шар атомів вуглецю із гексагональною структурою. Графен був відкритий в 2004 Андрієм Геймом та Костянтином Новосьоловим із Манчестерського університету. За це відкриття Гейм та Новосьолов були нагороджені Нобелівською премією з фізики за 2010.

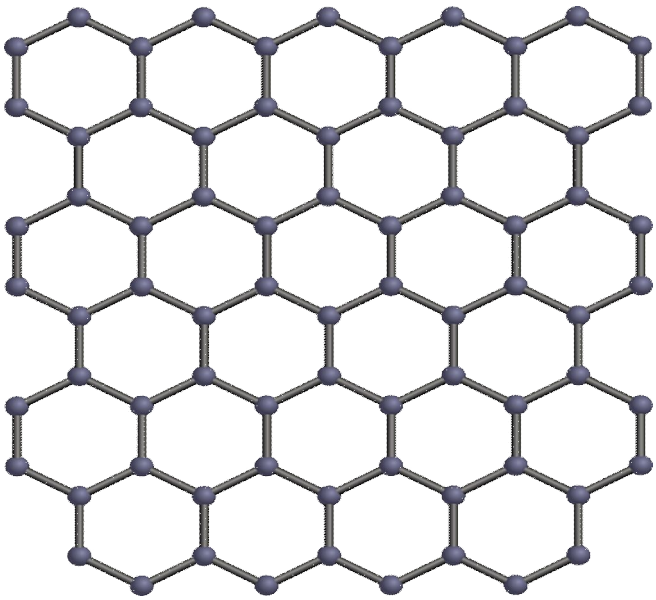

Рис. 1.1 –Умовне зображення графену у вигляді гексагональної гратки.

Графен (G), алотроп вуглецю, викликав нову «золоту лихоманку» з його відкриттям Новоселовим і Геймом. Як перший доступний нам двовимірний (2D) атомний кристал, графен має багато унікальних фізичних і хімічних властивостей , таких, як висока електронна і теплопровідність, велика механічна міцність, величезна площа поверхні і детермінована хімічна

функціоналізація, які разом виправдовують його прізвисько «чудо-матеріал» і роблять його дуже привабливим для численних застосувань.

Стрімкий розвиток нанотехнологій та разючі прориви в дослідженнях графену відкрили великі перспективи для його широкого застосування в галузі електроніки, фотоніки, композитних матеріалів, виробництва та зберігання енергії, сенсорів та метрології, біододатків та навколишнього середовища.

Наноматеріали на основі графену та його похідних показали відмінні результати у видаленні забруднювачів навколишнього середовища, у тому числі важких металів (Pb_2+, Hg_2+, Cd_2+, Co_2+, As(III, V) та Cr(VI)), аніонних та катіонних барвників, органічних забруднювачів (фенольні сполуки, пестициди та поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАУ)), неорганічні аніонні забруднювачі та газові забруднювачі. Широке коло застосувань графена і його висока ефективність у боротьбі з різними забрудненнями здебільшого обумовлені великою площею поверхні, великою кількістю поверхневих функціональних груп та швидким перенесенням електронів, які роблять графен чудовим адсорбентом та каталітичним середовищем. Через швидке зростання виробництва та додатків викид графену в навколишнє середовище може скласти навіть потенційну небезпеку для здоров'я(це питаня лежить за межами нашого розгляду). Останнім часом добре вивчені адсорбція, диспергування, токсичність та трансформація графену у водному середовищі.

Завдяки своїй унікальній 2D гексагональній гратці, графен може діяти як базовий будівельний блок для графічних матеріалів усіх інших розмірів, будучи Так би мовити оточеним,або обгорнутим у нульвимірні (0D) фулерени, згорнутими в одновимірні (1D) нанотрубки або складеними в 3D графітові сполуки. Збірка графену в тривимірні ієрархічні архітектури була визнана однією з найбільш перспективних стратегій для нанотехнологій «знизу вгору» і стала однією з найактивніших дослідницьких сфер протягом останніх чотирьох років. Маючи величезну популярність, 3D зібрані

макроструктури володіють новими унікальними колективними фізико-хімічними властивостями, які суттєво відрізняються, як по відношенню до окремого будівельного блоку, так і до об’ємного матеріалу, і це ще більше розширює можливості їх практичного застосування в різних технологічних галузях.

1.2. Адсорбційні властивості графену

Розглянемо, наприклад проблему поглинання олії та органічних розчинників. В останні роки розливи нафти та витік органічних розчинників із промисловості спричинили катастрофічний вплив на морські та водні екосистеми. Тому збір і видалення з води нафти та органічних забруднювачів привернуло увагу всього світу. Традиційно зручним і екологічно чистим методом вважається абсорбційна обробка. Було виявлено, що 3D GBM(3D варіація графену) може поглинати різні масла (SI Таблиця S-2), такі як бензинова олія насоса для оливкової олії та сира нафта, а також органічні розчинники, такі як хлороформ, нітробензол, тетрагідрофуран (ТГФ) і ДМФ. Його висока абсорбція потужність перевищує більшість матеріалів. Наприклад, графенова губка може поглинати значно більші рівні толуолу (в рази його власної ваги), ніж раніше повідомлялося про поглинаючі матеріали, наприклад, розширений графіт із вазеліном (в 10 разів більше його власної ваги). Середня ефективність поглинання мастила для насосів у тривимірно зменшеній композитній структурі графен/полі(вініловий спирт) у рази вища, ніж у активованого вугілля (AC).

Макроскопічні багатофункціональні гідрогелі на основі графену можна використовувати для поглинання різних масел і органічних розчинників з високою ефективністю, включаючи циклогексан, толуол, бензин, парафінове масло, рослинне масло і феноксин, і його здатність поглинання приблизно в 27 разів перевищує його вагу. Супергідрофобний стекінг і капілярні ефекти були запропоновані, як основні механізми поглинання, щоб пояснити цю високу продуктивність. Згодом численними дослідженнями було

продемонстровано гідрофобну взаємодію π–π стекингу, як домінуючий механізм, що лежить в основі високої здатності 3D GBM для поглинання олії та органічних розчинників. Виходячи з цього, фізико-хімічні властивості, як абсорбенту (а саме 3D GBM), так і абсорбантів (олії та органічні розчинники) будуть по різному впливати на поглинаючу здатність.

Розглянемо тепер проблему адсорбції важких металів**.**

Серйозне забруднення води у всьому світі спричиняють іони важких металів, які є високотоксичними забруднювачами водних ресурсів. Останні дослідження показали, що 3D GBM має чудову адсорбційну здатність для водних важких металів і, таким чином, може використовуватися як перспективний адсорбент для очищення води. Різні важкі метали були успішно оброблені за допомогою 3D GBM, включаючи Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} і Cr (VI). Його адсорбційна здатність, як правило, або порівнянна, або вища, ніж у інших звичайних матеріалів. Наприклад, розрахована максимальна адсорбційна здатність гідрогелю на основі графену становить 139,2 мг·г$^{-1}$ для Cr(VI) і 373,8 мг·г$^{-1}$ для Pb, що значно вище, ніж у мезопористого γ-Fe_2O_3 (15,6 мг·г$^{-1}$) і AC (69 мг·г$^{-1}$) 126 для Cr(VI), а також листів відлущеного графену (40 мг·г$^{-1}$) і схожих на хризантеми (103,0 мг·г$^{-1}$) та комерційні об’ємний R-FeOOH (1,0 мг·г$^{-1}$) 127 для Pb. Аерогель з графеново-вуглецевої нанотрубки (BHT) демонструє чудову здатність до видалення водного Pb^{2+} з кількістю адсорбції 230–451 мг·г$^{-1}$, що порівнянно або вище, ніж у більшості адсорбентів на основі вуглецю, про які повідомляється в літературі, таких як BHT (1,66 − 49,95 мг·г$^{-1}$). З точки зору макроскопічної структури, взаємопов’язана структура пір є корисною для процесу дифузії іонів металу, який зазвичай відповідає моделі внутрішньочастинкової дифузії, що включає два етапи зовнішньої дифузії та внутрішньочастинкової дифузії. Подібно до адсорбції барвника, на початку видалення швидкість металу набагато вища через велику площу поверхні 3D GBM, де активні центри легше доступні для іонів металу. Потім, через міжіонне притягнення та молекулярну асоціацію,

поверхня матеріалу утворює товстий шар іонів гідратації, і сайти зв'язування виснажуються, тому швидкість поглинання контролюється транспортуванням адсорбату від зовнішніх до внутрішніх ділянок на адсорбенті. Однак внутрішньочасткова дифузія не є єдиним етапом контролю швидкості, деякі інші механізми, такі як комплекси та/або іонний обмін, також можуть контролювати швидкість адсорбції. Однак 3D GBM демонструє дещо нижчу швидкість адсорбції в порівнянні з графеновою суспензією.

Важливе коло питань.які належать до задачі дезактивації утворюють методи видалення забруднюючих речовин із повітря.

Графен та його похідні можна вважати привабливими кандидатами для поглинання забруднення в атмосфері через їх велику площу поверхні. Однак їх адсорбційні здібності нажаль обмежені в результаті щільності конфігураційного укладання графенових листів. На шляху пошуку вирішень цієї проблеми вдалося встановити, що 3D GBM може бути використаний як новий адсорбент для високоефективного видалення забруднювачів повітря, таких як ацетон, CO_2 та HCHO.

Перевага продуктивності 3D GBM в адсорбції газу очевидна. Перший звіт про адсорбцію газу за допомогою 3D GBM продемонстрував, що піни GO мають насичену ефективність адсорбції (Ade%: загальна вага адсорбованого газу/початкова маса адсорбенту) для газу ацетону понад 100%, що вище, ніж у інших вуглецевих матеріалів. Деякі GO та полімерні композитні 3D GBM продемонстрували покращену адсорбційну здатність CO_2 порівняно з багатьма іншими матеріалами на основі вуглецю, про які повідомлялося раніше. Наприклад, адсорбція 2,7 ммоль·г$^{-1}$ CO_2 таким композиційним аерогелем при тиску 20 атм і кімнатній температурі, що порівнянно з змінним струмом (0,57−3,23 атм), АС, отриманим з бамбука (0,54−3 атм), і графен (0,8 атм). Висока продуктивність 3D GBM для адсорбції газоподібних забруднюючих речовин можна пояснити двома аспектами. По-перше, це основні характеристики 3D GBM, включаючи його велику питому поверхню,

яка піддає адсорбції велику кількість ділянок, 69, 82, 83 і пористу структуру, що забезпечує швидкі та різноманітні шляхи транспортування. Друга — це його кисневмісні (та інші декоровані полярні) функціональні групи, які забезпечують центри хімічної адсорбції та посилюють спорідненість до полярних молекул газу.

Дві переваги 3D GBM, як адсорбенту газу – це його відносна легкість регенерації та високий потенціал для модифікації структури пор. З одного боку, велика площа поверхні забезпечує місця для адсорбції через слабкі ван-дер-ваальсові взаємодії між графеновою структурою 3D GBM і молекулами газу. Участь такої слабкої сили в механізмі сорбції може бути використана для десорбції, і спостерігається гарна зворотність. Що ще важливіше, зручність регенерації є важливою перевагою 3D GBM над іншими зареєстрованими нано-пористими матеріалами для адсорбції газу, такими як металеві органічні каркаси (MOF) і цеоліти. З іншого боку, можливість регулювання структури пор є ще однією перевагою 3D GBM, яка може бути опосередкована шляхом контролю концентрації GO та/або методу сушіння. Наприклад, піни GO з низькими концентраціями GO (0,2-0,8 вага. % GO) мають вищу ефективність адсорбції (понад 100 %) для ацетону, ніж ті, що синтезуються з високих концентрацій GO (ефективність адсорбції 40 % і 30 % 1,0 та 1,5 вага. % GO). піни відповідно). Така висока ефективність адсорбції може бути пов’язана з збільшеним розміром пор, який виникає від слабо з’єднаних нанопластів GO. Швидко з’ясувалося,що більшість макропор насправді не сприяють спостережуваній адсорбційній здатності, і саме мікро- та мезопори, присутні в 3D мережі, діють як ефективні активні центри для адсорбції CO_2.

У той же час була запропонована інша методика отримання графену з багатошарового графіту - без використання інтеркалянтів. З цією метою почали використовувати «правильні» органічні розчинники, такі як N-метіл-піролідон. Для отримання високоякісного графена важливо підібрати такі

розчинники, щоб енергія поверхневої взаємодії між розчинником і графеном була такою самою, як для системи графен-графен.

Успіх обох підходів ґрунтується на знаходженні правильних інтеркалянтів та/або розчинників. Звичайно, існують інші методики для отримання графену, такі як перетворення графіту в оксид графіту. Вони використовується підхід, званий «оксидирование–расслоение–восстановление», під час якого базисні площини графіту покриваються ковалентно-пов'язаними функціональними групами кисню. Цей окислений графіт стає гідрофільним (або вологолюбним) і може легко розшаровуватися на окремі графенові листи під дію ультразвуку, перебуваючи у водяному розчині. Отриманий графен має чудові механічні та оптичні характеристики, але його електрична провідність на кілька порядків нижче, ніж провідність графена, отриманого за допомогою «скотч-метода». Відповідно, такий графен навряд чи зможе знайти застосування в електроніці.

