

відходів скорочує витрати на придбання руди, брукту, флюсів та інших сировинних матеріалів; поліпшує умови роботи працівників та економіку підприємства, зберігає природне середовище промислових регіонів.

Література

1. Іванченко В.В., Чугунов Ю.Д. Перспективи комплексного використання відходів видобутку залізної руди у Кривбасі. Збірка матеріалів Національного форуму «Поводження з відходами в Україні: законодавство, економіка, технології» 10–11 листопада 2015 року, м. Київ, с. 98–100.

ТЕХНОЛОГІЇ ДЕЗАКТИВАЦІЇ РАДІАЦІЙНИХ ЗАБРУДНЕНЬ ЗА ДОПОМОГОЮ НОВІТНІХ МАТЕРІАЛІВ: АДСОРБЦІЯ У ГРАФЕНОВИХ МАТРИЦЯХ

Герасимов О. І., доктор фізико-математичних наук,
професор, академік Академії наук вищої школи України,
завідувач кафедри загальної та теоретичної фізики

Кільян А. М., асистент кафедри загальної та теоретичної фізики

Андріанова І. С., кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної та теоретичної фізики

Співак А. Я., старший викладач кафедри загальної та теоретичної фізики

Курятников В. В., кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри загальної та теоретичної фізики,

Одеський державний екологічний університет

Графен – це атоми вуглецю, зібрані в плоску ґратку із зчленованих шестикутників (рис. 1). Принципово (і водночас унікально!), що графен має одноатомну товщину.

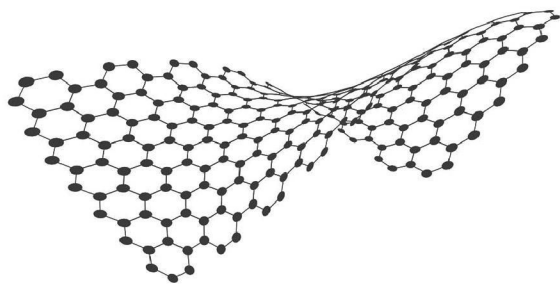


Рис. 1. Схематичне зображення графену

Двовимірною алотропною модифікацією вуглецю (див. Рис. 1), утворена шаром атомів вуглецю завтовшки в один атом (діаметр атома вуглецю $\approx 0,07$ нм), що знаходяться в sp^2 -гібридації і з'єднаних в гексагональну двовимірну кристалічну решітку. Стала гексагональної ґратки графену становить $0,246$ нм.

Унікальні властивості графену були передбачені фізиками-теоретиками ще в середині 20-го сторіччя, але отримати зразки графену на практиці вдалося відносно недавно, а саме у 2005 році. До недавніх

часів отримання графену відносилося скоріше до наукових експериментів ніж до масового виробництва (також достатньо труднощів виникало при спостереженні та зберіганні зразків графену).

Домінуючим із існуючих в даний час способів отримання графену є заснований на механічному відщепленні шарів графіту [1]. Він дозволяє отримувати найбільш якісні зразки з високою рухливістю носіїв заряду (максимальна рухливість електронів серед усіх відомих матеріалів), що робить його перспективним матеріалом для використання, зокрема у сучасній наноелектроніці. В межах такого способу, графенові листи відокремлюються від кристалічного графіту в результаті тертя невеликих кристаликів графіту один об одного, або за допомогою липкої стрічки, подальше розчинення якої в кислоті приводить до отримання моношарових графенових зразків.

Існує також метод розшарування графіту на окремі графенові листи заснований на використанні поверхнево-активних органічних рідин [2].

Такий підхід використовує шарувату структуру кристалічного графіту, завдяки якій можливе проникнення атомів або молекул різної природи в простір між

шарами. Це призводить до збільшення відстані між шарами і, як наслідок, до зниження енергії взаємодії між ними. В результаті створюється можливість поділу графітових шарів при механічному впливі на них.

Ефективним є, також, підхід заснований на використанні хімічних окислювачів [3]. При такому підході, на графіт діють сильними газоподібними окислювачами, до яких в першу чергу відносяться кисень і галогени. В результаті відбувається окислення внутрішніх шарів графіту. Це як і у попередньому методі супроводжується збільшенням міжшарової відстані в кристалі і відповідно зниженням енергії взаємодії між шарами. В результаті полегшується можливість поділу графітових шарів в рідкій фазі, що дозволяє синтезувати зразки оксиду графену з поперечним розміром порядку сотень мікрометрів.

