



IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- Study of the properties of nanomaterials
- Исследование свойств наноматериалов
- The microstructural and thermal characteristics of silica nanoparticle-modified cement mortars after exposure to high temperatures
- Исследование микроструктурных и термических характеристик модифицированных наночастицами кремнезема цементных растворов после воздействия высоких температур
- Conversion of limestone-limestone mining waste by impregnation with polysulfide solutions
- Преобразование отходов добычи известняка-ракушечника пропиткой полисульфидными растворами
- Experimental research of the colloidal systems with nanoparticles influence on the filtration characteristics of hydraulic fractures
- Экспериментальное исследование влияния коллоидных систем с наночастицами на фильтрационные характеристики трещин гидравлического разрыва пласта

www.nanobuild.ru

e-mail: info@nanobuild.ru

ISSUED WITH SUPPORT OF
ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



RUSSIAN ACADEMY OF ENGINEERING
РОССИЙСКОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



INTERNATIONAL ACADEMY OF ENGINEERING
МЕЖДУНАРОДНОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ
АКАДЕМИИ



WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY (CHINA)
УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА ТЕХНОЛОГИЙ
(КИТАЙ)

ISSN 2075-8545 (online)

CA(pt) • CrossRef • DOAJ • EBSCO Publishing • ESCI Web of Science • EZB • OAJI • ProQuest
Readera • ResearchBib • ResearchGate • Scientific Electronic Library • Ulrich's Periodicals Directory

NANOTEHNOLOGII V STROITEL'STVE:

nauchnyj Internet-zhurnal

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION:

A Scientific Internet-Journal

CONTENTS

IN THE ISSUE	56
---------------------------	----

PUBLISHER INFORMATION

Aims and scope; The first year of output; Frequency; Topics of the articles, and target audience; International editorial council; International editorial board; The editors; Founder and publisher; Publication ethics; Contacts; Minimal system requirements to access the edition; Archiving; Journal production schedule	59
--	----

STUDY OF PROPERTIES OF NANOMATERIALS

Kiyamov I.K., Vachitova R.I., Saracheva D.A., Sidina D.V., Sabitov L.S.

Study of the properties of nanomaterials.....	65
--	----

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-65-70

REVIEW OF NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS

Ivanov LA., Kapustin I.A., Borisova O.N., Pisarenko Zh.V.

Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part II	71
---	----

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76

MANUFACTURING TECHNOLOGY FOR BUILDING MATERIALS AND PRODUCTS

Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S., Urakaev F.K., Burkutbaev M.M.

Conversion of limestone-limestone mining waste by impregnation with polysulfide solutions.....	77
---	----

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83

INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION

Wuhan University of Technology is one of the leading Chinese universities.....	84
---	----

THE APPLICATION OF NANOTECHNOLOGY AND NANOMATERIALS

Levin Y.A., Nikitin A.A., Konotopov M.V., Ivanov L.A.

The potential of nanotechnology: issues of heat supply and heating of buildings 89

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-89-93

DEVELOPMENT OF NEW POLYMER MATERIALS

Mazitova A.K., Vikhareva I.N., Maskova A.R., Gareeva N.B., Shaikhullin I.R.

Study of the effect of additives on biodegradation of PVC materials 94

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-94-99

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

Sergeev V.V., Sharapov R.R., Kudymov A.Y., Zeigman Y.V., Mukhametshin V.S.

Experimental research of the colloidal systems with nanoparticles influence on the filtration characteristics of hydraulic fractures 100

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-100-107

INTERNATIONAL EXPERIENCE

Sikora P.

The microstructural and thermal characteristics of silica nanoparticle-modified cement mortars after exposure to high temperatures. Part I 108

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-108-115

ON THE OBSERVANCE OF CODE OF ETHICS OF ELECTRONIC EDITION «NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION: A SCIENTIFIC INTERNET-JOURNAL» AND ON THE PROCEDURE IN CASE OF ABUSIVE PRACTICE (INFRINGEMENTS). ON THE USE OF THE CONTENT IN ACCORDANCE WITH CREATIVE COMMONS CC-BY «ATTRIBUTION».

DECLARATION OF THE OPEN ACCESS JOURNAL

General statements, paper format guidelines, the topics of published materials, paper structure, reference format.

The authors of the published materials allow the use of the content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». Declaration Open Access of the journal 116

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: научный Интернет-журнал

СОДЕРЖАНИЕ

В НОМЕРЕ	56
----------------	----

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Цели и задачи; первый год выхода; периодичность; тематика статей и целевая аудитория; международный редакционный совет; международная редакционная коллегия; редакция; учредитель и издатель; издательская этика; контактные данные; минимальные системные требования, необходимые для доступа к изданию; архивирование; график издания.....	59
--	----

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 622.69:536	
Киямов И.К., Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Сидина Д.В., Сабитов Л.С.	
Исследование свойств наноматериалов	65
DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-65-70	

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 608; 69.001.5	
Иванов Л.А., Капустин И.А., Борисова О.Н., Писаренко Ж.В.	
Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть II	71
DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76	

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

УДК 691:620.3	
Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Урукаев Ф.Х., Буркитбаев М.М.	
Преобразование отходов добычи известняка-ракушечника пропиткой полисульфидными растворами	77
DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83	

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

Уханьский университет технологий – один из ведущих китайских университетов 84

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

УДК 658.264

Левин Ю.А., Никитин А.А., Конотопов М.В., Иванов Л.А.

Потенциал нанотехнологий: вопросы теплоснабжения и отопления зданий 89

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-89-93

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 678

Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Маскова А.Р., Гареева Н. Б., Шайхуллин И.Р.

Исследование влияния добавок на биодеградацию ПВХ-материалов 94

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-94-99

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

УДК 622.276.64

Сергеев В.В., Шарапов Р.Р., Кудымов А.Ю., Зейгман Ю.В., Мухаметшин В.Ш.

Экспериментальное исследование влияния коллоидных систем с наночастицами на фильтрационные характеристики трещин гидравлического разрыва пласта 100

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-100-107

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОПЫТ

УДК 69.001.5

Сикора П.

Исследование микроструктурных и термических характеристик модифицированных наночастицами кремнезема цементных растворов после воздействия высоких температур.

Часть I 108

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-108-115

О СОБЛЮДЕНИИ ЭТИЧЕСКОГО КОДЕКСА ЭЛЕКТРОННОГО ИЗДАНИЯ «НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ» И ПРОЦЕДУРЫ В СЛУЧАЕ ЗЛОУПОТРЕБЛЕНИЙ (НАРУШЕНИЙ). ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОНТЕНТА В СООТВЕТСТВИИ С ЛИЦЕНЗИЕЙ CREATIVE COMMONS CC-BY «ATTRIBUTION». ДЕКЛАРАЦИЯ OPEN ACCESS ЖУРНАЛА.

Общие положения, правила оформления материалов, тематика публикуемых материалов, структура статьи, оформление библиографических ссылок. Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Декларация Open Access журнала 116

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY OF ENGINEERING



INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING



WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)

PUBLISHER INFORMATION

(Aims and scope; The first year of issue; Frequency; Topics of the papers, and target audience; International editorial council; International editorial board; The editors; Founder and publisher; Publication ethics; Contacts; Minimal system requirements to access to the edition; Archiving; Journal production schedule)

The main aim of electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» Nanobuild.ru is to provide information support for the process of invention and application in the world of science intensive technologies (mostly nanotechnological products) in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).

The Main Tasks of the Electronic Edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal»:

1. Providing scientists and specialists from different countries with the opportunity to publish the results of their research and receive information about modern technologies and materials, high-performance equipment in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).
2. Popularization of achievements of leading scientists, engineers, experts and researchers from different countries.
3. To provide information support and participate in the events (forums, conferences, symposia, workshops, exhibitions, round tables etc) devoted to nanoindustry and problems of application of nanoindustry in construction and housing and communal services, which are perspective and of great importance.

The electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» Nanobuild.ru has been published since 2009 and its periodicity is 6 issues a year.

The subject of the journal's articles is given in Appendix 2 (chapter «on the observance of publishing ethics by the editors of electronic edition «Nanotechnologies in construction: A scientific internet-journal» and the statement of prevarication absence»).

Every issue of electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» contains the information about advanced materials and technologies which are already in use or are about to appear at the market in the near future. That is of great interest for many specialists.

Therefore the edition's readers and authors are:

- students, lecturers, post-graduates and people working for doctor's degree;
- scientists and specialists of research institutes and nanotechnological centers;
- heads and specialists of the institutions, organizations and factories from the sphere of construction and housing and communal services;
- scientists and specialists of the industries which are adjacent to construction;
- experts of the enterprise-producers manufacturing nanoindustrial output.

INTERNATIONAL EDITORIAL COUNCIL (PUBLIC ADVISORY BODY)

Chairman of the international editorial council

Boris V. GUSEV – Editor-In-Chief of Electronic Edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal», Corresponding Member of RAS, President of Russian Academy of Engineering and International Engineering Academy, Head of Department «Construction Materials and Technologies» Russian University of transport, Honored Scientist of RF, Laureate of USSR and RF State prizes, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

Members of the international editorial council

Evgeny M. CHERNYSHOV – Full member of RAACS, Chairman Presidium of Central Regional Department of Russian Academy of Architecture and Construction Sciences, Director of Educational Creative Academic Center «Archstroynauka» SUACE Department of Academic Scientific and Educational Cooperation, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

Oleg L. FIGOVSKY – Full Member of European Academy of Science, Foreign Member of RAE and RAACS, Editor-in-Chief of SITA, OCJ and RPCS, Director of «Nanotech Industries, Inc.» (USA), and Director of International Nanotechnological R&D Center «Polymate» (Israel), President of IAI, Chairman of the UNESCO Chair «Green Chemistry», USA, Israel

Zheng Y. FU – Chief Professor of the Wuhan University of Technology (China); Cheung Kong Scholar of the Ministry of Education of China; Academician of the World Academy of Ceramics; State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, China

Leonid A. IVANOV – Head of the Project «Nanobuild.ru», Chief Academic Secretary and Vice-President of the Russian Academy of Engineering and the International Academy of Engineering, Academician of RAE and IAE, Member of the International Federation of Journalists, Russian Federation

Sergei V. KALIUZHNIY – Scientific Advisor of Chairman of Board «RUSNANO», Chief Scientist, Member of Board «RUSNANO», Doctor of Chemistry, Professor, Russian Federation

Evgeniy V. KOROLEV – Prorector for Education, Director of the Research and Educational Center «Nanotechnology», National Research University «Moscow State University of Civil Engineering», Adviser of RAACS, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

Surendra P. SHAH – Walter P. Murphy Emeritus Professor of Civil and Environmental Engineering of Northwestern University, Ill., USA, Honorary Professor at the University of L'Aquila, Italy, and Hong Kong Polytechnic University; Member of American National Academy of Engineering, Foreign Member of Russian Academy of Engineering, Chinese Academy of Engineering, and Indian Academy of Engineering, USA

Vladimir Y. SHEVCHENKO – Director of Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, Head of Scientific Council RAS on Ceramic and Other Non-metal Materials, Vice-Chair of Coordinating Council on Development of Nanotechnologies attached to the Committee of the Council of the Federation of the Federal Assembly of the RF on Science, Culture, Education, Medicine and Ecology, Member of RAS, Doctor of Chemistry, Professor, Russian Federation

Valeriy I. TELICHENKO – President of National Research University «Moscow State University of Civil Engineering», 1st vice-president of RAACS, Academician of RAACS Honored Scientist of RF, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

Li D. XU – Foreign Member of Russian Academy of Engineering, Member of European Academy of Sciences, Ph.D., Fellow of IEEE (Institute of Electrical and Electronics Engineers), Founding Editor-in-Chief of the Journal of Industrial Information Integration, Eminent Professor of Information Technologies & Decision Sciences Department, Old Dominion University, USA