Як виявилося, графен, який був отриманий в результаті двох вищезазначених методик, вищої якості (містить меншу кількість дефектів у решітці) і, як результат, має вищу провідність.

Нещодавно з’явилося повідомлення про високороздільну (до 1Å) електронну мікроскопію з низькою енергією електронів (80 кВ) для прямого спостереження за окремими атомами та дефектами в кристалічній гратці графена. Вперше у світі вдалося отримати зображення атомної структури графена високої чіткості, на яких можна на власні очі побачити граткову структуру графена.

З листа графена останнім часов вдалося створити мембрану товщиною всього в один атом вуглецю, і надути її, як повітряну кульку. Така мембрана (піна) виявилася досить міцною у тому, щоб витримувати тиск газу у кілька атмосфер. Експеримент полягав у наступному. На підкладку з оксидованого кремнію з заздалегідь витравленими осередками були поміщені листи графену, які внаслідок ван-дер-ваальсових сил щільно прикріпилися до

поверхні кремнію. Таким чином, були утворені мікрокамери, в яких можна було утримувати газ.

Після цього створюється різниця тисків усередині та зовні камери. Використовуючи атомно-силовий мікроскоп, що вимірює величину сили, що відхиляє, яку кантилевер з голкою відчуває при скануванні мембрани на висоті всього декількох нанометрів від її поверхні, дослідникам вдалося спостерігати ступінь угнутості-вигнутості мембрани при зміні тиску до декількох атмосфер.

Після цього мембрана була використана, як мініатюрний барабан для вимірювання частоти її вібрацій при зміні тиску. Було встановлено, що гелій залишається в мікрокамері навіть за високого тиску. Однак оскільки графен, використаний в експерименті, був не ідеальний (мав дефекти кристалічної структури), то газ потроху просочувався через мембрану. Протягом усього експерименту, що тривав понад 70 годин, спостерігалося неухильне зменшення натягу мембрани. Подібні мембрани можуть мати найрізноманітніші застосування, наприклад, використовуватися для вивчення біологічних матеріалів, поміщених у розчин. Для цього достатньо накрити такий матеріал графеном і вивчати його крізь прозору мембрану мікроскопом, не побоюючись за витік або випар розчину, що підтримує життєдіяльність організму. Також можна зробити проколи атомного розміру в мембрані і спостерігати, вивчаючи дифузійні процеси, як окремі атоми або іони проходять крізь отвір. Це ще на крок наблизило науку до створення одноатомних сенсорів. Швидке зростання кількості досліджень на графені показує, що це справді дуже перспективний матеріал для широкого кола застосувань.

2 МЕТОДИ СТВОРЕННЯ ГРАФЕНУ ТА ЙОГО ОСОБЛИВІ ВЛАСТИВОСТІ

2.1 Методика синтезу графену

На сьогоднішній день графен - найтонший матеріал, відомий людству, товщиною всього один атом вуглецю. Він увійшов у підручники з фізики і в нашу реальність у 2004 році, коли дослідники з Манчестерського університету Андре Гейм та Костянтин Новосьолов зуміли його отримати, використовуючи звичайну стрічку-скотч для послідовного відокремлення шарів від звичайного кристалічного графіту, знайомого нам у вигляді олівцевого стрижня. Чудовий той факт, що графеновий лист, поміщений на підкладку із оксидованого кремнію, можна розглянути у добрий оптичний мікроскоп.

Популярність графена серед дослідників та інженерів зростає з кожним днем, оскільки він володіє незвичайними оптичними, електричними, механічними та термічними властивостями. Багато експертів передбачають у недалекому майбутньому можливу заміну кремнієвих транзисторів більш економічними та швидкодіючими графеновими.

Незважаючи на те, що механічне відшарування за допомогою скотчу дозволяє отримувати графенові шари високої якості для фундаментальних досліджень, а епітаксійний спосіб вирощування графену може забезпечити найкоротший шлях до електронних мікросхем, хіміки намагаються отримати графен із розчину. На додаток до низької вартості та високої продуктивності, цей метод відкриває дорогу до багатьох широко використовуваних хімічних технік, які дозволили б впроваджувати графенові шари у різні наноструктури або інтегрувати їх з різними матеріалами для створення нанокомпозитів. Однак при отриманні графена хімічними методами є деякі труднощі, які мають бути подолані: по-перше, необхідно досягти повного розшарування графіту, поміщеного розчином; по-друге, зробити так, щоб відшарований графен у розчині зберігав форму листа, а не згортався і не злипав.

Одни із методів полягає у впровадженні сірчаної та азотної кислоти між шарами графіту (процес інтеркаляції; Graphite intercalation compound), а потім швидкому нагріванні зразка до 1000°C. Вибухова випаровування молекул-інтеркалянтів створює тонкі (товщиною кілька нанометрів) графітові «пластівці», які містять безліч графенових шарів. Після цього в простір між графеновими шарами хімічно впроваджували дві речовини - олеум і гідроокис тетрабутиламонію (ГТБА). Оброблений ультразвуком розчин містив, як графіт,так і графенові листи. Після цього методом центрифугування проводили відділення графену.

2.2 Особливі властивості графену

Є одна властивість графена: він біосумісний, тобто взаємодіє із живими клітинами. Вчені обіцяють, що матеріал допоможе діагностувати та лікувати рак. Це роблять за допомогою чіпа з графеном, який надає підвищеної чутливості. На поверхню чіпа висаджують ракові клітини та тестують на них різні ліки.

Такі чіпи можна використовувати і для тестування інших ліків, а також визначення біомаркерів: імуноглобуліну, ДНК, нейрональних біорецепторів.

З графена також планують робити дешеві сонячні батареї, пристрої для морської води, що опрісняють, гнучкі дисплеї, надміцні бронежилети, надчутливі мікропроцесори, елементи для безпілотників і космічних ракет, телефони з нескінченною зарядкою і розумний одяг.

Для світу найперспективнішим застосуванням графену можуть стати нафто- та газовидобуток. На основі графену роблять рідини, які дозволять керувати товщиною та властивостями фільтраційної кірки бурових розчинів. А ще можна робити полімерні труби та покриття для нафто- та газопроводів із застосуванням графену.

Загалом у світі зареєстровано понад 50 тис. патентних заявок із згадкою графену. Більше половини з них належить Китаю, слідом йдуть Південна Корея, США, Японія та Тайвань.

У Китаї дослідженнями займаються державні виші. У 2013 році тут створили Інноваційний альянс графенової промисловості, який пророкує Китаю у цій сфері частку у 80% загальносвітової.

В інших країнах у графен активно вкладаються комерційні компанії. У Євросоюзі за це відповідає проект Graphene Flagship з інвестиціями в €1 млрд. У США – Національна графенова асоціація, до консультативної ради якої входять представники Apple, IBM та Cisco.

У графені зацікавлені гіганти аерокосмічної галузі: Boeing, Lockheed Martin, Airbus та Thales. Вони розраховують, що нові матеріали дозволять їм у рази знизити витрату палива - як композити, які економлять до 30% пального в Boeing 787. Електронні корпорації включилися в графенову гонку, сподіваючись, що це принесе їм лідерство на ринку смартфонів та аксесуарів до них.

Серед них – Samsung : компанія вже скуповувала десятки патентів, яких вистачить на цілу лінійку продуктів із графеном. Зокрема вона представила новий тип акумуляторів, які можна буде заряджати за рекордні 12 хвилин. Такі з'являться у нових смартфонах бренду не пізніше 2021 року. Їхній головний конкурент Apple запатентувала акустичні діафрагми з графеном для використання в пристроях наступних поколінь. І це, зважаючи на все, — лише початок.

Чому ж графен досі не змінив життя?

По-перше, він все ще дуже дорогий. При цьому поки не можна однозначно порахувати, скільки його потрібно і для яких цілей. Для цього матеріалу немає єдиної шкали вимірювання, оскільки він може мати різну структуру залежно від способу отримання.

1 грам чистого графена, який використовують в електроніці, коштує близько $28 млрд.

1 грам графену, змішаного з пилом – близько $1 тис.

По-друге, масове виробництво графену поки що не налагоджено, тому що немає технологій, які б дозволили це: наприклад, складні електронні пристрої з графеном роблять вручну. Для графена потрібна якась підкладка - наприклад, кварцова - яка визначає властивості кінцевого продукту. При цьому поки що не зовсім зрозуміло, які саме це мають бути властивості.

3 МЕТОДИ ВИКОРИСТАННЯ ГРАФЕНУ

Забруднення води та пов’язані з нею екологічні проблеми стали гарячою темою останніх років. Швидка індустріалізація призвела до масового збільшення кількості стічних вод, які промислові підприємства скидають у навколишнє середовище. Забруднення води спричиняється розливом нафти, важкими металами, барвниками та органічними сполуками, що виділяються промисловими підприємствами, а також через непередбачувані аварії. Внаслідок землетрусу 11 березня 2011 року та наступного цунамі рівень води до 15 метрів затопив атомні електростанції, що призвело до втрати електроенергії та подальшого порушення роботи системи керування та охолодження1. Крім того, було підраховано, що тисячі тонн забрудненої радіонуклідами води витекли в море після ядерної катастрофи на Фукусімі-Даїчі, включаючи основну радіонуклідну активність 940 ТБк радіоактивного цезію (^{137}Cs).

Радіонуклід 137Cs, період напіврозпаду якого становить 30 років, є небезпечним, оскільки чинить токсичну дію через бета-частинки та сильні гамма-промені. Для відновлення забрудненої води потрібні мільйони років; тому багато зусиль було спрямовано на ліквідацію цих радіоактивних елементів2. Видалення ^{137}Cs із забрудненої води стало актуальною проблемою після катастрофи на атомній електростанції Фукусіма-Даїчі3. Нещодавно велику увагу привернув графен, подібний до паперу моношар атомів вуглецю, зв’язаних із sp^2, у вигляді гексагональної решітки. Графен товщиною в один атом має високу теплопровідність, високу електропровідність, високу рухливість носіїв при кімнатній температурі, бічне квантове утримання тощо. Матеріал викликав величезний науковий інтерес завдяки своїй чудовій електронній потужності, механічній каталіз8, пристрої для накопичення енергії і доставка ліків.

Останнім часом інтенсивно розвиваються графен-неорганічні композиційні матеріали, отримані в результаті інтеграції листів оксиду графену (GO) з

функціональними неорганічними наноматеріалами. Композитні матеріали забезпечують чудові властивості для різних потенційних застосувань завдяки синергетичним ефектам. Багато адсорбуючих матеріалів, включаючи неорганічні адсорбенти16, біомасу, глинисті мінерали 18 та оксиди металів 19, були раніше досліджені на здатність видаляти ^{137}Cs із забрудненої води. Однак ці адсорбенти або важко синтезувати, або занадто дорогі для широкомасштабного застосування. Прусський блакитний (PB, гексаціаноферрат заліза) — це гранецентрована кубічна решітка, подібний до цеоліту неорганічний матеріал, який обмінює іони калію на іони цезію через його високу спорідненість до Cs у розчині 19, 20. Виключна здатність PB адсорбувати гідратований Cs^+ обумовлена регулярними просторами гратки, оточеними металами з ціанідними містками, і механізмом протонного обміну, що діє на специфічну адсорбцію Cs^+. PB показав чудову адсорбційну здатність до Cs і потенціал для використання як адсорбент.

Однак наночастинки PB, отримані методом осадження, зазвичай мають форму дуже дрібного порошку. Крім того, його тривалий час седиментації ускладнює відокремлення його від водного розчину шляхом фільтрації або центрифугування, що вимагає дорогої фільтраційної мембрани після адсорбції Cs. Частинки нанорозміру також мають тенденцію утворювати агломерати, щоб мінімізувати свою поверхневу енергію. Під час фактичної обробки води адсорбент необхідно запакувати в колону для видалення забруднень з води. Порошкові адсорбенти можуть призвести до явища блокування, а приготування кулькових адсорбентів може усунути проблеми з засміченням і відокремленням після обробки.

З іншого боку, GO має хороший підтримуючий матеріал для PB завдяки високій площі поверхні та функціональним групам поверхні. Однак GO утворює стабільну колоїдну суспензію у воді, що ускладнює відділення від водного розчину після адсорбції Cs[22]. Для подолання цієї проблеми ідеальним рішенням є декорування наночастинок PB на тривимірній (3D) пористій графеновій піні в якості опори. 3D-графенова піна має

наномасштабну взаємопов’язану графенову мережу з низькою щільністю, великими відкритими порами та високою питомою площею поверхні 30. Враховуючи чудові властивості наночастинок PB і графенової піни, комбінація може дати підвищену продуктивність. У цьому дослідженні наночастинки PB, прикрашені пористим відновленим пінопластом оксиду графену (RGOF), було виготовлено за допомогою легкого гідротермального методу. Формування композиту PB/RGOF було підтверджено інфрачервоною спектроскопією з перетворенням Фур’є (FT-IR), спектроскопією раманівського сполучення та дифракцією рентгенівських променів (XRD). Аналіз просвічуючої електронної мікроскопії (TEM) та скануючої електронної мікроскопії (SEM) показав декорування кубічних наночастинок PB на поверхні RGOF. Композит був розроблений для задоволення потреб високої адсорбції та легкого відділення радіоактивного ^{137}Cs із забрудненої води. Результати показали, що композит продемонстрував відмінне видалення ^{137}Cs із забрудненої води завдяки високій адсорбційній здатності RGOF та хорошим іонообмінним властивостям наночастинок PB.