Більшість вражаючих властивостей графену притаманні оксиду графену. Під оксидами графена розуміють частки графена з приєднаними по краях або всередині вуглецевої сітки кисневмісними функціональними групами і / або молекулами. Номенклатура цих груп доволі обширна: гідроксильні, фенольні, карбонільні, карбоксильні, арильні, ефірні, містять фосфор. Різновидом є оксиди графена, модифіковані полімерами, такими, як поліетиленгліколь, поліефіри, полівініл, поліакрилі і т.п. Ще одну групу оксидів графену складають доповані сполуки [4].

Зокрема, відомі оксиди графена, що містять у своїй структурі один або кілька атомів бору, азоту, алюмінію, фосфору, кремнію, сірки або ж групи на їх основі, наприклад меламін, фосфін, силан, полісілоксан, сульфіді і т.п. Найвразливіші оксиди графена виходять при інкорпорації молекулами краун-ефірів [5] (див. Рис. 2).

Розмір і форма порожнини, сформованої молекулою краун-ефіру, залежать від його складу. Тому новий матеріал може сорбувати іони строго виділеного діаметру. Сильні електростатичні зв'язку молекул ефіру, інкорпорованих в графенову матрицю, відкривають привабливі перспективи в біотехнологіях, для хімічної сепарації, екстракції металів, очищення від радіонуклідів (дезактивації), рециклінгу рідкоземельних металів і зберігання даних.

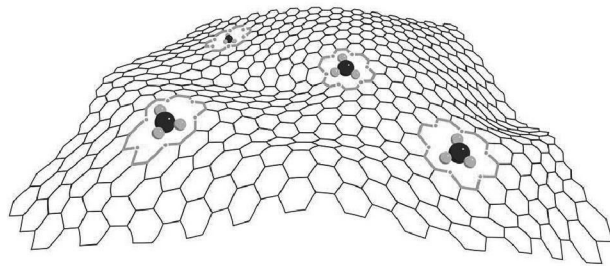


Рис. 2. Схематичне зображення графенової матриці декорованої молекулами краун-ефіра

Оксиди графена за сорбційною ємністю значно перевершують іонообмінні смоли на полімерній основі і інші традиційні сорбенти. Це і становить суть інтересу до оксидів графена в якості новітніх матеріалів для створення нових технологій на основі супер-сорбентів нового покоління.

Сорбційні рекорди оксидів графену можуть реалізовуватися кількома шляхами, наприклад абсорбцією; адсорбцією; іонним обміном; фізичної адсорбцією; хемосорбцією; з встановленням ковалентних або ж нековалентних зв'язків; з встановленням водневих зв'язків; внаслідок Ван-дер-ваальсової взаємодії. В результаті сорбції можуть утворюватися колоїди, відбуватися коагуляція речовини і подальше утворення випадін.

Фахівцям відомі п'ять основних різновидів оксидів графена за формою частинок, а саме: плівки на інертних підкладках; нанопорошки з розміром плоских частинок (лусочок) порядку 905 нм; пластівці з розміром частинок 1–5 мкм; стрічки (з відношенням довжини до ширини більше 10); помпони з розміром сфероподібних частинок діаметром 3–6 мкм [6].

З них самі незвичайні, є мабуть помпони, тобто зростки пелюсток графена в формі помпона [7].

Сьогодніна цінова доступність оксидів графену (на рівні \$50/г), безсумнівно, підвищує їх привабливість для промислового застосування в інноваційних секторах.

Всі з чотирьох основних методів отримання оксиду графену використовують окислення шматочків графіту в водному середовищі сильних кислот (наприклад, концентрованої сірчаної кислоти) в присутності високоактивних окислювачів. Існує велика кількість їх різновидів. Вивахідники прагнуть отримати стабільну якість, мінімізацію відбраковування і здепешлення виробництва [8].

Так в 2014 році було запропоновано двохстадійний метод отримання оксиду графену без використання сильних окислювачів – шляхом анодного окислення графіту в сірчаній кислоті з мікрохвильовою активацією процесу [9].

Для екзотичних форм, наприклад помпонів, розробляються окремі технології.

Сировина для оксидів графену відносно дешева. Промислові апарати з корозійно-стійких сплавів хоча й коштовні, але не астрономічно. Інфраструктура виробництва очевидна, вона створюється на базі сучасних хімічних заводів. Проблема тільки в технологіях, які є предметом авторської таємниці.