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

Chairman of the international editorial board

Boris V. GUSEV – Editor-In-Chief of Electronic Edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal», Corresponding Member of RAS, President of Russian Academy of Engineering and International Engineering Academy, Head of Department «Construction Materials and Technologies» Russian University of transport, Honored Scientist of RF, Laureate of USSR and RF State prizes, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

Members of the international editorial board

Peter J.M. BARTOS – The Queen's University of Belfast, UK, Chair of RILEM Technical Committee TC 197-NCM on Nanotechnology in Construction Materials (2002–2009), former Head of Scottish Centre for Nanotechnology in Construction Materials (University of West Scotland), UK

Yury M. BAZHENOV – Head of Department «Binders and Concrete Technologies», Scientific Adviser of the Research and Educational Center «Nanotechnology» in National Research University «Moscow State University of Civil Engineering», Member of RAE, Academician of RAACS, Honored Scientist of RF, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

Vyacheslav R. FALIKMAN – 1st vice-president of Structural Concrete Association, Academician of RAE, Regional Convener of International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM) in East Europe and Central Asia, Member of Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Professor of MSUCE, Doctor of Material Science and Engineering, Russian Federation

Vadim G. KHOZIN – Head of Department «Technology of Construction Materials, Products and Structures», Kazan State University of Architecture and Engineering, Honoured Scientist of Russian Federation and the Republic of Tatarstan, Honoured Figure of Higher Education of RF, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

Leonid M. LYNKOV – Head of the Department «Information Security», Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Doctor of Engineering, Professor (Minsk, Belarus), Belarus

Polad MALKIN – Ph.D., Senior Researcher, Ben-Gurion University in the Negev, Foreign Member of Russian Academy of Engineering, Chief Executive Officer, «StartUpLab», Israel

Viktor S. MECHTCHERINE – Director of the Institute of Construction Materials, Chair of Construction Materials, Technische Universität Dresden, Professor, Doctor of Engineering, Germany

Pawel SIKORA – Ph.D., Assistant Professor, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Poland; Postdoctoral Researcher, Technical University of Berlin, Germany

Konstantin G. SOBOLEV – Head of Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Professor of University of Wisconsin-Milwaukee, USA

Larisa A. URKHANOVA – Head of Department «Production of Building Materials and Wares» East-Siberian State University of Technologies and Management, Doctor of Engineering, Professor, Russian Federation

THE EDITORS

Editor-in-Chief – D. Eng., Prof. Boris V. GUSEV

Executive Editor – Yulia A. EVSTIGNEEVA

Head of Design Department – Andrey S. REZNICHENKO

The Chief for Foreign Relations Ph.D. (Engineering) – Svetlana R. MUMINOVA

FOUNDER AND PUBLISHER

ООО «CNT «NanoStroitelstvo»

- Member of the Publishers International Linking Association, Inc. (PILA);
- Member of the Association of Scientific Editors and Publishers (ASEP).

The Electronic Edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» is registered as an independent mass media in the Ministry of Communication and Mass Media of The Russian Federation. (Registration Certificate Эл № ФС77 – 35813 of 31 March 2009 issued by the Federal Service on Supervision in the Sphere of Connection and Mass Communications).

The Electronic Edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» has been included in the list of peer-review journals in which the candidates for Ph.D. and Doctorate degree must publish the main results of their theses.

The electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» has been included: CA(pt) (USA); DOAJ (Sweden); EBSCO Publishing (USA); ESCI Web of Science (USA); EZB (Germany); OAJI (USA); ProQuest (USA); CrossRef (USA); ISSN 2075-8545 (France); Readera (Russia); ResearchBib (Japan); ResearchGate (USA); Scientific Electronic Library (Russia); Ulrich's Periodicals Directory (USA) et al. Each paper is assigned DOI.

PUBLICATION ETHICS

Editorial Council, Editorial Board and the editorial staff second the politics aimed at observance of ethical publishing principles and recognize that keeping track of observance of ethical publishing principles is one of the main components in reviewing and publishing activities. The main ethical principles of article publication and review are published in the journal (chapter «On the observance of publishing ethics by the editors of electronic edition «Nanotechnologies in construction: A scientific internet-journal» and the statement of prevarication absence») and at website <http://www.nanobuild.ru>.

The authors of the published materials are responsible for the reliability of the presented information and utilization of the data which are not to be published avowedly. The editors have the right to make corrections. The opinion of the editors can be different from the authors' opinions, the materials are published to discuss the up-to-date problems. The editors are not responsible for the content of advertisement.

Any full or partial reprinting of the materials is possible only with editors' written permission.

CONTACTS

Address: Russian Federation, 125009, Moscow,
Gazetny per., bld. 9, str. 4

Internet: <http://www.nanobuild.ru>

E-mail: info@nanobuild.ru

ARCHIVING

Articles from the journal (article metadata) are available in open access:

- on the website of the electronic publication «Nanotechnology in construction: scientific online magazine», link – http://nanobuild.ru/en_EN/archieve-of-issues/;
- in the full-text database of open-access scientific journals Open Academic Journals Index (OAJI), link – <http://oaji.net/journal-detail.html?number=6931>;
- on the website of the scientific electronic library, link – <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1568760>;

- in the database of scientific journals Directory of Open Access Journals (DOAJ), link – <https://doaj.org/>, next – the journal is searched «Nanotekhnologii v Stroitel'stve»;
- in the database of scientific journals ResearchBib, link – <http://journalseeker.researchbib.com/view/issn/2075-8545>;
- on the Internet resource of scientists of all scientific disciplines ResearchGate, link – https://www.researchgate.net/journal/2075-8545_Nanotechnologies_in_Construction;
- in the international scientific base Readera – <https://readera.ru/nanobuild>;
- in other citation systems (databases).

That allows scientists and specialists all over the world to study journal's materials and to use them in their work as well as to cite them.

MINIMAL SYSTEM REQUIREMENTS TO ACCESS THE EDITION

Windows

- Intel Pentium® III or equivalent processor.
- Microsoft® Windows® 2000 with Service Pack 4; Windows Server® 2003 (32-bit or 64-bit editions) with Service Pack 1; Windows XP® Professional, Home, Tablet PC(32-bit or 64-bit editions) with Service Pack 2 or 3(32-bit or 64-bit editions); or Windows Vista® Home Basic, Home Premium, Ultimate, Business, or Enterprise with Service Pack 1 or 2 (32-bit or 64-bit editions).
- 128MB of RAM (256MB recommended for complex forms or large documents).
- 170MB of available hard-disk space.
- Microsoft Internet Explorer 6.0 or 7.0, Firefox 1.5 or 2.0, Mozilla 1.7, AOL 9, Google Chrome 5.0, Opera 10.6.

Macintosh

- PowerPC G3, G4, G5 or Intel processor.
- Mac OS X v10.4.11–10.5.5.
- 128MB of RAM (256MB recommended for complex forms or large documents).
- 170MB of available hard-disk space (additional space required for installation).
- Safari® (Shipping with supported OS).

JOURNAL PRODUCTION SCHEDULE IN 2020

NºNº	Papers submission deadline	Editing, proof-reading, layout, agreement	The approval of the issue by the Editor-in-Chief	Website publication	Note
2020, Vol. 12, № 1	10.02.2020	15.02.2020	18.02.2020	29.02.2020	
2020, Vol. 12, № 2	10.04.2020	15.04.2020	20.04.2020	29.04.2020	
2020, Vol. 12, № 3	10.06.2020	15.06.2020	19.06.2020	29.06.2020	
2020, Vol. 12, № 4	10.08.2020	17.08.2020	20.08.2020	30.08.2020	
2020, Vol. 12, № 5	10.10.2020	15.10.2020	20.10.2020	30.10.2020	
2020, Vol. 12, № 6	10.12.2020	15.12.2020	18.12.2020	27.12.2020	

Issue 2020, Volume 12, № 2 approved on 20.04.2020

LET'S FIGHT AGAINST CORONA VIRUS TOGETHER!

Only 2 months have passed since the last issue №1 (2020) of electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal». And the world has changed dramatically. It concerns, first of all, spread of COVID-19 throughout the world. On the 11th of March, 2020, the International Health Organization has declared that breakout of the infection is of pandemic character. At the time of publication, according to John Hopkins University, the diseased people have been revealed in more than two hundred countries. There are many ill patients and deaths in the USA, Italy, Spain, France, Great Britain, Germany, Iran and other countries. The number of the diseased people and fatal outcomes is increasing in Russia too.

In the issue № 1 (2020) the editors of «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» wished, mainly, Chinese citizens that were in emergency situation in that time, to overcome this harmful and tricky enemy. One should note the situation has become much better in China. Our colleagues from Wuhan University has reported that they had strictly followed the medical requirements: were under quarantine (some of them didn't leave their houses for 60 days!), perform personal hygiene rules (first of all, regularly washed the hands with soap), avoided crowd places, wore medicine masks if there was a risk of infection, keep the distance at least 1–1,5 meters from the people, especially, from those with cough, catarrh and high temperature. The same rules are recommended by IHO's specialists to prevent illness.

Therefore, the editors, editorial council and editorial board of «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» wish the infection COVID-19 were eliminated, first of all, in the USA, Italy, Spain, France, Great Britain, Germany, Iran and other countries. They also hope that the next issue will claim the suspension of COVID-19. Courage, patience and good luck in the fight against the harmful and tricky enemy!



ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ
АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ
ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ

(цели и задачи; первый год выхода; периодичность; тематика статей и целевая аудитория; международный редакционный совет; международная редакционная коллегия; редакция; учредитель и издатель; издательская этика; контактные данные; минимальные системные требования, необходимые для доступа к изданию; архивирование; график издания)

Основной целью электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» Nanobuild.ru является информационное обеспечение процесса создания и внедрения в мире научёмких технологий (прежде всего – нанотехнологической продукции) в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).

Основные задачи электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал»:

- Предоставление ученым и специалистам из разных стран возможности публиковать результаты своих исследований и получать информацию о современных технологиях и материалах, высокоеффективном оборудовании в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).
- Популяризация достижений ведущих ученых, инженеров, экспертов и исследователей из различных стран.
- Информационная поддержка и участие в мероприятиях (форумах, конференциях, симпозиумах, семинарах, выставках, круглых столах и т.д.) по наноиндустрии и прикладным вопросам нанотехнологий в области строительства и жилищно-коммунального хозяйства, имеющих актуальное и перспективное практическое значение.

Электронное издание «Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал» Nanobuild.ru издается с 2009 года, периодичность – 6 номеров в год.

Тематика статей журнала приведена в Приложении 2 (раздел «о соблюдении редакцией электронного издания нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал» издательской этики и заявление об отсутствии злоупотребления служебным положением»).

В каждом номере электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» публикуется информация о передовых материалах и технологиях, которые уже используются или должны появиться в ближайшее время, а это вызывает большой интерес у специалистов.