Ефективність видалення адсорбенту. Адсорбційну здатність композиту RGOF і PB/RGOF як функцію неактивної концентрації ^{133}Cs досліджували шляхом варіювання початкової концентрації від 1 до 500 ppm. Серійні експерименти проводили з концентрацією Cs 200,69 ppb, що містило 10 мг адсорбенту. Після струшування флакона протягом 12 годин водний розчин видаляли фільтруванням. Результати показали, що ефективність видалення Cs RGOF та композиту становила 50,72 та 94,17 % відповідно. Незважаючи на те, що площа поверхні композиту була набагато меншою, ніж у RGOF, значення коефіцієнта розподілу (Kd) композиту (6455,34 мл/г) було в 15 разів вище, ніж у RGOF (411,77 мл/г). Це може бути пов’язано з високою спорідненістю наночастинок PB до Cs. Коефіцієнт Kd виражає спорідненість хімічного зв'язування цільового іона металу з адсорбентом і є найбільш значущим при розведених концентраціях, а більш високе значення Kd вказує на сильнішу спорідненість зв'язування. Як правило, значення Kd 5000

вважається хорошим [43]. Принципова схема вимірювання Cs (неактивного ^{133}Cs та радіоактивного ^{137}Cs) за допомогою ICP-MS та германієвого детектора наведена на рис. 6а. Хоча було опубліковано кілька повідомлень про адсорбцію Cs+ за допомогою частинок PB 41,44, внутрішній механізм адсорбції Cs+ наночастинок PB все ще неясний. Хімічна/фізична взаємодія прийнято вважати, що виключна здатність PB адсорбувати гідратований Cs^+ обумовлена регулярними просторами решітки, оточеними ціанідними металами (фізична адсорбція), і механізмом протонного обміну, що діє на специфічну адсорбцію Cs^+ (хімічна адсорбція).). На адсорбційну здатність ПБ для іонів лужних металів впливають їхні радіуси як гідратованих іонів. Радіуси іонів лужних металів знаходяться в порядку Cs^+ (1,19)< K^+ (1,25)< Na^+ (1,84A°), а менший радіус Cs^+, ймовірно, був встановлений у просторах гратки PB44. Добре відомо, що завдяки дуже схожому радіусу гідратації K^+ може дуже добре конкурувати з Cs^+ у зв'язуванні з PB. У механізмі протонного обміну іони Cs^+ будуть ефективно адсорбуватися по всьому простору кристалічної решітки, крім сильного електростатичного притягання.

Ізотерма адсорбції. Моделі ізотерми адсорбції широко використовуються для опису ходу адсорбції та дослідження механізму адсорбції. Ізотерми адсорбції є основними вимогами до проектування адсорбційної системи. Дані адсорбційної рівноваги надають інформацію про ємність адсорбенту щодо кількості, необхідної для видалення одиниці маси забруднюючої речовини в умовах системи. На малюнку 6b показано, що адсорбційна ємність швидко зростала зі збільшенням концентрації неактивного ^{133}Cs вгору. Матеріал C0 (ppb) Ce (ppb) Ефективність видалення (%) Kd (мл/г) RGOF. Ефективність видалення ^{133}Cs (%) і значення Kd. При більш високих концентраціях Cs конкуренція за доступні адсорбції зменшувалася, що призвело до зниження адсорбційної здатності. Моделі ізотерми адсорбції Ленгмюра та Фрейндліха були застосовані, щоб узгодити дані адсорбції в рівновазі. Модель Ленгмюра

справедлива для моношарової адсорбції за умови, що всі сайти зв'язування вільні. Нелінійна форма рівняння записується так:

$$q_e = q_{\max} \frac{KC_e}{1 + KC_e} \tag{3.1}$$

де q_e та $q_{\max}$ – рівноважна адсорбційна ємність та максимальна адсорбційна ємність моношару (мг/г) відповідно. K – константа, пов'язана зі спорідненістю між адсорбентом і адсорбатом. Модель ізотерми адсорбції Фрейндліха вважається емпіричним рівнянням, яке описує багатошарову адсорбцію з декількома типами місць адсорбції на поверхні адсорбенту. Рівняння має такий вигляд:

$$q_e = K_F C_e^{1\backslash n} \tag{3.2}$$

де K_F і n – константи Фрейндліха відносно багатошарової адсорбційної здатності. Максимальна адсорбційна здатність композиту PB/RGOF була визначена як 18,67 мг/г.

Радіоактивне знезараження ^{137}Cs. До радіоактивного розчину ^{137}Cs додавали різні кількості композиту PB/RGOF (0,1–1,0 мг/мл) і струшували протягом 12 годин. Потім композит відокремлювали від розчину фільтруванням, після чого розчин аналізували для визначення концентрації ^{137}Cs. Експлуатаційні параметри, включаючи ефективність видалення 137Cs та фактора дезактивації (DF), були отримані та зведені в Таблицю 3.1 Видалення ^{137}Cs досягло 95,5% при використанні 0,5 мг/мл композиту, що пов'язано з великою кількістю місць адсорбції. При подальшому збільшенні дози адсорбенту до 1 мг/мл ефективність видалення збільшувалася до 99,5%. Тому оптимальна доза для видалення ^{137}Cs була 0,5 мг/мл композиту. Крім того, високий DF (>20) додатково підтвердив потенційне застосування композиту PB/RGOF для дезактивації ^{137}Cs, що містить радіоактивну воду.

Обговорення. Підсумовуючи, було успішно виготовили композит RGOF, декорований наночастинками PB, за допомогою легкого одноетапного гідротермального методу для ефективного видалення радіоактивного ^{137}Cs.

Аналіз SEM та TEM показав, що кубічні наночастинки PB однакових розмірів були декоровані на пористій поверхні RGOF. Відмінні показники адсорбції Cs можуть бути пов’язані з великою площею поверхні 3D пористої піни та хорошими іонообмінними властивостями наночастинок PB, які можуть замінити іони Cs за допомогою іонів калію. Результати адсорбції показали, що ефективність видалення ^{137}Cs з радіоактивної води становила 99,5%. Ізотерма адсорбції була добре підібрана моделлю Ленгмюра з максимальною адсорбційною здатністю 18,67 мг/г. Високий коефіцієнт DF (213,39) підтвердив успішне видалення 137Cs з радіоактивної води. Цю синтетичну процедуру можна розширити на підготовку широкого спектру 3D-ієрархічних композицій з графену/неорганічного матеріалу для потенційного застосування в різних галузях, зокрема в екологічних застосуваннях.

Адсорбційний експеримент. Серійні експерименти проводилися у флаконі об’ємом 10 мл з 5 мл неактивного розчину Cs (200,69 ppb), що містить 10 мг композиту PB/RGOF. Після струшування флакона протягом 12 годин водний розчин видаляли і пропускали через фільтр шприцевого типу. Початкові та залишкові концентрації Cs аналізували за допомогою мас-спектрометра з індуктивно зв'язаною плазмою (ICP-MS, PerkinElmer ELAN 6100). Для оцінки здатності адсорбенту видалятися із забрудненої води визначали коефіцієнт розподілу *(Kd)*:

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times \frac{V}{M} \tag{3.3}$$

де C_0 і C_e являють собою початкову і рівноважну концентрацію Cs відповідно. V позначає об’єм розчину Cs, а M – масу адсорбенту. Експеримент проводився у трьох примірниках і повідомляли середнє значення.

Дезактивація розчину ^{137}Cs. Розчини, що містять радіоактивний 137Cs, готували шляхом розведення вихідного розчину приблизно до 100 Бк/г.

Необхідну кількість адсорбенту (1, 5 і 10 мг) диспергували в 10 мл розчину 137Cs, після чого флакон струшували протягом 12 год. Потім водний розчин фільтрували через шприцевий фільтр і вимірювали адсорбційну здатність за допомогою детектора HPGe (Канберра, США). Значення ефективності видалення (%) та коефіцієнта дезактивації (DF), які були визначені наступним рівнянням для оцінки адсорбційної здатності композиту PB/RGOF щодо ^{137}Cs:

Ефективність видалення (%)

$$= \frac{C_0 - C_e}{C_e} \times 100 \tag{3.4}$$

$$DF = \frac{A_0}{A_f} \tag{3.5}$$

де C_0 і C_e являють собою початкову і рівноважну концентрації Cs відповідно, а A_0 і A_f – радіоактивність цезію в початковому та кінцевому розчинах після обробки відповідно.

ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

4 ЗНАЙОМСТВО З ПІННОЮ ФРАКЦІЄЮ

4.1 Що таке піна?

Об’ємна піна, яка міститься в головці келиха пива або в поєднанні з очисними розчинами, є метастабільною дисперсією відносно великого об’єму газу в безперервній рідкій фазі, яка становить відносно невеликий об’єм піни. Альтернативне визначення об’ємної піни – це «агломерація бульбашок газу, відокремлених один від одного тонкими рідкими плівками». У більшості класичних пінопластів вміст газу досить високий (часто від 60 до 97% об’єму).

У насипній формі, наприклад у наземних об’єктах нафтових родовищ і трубопроводах, піни утворюються, коли газ контактує з рідиною за наявності механічного перемішування. Як використовується тут, об’ємна піна – це піна, яка існує в контейнері (наприклад, пляшці або трубі), для якого об’єм контейнера набагато більше, ніж розмір окремих бульбашок пінопласту.

Рис. 4.1 – Піна у своєму стандартному вигляді

4.2 Природа піна

Капілярні процеси контролюють утворення і властивості піни в пористих середовищах. Піни для покращення відповідності є дисперсіями бульбашок мікрогазу, як правило, діаметром/довжиною в діапазоні від 50 до 1000 мкм. Піна в пористих середовищах існує у вигляді окремих бульбашок мікрогазу, які безпосередньо контактують із змочуючим рідиною стінок пор. Ці бульбашки мікрогазу розділені рідкими ламелями, які перемикають стінки пор і утворюють рідку перегородку на шкалі пор між бульбашками газу. Піна поширюється в більшості матричних гірських порід у вигляді бульбашок, в яких кожен міхур газу відділений від наступного рідкою пластинчастою плівкою. У багатьох випадках окремі бульбашки піни в матричній породі пласта можуть мати багато порових тіл. Gauglitz та ін. визначили структуру піни в пористих середовищах як «дисперсію газу в безперервній рідкій фазі з принаймні деякими шляхами потоку газу, які є розривними тонкими рідкими плівками, які називаються ламелями».

Усі піни, які використовуються для покращення відповідності, мають поверхнево-активні речовини, розчинені в рідкій фазі піни для стабілізації газової дисперсії в рідині. Газова фаза піни може включати як класичний газ, так і надкритичний газ, такий як надкритичний/щільний CO2. За винятком спеціально зазначеного, всі піни, обговорені в цій главі, які використовуються для покращення відповідності нафтових родовищ, є піною на водній основі. Цей розділ обмежується насамперед обговоренням стабілізованих поверхнево-активними речовинами пінопластів на водній основі для використання для покращення відповідності під час операцій по видобутку нафти.

4.3 Піноутворювачі

Поверхнево-активні речовини є необхідним третім інгредієнтом, необхідним для утворення піни. Розуміння основної хімії поверхнево-активної речовини є важливим для вибору належної поверхнево-активної речовини для даного застосування піни на нафтових родовищах. Молекула поверхнево-активної речовини містить у межах однієї молекули як полярний, так і неполярний сегменти. Полярний або гідрофільний сегмент молекули поверхнево-активної речовини має сильну хімічну спорідненість з водою. Неполярний або ліпофільний сегмент має сильну хімічну спорідненість з неполярними вуглеводневими молекулами. Коли вода і нафта або вода і газ знаходяться в контакті, молекули поверхнево-активної речовини мають тенденцію розділятися на межу розділу нафта/вода або газ/вода і знижують межфазний натяг поверхні розділу. Розподіл молекули поверхнево-активної речовини на межі розділу газ/вода і наступне зниження міжфазного натягу є основним механізмом, за допомогою якого поверхнево-активні речовини стабілізують дисперсії газу у воді з утворенням метастабільної піни.

Поверхнево-активні речовини поділяються на чотири типи, які розрізняються за хімічним складом полярної групи молекули поверхнево-активної речовини.