Інтелектуальна власність вносить близько 90% в ринкову вартість сучасних товарів на основі оксидів графена і якщо така маржа зникне вартість оксидів графену наблизиться до вартості пінопласту та гіпсокартону.

Основними драйверами тут є: 1) швидке збільшення числа виробників графена і його похідних; 2) зростаюча адаптація графенових продуктів різними областями народного господарства; 3) все більш точне фокусування відповідних галузей промисловості в область сорбентів на основі оксидів графену.

Тут зауважимо, що оксид графена – це перший двовимірний матеріал, який досяг стадії промислово-комерційного втілення. А на порозі вже інші двовимірні матеріали, наприклад фосфорен (сітка фосфору), сіліцен (сітка кремнію), сілікатен (сітка діоксиду кремнію), германен (сітка германію), арсінен (сітка миш'яку), а також двовимірні полімери [10].

Оксиди графена, а також композити на їх основі – перспективні матеріали для контролю навколишнього середовища (в першу чергу це стосується промислових відходів). Їх можна розглядати як новітній унікальний матеріал для екстреного знезараження повітря і рідких відходів.

Функціональні групи на краях і в площині оксидів графена здатні як до нековалентних, так і до нековалентних взаємодій з різними молекулами.

Більш того, значна за величиною площа поверхня оксидів графена дозволяє поглинати істотні кількості іонів важких металів, радіонуклідів і органічних спецій. Завдяки особливостям приповерхностної хімії і різних типів архітектури конгломератів на основі оксидів графену, існують численні можливості для селективних каталітичних процесів розкладання шкідливих газів на безпечні похідні.

Так, зокрема, здатність графену адсорбувати з високою швидкістю радіоактивні матеріали з водних розчинів виявили можна використовувати при дезактивації водоєм, забруднених радіацією, а також для удосконалення технологій з видобутку сланцевих вуглеводів та рідкоземельних елементів [11].

Виявилось, що мікроскопічні лусочки оксиду графену, товщиною в один атом, швидко зв'язують радіонукліди різного походження на ядрах адсорбції.

Ці лусочки оксиду графену легко розчиняються у воді і, витягнувши з неї радіоактивні речовини, збираються в грудки, які швидко осідають на дно. В подальшому такі донні відкладення легко вилучи-

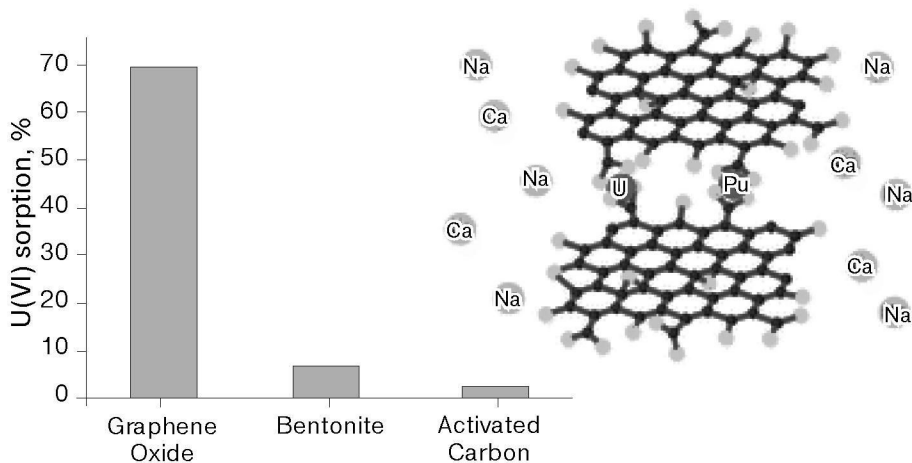


Рис. 3. Порівняльна сорбція урану оксидом графену, бентонітом та активованим вугіллям

ти із водою та утилізувати (наприклад, спалити).

Вже здійснені випробовування дезактиваційних властивостей оксиду графену на кислотних розчинах ($\text{pH} < 2$), які перешкоджають абсорбції, та містять уран, плутоній, америцій тощо (Am(III) , Th(IV) , Pu(IV) , Np(V) , U(VI)) а також типові продукти радіоактивного розпаду стронцій, європій та технецій (Sr(II) , Eu(III) та Tc(VII)).