Поэтому авторами и читателями издания являются:

- студенты, преподаватели, аспиранты и докторанты вузов;
- ученые и специалисты научно-исследовательских институтов и нанотехнологических центров;
- руководители и специалисты учреждений, организаций и предприятий строительного комплекса и жилищно-коммунального хозяйства;
- ученые и специалисты смежных со строительством отраслей;
- эксперты фирм-производителей продукции наноиндустрии.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ (ОБЩЕСТВЕННЫЙ КОНСУЛЬТАТИВНЫЙ ОРГАН)

Председатель международного редакционного совета

ГУСЕВ Борис Владимирович – главный редактор электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал», член-корреспондент РАН, президент РИА и МИА, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» Российского университета транспорта, заслуженный деятель науки РФ, лауреат Государственных премий СССР и РФ, д-р техн. наук, профессор, Российская Федерация

Члены международного редакционного совета

ЧЕРНЫШОВ Евгений Михайлович – академик РААСН, председатель Президиума Центрального регионального отделения Российской академии архитектуры и строительных наук, директор образовательного творческого академического центра «Архстройнаука» Воронежского ГАСУ, д-р техн. наук, профессор, Российская Федерация

ФИГОВСКИЙ Олег Львович – действительный член Европейской академии наук, иностранный член РИА и РААСН, главный редактор журналов SITA, OCJ и RPSCS, директор компании «Nanotech Industries, Inc.», Калифорния (США), директор Международного нанотехнологического исследовательского центра «Polymate» (Израиль), зав. кафедрой ЮНЕСКО «Зелёная химия», президент Израильской Ассоциации Изобретателей, США, Израиль

ЭФУ Дженьги – ведущий профессор Уханьского технологического университета (Китай); лауреат премии Чонг Конг Министерства образования КНР; академик Международной академии керамики; Государственная главная лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов, Уханьский технологический университет (Китай)

ИВАНОВ Леонид Алексеевич – руководитель проекта «Nanobuild.ru», главный учёный секретарь и вице-президент Российской и Международной инженерных академий, академик РИА и МИА, кандидат технических наук, член Союза журналистов Москвы, России и Международной федерации журналистов, Российская Федерация

КАЛЮЖНЫЙ Сергей Владимирович – советник Председателя Правления ОАО «РОСНАНО» по науке – главный ученый, член Правления ОАО «РОСНАНО», д-р хим. наук, профессор, Российская Федерация

КОРОЛЁВ Евгений Валерьевич – проректор МГСУ по учебной работе, директор НОЦ «Нанотехнологии» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, советник РААСН, д-р техн. наук, профессор, Российская Федерация

Сурендра П. ШАХ – почетный профессор Северо-Западного Университета, Иллинойс, США; Университета Л’Акуила, Италия; Гонконгского политехнического университета; Действительный член Национальной инженерной академии США, Иностранный член Российской инженерной академии, Почетный член Инженерных Академий Китая и Индии (США)

ШЕВЧЕНКО Владимир Ярославович – директор Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, руководитель Научного совета РАН по керамическим и другим неметаллическим материалам РАН, заместитель председателя Координационного совета по развитию нанотехнологий при Комитете Совета Федерации ФС РФ по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии, академик РАН, д-р хим. наук, профессор, Российская Федерация

ТЕЛИЧЕНКО Валерий Иванович – президент Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, 1-й вице-президент РААСН, академик РААСН, заслуженный деятель науки РФ, д-р техн. наук, профессор, Российская Федерация

Шу Ли Да – иностранный член Российской инженерной академии, член Европейской академии наук, доктор философии, член Института инженеров по электротехнике и электронике (IEEE), учредитель и главный редактор Журнала индустриальной информационной интеграции, профессор Отдела информационных технологий и науки принятия решений, Университет Олд Доминион (США)

МЕЖДУНАРОДНАЯ РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Председатель международной редакционной коллегии

ГУСЕВ Борис Владимирович – главный редактор электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал», член-корреспондент РАН, президент РИА и МИА, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» Российского университета транспорта, заслуженный деятель науки РФ, лауреат Государственных премий СССР и РФ, д-р техн. наук, профессор, Российская Федерация

Члены международной редакционной коллегии

Питер Дж. М. БАРТОШ – профессор Королевского Университета Белфаста (Великобритания), председатель Технического комитета по нанотехнологиям в строительных материалах РИЛЕМ (2002–2009 гг.), бывший руководитель Шотландского центра по нанотехнологиям в строительных материалах (Университет Западной Шотландии), Великобритания

БАЖЕНОВ Юрий Михайлович – заведующий кафедрой «Технологии вяжущих веществ и бетонов», научный руководитель НОЦ «Нанотехнологии» Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, академик РИА, академик РААСН, заслуженный деятель науки РФ, д-р техн. наук, профессор, Российская Федерация

ФАЛИКМАН Вячеслав Рувимович – 1-й вице-президент ассоциации «Железобетон», академик РИА и МИА, уполномоченный Международного союза экспертов и лабораторий по испытанию строительных материалов, систем и конструкций (РИЛЕМ) в странах Восточной Европы и Средней Азии, член технического комитета Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», профессор Национального исследовательского Московского государственного строительного университета, доктор материаловедения, Российская Федерация

ХОЗИН Вадим Григорьевич – заведующий кафедрой «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций» Казанского государственного архитектурно-строительного университета, заслуженный деятель науки Российской Федерации и Республики Татарстан, почетный работник высшего профессионального образования РФ, д-р техн. наук, профессор, Российская Федерация

ЛЫНЬКОВ Леонид Михайлович – заведующий кафедрой «Защита информации» УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники», д-р техн. наук, профессор (г. Минск, Беларусь), Беларусь

МАЛКИН Полад – старший научный сотрудник, Университет Бен-Гуриона в Негеве, д-р ф.-м. наук, иностранный член Российской инженерной академии, Генеральный директор, «StartUpLab», Израиль

МЕЩЕРИН Виктор Сергеевич – директор института строительных материалов Технического университета Дрездена, д-р техн. наук, профессор (Дрезден), Германия

СИКОРА Павел – кандидат наук, Западнопоморский технологический университет в Щецине (Польша), научный сотрудник Берлинского технического университета, Германия

СОБОЛЕВ Константин Геннадиевич – руководитель технического комитета Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», профессор Университета Висконсин-Милуоки, США

УРХАНОВА Лариса Алексеевна – заведующая кафедрой «Производство строительных материалов и изделий» Восточно-Сибирского государственного университета технологий и управления, д-р техн. наук, профессор, Российской Федерации

РЕДАКЦИЯ

Главный редактор – д-р техн. наук, профессор ГУСЕВ Борис Владимирович
Шеф-редактор – ЕВСТИГНЕЕВА Юлия Анатольевна

Начальник отдела дизайна и верстки – РЕЗНИЧЕНКО Андрей Сергеевич
Руководитель группы по внешним связям – канд. техн. наук МУМИНОВА Светлана Рашидовна

УЧРЕДИТЕЛЬ И ИЗДАТЕЛЬ

ООО «ЦНТ «НаноСтроительство»:

- член Международной ассоциации по связям издателей (МАСИ);
- член Ассоциации научных редакторов и издателей (АНРИ).

Электронное издание «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» зарегистрировано как самостоятельное средство массовой информации в Федеральной службе по надзору в сфере связи и массовых коммуникаций Министерства связи и массовых коммуникаций Российской Федерации (свидетельство о регистрации средства массовой информации Эл № ФС77 – 35813 от 31 марта 2009 г.).

Электронное издание «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» включено в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук.

Электронное издание «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» включено в системы цитирования (базы данных): CA(pt) (США); DOAJ (Швеция); EBSCO Publishing (США); ESCI Web of Science (США); EZB (Германия); OAII (США); ProQuest (США); CrossRef (США); ISSN 2075-8545 (Франция); Научная электронная библиотека (Россия); Readera (Россия); ResearchBib (Япония); ResearchGate (США); Ulrich's Periodicals Directory (США) и другие. Каждой научной статье присваиваются УДК, DOI.

ИЗДАТЕЛЬСКАЯ ЭТИКА

Редакционный совет, редакционная коллегия, коллектив редакции поддерживают политику, направленную на соблюдение принципов издательской этики, и признают, что отслеживание соблюдения принципов издательской (редакционной) этики является одной из главных составляющих рецензирования и издания. Основные этические принципы публикации статей и рецензирования опубликованы в журнале (раздел «О соблюдении редакцией электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал» издательской этики и заявление об отсутствии злоупотребления служебным положением») и на сайте издания <http://www.nanobuild.ru>.

Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений и использование данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция оставляет за собой право внесения редакторской правки. Мнение редакции может не совпадать с мнениями авторов, материалы публикуются с целью обсуждения актуальных вопросов. Редакция не несет ответственности за содержание рекламы и объявлений (R).

Любая перепечатка материалов полностью или частично возможна только с письменного разрешения редакции.

КОНТАКТНЫЕ ДАННЫЕ

Адрес: Российская Федерация, 125009, Москва, Газетный пер., д. 9, стр. 4
Internet: <http://www.nanobuild.ru>
E-mail: info@nanobuild.ru

АРХИВИРОВАНИЕ

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в «открытом доступе»:

- на сайте электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал», ссылка – http://nanobuild.ru/ru_RU/, далее – раздел «Архив номеров»;
- в полнотекстовой базе данных научных журналов открытого доступа Open Academic Journals Index (OAII), ссылка – <http://oaji.net/journal-detail.html?number=6931>;



- на сайте Научной электронной библиотеки, ссылка – <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1568760>;
- в базе научных журналов Directory of Open Access Journals (DOAJ), ссылка – <https://doaj.org/>, далее – осуществляется поиск журнала «Nanotehnologii v Stroitel'stve»;
- в базе данных научных журналов ResearchBib, ссылка – <http://journalseeker.researchbib.com/view/issn/2075-8545>;
- на интернет-ресурсе учёных всех научных дисциплин ResearchGate, ссылка – https://www.researchgate.net/journal/2075-8545_Nanotechnologies_in_Construction;
- в научной международной базе Readera – <https://readera.ru/nanobuild>;
- в других системах цитирования (базах данных).

Это позволяет ученым и специалистам во всем мире свободно знакомиться с материалами журнала и использовать их в своей деятельности, в т.ч. цитировать в своих статьях.

МИНИМАЛЬНЫЕ СИСТЕМНЫЕ ТРЕБОВАНИЯ, НЕОБХОДИМЫЕ ДЛЯ ДОСТУПА К ИЗДАНИЮ

Windows

- Intel Pentium® III or equivalent processor.
- Microsoft® Windows® 2000 with Service Pack 4; Windows Server® 2003 (32-bit or 64-bit editions) with Service Pack 1; Windows XP® Professional, Home, Tablet PC(32-bit or 64-bit editions) with Service Pack 2 or 3(32-bit or 64-bit editions); or Windows Vista® Home Basic, Home Premium, Ultimate, Business, or Enterprise with Service Pack 1 or 2 (32-bit or 64-bit editions).
- 128MB of RAM (256MB recommended for complex forms or large documents).
- 170MB of available hard-disk space.
- Microsoft Internet Explorer 6.0 or 7.0, Firefox 1.5 or 2.0, Mozilla 1.7, AOL 9, Google Chrome 5.0, Opera 10.6.

Macintosh

- PowerPC G3, G4, G5 or Intel processor.
- Mac OS X v10.4.11–10.5.5.
- 128MB of RAM (256MB recommended for complex forms or large documents).
- 170MB of available hard-disk space (additional space required for installation).
- Safari® (Shipping with supported OS).

ГРАФИК ИЗДАНИЯ В 2020 ГОДУ

№№ п/п	Окончание приема материалов от авторов	Редактирование, корректура, верстка, согласование	Подписание номера главным редактором	Опубликование на сайте	Примеч.
2020, Том 12, № 1	10.02.2020	15.02.2020	18.02.2020	29.02.2020	
2020, Том 12, № 2	10.04.2020	15.04.2020	20.04.2020	29.04.2020	
2020, Том 12, № 3	10.06.2020	15.06.2020	19.06.2020	29.06.2020	
2020, Том 12, № 4	10.08.2020	17.08.2020	20.08.2020	30.08.2020	
2020, Том 12, № 5	10.10.2020	15.10.2020	20.10.2020	30.10.2020	
2020, Том 12, № 6	10.12.2020	15.12.2020	18.12.2020	27.12.2020	

Номер 2020, Том 12, № 2 подписан 20.04.2020 г.