- Аніонні речовини — полярна група аніонної поверхнево-активної речовини - це сіль (або, можливо, кислота), де полярна аніонна група безпосередньо приєднана до поверхнево-активної речовини. молекула і протидія, і поверхнево-неактивний катіон (часто натрій) сильно розподіляється на водній стороні нафти/води або газу/води інтерфейс. Аніонні поверхнево-активні речовини часто використовуються в пінопластах нафтових родовищ, оскільки вони є відносно хорошими поверхнево-активними речовинами, як правило, стійкими до утримання, досить хімічно стабільний, доступний у комерційних масштабах і досить недорогий.

- Катіонні речовини — полярна група катіонної поверхнево-активної речовини — це сіль, де полярна катіонна група безпосередньо приєднана до молекули поверхнево-активної речовини, а протидіючий і поверхнево-неактивний аніон сильно розподіляється на водній стороні поверхні розділу нафта/вода або газ/вода. Катіонні поверхнево-активні речовини є нечасто використовується в нафтопромислових пінопластах, оскільки вони мають тенденцію сильно адсорбуватися на поверхнях глини та піску і є відносно дорогими.
- Неіонні речовини — полярна група неіонної поверхнево-активної речовини - це не сіль, а скоріше хімічний вид, наприклад спиртова, ефірна або епоксидна група, яка покращує властивості поверхнево-активної речовини, накладаючи контраст електронегативності. Неіонні поверхнево-активні речовини менш чутливі до високої солоності і можуть бути відносно недорогий.
- Амфотерні речовини — амфотерні поверхнево-активні речовини містять дві або більше характеристик вищеперелічених хімічних типів поверхнево-активних речовин.

5 ДОСЛІДЖЕННЯ ПІННОЇ ФРАКЦІЇ

5.1 Властивості піни

Кілька властивостей, важливих для характеристики об’ємної піни, яка може існувати в пляшці, — це якість піни, текстура піни, розподіл розміру бульбашок, стабільність піни та щільність піни. Якість піни - це об'ємний відсоток газу в піні при заданому тиску та температурі. Якість піни може перевищувати 97%. Об'ємні піни, які мають досить високу якість піни, так що осередки піни виготовляються з поліедрових рідких плівок, називаються сухими пінопластами.

Піни для покращення відповідності нафтових родовищ зазвичай мають якість піни в діапазоні від 75 до 90%. При поширенні через пористі середовища рухливість багатьох пінопластів зменшується, оскільки якість піни підвищується до верхньої межі стійкості піни з точки зору якості піни (верхня межа часто > 93% якості піни). Коли йдеться про нафтопромислову парову піну, якість пари відноситься до масової частки води, яка перетворюється на пару.

Текстура піни є мірою середнього розміру газових бульбашок. Загалом, оскільки текстура піни стає більш тонкою, піна матиме більший опір течії в матричній породі. Розподіл за розміром бульбашок — це міра розподілу розмірів бульбашок газу в піні. При утриманні всіх інших змінних постійними, об’ємна піна з широким розподілом розмірів газових бульбашок буде менш стабільною через дифузію газу від маленьких до великих бульбашок газу. Опір течії рідини в пористих середовищах за допомогою піни буде вищим, коли розмір бульбашки відносно однорідний.

Стабільність піни на водній основі залежить від хімічних і фізичних властивостей стабілізованої поверхнево-активною речовиною водної плівки, що відокремлює бульбашки газу піни. Піни є метастабільними утвореннями; тому всі піни з часом руйнуються. Розпад піни є результатом того, що плівки

рідини піни надмірно стоншуються та розриваються з часом, а також внаслідок дифундування газу з менших бульбашок у більші бульбашки, таким чином збільшуючи розмір бульбашки піни.

Зовнішні ефекти, такі як контакт з піноутримувачем (наприклад, масло або несприятлива солоність), контакт з гідрофобною поверхнею та місцеве нагрівання можуть порушити структуру піни. Фактори, що впливають на стабільність пінопластових ламелей, включають гравітаційний дренаж, капілярне всмоктування, еластичність поверхні, в'язкість (об'ємна та поверхнева), електричне двошарове відштовхування та стеричне відштовхування. Стабільність піни, що знаходиться в пористих середовищах, викликає цілий ряд додаткових міркувань, які розглядаються в наступному підрозділі цієї глави. Однією з привабливих особливостей пінопластів для використання в операціях газового заводнення є відносно низька ефективна щільність піни. (Як компенсуючу довідку, піни для покращення відповідності, створені з надкритичним CO2, можуть досягати щільності, що перевищує щільність деяких сирих нафт.) Характеристика низької щільності має позитивні наслідки для піни, що використовується як при затопленні, що контролює рухливість, так і для блокування потоку рідини.

Низька ефективна щільність призводить до того, що піна вибірково розміщується вище в інтервалі пласта, де, швидше за все, відбувається затоплення газу або видобуток газу. Для технічного уточнення, течія піни в пористих середовищах насправді відбувається у вигляді бульбашок газових бульбашок, розділених рідкими ламелями. Таким чином, строго кажучи, течія піни в пористих середовищах відбувається як двофазний потік, а саме потік газових бульбашок і потік рідини ламелей. У цьому більш технічно правильному уявленні, насправді низька щільність газової фази сприяє сприятливому розміщенню піни вище в резервуарі. Під час затоплення газом, такого як заливання парою або CO_2, піни низької щільності, що використовуються для контролю мобільності, добре підходять для вирішення та зменшення поширеної проблеми перевиконання газу, яка часто

перешкоджає контакту закачуваного нафтовідбірного газу з нафтонасиченням нижче у вертикальному інтервалі пласта.

Вибірковий контроль рухливості за допомогою піни низької щільності у верхній частині пласта змусить більше витісняючого текучого газу контактувати з насиченими нафтою секціями нижче в пласті. Низька щільність піни, що використовується під час газоблокування, буде мати тенденцію до розміщення піни вище в інтервалі пласта, де, швидше за все, відбувається потік і утворення агресивного газу. У цьому відношенні піни для використання в обробці блокуючими агентами добре підходять для лікування проблем утворення газових конусів і газоутворення, що виникають на експлуатаційних свердловинах. Крім того, перевищення газу у відносно однорідному пласті з хорошою вертикальною проникністю спричиняє надлишковий видобуток газу у верхньому інтервалі експлуатаційних свердловин.

Газоблокуюча піна низької щільності сприяє вигідному розміщенню навколо таких проблемних свердловин. При розгляді потенційної переваги низької щільності під час укладання піни від операції покращення відповідності необхідно ретельно розглянути відносні ефекти сил тяжіння проти сил в’язкості, які діють під час розміщення піни. Тобто необхідно оцінити горизонтальний градієнт диференціального тиску проти вертикального градієнта диференціального тиску, який буде відчувати піна під час її потоку та/або розміщення в резервуарі.

5.2 Режим ін'єкції

Один із трьох чітко різних режимів використовується для впорскування піни, що покращує відповідність: послідовне впорскування, спільне введення ,попередньо сформована піна, що створюється на поверхні перед ін'єкцією.

Послідовне закачування включає почергове закачування в нафтовий резервуар газової та водної фаз піни. Спільне закачування включає спільне

закачування в резервуар газової та рідкої фаз піни. Через значну ефективну в'язкість піни та пов'язану з цим погану ін'єктивність попередньо сформованих пінопластів, раннє застосування пінопластів для покращення відповідності, як правило, включало режим послідовного або спільного впорскування. Крім того, послідовне введення та спільне введення значно простіше реалізувати в польових умовах. Послідовне впорскування також дозволяє уникнути проблем з корозією трубок, якщо газ і піноутворюючий розчин утворюють корозійну суміш, наприклад, у піни CO2.

Концепція, яка підтверджується лабораторними доказами, полягає в тому, що під час режиму послідовного або спільного закачування піна буде утворюватися in situ в матричній породі-колекторі. Підтвердженням цього твердження є очікування, що газ з низькою в'язкістю та високою рухливістю буде мати тенденцію потрапляти у водний піноутворюючий розчин і утворювати піну на місці. Однак є дві значущі протидії.

По-перше, коли газ починає проникати у водний розчин і утворювати піну на місці, щойно утворена піна істотно зменшить подальше газоутворення і відверне подальший потік газу від залишку водного спінюючого розчину, що знаходиться безпосередньо перед спочатку утвореною піною.

Це явище призводить до неефективного та неефективного використання введених пінохімічних речовин і рідин для утворення піни. По-друге, у проміжних і далеких місцях стовбура свердловини може бути недостатньо механічної енергії та/або перепаду тиску для утворення піни in situ при використанні звичайних піноутворюючих розчинів. Особливо це стосується пари, азоту та природного газу.

Краузе та ін. повідомлялося про відносно близько стовбура видобувної свердловини обробки піною, яка була застосована на родовищі Prudhoe Bay для зменшення надмірного ГФ, що виникає при видобутку повторно закачуваного природного газу. Перша обробка передбачала закачування піноутворюючого розчину в резервуар з наступною серією промивань. Вважалося, що подальше виробництво газу через введений піноутворюючий

розчин, подібно до режиму послідовного впорскування, призведе до утворення газоблокуючої піни in situ. Друга обробка пінного газоблокування включала послідовне введення пінного розчину та куски азоту.

Жодна з цих перших двох обробок пінного газоблокування не показала зниження ГК після обробки. Третя піна газоблокуюча обробка була азотною піною 65% якості, яка була попередньо сформована на поверхні перед ін'єкцією. Ця обробка значно знизила ГФ на обробленій виробничій свердловині протягом кількох тижнів. Ці результати свідчать про те, що для багатьох застосувань піни, що покращує відповідність природному газу та азоту, впорскування піни з використанням попередньо сформованого режиму в порівнянні з режимом послідовного або спільного введення призведе до кращої продуктивності піни в нафтовому резервуарі при проведенні «близькоствольні» обробки. Якщо немає переконливих аргументів на користь конкретного застосування, пінопласти для більшості застосувань для покращення відповідності ближнього та проміжного стовбура свердловини повинні бути попередньо виготовлені на поверхні перед нагнітанням. Послідовний процес, також відомий як процес змінного газу (WAG), закачування послідовно і багаторазово чергуються куль CO2 і водного піноутворюючого розчину часто є перевагою при використанні піни CO2 для цілей контролю рухливості під час затоплення CO2. Це пояснюється тим, що CO2, розчинений у водному розчині поверхнево-активної речовини, утворює вугільну кислоту, яка є корозійною для сталевих труб. Через низький поверхневий натяг CO2 утворення та поширення піни є набагато більш можливим (ніж піни з парою, азотом або природним газом) при реалістичних градієнтах тиску поля, які виникають по всьому пласту.

Повідомлялося, що дослідження комп'ютерного моделювання показали, що оптимальною стратегією закачування для подолання перевиконання газу під час операцій із заливання газу є почергове/послідовне закачування окремих великих шматків газу та пінної рідини при максимально допустимому фіксованому тиску закачування.

Це дослідження обмежувалося закачуванням піни в однорідний пласт і не враховувалося будь-яких взаємодій піни з нафтою. Режим нагнітання ПАР з змінним газом (SAGA) для утворення піни, що контролює рухливість на місці, був запропонований для використання при проведенні великих проектів затоплення WAG у водоймах Північного моря.

6 ІЗОМОРФІЗМИ ТА РОЗБІЖНОСТІ МІЖ ПІНОЮ ТА ГРАНУЛЬОВАНИМИ МАТЕРІАЛАМИ

6.1 Гранульовані матеріали

Для початку, щоб провести порівняльну хар-ку недоліків та можливостей потрібно познайомитись с гранульованими матеріалами.

Гранульований матеріал представляє собою конгломерат дискретних твердих, макроскопічних частин, що характеризуються втратою енергії, коли частинами взаємодіють (найбільш поширеним прикладом було б тертя, коли зерна стикаються). Складові, відповідно до яких входять зернистий матеріал, є достатньо великими, щоб вони не піддавалися коливанню теплового руху. Таким чином, нижня межа розміру зерна в зернистому матеріалі становить приблизно 1 мкм. На верхньому межі розміру, фізика зернистих матеріалів може бути використана до крижинах де окремі зерна є айсбергами і пояс астероїдів в Сонячний системіз окремими зернами астероїдами .

Деякі приклади зернистих матеріалів - це сніг, горіхи, вугілля, пісок, рис , кава, кукурудзяні пластівці, добрива та кулі підшипників. Таким чином, дослідження гранульованих матеріалів є законодавчим і пристосованим до Шарля-Августина де Кулона, закону тертя, який спочатку був сформований для зернистих матеріалів. Гранульовані матеріали мають комерційне значення в таких різноманітних сферах застосування, як фармацевтична промисловість, сільське господарство та виробнича енергія.

Порошки - це особливий клас зернистого матеріалу через їх невеликий розмір частин, що робить їх більш згуртованими і легше призупиняється в газі.

Солдати / фізика Бригадир Ральф Алджера Багнольд був раннім піонером фізики, зернистого препарату і чиї книги Фізика відомих пісень і дюн пустелі залишається важливою посиланням на цей день. За власно-матеріалознавчим матеріалом Річарда, "зернисті матеріали є всіма сущими за своєю природою і

є іншими словами маніпуляційного матеріалу в промисловості (перший вода)".