Виявилося, що оксид графену є багатого ефективнішим, ніж сорбенти, що зазвичай застосовуються для радіоактивного очищення, — бентонітові глини і гранульоване активоване вугілля [12].

Під час проведення експерименту також виявилася феноменальна швидкість та ефективність очищення забрудненого радіоактивними речовинами водного розчину при застосуванні оксиду графену.

Це відкриття бачиться справжнім проривом в технологіях очищення водою, забруднених радіоактивними матеріалами.

Було встановлено, що адсорбційна ємність оксиду графену для Cd(II) Co(II) при жорсткості води $\text{pH} 6.0$ та температури 300 K досягає $0,95$ або $1,16 \text{ мМоль/грам}$.

Для Eu(III) , відповідно, $0,76$ і $0,12 \text{ мМоль/грам}$, при $\text{pH} 5.0$.

Адсорбційні властивості можуть бути істотно покращені шляхом взаємодії оксиду графену з органічними з'єднаннями або полімерами, наприклад із застосуванням поліаніліну (рис. 4).

Водночас поліанілін має високу стійкість до впливу важких металів завдяки наявності великої кількості аміно- та іміно-функціональних груп.

Було доведено, що поліанілін може бути прищеплений на поверхню нано-пластівців оксиду графену за допомогою хімічного методу.

Такі композити демонструють універсальне та високоефективне поглинання радіонуклідів у широкому діапазоні кислотно-лужних умов.

Сорбція радіонуклідів на композитах поліанілін-оксид графену відбувається шляхом утворення комплексів з функціональними групами, що містять азот і кисень, а хімічна спорідненість радіонуклідів для функціональних груп, які містять азот сильніше, ніж для функціональних груп, які містять кисень.

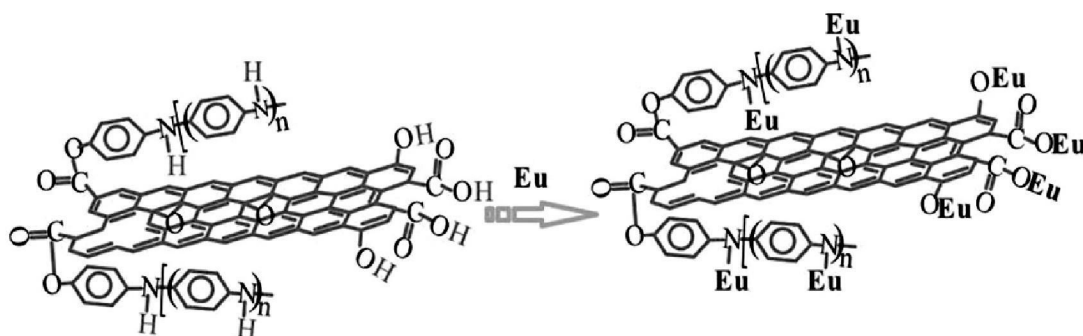


Рис. 4. Схематичне зображення комплексів поліамід-оксид графену [12].

Матеріали, які містять оксид-графену та його окремі сполуки є перспективними матеріалами для концентрації та видалення радіонуклідів при очищенні навколишнього середовища та утилізації ядерних відходів, особливо при низьких значеннях pH у водних розчинах.

Суто дезактивація — це один з видів знезараження, являє собою видалення радіоактивних речовин з зараженої території, з поверхні будівель, споруд, техніки, одягу, засобів індивідуального захисту, води, продовольства.

Дезактивація може проводитися двома способами — механічним і фізико-хімічним, які один одного доповнюють. Меха-

нічний спосіб передбачає видалення радіоактивних речовин із заражених поверхонь змиванням щітками і підручними засобами, витрушуванням, вибиванням одягу, обмиванням струменем води, здуванням (наприклад за допомогою авіаційних двигунів). Зменшити поверхневий натяг води можна підвищенням температури і застосуванням поверхнево-активних речовин (мила, пральних порошків і т. д.). Механічний спосіб найбільш простий і доступний і, як правило, використовується для дезактивації техніки, автотранспорту, одягу, засобів індивідуального захисту відразу ж після виходу із зараженої території.

Однак внаслідок тісного контакту радіоактивних речовин з поверхнею багатьох матеріалів та їх глибокого проникнення всередину поверхні, механічний спосіб дезактивації може не дати необхідного ефекту. Тому поряд з ним використовують фізико-хімічний спосіб, який передбачає застосування розчинів спеціальних препаратів, що значно підвищують ефективність видалення (змивання) радіоактивних речовин з поверхні, у тому числі використання піни з наступною дезактивацією використаної піни за допомогою препаратів оксиду графену.