ОБЪЕДИНИМ УСИЛИЯ В БОРЬБЕ С КОРОНАВИРУСОМ!

С момента выхода электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» № 1, 2020 прошло всего 2 месяца. Но в мире произошли большие изменения. И, прежде всего, это касается распространения по всему миру коронавирусной инфекции COVID-19 нового типа. 11 марта 2020 года Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) объявила, что вспышка приобрела характер пандемии. В мире на момент публикации, по данным университета Джонса Хопкинса, выявлены заболевшие более чем в двух сотнях стран. Очень много заболевших и летальных исходов в США, Италии, Испании, Франции, Великобритании, Германии, Иране и в других странах. Растет число заболевших и умерших в России.

В электронном издании «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» № 1, 2020 редакция желала справиться с этим опасным и коварным врагом, прежде всего, жителям Китая, которые на тот момент находились в чрезвычайной ситуации. И хочется отметить, что ситуация в Китае значительно улучшилась. Наши коллеги из Уханьского технологического университета сообщили, что они строго выполняли требования врачей: соблюдали карантин (некоторые из них не выходили из дома более 60 суток!), соблюдали правила личной гигиены (прежде всего – регулярно мыли руки с мылом), избегали большого количества людей, носили медицинские маски при наличии опасности заразиться, держались от людей на расстоянии как минимум 1–1,5 метра, особенно если у них кашель, насморк и повышенная температура. Это же рекомендуют и специалисты ВОЗ, чтобы не заразиться.

Поэтому редакция, редакционный совет и редакционная коллегия «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» желают справиться с коронавирусной инфекцией COVID-19, прежде всего, в США, Италии, Испании, Франции, Великобритании, Германии, Иране, России и в других странах. И надеются, что уже в следующем номере журнала можно будет сообщить, что распространение коронавирусной инфекции COVID-19 приостановлено. Мужества, терпения и удачи в борьбе с этим опасным и коварным врагом!



Study of the properties of nanomaterials

I.K. Kiyamov¹ , R.I. Vachitova² , D.A. Saracheva² , D.V. Sidina^{2*} , L.S. Sabitov¹

¹ Engineering Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, the Russian Federation;

² Almetyevsk State Oil Institute, Almetyevsk, the Russian Federation

*Corresponding author: daria-mazankina@yandex.ru

© Authors, 2020

ABSTRACT: To improve physical and mechanical properties of pavements new materials with nanomodified additives are being actively developed. The authors are investigating the properties of road petroleum bitumen with nanomaterial Taunit.

At the initial stage, oil bitumen was heated to 100° C. Then carbon nanomaterial «Taunit» was added. After that, the mixture was stirred in an ultrasonic homogenizer until even distribution of the carbon nanomaterial in the total volume. The process of cooling of the final structure was carried out until the end of the crystallization process. Then, the specimens are exposed to tension and strength tests with a constant rate of deformation or loading until the moment of rupture on the testing machines. Mixing with other components of asphalt concrete in the standard mode follows the nanomodification of the bituminous mixture.

Under increased temperatures the bitumen mixture keeps properties of an effective binder. It was revealed that the modified carbon bitumen has good thermal properties, namely, it has a higher softening temperature (Δt is in the range from 6 to 10°C). The indicator, which indirectly characterizes the degree of hardness of bitumen solutions, is within the limits of GOST standards, decreases by 15–20%.

KEYWORDS: pavement, oil bitumen, Taunit nanomaterial, adhesion.

FOR CITATION: Kiyamov I.K., Vachitova R.I., Saracheva D.A., Sidina D.V., Sabitov L.S. Study of the properties of nanomaterials. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no. 2, pp. 65–70. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-65-70.

INTRODUCTION

At the present stage, research in the country on the study of nanotechnology is in demand and is actively supported by the government of the Russian Federation, and is on the list of priority tasks for the development of technology and science. In Tatarstan, considerable attention is paid to the creation of new types of products modified by nanotubes. Scientific interest at the practical level is the improvement of the operational properties of pavements based on the modification of bitumen with the addition of carbon nanotubes for the production of the required export-oriented and import-substituting products [1–3].

The ever-increasing fleet of vehicles requires good quality roads. However, at present, we often face the problem of poor-quality repair of the roadbed, which is being carried out everywhere due to the poor quality of raw materials for the manufacture of road surfaces. The upper wear layer periodically is renewed as it wears out and determines the operational properties of the pavement [4–9].

The roadbed of roads includes the following components:

- oil road bitumen, which is a cementitious material and the basis for the development of nanomodified bitumen;
- slag crushed stone;
- sand of the required size modulus;
- finely dispersed mineral powder, which imparts strength properties to the roadbed.

For the construction of high quality roads, the quality of raw materials, namely the quality of bitumen, is important [10]. Bitumens are resinous or solid substances that are a mixture of hydrocarbon fractions and their metal-containing, nitrogenous, oxygen and sulfur derivatives.

MAIN PART

The development of building complexes determines a high level of demand for bitumen, forcing producers to produce bitumen from oils of various qualities, sometimes not suitable for this. Such road bitumen is characterized

by low adhesive, physical, mechanical and operational properties. The priority issues are the quality of the roadway, provided by increasing the strength characteristics of the adhesive bond between the mineral filler and oil bitumen, since this indicator plays a decisive role in maintaining the integrity of the road surface [11–14].

The decisive characteristic of petroleum bitumen is adhesion, which characterizes the ability of road bitumen to adhere to the remaining component particles of the asphalt mix. In the case of poor adhesion, sand and gravel are detached from petroleum bitumen and the road surface begins to crumble.

Thermotechnical characteristics of road bitumen are also important. Thermotechnical characteristics of materials include the following properties: softening temperature, flash point, fire resistance, heat capacity, brittleness temperature, thermal conductivity, etc.

The marking sign of viscous road bitumen, which indirectly determines the viscosity, is the penetration value, determined by the depth of penetration of the needle into the bitumen mixture at temperatures of 25 and 0°C. The penetration depth of the needle depends on the content of a sphaltenes in oil bitumen and characterizes the performance properties of bitumen, namely strength, heat resistance and hardness.

The softening temperature of petroleum bitumen characterizes the process of changing the viscosity component of bitumen with temperature. This indicator is determined by the “Ring and Ball” method, that is, the temperature is determined at which the oil bitumen located in the ring with the given dimensions softens during the test and, moving under the influence of a metal ball, touches the lower part of the plate, at this time the softening temperature is fixed. Bitumen in the molten state is poured into a copper ring, which is placed on a glass plate impregnated with talc. A ball is placed on a copper ring with a bitumen mixture and, together with a thermometric device, is placed in a container of water. For a ball and a ring, in each case, the temperature value is determined at which the bitumen extruded by the steel ball touches

the lower plate. When the ball presses through the bitumen, the test is repeated. In the case of a repeated test, the bursting is repeated. Experimental measurements are carried out in accordance with GOST 11506–73.

The fragility temperature is characterized by the temperature of the destruction of oil bitumen under the action of a short-term force.

The flash point is characterized by the lowest temperature when oil bitumen vapors can flare up when a fire source is brought to it above its surface. This indicator characterizes the level of flammability of bitumen in case of its heating.

All these characteristics must meet the requirements of state industry standards [15]. When these indicators deviate from regulatory requirements, roads quickly become unusable, which requires large financial costs for the restoration and repair of pavements.

To solve the indicated problem, fundamental research is actively carried out using nanomodified materials. Such materials are obtained by adding particles with very small sizes of about a few nano- and micrometers to traditional materials in order to improve the required characteristics and properties of materials [16–19]. There are many different types of nano-additives. It is proposed to use bitumen composite nanomodified materials, namely carbon nanotubes. Carbon nanotubes can be represented as an extended cylindrical structure having a diameter of several tens of nanometers and a length of several centimeters. There are technologies that allow you to weave nanotubes in the form of filaments of unlimited length. They may look like one or several tubular rolled graphene planes with a hemispherical head at the end, and considered as part of a fullerene molecule [20–25]. At present, the mechanism of fullerene formation has not been established. There is an assumption that fullerenes appear from carbon atoms, which are connected to each other in a layer consisting of six-membered benzene articulated rings, then at a certain moment the layer is folded into a polyhedron. The image of nanotubes is shown in Fig. 1.

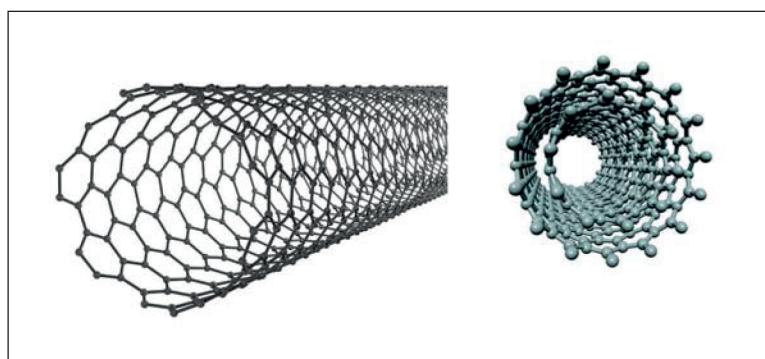


Fig. 1. Image of nanotubes

Table 1
Parameters of carbon nanomaterial “Taunit”

Carbon nanomaterial	Characteristics				
	Inner diameter, nm	Outside diameter, nm	Length, μm	Specific geometrical surface, m ² /g	Bulk density g/cm ³
Taunit	5–10	20–70	2 and more	120 and more	0.4–0.6
Taunit – MD	4–8	8–15	2 and more	300 and more	0.03–0.05
Taunit M	10–20	30–80	20 and more	180–200	0.03–0.05

RESULT AND DISCUSSION

For the production of asphalt mix, bitumen of the BND 90/130 variety is used (the depth of penetration of a needle with a thickness of 0.1 mm at a temperature of 250°C is in the range from 91 to 130 mm). The component “Taunit” was chosen as a carbon nanodadditive [26]. This component is a multilayer stacked nanotube, mainly conical in the form of graphene layers. The total amount of impurities in the Taunit product is within 1%, and its thermal stability is up to 6000°C. Table 1 presents the parameters of carbon nanomaterial “Taunit”.

To study the physical structure and properties of nanomaterials, we used equipment of the Center for Nanotechnology RT LLC (Kazan). The micrometer sizes of carbon nanomaterial granules are a structure in the form of tangled bundles of carbon multi-walled nanotubes. The microstructures of the Taunit material were investigated. For this purpose, a high-resolution Merlin electronic field emission scanning microscope manufactured by CARL ZEISS was used. This microscope is used to measure microrelief linear dimensions in various structures. The

image under the microscope of the Taunit nanomaterial is shown in Fig. 2.