У деякому зерністі не становлять єдині фази матеріалів, але мають характеристики, що нагадують тверді розчини, рідини або гази залежно від середньої енергії на зерні. Однак у всіх цих матеріалах зернистості також є унікальні властивості.

Рис. 6.1 – Приклад гранульованого (зернистого) матеріалу.

Гранульовані матеріали демонструють широкий діапазон поведінки, що формується, коли вони збуджуються (наприклад, вібрують або сприймають їх текти). Як такі зернисті матеріали при збудженні можна як приклад складної системи .

В останні роки рентгенівська КТ була використана в області гранульованих матеріалів для характеристики зернистої структури однорозмірних твердих сферичних кульок. Це дозволило дослідникам вперше дослідити статичну геометрію великих упаковок до 150 000 однорозмірних твердих сфер. Здійснюються спроби дослідити динаміку процесу ущільнення пружних і деформованих кульок у тривимірному, близькому аналогі до 3D мокрих пінопластів, за допомогою рентгенівської томографії (див. роботу Саадатфара та інших у цьому томі).

Це може пролити світло на розуміння топологічних змін аморфних мікроструктурованих матеріалів у відповідь на прикладене напруження, що має близьку аналогію з деформацією 3D рідких пінопластів.

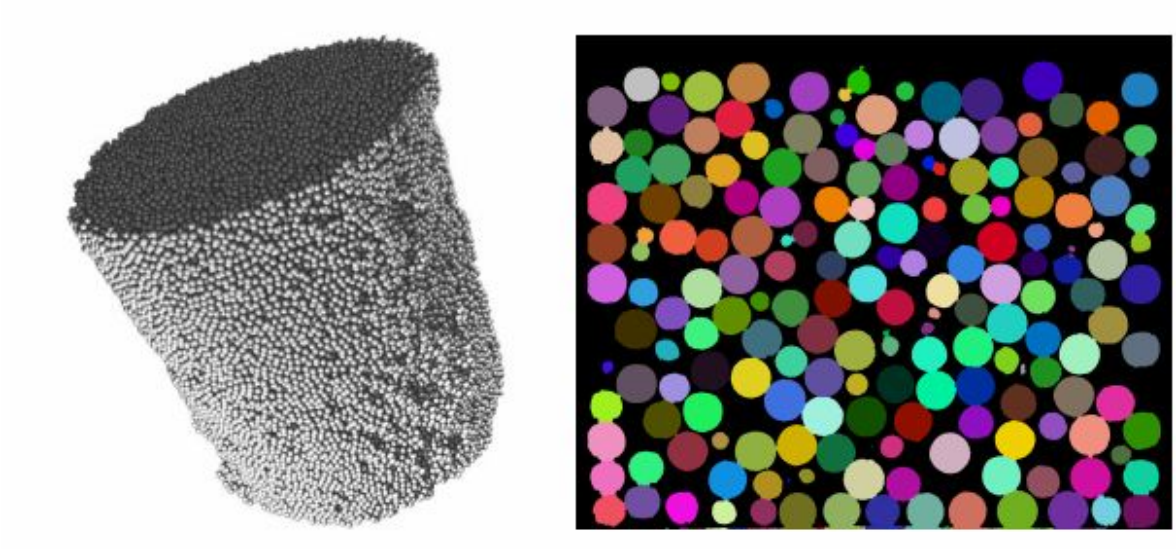

Рис. 6.2 – 3D рідкі пінопласти

Фізичні властивості гранульованих матеріалів:

Дослідження структури та фізичних властивостей гранульованих матеріалів становлять дуже значну частину зусиль, як фізиків-теоретиків так і експерементаторів .

Серед причин, що привели до такого інтересу, зазвичай вказуються прояви гранульованими матеріалами незвичайних для 30 типових агрегатних станів речовини та властивостей. Як підтверджує практика, наприклад, такі явища, як скажімо, флюідизація сухих гранульованих матеріалів під дією зовнішніх полів (осипання похилих насипів), насичення тиску у вертикальній ємкості, що містить ГМ (ефект арки), сегрегація (розподіл сухих сумішей, наприклад, ефект «Бразильського горіха») і деякі інші проявляються тільки в гранульованих матеріалах. Інтерес до вивчення властивостей гранульованих матеріалів також зумовлений важливістю розуміння їх фізичних властивостей для раціоналізації промислового виробництва і використання в

технологіях захисних екранів, та можливостю створення на їх базі принципово нових наукомістких технологій.

Гранульовані матеріали зараз широко представлені в довкіллі нашої країни та використовуються у будівництві (пудра, пісок, цементіт, графіт, вугілля, зерно, сипкі порошки і суміші в будівельний та хімічній промисловості, металургії, грунт і навіть Всесвіт) – ось далеко не повний список такого роду об’єктів. За деякими оцінками, більш ніж 70% усього світового промислового виробництва повністю засноване або частково використовує та залежить від гранульованих матеріалів різної дисперсності: від мікропудр з розмірами гранул близько декількох мікрон до геологічних структур з розмірами окремих кам’яних монолітів в декілька метрів і більш. Нарешті Всесвіт, з деякими обмовками, також ми можемо віднести до одного прикладів розріджених гранульованих систем, наприклад, системи гранульованого газу та піску.

Багато унікальних властивостей та можливостей стосовно гранульованої матерії спостерігалися людством досить давно. В зв’язку з цим, досить згадати спостереження Ньютона та Фарадея нелінійних хвиль на поверхні піщаного шару, поміщеного в поле віброприскорень, та здійснене їми близько 160 років тому. Матеріали з якими ми стикаємося в нашому повсякденному житті, ми зазвичай класифікуємо з точки зору їх агрегатного стану, як гази, рідини та тверді тіла.

А до якого з перерахованих станів конденсованої матерії можна віднести гранульоване середовище? Це середовище може «текти» з похилої площини як лавина, або набувати потрібні форми посудини та контейнеру, куди ми їх поміщуємо (насипаємо) подібно до рідини. Кожна, окрема взята гранула, гранульованих матеріалів – скажімо пісок, безумовно – тверде тіло; проте конгломерація гранул вже показує властивості абсолютно нетипові та незвичайні для звичайних агрегатних станів (і для твердих тіл зокрема).

Можна зробити висновок, що гранульовані матеріали більше підходять для медичних цілей, а саме для безпечного доставляння корисних речовин у

організм людини, на мою думку у напрямку медицини цей матеріал підійде на багато краще. Та в ціні цей матеріал буде дорощій за піну.

Пінна підійде як найкраще для дезактивації заражених радіонуклідами об’єктів. Структура та властивості піни дозволяють просто користуватися, змиваючи радіонукліди з різних таких поверхонь, як наприклад костюми захисту, а саме знезараження задля подальшого користування. Також можна використовувати піну для знезараження техніки, таких як важкий або легкий транспорт.

6.2 Дезактивація та її цілі

Дезактивація полягає в видаленні радіоактивних речовин з поверхонь будівлі, техніки, предметів житла, одягу, води та прочих рідин та ін. д.

Радіоактивне забруднення, зокрема, відбувається через непосередній контакт із середньою, що містить радіонукліди, в тому числі шляхом їх осідання з повітря.

Уменшення рівня радіоактивного забруднення можливо природним шляхом без участі людини та штучним, з активним участю людини. Естественний шлях полягає в зменшенні рівня радіоактивності через природний розпад радіоактивних елементів. Саме цим пояснюється швидкий спад радіоактивності в перші години після інциденту з вибросом радіоактивних речовин. Связано це з тем, що значне кількість ізотопов мають малий період напіврозпаду. Існування довгоживущих ізотопов вимагає проведення спеціальних заходів дезактивації.

Питання дезактивації для України особливо обострився після аварії на ЧАЕС. Однак і зараз, незважаючи на те, що від тих подій пройшла треть століття, він залишається актуальним, адже ряд радіоактивних речовин, що розповсюджуються після аварії, мають значний період піврозпаду. Це означає, що радіаційна небезпека у багатьох випадках залишається. Тому ж, радіоактивні відходи утворюються і зараз в результаті використання джерел

іонізуючого випромінювання та застосування ядерних технологій, таких, як, скажем, виготовлення, експлуатація та переробка ядерного палива, ремонт обладнання та перезавантаження ядерного палива на АЕС та ін. п. Радіонукліди, які знаходяться в РАО, мають різні фізико-хімічні властивості і по-разному впливають на людину та навколишню середу, нанося шкоду. Тому загрязняющие радіоактивні речовини вимагають зменшення обсягу до мінімального можливого, як можна більш надійної ізоляції та переробки.

Дезактивацію же можна рахувати одним із самих перспективних напрямків зменшення обсягу РАО.

Опыт дезактивації був у значній мірі отриманий під час ліквідації останніх аварій на ЧАЕС. До аварії на Чорнобильській АЕС поширеними методами дезактивації були промислова дезактивація та дезактивація забруднених радіонуклідами території. У зв’язку з тим, що в середині XX століття пройшли випробування ядерної зброї, існували також досвід військової дезактивації.

Але коли після аварії на ЧАЕС виникла угроза широкомасштабного забруднення значущої території та населення, апробовані в той час методи дезактивації виявилися недостатньо ефективними, тому почали проявлятися нові технології, такі як «Технологія КПИ» по дезактивації води, які розробили та успішно провели наукові співробітники лабораторії радіохімії хіміко-технологічного факультету Київського політехнічного інституту.

Зараз спеціалістів з дезактивації в Україні готують Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Сікорського», Одеський політехнічний університет, АЭС, спеціалізовані підприємства по зверненню з РАО. Раніше таких спеціалістів готували ще і Севастопольський інститут ядерної енергії та промисловості в Криму, але зараз він знаходиться під російською оккупацією. Фахівці, умеючи грамотно провести дезактиваційні заходи, дуже витребувані, причем не тільки під час або після радіаційних інцидентів.

В дане час в Україні експлуатуються 15 енергоблоків. Життєвий цикл кожного з них передбачає виведення з експлуатації та кожну повну очищення території від радіоактивних матеріалів — коли буде проведено зняття з експлуатації та демонтажу обладнання АЕС, за однією з прийнятих концепцій, на місці АЕС повинна залишатися чиста зелена лужайка, абсолютно безпечна для людей та навколишнього середовища.

6.3 Пінна дезактивація та порівняння з гранульованими матеріалами

Пінна дезактивація (ПД), яка є різновидом рідинної дезактивації та зберігає всі позитивні властивості засобів для рідинної дезактивації, має відношення до його ряду переваг. К ним відносяться:

зниження обсягу ЖРО на 1-3 порядку при збереженні ефективності дезактивації підвищена енергія десорбції частинок РН(радіонуклідів) з оброблюваною поверхнею за рахунок явленої кавітації підвищена емкость по відношенню до частинок РН за рахунок розвиненої міжфазової поверхні рідини - великий коефіцієнт дифузії частинок РН з пор матеріалу на його поверхні в результаті інтенсивних процесів масообміну, що протікає в об'ємі пены.

Краща технологія при обробці особливо вертикальних поверхонь, потолків, складних ділянок обладнання та споруди складної геометричної конфігурації можливості проведення робіт у трубопроводах, воздуховодах, вентиляційних комунікаціях ПД застосовується при обробці:

- кожних і волосяних покровів людей і животных
- будівель і структур
- обладнання і транспорта
- пористих і волокнистих матеріалів, таких як тканини, одяг, меблі,
- приборів
- ґрунту і рослин
- крупногабаритних елементів зданий і обладнання.

Обробка кожних і волосяних покровів людей і тварин. Общевідомий механізм проникнення РН в організм через кожне покрови. В основному він обусловлен потраплянням частинок РН під пластини рогового шару та подальшим механічним або дифузійним транспортом в глибинні слои епітелії. Таким чином в організмі проникають найбільш небезпечні для нього б - частинки та ін., що викликають ураження та захворювання. На пошкоджених ділянках шкіри ці процеси багатократно ускоряются. Тому тщательная очистка кожного і волосяного покриву людини являє собою актуальну та гігієнічно об’язану процедуру.

Середи шкіри багаточисленних способів очищення найбільш ефективним є пенним. Намі розроблений і пройшов широку апробацію препарату в аерозольній упаковці «Раддез П», що випускається в аерозольних балонах ємністю 650 мл. Він забезпечує швидке, що важливо в умовах радіоактивного ураження, і якісну дезактивацію практично за один раз із коефіцієнтом дезактивації до 100-500. Після витримки впродовж кількох хвилин пена видаляється підручними засобами або смивається водою. По відношенню до волосся і шерсті процедура аналогічна. Дезактивація зданий і сооружений, обладнання, транспорт.

Місцеві поверхні наведених об'єктів можуть бути оброблені препаратом "Раддез - Д". Методика обробки і тара аналогічні для кожного покровів. Препарат удобен для експрессної обробки виробничих робочих місць, житлових та побутових поміщених, орудий праці, побутових приладів.

Макроповищності обробляються піною "Раддез +Пена", "Раддез - Пена" (для негативних температур). Нанесення пени на оброблювану поверхню виробляється за допомогою спеціально розробленого генератора, який дозволяє отримувати пену в широкому діапазоні кратності від низької до високократної. Регулювання кратності в низькому діапазоні целесообразно для сильно забруднених поверхностей.