Існують і інші методи дезактивації поверхонь – електрохімічна дезактивація (коли деталь яка дезактивується поміщається в розчин електроліту, а на оброблювану поверхню подається негативний або позитивний потенціал), лазерна дезактивація (за механізмом схожа з системами лазерної очищення поверхонь від фарби, іржі та т.п., використовуваними, наприклад, у реставрації металевих виробів), дезактивація з використанням ультразвуку.

При дезактивації залежно від обстановки і об'єкта дезактивації використовуються різні методи. Ділянки території, що мають тверде покриття дезактивуються за допомогою змивання радіоактивних речовин (пилу) під великим тиском за допомогою поливальних і пожежних машин. На територіях, де тверде покриття відсутнє, дезактивація може проводитися шляхом зрізання та вивезення верхнього шару ґрунту або снігу, засипки чистим ґрунтом, засіву полів рослинами, які добре акумулюють радіонукліди, пристрій настилів і т.п.

На АЕС дезактивація обладнання та приміщень – стандартна процедура, що застосовується як до, так і після ремонту обладнання реакторного відділення; проводиться вручну персоналом цеху дезактивації із застосуванням хімічних засобів, або за допомогою спеціального обладнання та ємностей (сильно активовані деталі обладнання) .

Дезактивація забруднених земель в наслідок аварії на Фукусімі здійснюється за допомогою піни і відповідних реагентів. 11 квітня 2018 року в японській префектурі Фукусіма проведено демонстраційне випробування нової технології дезактивації ґрунту [13].

Один з основних фізико-хімічних процесів, розроблених в рамках проекту, полягає у використанні піни для видалення твердих

радіоактивних частинок. Забруднений ґрунт змішується з водою, потім в цю суміш під тиском подається повітря, в результаті чого утворюються піна. Ці бульбашки піни захоплюють частинки ґрунту, забруднені радіоактивним цезієм, в той час як незабруднені частки опускаються на дно колони.

Цей процес був вперше протестований в 2016 році. В ході цих випробувань були зібрані експериментальні дані про деталі перебігу процесу.

За підсумками використання цієї технології радіоактивність забрудненого ґрунту була знижена до 33–50% від початкового рівня.

Проте, залишається відкритим питання, щодо утилізації відпрацьованої піни, яка містить велику кількість радіоактивних частинок.

На нашу думку, з урахуванням висшевисвітленого, перспективним буде дослідження дезактивації відпрацьованої піни шляхом додавання водного розчину композиту поліамід-оксид графену. Така технологія дозволить вивести з відпрацьованої піни радіоактивні забруднювачі, які випадуть в осад, сконцентрувати їх і, в подальшому, переробити, чи утилізувати.

Література

1. Novoselov K. S. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films //Science. – 2004. – Vol. 306. – No. 5696. – P. 666–669.
2. Novoselov K. S. et al. Two-dimensional atomic crystals //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2005. – Vol. 102. – No. 30. – P. 10451–10453.
3. Weller T. E. et al. Superconductivity in the intercalated graphite compounds C_8Yb and C_8Ca //Nature Physics. – 2005. – Vol. 1. – No. 1. – P. 39–41.
4. De Heer W. A. et al. Epitaxial graphene //Solid State Communications. – 2007. – Vol. 143. – No. 1-2. – P. 92–100.
5. Brar V. W. et al. Scanning tunneling spectroscopy of inhomogeneous electronic structure in monolayer and bilayer graphene on SiC //Applied Physics Letters. – 2007. – Vol. 91. – No. 12. – P. 122102.
6. McCann E., Fal'ko V. I. Landau-level degeneracy and quantum Hall effect in a graphite bilayer //Physical Review Letters. – 2006. – Vol. 96. – No. 8. – P. 086805.
7. Brey L., Fertig H. A. Electronic states of graphene nanoribbons studied with the Dirac equation //Physical Review B. – 2006. – Vol. 73. – No. 23. – P. 235411.
8. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene //Nature Materials. – 2007. – Vol. 6. – No. 3. – P. 183–191.
9. Лозовик Ю. Е., Меркулова С. П., Соколик А. А. Коллективные электронные явления в графене // Успехи физических наук. – 2008. – Т. 178. – № 7. – С. 757-776.
10. Neto A. H. C. et al. The electronic properties of graphene //Reviews of modern physics. – 2009. – Vol. 81. – No. 1. – P. 109-162.