Studies were carried out in a certain sequence. At the initial stage, oil bitumen was heated to 100°C. Next, Taunit carbon nanomaterial was added to the heated mixture. The volume of carbon nanomaterial that is introduced into the mixture is in the range of 0.01–0.005% of the mass amount of bitumen. After that, this mixture was mixed in an ultrasonic homogenizer until the carbon nanomaterial was evenly distributed in the total volume. The ultrasonic homogenization process is especially effective for grinding hard and soft particles. This process is based on the application of the action of cavitation, when the studied liquids are subjected to sufficiently intense action of sound waves, the process is characterized by the appearance of alternating low and high pressure cycles (about 20,000 cycles per second). At low pressure, small vacuum bubbles form. When the bubbles reach a certain size during the period of high pressure, they instantly collapse. The high velocity and high pressure of the liquid jet are generated locally during an internal explosion, and the turbulence and the resulting flows break apart

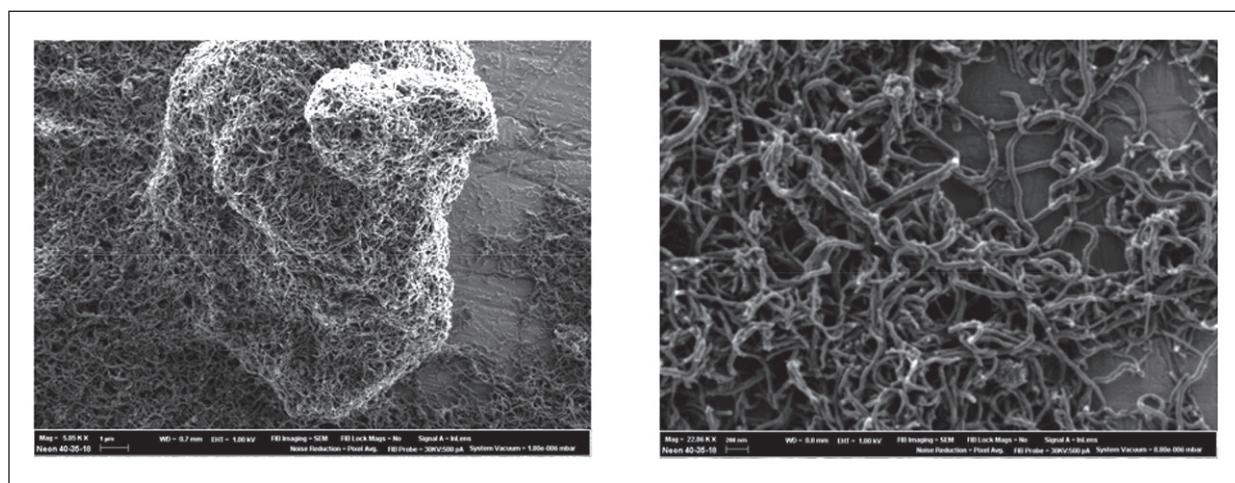


Fig. 2. Taunit nanomaterial under a microscope

the particles and contribute to strong collisions between the individual particles. The cooling process of the resulting structure was carried out until the end of the crystallization process. Then, control samples were tested for tensile strength and at a constant rate of deformation or loading up to the moment of rupture on testing machines. Mixing with other components of asphalt concrete in the standard mode occurs after the nanomodification of the bitumen mixture.

As a result of the experiments, it was found that the addition of a nanomodifier to the bitumen solution significantly increases the elasticity and strength of the resulting asphalt sheet. The following was established: even insignificant mass additives (up to 0.005%) of carbon nanomaterials increase the compressive strength of the bitumen mixture. These characteristics were determined by the depth of indentation of the stamp element into the test samples.

We also studied the physical and mechanical properties of bitumen samples with modified carbon nanomaterials, namely, the softening temperature by the Ring and Ball method and the penetration depth of the needle by penetration. These properties make it possible to use nanomodified bitumen as part of the asphalt mix in regions with hot climatic conditions. As a result of the re-

search, it was found that the modified carbon bitumen mixture had improved thermotechnical properties, as it had a sufficiently high softening temperature. The indicator indirectly characterizing the level of hardness of bitumen mixtures, namely, the penetration index, was within acceptable limits in accordance with GOST standards [1].

Studies show that even a small amount of carbon nanomaterial can improve the strength characteristics of a bitumen mixture, such as ductility, adhesive properties and durability. There is a need to study the effect of nanostructured and polymer modifiers in the complex on the strength characteristics of petroleum bitumen [2].

CONCLUSION

Under increased temperatures the bitumen mixture keeps the properties of an effective binder material, and, as a result, high-quality operational parameters are preserved. It was revealed that the modified carbon bitumen has good heat engineering properties, namely, it has a higher softening temperature (Δt is in the range from 6 to 10°C). The indicator, which indirectly characterizes the degree of hardness of bitumen solutions (penetration indicator), is within the standards of GOST, and sometimes it decreases by 15–20%.

REFERENCES

1. Guz A.N., Rushchitskii Y.Y. (2003) Nanomaterials: on the mechanics of nanomaterials. International applied mechanics. 39. pp. 1271–1293. DOI: 10.1023/B:INAM.0000015598.53063.26.
2. Kemalov A.F., Kemalov R.A., Kostromin R.N., Mullakhmetov N.R. (2010) Razrabotka modifikatorov k dorozhnym bitumam [Development of modifiers for road bitumen]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 7. pp. 469–470. (In Russian).
3. Kolesnikov G.N., Gavrilov T.A. (2018) Modelirovaniye usloviy poyavleniya nizkotemperaturnykh treshchin v asfal'tobetonnom sloye avtomobil'noy dorogi [Simulation of the conditions for a lowtemperature crack appearance in the asphalt concrete layer of a road]. Vestnik Tomskogo gosudarstvennogouniversiteta. Matematika i mehanika [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 56. pp. 57–66. DOI 10.17223/19988621/56/5 (In Russian).
4. Gureyev A.A., Bystrov N.V. (2013) Dorozhnyye bitumy – vchera, segodnya, zavtra [Road bitumens – yesterday, today, tomorrow]. Neftepererabotka i neftekhimiya. Nauchno-tehnicheskiye dostizheniya i peredovoy opyt. 5. pp. 3–6. (In Russian).
5. Vapayev M. D., Bobarazhabov B., Teshabayeva E.U., Ibadullayev A. (2018) Dorozhnyye kompozitsii na osnove modifitsirovannykh bitumov [Road compositions based on modified bitumen]. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 4. pp. 46–48. (In Russian).
6. Nguyen thu Huong, Nguyen the Long, Sidorov D.N. A robust approach for road pavement defects detection and classification. Journal of computational and engineering mathematics. 2016. Vol. 3. No. 3. Pp. 40–52. DOI: 10.14529/jcem160305.
7. Zhao Q., Cherg P., Wang J., Wei YU. Damage prediction model for concrete pavements in seasonally frozen regions. Magazine of Civil Engineering. 2018. No. 8. Pp. 57–66. DOI: 10.18720/MCE.84.6.
8. Zavyalov M.A., Kirillov A.M. Evaluation methods of asphalt pavement service life. Magazine of Civil Engineering. 2017. No. 2. Pp. 42–56. DOI: 10.18720/MCE.70.5.
9. Shekhovtsova S. Yu., Korolev E.V., Inozemtcev S.S., Yu J., Yu H. Methods of forecasting the strength and thermal sensitive asphalt concrete. Magazine of Civil Engineering. 2019. No. 5. Pp. 129–140. DOI: 10.18720/MCE.89.11.

10. Khudyakova T.S. (2008) O normativnykh trebovaniyakh k dorozhnому bitumu kak materialu tselevogo naznacheniya [On regulatory requirements for road bitumen as a target material]. Vestnik Khar'kovskogo natsional'nogo avtomobil'no-dorozhnogo universiteta. 40. Pp. 21–24. (In Russian).
11. Kemalov A.F., Kemalov R.A. (2011) Sovremennyye innovatsionnyye tekhnologii v proizvodstve bitumov i bitumnykh materialov [Modern innovative technologies in the production of bitumen and bitumen materials]. Neft'. Gaz. Novatsii. 10. Pp. 68–79. (In Russian).
12. Mullakhmetov N.R., Kemalov A.F., Kemalov R.A., Kostromin R.N. (2010) Modifikatsiya dorozhnykh bitumov kauchukom [Modification of road bitumen with rubber]. Vestnik KNITU. 7. Pp. 467–468. (In Russian).
13. Ayupov D.A., Murafa A.V., Khakimullin Yu.N., Makarov D.B., Gaynullin I. R. (2015) Reaktsionnospособные полимерные модификаторы битума [Reactive polymer modifiers of bitumen]. Materialy Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii, posvyashchennoy 95-letiyu FGBOU VPO «GGNTU im. akad. M.D. Millionshchikova». Federal'noye gosudarstvennoye byudzhetnoye obrazovatel'noye uchrezhdeniye vysshego professional'nogo obrazovaniya «Groznetskiy gosudarstvennyy neftyanoy tekhnicheskiy universitet imeni akademika M.D. Millionshchikova» (FGBOU VPO «GGNTU»). Pp. 295–301. (In Russian).
14. Shirayev A.O., Obukhov A.G., Vysotskaya M.A., Shekhovtseva S.YU. (2017) Polimernyye modifiatory bitumnykh vyzhushchikh [Polymeric modifiers of bitumen binders]. Vestnik Belgorodskogo gosudarstvennogo universiteta im. V.G. Shukhova. 11. Pp. 48–54. (In Russian).
15. GOST 22245-90 (1996). Bitumy neftyanyye dorozhnyye vyazkiye. Tekhnicheskiye usloviya [SEST 22245-90. Bitumens oil road viscous. Technical conditions]. Moscow: Izd-vo standartov. (In Russian).
16. Khussein S.M. R. Kh., Hanfar A. (2017) Uglerodnyye nanotrubki: problemy i perspektivy ikh ispol'zovaniya [Carbon nanotubes: problems and prospects for their use]. Uspekhi sovremennoy nauki. 4. Pp. 166–169. (In Russian).
17. László I., Gyimesi B., Kolta J., Kürti J. (2017) Molecular dynamics simulation of carbon structures inside small diameter carbon nanotubes. Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics. 254. Pp. 170–206.
18. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapko S.I.A. Piezoelectricity of chiral carbon nanotubes in the framework of the tight-binding method. Mathematical physics and computer simulation. 2018. Vol. 21. No. 1. Pp. 53–63. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2018.1.6.
19. Bryantsev Ya.A., Arhipov V.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Okotrub A.V. Control conductance of single walled carbon nanotubes films during synthesis. Magazine of the Siberian Federal University. Series: Mathematics and Physics. 2018. Vol. 11. No. 2. Pp. 222–226. DOI: 10.17516/1997-1397-2018-11-2-222-226.
20. Detlef B., Klaus S. (2009) Chemomechanical processing – the innovative way of integrating nanoparticles into industrial products. PETROTECH. India: New Delhi. Pp. 286.
21. Shah K.A., Najar F.A., Andrahi S.M.A., Islam S.S. (2017) Synthesis of carbon nanotubes for device applications. Asian Journal of Chemistry. 29. Pp. 879–881.
22. Danoglidis P.A., Falara M.G., Maglogianni M., Konsta-Gdoutos M.S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTs) and carbon nanofibers (CNFs). Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no. 1, pp. 20–27. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27.
23. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Functionalization of carbon nanotubes: methods, mechanisms and technological realization. Advanced materials and technologies. 2018. No. 2. Pp. 18–41. DOI: 10.17277/amt.2018.02.pp.018-041.
24. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Usoltseva N.V., Khan Yu.A., Chapakov N.A. Studying of structural changes of grapheme layers of carbon nanotubes functionalized by raman spectroscopy. Liquid crystals and their practical use. 2017. Vol. 17. No. 4. Pp. 83–89. DOI: 10.18083/LCappl.2017.4.83.
25. Kulnitskiy B.A., Blank V.D. Iron carbide formation inside carbon nanotubes. Advanced materials and technologies. 2017. No. 3. Pp. 34–39. DOI: 10.17277/amt.2017.03.pp.034-039.
26. Simagin D.N., Gravin A.A., Kulakov V.Yu., Litovka Yu.V., Dyakov E.A. The effect of taunit carbon nanotubes on the properties of electroplating and anodic oxide coatings. Advanced materials and technologies. 2016. No. 2. Pp. 35–42. DOI: 10.17277/amt.2016.02.pp.035-042.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ilgam K. Kiyamov, Doctor of Economics, Professor, Engineering Institute, Department of Biomedical Engineering and Innovation Management, Kazan (Volga Region) Federal University; Kremlin st., 18, Kazan, Republic of Tatarstan, the Russian Federation, 420008, kiyamov.ilgam@mail.ru

Roza II. Vachitova, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Department «Electrical and Thermal Power Engineering», Almetyevsk State Oil Institute; Lenina st., 2a, Almetyevsk, Republic of Tatarstan, the Russian Federation, 423450, roza-w@mail.ru

Diana A. Saracheva, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer, Department «Electrical and Thermal Power Engineering», Almetyevsk State Oil Institute; Lenina st., 2a, Almetyevsk, Republic of Tatarstan, the Russian Federation, 423450, sarachevadiana85@mail.ru

Daria V. Sidina, Senior Lecturer, Department «Electrical and Heat Power Engineering», Almetyevsk State Oil Institute; Lenina st., 2a, Almetyevsk, Republic of Tatarstan, the Russian Federation, 423450, daria-mazankina@yandex.ru

Linar S. Sabitov, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer Department of Biomedical Engineering and Innovation Management, Engineering Institute, Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, the Russian Federation, Kremlin st., 18, Kazan, Republic of Tatarstan, the Russian Federation, 420008, sabitov-kgasu@mail.ru

Received: 05.03.2020.