Рецептура "Раддез Пена" є розвитком складу "Раддез - Д" з метою підвищення стійкості пенів, її кратності та активності. При всіх достоінстві пени обов'язковим етапом є її видалення. У відмінності від локальних поверхонь, для яких ця процедура виконується за допомогою підсобних матеріалів, у випадку, якщо "Раддез Пена" такими засобами можуть бути вакуумовані, здуваючи пени паром і повітрям. В звичайних умовах ця задача може бути вирішена на два етапи: нанесення пени і потім її збір або видалення. На поверхностях забруднених РН не роботізована обробка передбачає мінімізацію часу нахождения персоналу в зоні облучення, тому оба етапу нанесення та видалення виробляються одночасно. Крім того, як показує практика, пені ефективно працюють по відношенню до частинок, пов’язаним з поверхнею силами фізичної адсорбції, тому для збільшення коефіцієнта дезактивації хімічних речовин і прочно механічних пов’язаних РН додатково до пені застосовуються комбіновані методи: +ультразвук, +пар, +механічна щітка.

У Фукусімі застосовано французьку технологію дезактивації забрудненого ґрунту.

11 квітня 2018 року в японській префектурі Фукусіма проведено демонстраційне випробування нової технології дезактивації ґрунту. Про це оголосило джерело в Комісаріаті Франції з атомної та альтернативної енергетики (CEA).

Технологія була розроблена спільно CEA, Orano (колишня AREVA) та компанією Veolia. Проект під назвою Demeterres з очищення радіаційно забрудненого ґрунту та стоків було розпочато у 2013 році. Вартість робіт, що тривали 5 років, становила 19 млн. євро (USD 23 млн.). Крім вищезгаданих компаній-розробників, у проекті як партнери брали участь Інститут радіаційного захисту та ядерної безпеки (IRSN), Національний інститут сільськогосподарських досліджень (INRA) та Французький сільськогосподарський дослідний центр Міжнародного розвитку (CIRAD).

Один із основних фізико-хімічних процесів, розроблених у рамках проекту Demeterres, полягає у використанні піни для видалення твердих радіоактивних частинок. Забруднений грунт змішується з водою, потім у цю суміш під тиском подається повітря, у результаті утворюються бульбашки піни. Ці бульбашки захоплюють частинки ґрунту, забруднені радіоактивним цезієм, тоді як незабруднені частинки опускаються на дно колони.

Цей процес був уперше протестований у 2016 році у пілотній колоні на майданчику CEA у Маркулі. У ході цих випробувань було зібрано експериментальні дані про деталі протікання процесу.

На даний момент з поверхні землі у префектурі Фукусіма видалено близько 22 мільйонів кубічних метрів радіоактивного ґрунту. Це було зроблено для того, щоб якнайшвидше зробити цю територію знову доступною для проживання. Забруднений ґрунт зберігався у гігантських мішках на ряді спеціалізованих сховищ. Японська влада шукає найкращі технології для зменшення або видалення радіоактивних матеріалів із цього ґрунту.

У квітні 2017 року в рамках конкурсу проектів із демонстрації методів знезараження, ініційованого Міністерством навколишнього середовища Японії, було запропоновано технологію пінної флотації. У липні минулого року цей процес став однією з десяти технологій, відібраних для демонстрації на місці із 19 запропонованих. Технологія була протестована на кількох сотнях кілограмів забрудненого ґрунту в муніципалітеті Окума у префектурі Фукусіма, де знаходиться сховище забрудненого ґрунту. За підсумками використання цієї технології радіоактивність цього ґрунту була знижена до 33-50% від початкового рівня. Якщо представлена технологія буде схвалена японською владою, наступним етапом буде розвиток процесу в ширшому масштабі в тих японських муніципалітетах, у яких розташовані центри зберігання забрудненого ґрунту.

7 ДЕЗАКТИВАЦІЯ ЗА ДОПОМОГОЮ ПІННОЇ ФРАКЦІЇ ГРАФЕНУ

7.1 Технології створення графенової піни

Створювання графенової піни з сахару.

Вчені з Університету Райса навчилися друкувати на лазерному 3D принтері об'єкти з графенової піни сантиметрового розміру. Примітно, що вихідними компонентами для графену була суміш цукру та порошкоподібного нікелю. Дослідження опубліковано у журналі ACS Nano.

Графен є одноатомним шаром з атомів вуглецю. Тому більшість людей сприймає цей матеріал як тонку плівку, яку складно застосовувати на практиці. Але відносно недавно графен стали отримувати і в об'ємному вигляді, в якому графенові «пластівці» невеликого розміру скріплюються між собою під різними кутами і утворюють пористу об'ємну структуру.

Саме таку структуру вдалося отримати хімікам із Університету Райса. Їхня нова робота стала продовженням попередньої, в якій для створення графенової піни вченим доводилося використовувати хімічне осадження з газової фази за температури близько тисячі градусів Цельсія, а також спеціальну формувальну ємність. Тепер дослідники змогли адаптувати технологію лазерного друку для своїх потреб і таким чином змогли провести синтез за кімнатної температури.

Технологія влаштована в такий спосіб:

Спочатку готувалася суміш із сахарози та порошку нікелю у співвідношенні 1 до 6 за масою. Потім суміш поміщалася спеціальний контейнер під лазером. Подальший процес скидався на селективне лазерне спікання, при якому лазерний промінь сканує поверхню порошку і спікає його в заданих місцях. В даному випадку лазерний промінь, що потрапляє на суміш, перетворював сахарозу в графен, а нікель був каталізатором процесу. Після завершення одного шару на нього наносилася нова порція порошку і повторювався процес до отримання цільного виробу.

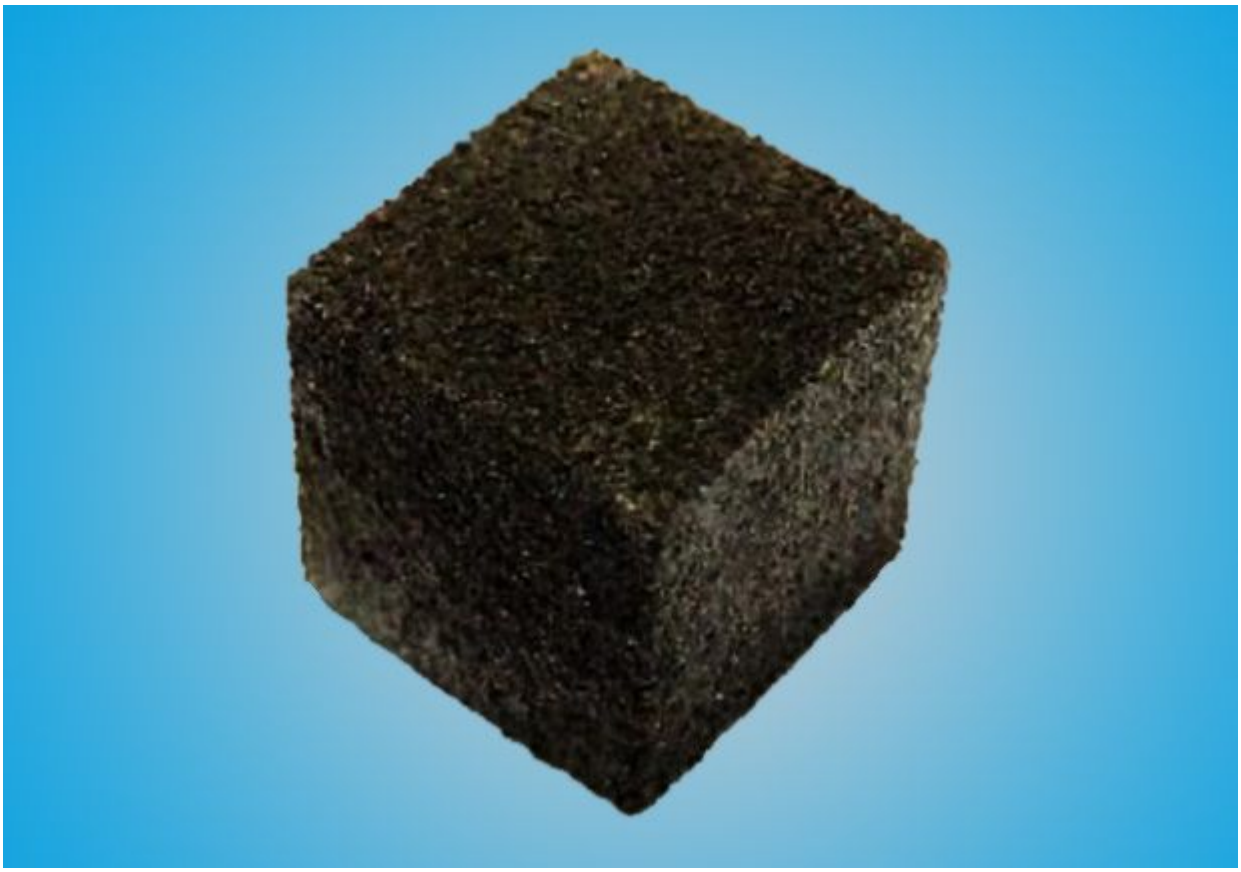

Рис. 7.1 – Макет графенової піни, створеної з цукру на 3D принтері

За останні роки неодноразово робилися спроби інтеграції квазідвовимірних шарів графену в макроскопічні тривимірні структури. Однак якість таких зразків залишала бажати кращого, в першу чергу через сильну дефектність графенових шарів і великий опір міжшарових контактів. У роботі китайських учених запропоновано нову стратегію синтезу графенових макроструктур, що дозволяє виготовляти зразки з піноподібною морфологією – графенову піну.

Спочатку шляхом розкладання метану при T = 1000 градусів за Цельсієм на внутрішні поверхні нікелевого пористого шаблону осаджували графенові плівки. Потім ці плівки покривали тонким шаром поліметилметакрилату (PMMA) і нікель в розчині HCl або FeCl3 (PMMA перешкоджає колапсу тривимірної графенової сітки в процесі стравлювання). Після видалення

PMMA ацетоном залишалася пластинка пінографену товщиною 0.1 – 0.6 мм та поперечними розмірами ~ 10 см.

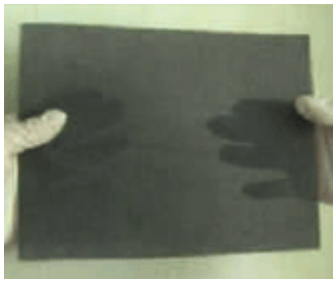

Рис. 7.2 – Пластинка пінового графену у реальному виді

Електрична мікроскопія, що просвічує, показала, що стінки графенового каркаса неоднорідні за товщиною і в середньому утворені n=3 шарами графену. При інфільтрації графенової піни полідиметилсилоксаном (PDMS) виходить гнучкий композит GF/PDMS (рис. 3), провідність якого при вмісті GF всього 0.5 % становить ~ 10 С/см – на 6 порядків вище, ніж у композитах PDMS/графен, які раніше виходили іншими методами, і в композитах з такою самою концентрацією вуглецевих нанотрубок.

Провідність GF/PDMS максимальна при n=5 і практично така, як у чистого (без полімерного наповнювача) пенографена. Замість PDMS з тим самим успіхом можна використовувати інші полімери (наприклад, епоксидну смолу). Крім відмінної провідності, композити GF/PDMS характеризуються високою механічною міцністю. Вони можуть знайти застосування в різних областях, від біомедицини до суперконденсаторів і літій-іонних батарей.

7.2 Ефективність графенової піни для задач дезактивації

Електроніка і, зокрема, батареї вразливі до дуже високих або дуже низьких температур, але новий вимикач допоможе впоратися з обома проблемами. Він зроблений із графенової піни, яка може динамічно утримувати тепло, коли на вулиці холодно, або дозволяти теплу йти, коли стає занадто тепло.

Літій-іонні акумулятори рекомендується використовувати лише за температури від 0 до 45°C, особливо при зарядці. За межами діапазону ви ризикуєте знизити продуктивність батареї. Захист компонентів від перегріву – це постійна боротьба, що впливає на дизайн електронних пристроїв, які самі собою виділяють багато тепла. Але коли зовнішня температура знижується, було б корисно зберегти це тепло всередині пристрою.

«У міру того, як електронні пристрої стають все меншими і потужнішими, регулювання нагріву стає більш важливою проблемою», - говорить Сюлін Жуань, співавтор дослідження. «Більшість пристроїв використовують пасивне керування температурою, таке як теплопровідність та конвекція, для відведення надлишкового тепла. Але ця система не налаштовується, не регулюється і не допомагає в холодних умовах».

Тепер дослідники з Університету Пердью розробили спосіб упоратися з обома завданнями. Ключовим моментом, як це часто буває, є графен, надефективний матеріал, що складається з листів вуглецю завтовшки всього один атом. Зазвичай це відмінний провідник тепла, але графенова піна діє як ізолятор із-за повітряних кишень усередині. Таким чином, команда використовувала цю подвійну природу, щоб створити шар, який перемикається між ізолятором та провідником.