11. Geim A. K. Graphene: status and prospects // *Science*. – 2009. – Vol. 324. – No. 5934. – P. 1530–1534.
12. Sun Y. et al. Highly efficient enrichment of radionuclides on graphene oxide-supported polyaniline // *Environmental science & technology*. – 2013. – Vol. 47. – No. 17. – P. 9904–9910.
13. В Фукусиме применена французская технология дезактивации загрязненной почвы. 17 квітня 2018. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.atomic-energy.ru/news/2018/04/17/85040> – Назва з екрана.
14. Neto A. H. C. The carbon new age // *Materials today*. – 2010. – Vol. 13. – No. 3. – P. 12–17.

ВИКОРИСТАННЯ ГІС-ТЕХНОЛОГІЙ ДЛЯ МОНІТОРИНГУ ПОЛІГОНІВ ТВЕРДИХ ПОБУТОВИХ ВІДХОДІВ (НА ПРИКЛАДІ ЧЕРКАСЬКОЇ ОБЛАСТІ)

Сонько С. П., доктор географічних наук, професор, завідувач кафедри екології та безпеки життєдіяльності Уманського національного університету садівництва

Одним з найбільш суттєвих негативних впливів людської життєдіяльності на довкілля вважається утворення твердих побутових відходів (ТПВ), місця складування яких (полігони) оточують нас усюди. Яскравим свідченням гостроти проблеми є сьогоднішні «мандри» усією Україною сміття з Грибовицького сховища під Львовом.

Свідомо оминаючи проблему сепарації і переробки ТПВ, яка заслуговує на окреме, більш ґрунтовне дослідження, зупинимось на проблемі, власне, накопичення ТПВ. Для інвентаризації площ під звалищами була використана методика елементарних ГІС, розроблена і представлена автором в попередніх публікаціях [1–14].

Наукова методика і дослідницький інструмент елементарних геоінформаційних систем (ЕГІС) є предметом авторських наукових розробок і розробляється починаючи з кінця 1990-х років [1–13]. Її ж застосування у різних галузях науки і освіти дало відчутні результати, зокрема, створена довідкова ЕГІС «Міста України», географічні бази даних по окремих областях України, географічні бази даних з екологічного туризму Черкащини та Уманщини і багато інших прикладних розробок [3,5,6,7,8,11,12,13]. Станом на сьогоднішній день завершено розробку ЕГІС «Екологічний вплив сільськогосподарських підприємств на природне середовище Полтавської області».

Враховуючи, що ЕГІС є відкритою системою, розробляється і працює в звичайному текстовому редакторі «Word» [8], виникає можливість активного її наповнення у режимі *on-line*. А у проблемі

екологічного виховання за її допомогою охоплюються усі етапи виховного процесу від спостереження і фіксації порушень (відвідування полігонів побутових відходів), аналізу глибини проблеми (створення бази даних полігонів, як аналітичного інструменту) до практичної діяльності (різноманітні акції з сепарації та утилізації побутових відходів) [14].

Джерелом даних для створення ЕГІС «Накопичення твердих побутових відходів у населених пунктах Черкаської області» став екологічний паспорт Черкаської області (2012 р., таблиця 52), який розміщений в Інтернет. Послідовність створення ЕГІС наступна:

– Шляхом використання методу статистичних погрупувань весь масив даних про площу (га) під полігонами у окремих населених пунктах області розбивається на окремі інтервали. Зокрема отримано наступні групи: менше 0,5; 0,5-1,0; 1,1-1,5; 1,6-2,0; 2,1-2,5; 2,6-3,0; 3,1-5,0; 5,1-10,0; 10,1-20,0; 20,1-30,0; понад 30,0.

– На основі створених за відповідною авторською методикою електронних карт окремих районів області будується картодіаграма «Накопичення твердих побутових відходів у населених пунктах Черкаської області», на якій круговими діаграмами відповідного діаметру вказуються площі, зайняті побутовими відходами (рис. 1).

– До окремих кругових діаграм, які відповідають певним населеним пунктам прив'язується гіперпосилання з даними про цей полігон (площа, переважаючий тип відходів, фотографії та ін.).