Revised: 27.03.2020.

Accepted: 02.04.2020.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-65-70

УДК 622.69:536



Исследование свойств наноматериалов

И.К. Киямов¹ , Р.И. Вахитова² , Д.А. Сарачева² , Д.В. Сидина^{2*} , Л.С. Сабитов¹

¹ Инженерный институт, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия;

² Альметьевский государственный нефтяной институт, Альметьевск, Россия

*Контакты: daria-mazankina@yandex.ru

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: Для улучшения физико-механических свойств дорожных покрытий активно разрабатываются новые материалы с добавлением наномодифицированных добавок. Авторы исследуют свойства дорожного нефтяного битума с добавлением наноматериала Таунит.

На начальной стадии нефтяной битум нагревали до 100°C. Далее добавляли углеродный наноматериал «Таунит». После этого смесь перемешивали в ультразвуковом гомогенизаторе до тех пор, пока углеродный наноматериал не был равномерно распределен по всему объему. Процесс охлаждения полученной структуры проводился до конца процесса кристаллизации. Затем испытывают образцы на растяжение и прочность с постоянной скоростью деформации или нагрузки до момента разрыва на испытательных машинах. Смешивание с другими компонентами асфальтобетона в стандартном режиме происходит после наномодификации битумной смеси.

При повышенных температурах битумная смесь сохраняет свойства эффективного связующего. Выявлено, что модифицированный углеродный битум обладает хорошими термическими свойствами, а именно имеет более высокую температуру размягчения (Δt находится в диапазоне от 6 до 10°C). Показатель, который косвенно характеризует степень твердости битумных растворов, находится в пределах ГОСТов, снижается на 15–20%.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: дорожное покрытие, нефтяной битум, наноматериал «Таунит», адгезия.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Киямов И.К., Вахитова Р.И., Сарачева Д.А., Сидина Д.В., Сабитов Л.С. Исследование свойств наноматериалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 65–70. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-65-70.

ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе проводимые в стране исследования по изучению нанотехнологий востребованы и активно поддерживаются правительством РФ, находятся в списке приоритетных задач по развитию техники и науки. В Татарстане уделяется значительное внимание созданию новых видов продукции, модифицированных нанотрубками. Научный интерес на практическом уровне представляет собой улучшение эксплуатационных свойств дорожных покрытий на основе модификации битумов с добавлением углеродных нанотрубок для производства требуемых экспортноориентированной и импортозамещающей продукции [1–3].

Постоянно увеличивающийся парк транспортных средств требует автомобильные дороги хорошего качества. Однако в настоящее время часто сталкиваемся с проблемой некачественного ремонта дорожного

полотна, который ведется повсеместно из-за низкого качества сырья для изготовления дорожных покрытий. Верхний изнашивающийся слой периодически возобновляется по мере его истирания и определяет эксплуатационные свойства дорожного покрытия [4–5].

Дорожное полотно автомобильных дорог включает в себя следующие компоненты:

- нефтяные дорожные битумы, являющиеся связующим материалом и основой для разработки наномодифицированных битумов;
- щебень шлаковый;
- песок требуемого модуля крупности;
- тонкодисперсный минеральный порошок, придающий дорожному полотну прочностные свойства.

Для строительства автомобильных дорог высокого качества важное значение имеет качество сырья, а именно качество битума [6]. Битумы – это смоло-подобные или твердые вещества, представляющие

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

собой смесь углеводородных фракций и их металло-содержащих, азотистых, кислородистых и сернистых производных.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Развитие строительных комплексов определяет высокий уровень спроса на битумы, вынуждая производителей при этом к производству битумов из нефти различного качества, иногда не пригодных для этого. Такие дорожные битумы характеризуются низкими адгезионными, физико-механическими и эксплуатационными свойствами. Приоритетными являются вопросы качества дорожного полотна, обеспечиваемые повышением прочностной характеристики адгезионной связи между минеральным наполнителем и нефтяным битумом, так как этот показатель играет решающую роль в сохранении целостности дорожного покрытия [7–10].

Определяющей характеристикой нефтяного битума можно выделить адгезию, характеризующую способность дорожного битума сцепляться с остальными компонентными частицами асфальтобетонной смеси. В случае низкого качества адгезионной способности песок и щебень отцепляются от нефтяного битума, и дорожное полотно начинает крошиться.

Важными также являются и теплотехнические характеристики дорожных битумов. Теплотехнические характеристики материалов включают в себя следующие свойства: температура размягчения, температура вспышки, огнестойкость, теплоемкость, температура хрупкости, теплопроводность и т.д.

Маркировочным признаком дорожных вязких битумов, косвенным образом определяющим вязкость, является значение пенетрации, определяемое глубиной проникания иглы в битумную смесь при температурах 25 и 0°C. Глубина проникновения иглы зависит от содержания асфальтенов в нефтяном битуме и характеризует эксплуатационные свойства битума, а именно прочность, теплостойкость и твердость.

Температура размягчения нефтяного битума характеризует процесс изменения вязкостной составляющей битума с изменением температуры. Этот показатель определяется методом «Кольца и шара», то есть определяется температура, при которой нефтяной битум, расположенный в кольце с заданными размерами, при испытании размягчается и, под действием металлического шарика перемещаясь, касается нижней части пластиинки, в это время фиксируется значение температуры размягчения. Битум в расплавленном состоянии заливается в медное кольцо, которое укладывается на стеклянную пластиинку, пропитанную тальком. На медное кольцо

с битумной смесью накладывается шарик и совместно с термометрическим прибором помещается в емкость с водой. Для шарика и кольца в каждом случае определяют температурное значение, при котором битум, выдавливаемый стальным шариком, касается нижней пластиинки. Когда шарик пропадает в битум, испытание повторяют. В случае повторного испытания пропадание повторяется. Экспериментальные замеры проводятся в соответствии с ГОСТ 11506-73.

Температура хрупкости характеризуется температурой разрушения нефтяного битума под действием приложенной кратковременно силы.

Температура вспышки характеризуется наименьшей температурой, когда пары нефтяного битума могут вспыхнуть при поднесении к нему источника огня над его поверхностью. Этот показатель характеризует уровень огнеопасности битума в случае его разогрева.

Все эти характеристики должны соответствовать требованиям государственных отраслевых стандартов [11]. При отклонении этих показателей от нормативных требований автомобильные дороги быстро приходят в негодное состояние, что требует большие финансовые затраты на восстановление и ремонт дорожных покрытий.

Для решения обозначенной проблемы активно проводят фундаментальные исследования с применением наномодифицированных материалов. Такие материалы получаются методом добавления в традиционные материалы частиц с очень малыми размерами около нескольких нано- и микрометров с целью улучшения требуемых характеристик и свойств материалов [12–13]. Существует много различных видов нанодобавок. Предлагается применять битумные композиционные наномодифицированные материалы, а именно углеродные нанотрубки. Углеродные нанотрубки можно представить как протяженную цилиндрическую структуру, имеющую диаметр в несколько десятков нанометров и длину в несколько сантиметров. Существуют технологии, которые позволяют сплетать нанотрубки в виде нитей неограниченной длины. Они могут выглядеть как одна или несколько трубчатых свернутых графеновых плоскостей, имеющих полусферическую головку в конце, и рассматриваемую как часть молекулы фуллерена [14–15]. В настоящий период механизм образования фуллеренов не установлен. Есть предположение, что фуллерены появляются из атомов углерода, которые соединяются между собой в слой, состоящий из бензольных шестичленных соединенных колец, затем в определенный момент сворачивают слой в какой-либо многогранник. Изображение нанотрубок показано на рис. 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

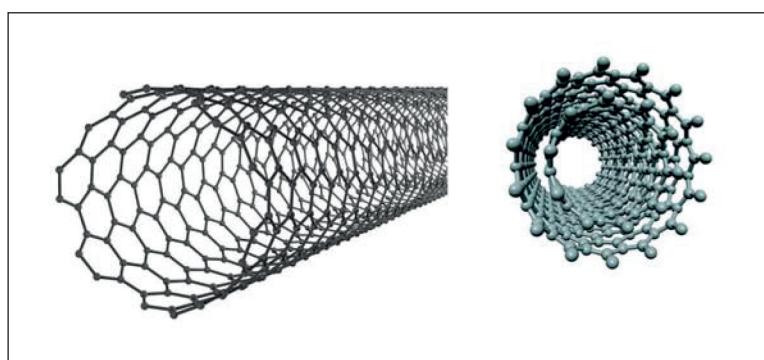


Рис. 1. Изображение нанотрубок

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изготовления асфальтобетонной смеси применяют битум разновидности БНД 90/130 (глубина проникания иглы толщины 0,1 мм при температуре 25°C находится в диапазоне от 91 до 130 мм). В качестве углеродной нанодобавки был выбран компонент «Таунит». Этот компонент представляет собой многослойные пакетированные нанотрубки, в основном, конической формы графеновых слоев. Общий объем примесей в продукте «Таунит» находится в пределах 1%, а его термостабильность – до 6000°C. В табл. 1 представлены параметры углеродного наноматериала «Таунит».

Для изучения физической структуры и свойств наноматериалов использовали оборудование ООО «Центр нанотехнологий РТ» (г. Казань). Микрометрических размеров гранулы углеродного наноматериала представляют собой структуру в виде спутанных пучков углеродных многостенных нанотрубок. Исследовались микроструктуры материала «Таунит». С этой целью применили электронный автоэмиссионный сканирующий высокоразрешающий микроскоп Merlin производства компании CARL ZEISS. Этот микроскоп применяется для измерений микро-

рельефных линейных размеров у различных структур. Изображение под микроскопом наноматериала «Таунит» показано на рис. 2.