При тестуванні, дослідники помістили зразок графенової піни між нагрівачем та радіатором та виміряли температуру та тепловий потік, коли піна стискається або розслабляється. Спочатку він має товщину 1,2 мм і діє як ізолятор, але коли його стискають до 0,2 мм, він стає у вісім разів більш теплопровідним.

"Він діє як резистор в електричному ланцюзі", - говорить Емі Марконнет, співавтор дослідження. «Замість того, щоб змінювати кількість струму, що протікає, він змінює кількість тепла, яке він пропускає».

В іншому експерименті команда змоделювала реальну температуру навколишнього середовища від 0 до 30 °C з графеновою піною, вміщеною поверх джерела тепла, що імітує електронний пристрій. Результати були настільки ж перспективними: робоча температура пристрою стабілізувалася у всьому діапазоні температур навколишнього середовища.

Команда каже, що ця система могла б бути найбільш корисною для особистої електроніки, такої як телефони, але її можна було б розширити до більших компонентів, таких як акумулятори електромобілів, які можуть бути особливо чутливі до температури.

Твердотільна батарея, в якій рідкий електроліт, що несе заряд, замінюється твердою альтернативою, обіцяє низку переваг у продуктивності в порівнянні з сьогоднішніми рішеннями, але є кілька проблем, які необхідно вирішити насамперед.

Вчені з Університету Брауна повідомляють про новий дизайн, який долає деякі ключові перешкоди, використовуючи тонке поєднання кераміки та дивовижного матеріалу графену для виробництва жорсткого твердого електроліту на сьогоднішній день.

Як розчин, що переносить іони літію між анодом і катодом, поки батарея заряджається і розряджається, рідкі електроліти відіграють важливу роль у функціонуванні сучасних літій-іонних батарей. Але ці легколеткі рідини створюють ризик займання при короткому замиканні батареї, тому є можливості для покращення з точки зору безпеки.

Крім цього, альтернативні електроліти можуть запропонувати велику густину енергії і навіть дозволити модернізувати інші компоненти батареї. Наприклад, анод зазвичай виготовляється з міді та графіту, але вчені вважають, що твердий електроліт дозволить батареї працювати з анодом із

чистого літію, що могло б подолати «вузьке місце густини енергії», згідно з одним недавно опублікованим дослідженням.

Але інтегрувати твердий електроліт не зовсім просто, і досі зусилля часто супроводжувалися руйнуванням та корозією інших елементів батареї. Одним із варіантів було використання керамічних матеріалів, але їх крихкість також виявилася проблематичною.

Дослідники з Університету Брауна вважають, що вони можуть подолати цей недолік, додавши трохи графена, міцного та легкого диво-матеріалу, який також має високу електропровідність – атрибут, з яким для цих цілей потрібно було обережно поводитися.

"Ви хочете, щоб електроліт проводив іони, а не електрику", - каже автор дослідження Нітін Падтуре. «Графен є добрим провідником електрики, тому люди можуть подумати, що ми стріляємо собі в ногу, вставляючи провідник у наш електроліт. Але якщо ми збережемо концентрацію на досить низькому рівні, ми зможемо перешкоджати провідності графену і ми все одно отримаємо структурні переваги».

Команда знайшла золоту середину, об'єднавши певну кількість крихітних пластинок оксиду графену з керамічним порошком, а потім нагріваючи суміш, щоб сформувати композит кераміка-графен. У ході випробувань команда показала, що матеріал електроліту забезпечує дворазове збільшення міцності лише на кераміці, і що додавання графену не впливає на його електричні характеристики.

Дослідники кажуть, що, наскільки їм відомо, це «найміцніший твердий електроліт, який колись вироблявся на сьогоднішній день», і сподіваються, що при подальшій роботі він зможе знайти застосування у пристроях для повсякденного використання.

Графен в основному зустрічається у вигляді двомірної структури, що не дозволяє використовувати цілий ряд його переваг - міцність, легкість, електро- та теплопровідність. Нещодавно вчені з MIT розробили 3D-версію графена, яка за міцністю у 10 разів перевершує сталь. Тепер їхні колеги з

Університету Райса за допомогою вуглецевих нанотрубок зуміли зміцнити графенову піну. 3D-матеріал, що вийшов, витримує навантаження в 3000 разів більше власної ваги і йому можна надати практично будь-яку форму.

Подібно до того, як звичайна металева арматура зміцнює бетон, графенова піна структурується навколо вуглецевих нанотрубок декількома концентричними шарами. Раніше вчені вже створювали тривимірну графенову піну та використовували нанотрубки для зміцнення графену у форматі 2D. Тепер їм вдалося об'єднати в одне ціле піну та графенову арматуру.

Структура графенової арматури:

Дослідники змішали нанотрубки з порошкоподібним каталізатором з нікелю та цукру для отримання вуглецю. Висушені гранули речовини потім спресовані у вигляді гвинтоподібної оснастки. Вуглець і цукор у своїй перетворилися на графен, завдяки процесу хімічного осадження. Після видалення залишків нікелю залишився чистий вуглець.

Дослідження показали, що графенова піна з арматурою з нанотрубок навіть при навантаженні у 8500 разів більше за свою вагу деформується всього на 25 %. Як було зазначено, з неї можна виготовляти вироби практично будь-якої форми. Один із перших дослідів застосування – електроди літій-іонних конденсаторів, які показали високу механічну та хімічну стабільність.

На жаль, через їх дуже маленький розмір, монтаж однієї наноструктури для такого пристрою буде вкрай незручним і дорогим процесом. Вона буде досить тендітною, а також не завжди просто видаляти з наноструктури цільовий газ, поглинений нею, щоб вона могла використовуватися повторно. Проте останнім часом вчені з Політехнічного інституту Ренсселіра в Нью-Йорку виявили вирішення цих проблем. Вони створили шматок пінопласту з одного безперервного шматка графена, розміром з поштову марку, яким легко маніпулювати, він гнучкий, міцний, його просто очищати після

кожного використання і він у десять разів чутливіший, ніж традиційні полімерні датчики.

Щоб створити матеріал, вчені Академії наук Китаю, які допомагали у створенні, виростили графен на матриці нікелевої піни, після чого метал видалили. У результаті залишився добре структурований піноподібний графен.

Піна була випробувана на аміаку та діоксид азоту, газах, які часто використовуються при створенні вибухові речовини. Частинки газу застрягли в піні, змінивши електричний опір провідного графену. Вимірюючи ці зміни у опорі, дослідники змогли визначити присутність газів.

Зокрема, за п'ять-десять хвилин піна, при реєстрованій 30-відсотковій зміні опору, «чує» аміак у кількостях до 1000 мільйонних часток – це при кімнатній температурі та атмосферному тиску. З іншого боку, для того, щоб досягти тієї ж зміни опору за той же час, полімерні датчики вимагатимуть концентрації принаймні 10 000 мільйонів аміаку. Це означає, що піна вдесятеро чутливіша.

Чутливості графенової піни вистачає на розпізнавання 20 мільйонів аміаку в повітрі. Вона також не вимагає високих температур для роботи на відміну від деяких комерційних датчиків.

Хоча точні цифри не були такими ж, як у аміаку, графенова піна показала, що вдесятеро ефективніша, ніж полімерні датчики при виявленні діоксиду азоту. Модифікація піни дозволить визначати не лише аміак та діоксид азоту, а й інші речовини, стверджують вчені.

Як тільки матеріал був використаний для виявлення газу, це можна швидко "очистити", застосувавши електричний струм силою близько 100 мА. Завдяки цьому відбувається десорбція частинок газу, які звільняються від піни та опадають, залишаючи її готовою для повторного використання.

Деякі види забруднення води, як-от цвітіння водоростей і пластик, що забруднює річки, озера та морське середовище, лежать на виду. Але інші забруднювачі не так легко помітні, що робить їх вплив потенційно більш

небезпечним. Серед цих невидимих речовин є уран. Потрапляючи у водні ресурси в результаті видобутку корисних копалин, ядерних відходів або природних підземних покладів, цей елемент тепер можна знайти, що витікає з кранів по всьому світу.

Тільки в Сполучених Штатах «багато районів постраждали від забруднення ураном, у тому числі водоносні горизонти Високих рівнин і Центральної долини, які забезпечують питною водою 6 мільйонів людей», — каже Ахмед Самі Хелал, постдок Департаменту ядерної науки та інженерії. Це забруднення становить близьку і нинішню небезпеку. «Навіть невеликі концентрації шкідливі для здоров'я людини», — каже Джу Лі, професор ядерної науки та інженерії Battelle Energy Alliance та професор матеріалознавства та техніки.

Тепер команда під керівництвом Лі розробила високоефективний метод видалення урану з питної води. Застосовуючи електричний заряд до піни з оксиду графену, дослідники можуть захопити уран у розчині, який випадає в осад у вигляді конденсованого твердого кристала. Піну можна використовувати повторно до семи разів без втрати своїх електрохімічних властивостей. «Протягом кількох годин наш процес може очистити велику кількість питної води нижче межі EPA для урану», — каже Лі.

Націлювання на забруднювач:

Проект, започаткований три роки тому, розпочався як спроба знайти кращі підходи до екологічного очищення від важких металів із шахт. На сьогоднішній день методи відновлення таких металів, як хром, кадмій, миш'як, свинець, ртуть, радій та уран, виявилися обмеженими та дорогими. «Ці методи дуже чутливі до органічних речовин у воді і погано відокремлюють забруднювачі важких металів», — пояснює Хелал. «Таким чином, вони пов'язані з тривалим часом роботи, великими капітальними витратами і в кінці видобутку утворюють більш токсичний осад».

Для команди уран здавався особливо привабливою мішенню. Польові випробування Геологічної служби США та Агентства з охорони

навколишнього середовища (EPA) виявили нездоровий рівень урану, який надходить у резервуари та водоносні горизонти з природних гірських джерел на північному сході Сполучених Штатів, із ставків і ям, де зберігається стара ядерна зброя та паливо в таких місцях, як Хенфорд. , Вашингтон, а також від видобутку корисних копалин у багатьох західних штатах. Цей вид забруднення поширений і в багатьох інших країнах. Тривожна кількість цих місць показує концентрації урану, близькі або вище рекомендованої EPA стелі в 30 частин на мільярд (ppb) — рівень, пов'язаний з ураженням нирок, ризиком раку та нейроповедінковими змінами у людей.

Головне завдання полягало в тому, щоб знайти практичний процес відновлення, чутливий виключно до урану, здатний витягти його з розчину без утворення токсичних залишків. І хоча попередні дослідження показали, що електрично заряджене вуглецеве волокно може фільтрувати уран із води, результати були частковими та неточними.

Ван вдалося вирішити ці проблеми — на основі її дослідження поведінки піни графену, яка використовується для літій-сірчаних батарей. «Фізичні характеристики цієї піни були унікальними через її здатність притягувати певні хімічні речовини на свою поверхню», — каже вона. «Я думав, що ліганди в піні графену будуть добре працювати з ураном».

Просто, ефективно та чисто.

Команда взялася за перетворення піни графену в еквівалент уранового магніту. Вони дізналися, що, посилаючи електричний заряд через піну, розщеплюючи воду та виділяючи водень, вони можуть підвищити локальний pH і викликати хімічні зміни, які витягують іони урану з розчину. Дослідники виявили, що уран прищеплюється на поверхню піни, де він утворює ніколи раніше не бачений кристалічний гідроксид урану. При зміні електричного заряду мінерал, який нагадує риб'ячу луску, легко зісковзував з піни.

Щоб отримати правильний хімічний склад та електроліз, знадобилися сотні спроб. «Ми посътійно змінювали функціональні хімічні групи, щоб

змусити їх працювати правильно», — каже Хелал. «І піна спочатку була досить крихкою, схильною розбиватися на шматки, тому нам потрібно було зробити її міцнішою та довговічнішою», — каже Ван.

Цей процес фільтрації урану є простим, ефективним і чистим, за словами Лі: «Кожного разу, коли його використовують, наша піна може захопити в чотири рази більше власної ваги урану».

Об’єктом вивчення теорії графів у застосуванні до ,скажімо,явища перколяції, є визначення випадкових підмножин простору ,для яких визначається процедура відбору(фільтрації) та відношення зв'язності. Зокрема, таке положення має місце для випадкових множин некомпактних топологічних просторів із додатковою умовою зв’язності. Основний інтерес при цьому представляє проблема існування у випадковій реалізації деякого некомпактного зв’язного компонента.У випадку, коли ймовірність такої події відмінна від нуля, кажуть про можливість появи зв’язаного кластера.

7.3 Параметризація пінної фракції в термінах теорії графів

З метою поєднати топологічні властивості пінної фракції із адсорбційними характеристиками інкорпорованими у міжфазну поверхню графеновими комплексами(полімер-стабілізований оксид графена) розглянем підхід,який використовує можливості теорії графів.

Завдання обчислення цієї ймовірності, навіть у самих найпростіших випадках, є серйозною математичною проблемою. Тому, як правило, для вирішення цього завдання вдаються до комп’ютерних експериментів, причому, на цьому шляху, існують значні досягнення. В нашій роботі вищєвизначену задау ми розглянемо з математичної точки зору. Такого роду дослідження, зазвичай, пов’язані з вивченням найпростіших некомпактних просторів із умовою зв’язності, ґраток Zd, d = 2, 3, для яких зв’язність, що вводиться для них, перетворює їх на математичні об’єкти, що називаються

періодичними графами. Ця сфера досліджень називається дискретноютеорією перколяційних кластерів.

Введемо до розгляду математичні об’єкти, які моделюють кристалічні ґрати і поставимо задачу знайти замкнені кластери в рамках дискретної теорії формування замкнених кластерів (об’єднаних перколяційним принципом)на геометричних структурах(гратках із завданною симетрією). Покладемо гратки двохмірними і гексагональнми(див. Рис.7.3).

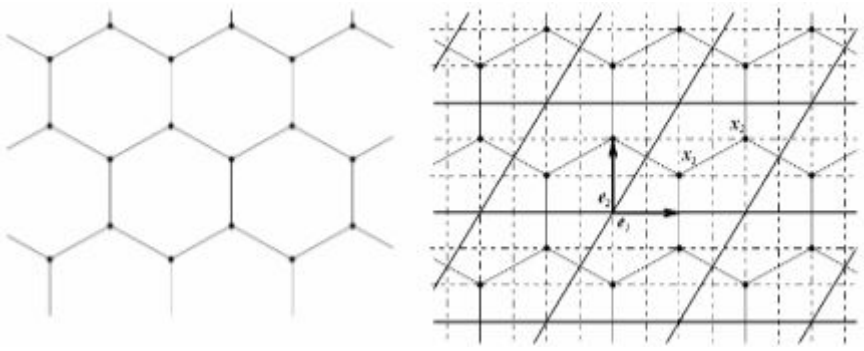

Рис. 7.3 – Гексагональні грати.

Кожен кластер складається з пов’язаних між собою вершин і жодні дві вершини, взяті з різних кластерів, не пов’язані проміж собою(див.приклади,наведені на Рис. 7.4).

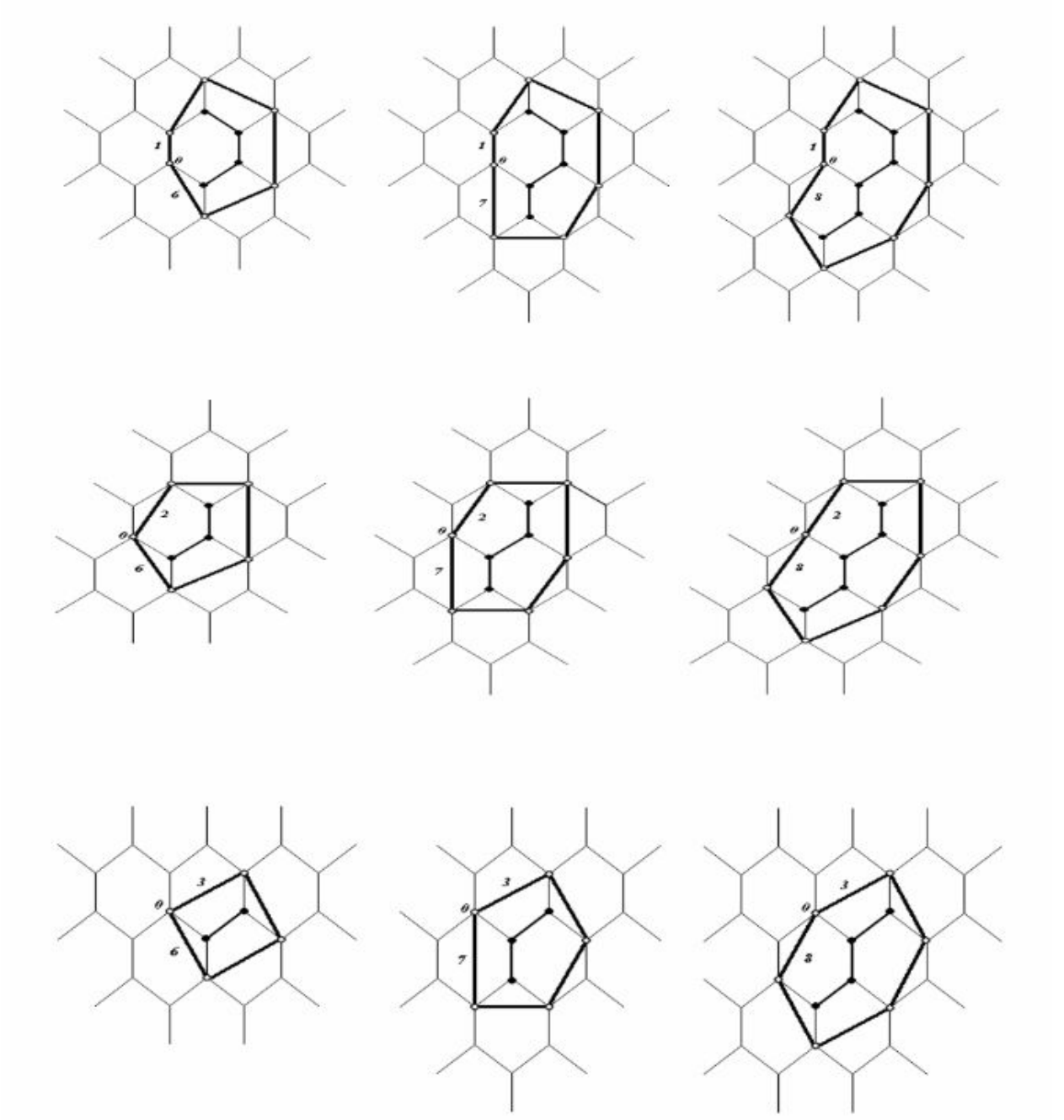

Рис. 7.4 – Прикладі кластерів на гексагональній гратці із різним числом ребер від 1 до 4.

Вищєвикладений алгоритм (як у прямій,так і у зворотній постановці) ми пропонуємо покласти в основу класифікації різних топологічних конфігурацій пінних фракцій. Він може бути покладений в основу створення пінних конгломерацій із завданною топологією шляхом генерації кластерів на гратках різних симетрій.Запропонований підхід також може бути

застосований і до класифікації і параметризації топологічних фаз інших пористих систем, ізоморфних пінам, наприклад, гранульованих матеріалів.

ВИСНОВКИ

Графен, завдяки своїм унікальним топологічним та фізичним властивостям є надзвичайно перспективним адсорбуючим матеріалом для використання в задачах дезактивації об’єктів, забруднених важкими металлами, радіонуклідами і навіть макромолекулярними сполуками типу вірусів CORONA та інших .

Графенова піна завдяки своїм фізичним властивостям має довший час перебування на забруднених значних за площею поверхнях, ніж звичайні рідини, і таким чином забезпечує ефективність знезараження біологічних та хімічних забруднень (наприклад, хімічні бойові речовини, спори сибірської виразки або інші токсичні промислові матеріали).

Переваги графенової піни в якості дезактиватора полягають і у можливості створення її у значних діючих об’ємах при незначній масі і із збереженням адсорбційних властивостей завдяки розвинутій міжфазній поверхні.

Для параметризації графенової піни ефективним інструментарієм є теорія графів, яка дозволяє виявити ключові топологічні фактори впливу на ефективність дезактивації .

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Графен: веб сайт. URL: wikipedia.org/wiki/Графен

2. В Фукусиме применена французская технология дезактивации загрязненной почвы: веб-сайт. URL: https://www.atomic-energy.ru/news/2018/04/17/85040

3. Графеновая пена сохранила мягкость на экстремальном холоде: веб-сайт. URL: https://naked-science.ru/article/physics/grafenovaya-pena-sohranila

4. BITCRYPTO NEWS: веб сайт. URL: https://bitcryptonews.ru/news/tech/

5. Графеновая пена «вынюхивает» взрывчатые вещества: : веб сайт. URL: https://infuture.ru/article/5214

6. Графеновая пена выдерживает нагрузку в 3000 раз больше собственного веса: веб сайт. URL: https://www.techcult.ru/technology/3983-pena-s-grafenovoj-armaturoj

7. Building TICH: веб сайт. URL: https://building-tech.org/

8. Графеновая пена очещает воду от радиоактивного урана: веб сайт. URL: https://4pda.to/2021/08/08/388857/

10. Придумали очищать воду от тяжелых металлов графеновой пеной. : веб сайт. URL: https://thecode.media/grafen/

11. Предложена технология по использованию графена для дезактивации. : веб сайт. URL: https://www.atomic-energy.ru/news/2013/01/10/38094

12. Создание экологичных Смазок, модифицированных графеном. : веб сайт. URL: https://www.researchgate.net/publication/350956421

13. Влияние механического растяжения на адсорбционные свойства легированного азотом графена. : веб сайт. URL: https://www.researchgate.net/publication/323873912

14. На 3D принтере напечатали графеновою пену. : веб сайт. URL: https://nplus1.ru/news/2017/06/22/graphene-foam

15. Что такое графен и как он изменил нащу жизнь. : веб сайт. URL: https://trends.rbc.ru/trends/industry/5edfa78d9a79473224e8cfed

16. Элементы. : веб сайт. URL: https://elementy.ru/

17. Научная электронная библеотека Киберленинка. : веб сайт. URL: https://cyberleninka.ru/

18. Технологии измерений Аврора. : веб сайт. URL: https://paar.ru/

19. Портал продуктов PPC. : веб сайт. URL: https://www.products.pcc.eu/ru

20. Сорбционные свойства оксидов графита и графена: сравнительное экспериментальное исследование и квазиравновесные модели. : веб сайт. URL:https://www.rfbr.ru/rffi/ru/project_search/o_2002359

21. Научная электронная библеотека Киберленинка. : веб сайт. URL: https://cyberleninka.ru/

22. Харари Фрэнк. Теория графов / Пер. с англ. В. П. Козырева. Под ред. Г. П. Гаврилова. Изд-е 2-е. М.: Едиториал УРСС, 2003. 296 с.: ил. ISBN 5-354-00301-6.

23. Герасимов О.І.Фізика гранульованих матеріалів.Одеса.ТЕС.2015.

24. Foam as granular matter/ Denis Weaire∗, Vincent Langlois, Mohammad Saadatfar and Stefan Hutzler/ School of Physics, Trinity College Dublin Dublin 2, Ireland/dweaire@tcd.ie

25. Foam properties. : веб сайт. URL: https://petro.fandom.com/wiki/Petro_Wiki

26. SCIENTIFIC REPORTS/Porous three-dimensional graphene foam/Prussian blue composite for efficient removal of radioactive 137Cs. : веб сайт. URL: https://www.nature.com/articles/srep17510

27. Environmental science and Technology/Environmental Applications of Three-Dimensional Graphene-Based Macrostructures: Adsorption, Transformation, and Detection. : веб сайт. URL: https://publishing.aip.org/

28. Герасимов О.І. Фізика гранульованих матеріалів. Монографія. Одеса: ТЕС, 2015. 264 с.

29. Герасимов О.І., Співак А.Я. Окремі задачі фізики м’якої матерії. Монографія. Одеса: Гельветика, 2020. 200 с. (ISBN: 978-966-992-202-1)

30. Герасимов О.І., Худинцев М.М., Клименков О.А. Новітні матеріали і технології в задачах захисту систем навколишнього середовища : монографія. Одеса, ОДЕКУ, 2021. 100 с.

31. Gerasymov O.I., Andrianova I.S. Radiation safety : Textbook. Odesa: Odessa State Environmental University, 2020. Odesa, OSENU, 2020, 148 p. [Радіаційна безпека : Підручник (англійською мовою). Одеса: Одеський державний екологічний університет,

32. Gerasymov O.I. *Environmental safety technologies*. Handbook. / Odesa State Environmental University. Odessa: *Publishing house "Helvetica"*, 2020. 220 p. (ISBN: 978-966-992-197-0)

33. Герасимов О.І., Андріанова І.С., Кільян А.М. Новітні матеріали в задачах дезактивації: графен у топологічних фазах. //VII Всеукраїнський з’їзд екологів з міжнародною участю (Екологія/Ecology-2019), м. Вінниця, 25-27 вересня, 2019 : збірник наукових праць. Вінниця : ВНТУ, 2019. С.31.

34. Герасимов О.І., Худинцев М.М., Андріанова І.С., Співак А.Я. Гранульовані матеріали в технологіях утилізації радіаційно шкідливих речовин. //Проблеми та перспективи формування Стратегії поводження з небезпечними відходами в Україні: Збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» (Київ, 22-23 листопада 2016р.); Центр екологічної освіти та інформації, Київ.- С.40-42.

35. Карабіненко Ю.О., Герасимов О.І. Утилізація радіоактивних відходів на АЕС України: технології, складування, проблеми, перспективи. //Матеріали підсумкової науково-практичної конференції другого туру Всеукраїнського конкурсу студентських наукових робіт зі спеціальності 183 «Технологій захисту навколишнього середовища» (11-13 **квітня 2018р.** м. Одеса); Одеська національна академія харчових технологій. **С.25.**