Исследования проводились в определенной последовательности. На первоначальном этапе осуществили нагрев нефтяного битума до 100°C. Далее в разогретую смесь добавили углеродный наноматериал «Таунит». Объем углеродного наноматериала, который вводится в смесь, находится в пределах 0,01–0,005 % от массового количества битума. После этого в ультразвуковом гомогенизаторе перемешивали данную смесь до равномерного распределения углеродного наноматериала в общем объеме. Процесс ультразвуковой гомогенизации особенно эффективен для размельчения твердых и мягких частиц. Этот процесс основан на применении действия кавитации, когда исследуемые жидкости подвергаются достаточно интенсивному действию звуковых волн, процесс характеризуется возникновением чередующихся между собой циклов низкого и высокого давлений (около 20 000 циклов в секунду). При низком давлении образуются вакуумные пузырьки малых размеров. При достижении пузырьками определенного размера в период действия высокого давления они мгновенно разрушаются. Высокая

Таблица 1
Параметры углеродного наноматериала «Таунит»

Углеродный наноматериал	Характеристики				
	Диаметр внутренний, нм	Диаметр наружный, нм	Длина, мкм	Поверхность удельная геометрическая, м ² /г	Плотность насыпная г/см ³
Таунит	5–10	20–70	2 и более	120 и более	0,4–0,6
Таунит – МД	4–8	8–15	2 и более	300 и более	0,03–0,05
Таунит – М	10–20	30–80	20 и более	180–200	0,03–0,05

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

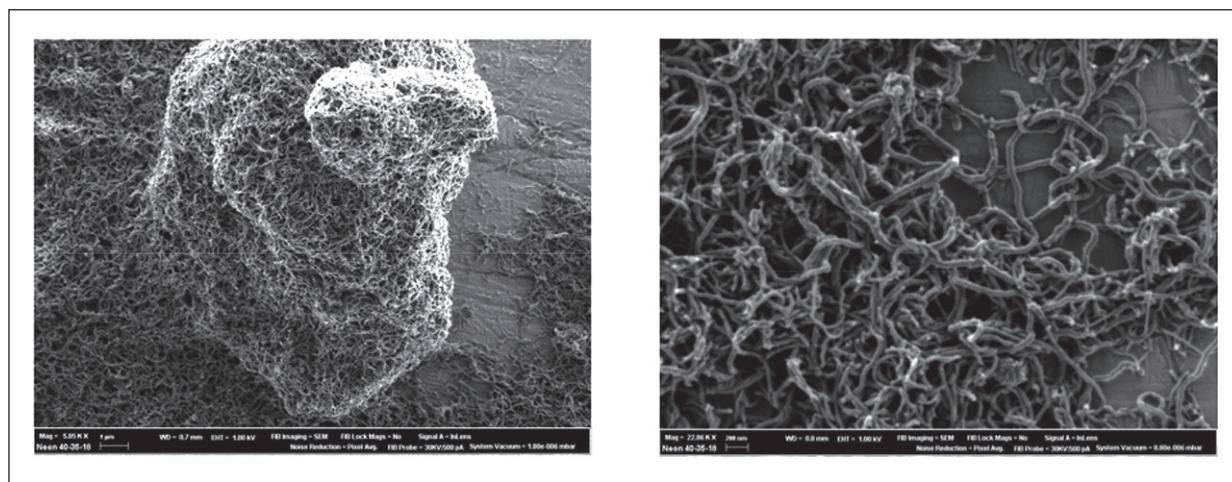


Рис. 2. Наноматериал «Таунит» под микроскопом

скорость и высокое давление жидкостной струи генерируются локально во время внутреннего взрыва, а турбулентность и полученные потоки разрывают англомератные частицы и способствуют сильным столкновениям между отдельными частицами. Процесс охлаждения полученной структуры осуществлялся до окончания процесса кристаллизации. Затем произвели проверку контрольных образцов на растяжение и прочность с постоянной скоростью деформирования или нагружения до момента разрыва на испытательных машинах. Смешение с другими компонентами асфальтобетона при стандартном режиме происходит после наномодифицирования битумной смеси.

В результате проведения экспериментов выявили, что добавление наномодификатора в битумный раствор значительно увеличивает упругость и прочность получаемого асфальтового полотна. Установили следующее: даже незначительные по массе добавки (до 0,005%) углеродных наноматериалов повышают прочностные характеристики битумной смеси при сжатии. Эти характеристики определили по глубине вдавливания штамповочного элемента в исследуемые образцы.

Также изучили физико-механические свойства образцов битума с модифицированными углеродными наноматериалами, а именно температуру размягчения методом «Кольца и шара» и глубину проникания иглы методом пенетрации. Данные свойства дают возможность использования наномодифицированного битума в составе асфальтобетонной смеси в регионах с жаркими климатическими

условиями. В результате проведения исследований было установлено, что модифицированная углеродная битумная смесь имела улучшенные теплотехнические свойства, так как обладала достаточно высокой температурой размягчения. Показатель, косвенно характеризующий уровень твердости битумных смесей, а именно показатель пенетрации, находился в допустимых пределах в соответствии с нормами ГОСТа [1].

Исследования показывают, что даже малое количество углеродного наноматериала позволяет повысить прочностные характеристики битумной смеси, такие как пластичность, адгезионные свойства и долговечность. Существует необходимость в проведении исследований влияния наноструктурных и полимерных модификаторов в комплексе на прочностные характеристики нефтяных битумов [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При повышенных температурах битумная смесь сохраняет свойства эффективного вяжущего материала, и, как следствие, сохраняются качественные эксплуатационные параметры. Выявили, что модифицированный углеродный битум имеет хорошие теплотехнические свойства, а именно обладает более высокой температурой размягчения (Δt находится в интервале от 6 до 10°C). Показатель, который косвенно характеризует степень твердости битумных растворов (показатель пенетрации), находится в пределах норм ГОСТа, а иногда на 15–20% уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guz A.N., Rushchitskii Y.Y. Nanomaterials: on the mechanics of nanomaterials // International applied mechanics. 2003. V. 39. P. 1271–1293. DOI: 10.1023/B:INAM.0000015598.53063.26.
2. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Костромин Р.Н., Муллахметов Н.Р. Разработка модификаторов к дорожным битумам // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 7. – С. 469–470.
3. Колесников Г.Н., Гаврилов Т.А. Моделирование условий появления низкотемпературных трещин в асфальтобетонном слое автомобильной дороги // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2018. – № 56. – С. 57–66. DOI 10.17223/19988621/56/5.
4. Гуреев А.А., Быстров Н.В. Дорожные битумы – вчера, сегодня, завтра // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013. – № 5. – С. 3–6.
5. Вапаев М.Д., Бобаражабов Б., Тешабаева Э.У., Ибадуллаев А. Дорожные композиции на основе модифицированных битумов // Химия и химическая технология. – 2018. – № 4. – С. 46–48.
6. Nguyen thu Huong, Nguyen the Long, Sidorov D.N. A robust approach for road pavement defects detection and classification. Journal of computational and engineering mathematics. 2016. Vol. 3. No. 3. Pp. 40–52. DOI: 10.14529/jcem160305.
7. Zhao Q., Cherg P., Wang J., Wei YU. Damage prediction model for concrete pavements in seasonally frozen regions. Magazine of Civil Engineering. 2018. No. 8. Pp. 57–66. DOI: 10.18720/MCE.84.6.
8. Zavyalov M.A., Kirillov A. M. Evaluation methods of asphalt pavement service life. Magazine of Civil Engineering. 2017. No. 2. Pp. 42–56. DOI: 10.18720/MCE.70.5.
9. Shekhovtsova S.Yu., Korolev E.V., Inozemtcev S.S., Yu J., Yu.H. Methods of forecasting the strength and thermal sensitive asphalt concrete. Magazine of Civil Engineering. 2019. No. 5. Pp. 129–140. DOI: 10.18720/MCE.89.11.
10. Худякова Т.С. О нормативных требованиях к дорожному битуму как материалу целевого назначения // Вестник Харьковского национального автомобильно-дорожного университета. – 2008. – № 40. – С. 21–24.
11. Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А. Современные инновационные технологии в производстве битумов и битумных материалов // Нефть. Газ. Новации. – 2011. – № 10. – С. 68–79.
12. Муллахметов Н.Р., Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Костромин Р.Н. Модификация дорожных битумов каучуком // Вестник КНИТУ. – 2010. – № 7. – С. 467–468.
13. Аюпов Д.А., Мурафа А.В., Хакимуллин Ю.Н., Макаров Д.Б., Гайнуллин И.Р. Реакционноспособные полимерные модификаторы битума // Материалы Международной научно-практической конференции, посвященной 95-летию ФГБОУ ВПО «ГГНТУ им. акад. М.Д. Миллионщикова». – Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Грозненский государственный нефтяной технический университет имени академика М.Д. Миллионщика» (ФГБОУ ВПО «ГГНТУ»). – 2015. – С. 295–301.
14. Ширяев А.О., Обухов А.Г., Высоцкая М.А., Шеховцева С.Ю. Полимерные модификаторы битумных вязущих // Вестник Белгородского государственного университета им. В.Г. Шухова. – 2017. – № 11. – С. 48–54.
15. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие. Технические условия. – Введ. 1991-01-01. – М.: Изд-во стандартов. 1996. – 9 с.
16. Хуссейн С.М.Р.Х., Ханфар А. Углеродные нанотрубки: проблемы и перспективы их использования // Успехи современной науки. – 2017. – Т. 4, № 4. – С. 166–169.
17. László I., Gyimesi B., Kolai J., Kürti J. Molecular dynamics simulation of carbon structures inside small diameter carbon nanotubes // Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics. 2017. V. 254. P. 170–206.
18. Detlef B., Klaus S. Chemomechanical processing – the innovative way of integrating nanoparticles into industrial products // PETROTECH. India: New Delhi. 2009. P. 286.
19. Lebedeva O.S., Lebedev N.G., Lyapkova I.A. Piezoconductivity of chiral carbon nanotubes in the framework of the tight-binding method. Mathematical physics and computer simulation. 2018. Vol. 21. No. 1. Pp. 53–63. DOI: 10.15688/mpcm.jvolsu.2018.1.6.
20. Bryantsev Ya.A., Arhipov V.E., Romanenko A.I., Berdinsky A.S., Okotrub A.V. Control conductance of single walled carbon nanotubes films during synthesis. Magazine of the Siberian Federal University. Series: Mathematics and Physics. 2018. Vol. 11. No. 2. Pp. 222–226. DOI: 10.17516/1997-1397-2018-11-2-222-226.
21. Shah K.A., Najar F.A., Andrabi S.M.A., Islam S.S. Synthesis of carbon nanotubes for device applications // Asian Journal of Chemistry. 2017. V. 29. P. 879–881.
22. Danoglidis P., Falara M.G., Maglogianni M., Konsta-Gdoutos M.S. Scalable processing of cementitious composites reinforced with carbon nanotubes (CNTS) and carbon nanofibers (CNFS). Nanotechnologies in construction: scientific internet magazine. 2019. Vol. 11. No. 1. Pp. 20–27. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-20-27.
23. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tkachev A.G., Tugolukov E.N. Functionalization of carbon nanotubes: methods, mechanisms and technological realization. Advanced materials and technologies. – 2018. – № 2. – Pp. 18–41. DOI: 10.17277/amt.2018.02. pp.018-041.
24. Dyachkova T.P., Rukhov A.V., Tugolukov E.N., Usol'tseva N.V., Khan Yu.A., Chapaksov N.A. Studying of structural changes of grapheme layers of carbon nanotubes functionalized by raman spectroscopy. Liquid crystals and their practical use. 2017. Vol. 17. No. 4. Pp. 83–89. DOI: 10.18083/LCAppl.2017.4.83.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОМАТЕРИАЛОВ

25. Kulnitskiy B.A., Blank V.D. Iron carbide formation inside carbon nanotubes. Advanced materials sand technologies. 2017. No. 3. Pp. 34–39. DOI: 10.17277/amt.2017.03.pp.034-039.

26. Simagin D.N., Gravin A.A., Kulakov V.Yu., Litovka Yu.V., Dyakov E.A. The effect of taunit carbon nanotubes on the properties of electroplating and anodic oxide coatings. Advanced materials sand technologies. 2016. No. 2. Pp. 35–42. DOI: 10.17277/amt.2016.02.pp.035-042.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Киямов Ильгам Киямович, доктор экономических наук, профессор кафедры «Биомедицинская инженерия и управление инновациями», Инженерный институт, Казанский (Приволжский) федеральный университет; ул. Кремлевская, д.18, г. Казань, Республика Татарстан, Россия, 420008, kiyamov.ilgam@mail.ru

Вахитова Роза Ильгизовна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Электро- и теплоэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт; ул. Ленина, 2а, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Россия, 423450, roza-w@mail.ru

Сарачева Диана Азатовна, кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры «Электро- и теплоэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт; ул. Ленина, 2а, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Россия, 423450, e-mail: sarachevadiana85@mail.ru

Сидина Дарья Владимировна, старший преподаватель кафедры «Электро- и теплоэнергетика», Альметьевский государственный нефтяной институт; ул. Ленина, 2а, г. Альметьевск, Республика Татарстан, Россия, 423450, daria-mazankina@yandex.ru

Сабитов Линар Салихзанович, кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Биомедицинская инженерия и управление инновациями», Инженерный институт, Казанский (Приволжский) федеральный университет; ул. Кремлевская, д. 18, г. Казань, Республика Татарстан, Россия, 420008

Статья поступила в редакцию: 05.03.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 27.03.2020.

Статья принята к публикации: 02.04.2020.



Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part II

L.A. Ivanov^{1*} ID, I.A. Kapustin² ID, O.N. Borisova³ ID, Zh.V. Pisarenko⁴ ID

¹ Russian Academy of Engineering, Moscow, Russia;

² A.N. Kosygin Russian State University, Moscow, Russia;

³ Russian State University of Tourism and Service; Cherkizovo, Moscow region, Russia;

⁴ Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

*Corresponding author: e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

© Authors, 2020

ABSTRACT: A brief review of patents is given. The research performed by scientists, engineers and specialists in the area of nanotechnologies and nanomaterials resulted in increased efficiency of construction, housing sector and adjacent fields of economy. For example, an invention «A method to produce metal-polymer nanocomposite materials with metal nanoparticles» refers to the method used in production of polymer articles with nanoparticles of silver or copper, widely applied in different engineering areas and used as antibacterial material. The invention provides environmental responsible and reagentless method to obtain polymer articles with metal nanoparticles which size is 5–15 nm and boosts rangeof polymers, including hemicrystalline and amorphous glass-like ones.

The invention «Exfoliated polyurethane nanocomposite with polyfluoroalkyl groups» refers to design of composite and nanocomposite materials and can be used to create materials applied in polymer industry, in particularly, in production of solidcoatings for sport facilities, hydroinsulation and roof coatings, construction sealers and tribotechnical articles.

The specialists can also be interested in the following inventions in the area of nanotechnologies: a method to obtain metal nanopowder from lead bronze wastes in distilled water, a method to produce collector plates, a water defluoridation method, an exfoliated polyurethane nanocomposite with polyfluoroalkyl groups, amultifunctional grease lubricant for heavy loaded friction joint, a thermostatic system to perform nanocalorimetric measurements, a self-hardening composition based on polydimethylsiloxane et al.

KEYWORDS: nanotechnologies in construction, nanopowder materials, nanocomposite materials, nanoparticles, calorimetric measurement.

FOR CITATION: Ivanov LA., Kapustin I.A., Borisova O.N., Pisarenko Zh.V. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part II. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no. 2, pp. 71–76. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76.

INTRODUCTION

The practical application of the results achieved by scientists, engineers and specialists can become efficient tool to increase number of import-substituting goods and to rise labor productivity. An invention is known to be a new, with distinctive characteristics technical solution with proved efficiency (new technologies, structures or new substances). The paper reviews the essence, technical result and practical value of some inventions concerning nanotechnologies.

MAIN PART

A method to produce metal-polymer nanocomposite materials with metal nanoparticles (RU 2711427 C1)

Theinventionrefersto the method used to obtain polymer products with silver or copper nanoparticles widely applied in different engineering areas and used as antibacterial material [1]. The method consists of pulling-rolateshapepolymer product in organic solvent that contains dissolved silver or copper salt, according to crazing

mechanism or when impregnating open-porous polymer matrix of physically active liquid-saturated medium with dissolved silver or copper salt. Hemicrystalline glass-like polymers which crystallinity is 20–80% or amorphous glass-like polymers are used as initial polymer. Silver or copper salt is selected among bromide, chloride, nitrate or their mixture.

After that 150% or 200% pulled product is dried and it is exposed to ionizing radiation in the presence of hydroalcoholic medium with alcohol that provides deactivation of forming OH-radicals. Radiation is performed with efficient quantum energy that provides reduction of the metal ions and formation of nanoparticles directly in nanoporous structure of polymer matrix, for example, under 16–25 keV. The invention provides environmental responsible and reagentless method to obtain polymer articles with metal nanoparticles which size is 5–15 nm and boosts polymer range, including hemicrystalline and amorphous glass-like ones.

A method to obtain metal nanopowder from lead bronze wastes in distilled water (RU 2710707 C1)

The waste products of lead copper are exposed to spark-erosion dispersing in distilled water with pulse frequency 95...105 Hz, electrode resistance 190...200 V and condenser capacity 65,5 uF, after that separation of nanosize particles from large-size ones is performed by centrifuging solution [2]. Average cost per unit of energy for the production of the spark-erosion powder made of lead copper wastes is 2,4 kg/kWh, that is less than in other methods used for the same aim. The technical result is obtaining nanopowder from lead copper wastes with regular spherical particles and low energy consumption, ecological safety of spark-erosion dispersing (SED).

Nanopowder materials obtained by lead copper waste spark-erosion dispersing can be efficiently used to apply wear-resistant, antifrictional, corrosion-resistant, antiscoring coatings – to restore and strengthen units of equipment in mining and metallurgical industry, vehicles, ships, energy supply and oil industries as well as to spray decorative coatings.

A method to produce collector plates (RU 2710758 C1)

The invention refers to electric engineering, in particular, to production of collector plate used in direct-current machines and can be applied in machine building plants producing direct-current machines. As collectors in direct-current machines perform under high rotary velocity and mechanical loads and are exposed to dynamic impacts, collector plates are to meet following requirement: high electric- and thermal conductivity, low and stable transition resistance, corrosion and friction resistance,

durability, proper plasticity, higher softening temperature, specified processability [3].

Technical result is widened range of the methods for collector plates production and at the same time increased durability and electrical conductivity of the plates as well as decreased plate pressuring power. Furnace charge is prepared in paddle-type mixer, trapezoidal section plate is pressed on slanting hobs, after that melting is performed under 800°C temperature for 45 minutes and calibration is done under pressure 5 t/cm². Furnace charge is prepared from 98,5 mass.% copper electrolytic powder and 1,5 mass.% carbon nanotubes modified with copper. Lubricant taken in quantity 2,0 mass.% of furnace charge weight is added into furnace charge. Lubricant is the result of mixing 50 mass.% industrial oil and 50 mass.% kerosene oil. That provides increased durability and electric conductivity of collector plates as well as decreased plate pressuring power.

A multifunctional grease lubricant for heavy loaded friction joints (RU 2711022 C1)

The invention refers to composition of multifunctional grease lubricant for heavy loaded friction joints that can be used in mobile machinery and stationary equipment mechanisms of different purposes [4]. Application of multifunctional grease lubricant in heavy loaded friction joints requires their composition to possess anti-wear/antiscoring additives, and/or fine-disperse additives and fillers (molybdenum and wolfram disulfides, mineral carbon, fluoroplastic, colloidal carbon), and/or nanostructured functional additives of different nature.

Multifunctional grease lubricant contains, mass.-%: gelling material – 4,0–25,0; nanostructured functional additive – nanosize particles of borat and/or calcium carbonate – 0,5–5,0; antioxidant – 0,2–0,5; corrosion inhibitor – 0,0–2,0; additive with anti-wear and/or antiscoring properties – 0,0–3,0; hard filler – 0,0–20,0; base oil – up to 100. Achieved result is decreased wear and scoring prevention due to formation of durable chemisorptive film, that protects surface from friction, in transition layer and modification gelling material fibers with borat and/or calcium carbonate nanosize particles in the course of formation of grease lubricants structural framework.

An exfoliated polyurethane nanocomposite with polyfluoroalkyl groups (RU 2711458 C2)

The invention refers to design of composite and nanocomposite materials and can be used to develop materials applied in polymer industry, in particular, in manufacture of solid sport, hydroinsulation and roof coatings, construction sealers and tribotechnical articles [5]. Exfoliated polyurethane nanocomposite with polyfluoroalkyl

groups is described. The composite contains oligobutadienediol, polymethylenopolyphenylenepolyisocyanate with isocyanate group content 29,3 mass.%, glycerine, stannumdibutyldilaureate and modifier. At this modifier is montmorillonite preliminary dispersed with 1,1,3-trihydroperfluoropropanol-1 in ultrasound field with frequency 40 kHz under 30°C in n-heptane medium. The invention provides nanocomposite with increased thermal-oxidative resistance and water-repellency.

A thermostatic system to perform nanocalorimetric measurements (RU 2711563 C1)

The invention refers to instrument manufacture and can be used to conduct combined in-situ research of structure and thermophysical properties of different materials within wide temperature range [6]. The presented invention for thermostat control of new generation nanocalorimetric sensors makes it possible to place several nanocalorimetric sensors of different types (XEN-40014, XEN T08, FlashDSC chip) inside the frame. The system can be integrated into instrument group to measure thermophysical and structural parameters of the samples. The system boosts applicability of nanocalorimetric methods due to possibility to heat sample up to 450°C and to cool it up to –20°C. Moreover, the configuration of the system allows using sensors with two active zones, one of which can be reference cell.

The system consists of the frame made in such a way to link up connector and it possesses windows of radiotransparent material. The frame comprises a nanocalorimetric sensor, a rectangular Peltier element, a heat-transport plate made of thermal-conductive material, a liquid-cooling system embedded into frame. The heat-transport plate has a hole to radiation transport, and the sensor with studied sample is fixed on this plate in such a way to provide displacement of sensor active part within hole projection. Electronic boards are embedded into the frame to provide possibility to connect different sensors. Technical results improved quality of conducted research.

A subnanosecond electron accelerator (RU 2711213 C1)

The invention refers to subnanosecond electron accelerator [7]. The accelerator contains nanosecond high-voltage impulse source, gas-filled generator of nanosecond voltage impulses and accelerating tube. The framework of the former is dismountable and it consists of two units between which fusible element is leaktight installed. An inner conductor of the second forming line is fixed on the fusible element with cone hollow isolator. The fusible element is connected to the second unit with the use of centering elements to provide mutual radial pulse of the conductors in the second forming line no more than 0.2 mm. The first forming line is in the first unit, a trans-

mitting line and accelerating tube are in the second unit. Impulse travel time in the transmitting line is 0.3–0.5 ns and the iterative impedance is 40–80 Ohm. The inner conductor of the transmitting line in the zone that joints tube isolator contains biconic radial projection that cuts opening distance between projection and core electrode in front of the projection.

The technical result is expanded performance characteristics of accelerator and keeping outcome parameters due to shorter length of the former, enhanced service and improved performance reliability in the presence of vibration and other destabilizing factors as well as due to improved mutual coincidence of conductors in the second forming line.

A method to produce fluorescent ceramics on the basis of complex oxides with garnet structure (RU 2711318 C2)

The invention refers to the methods used to produce ceramic fluorescent and scintillation materials [8]. These materials are used as scintillator for X-ray computed tomography, screening equipment et al., as well as lumino-phor for solid-state lighting. The method allows obtaining nanostructures powders and fluorescent ceramics on the basis of them with the content of Gd, Ga, Ce, Al and if it is necessary Y.

The method consists of the following consistent stages: preparation of aqueous solution of salt of initial components with accurately specified concentrations; integration of these solutions taken in required quantity to provide proper composition; preparation of precipitant solution; pouring initial components solutions into precipitant solution; sediment detachment; drying; thermal treatment under 800–1000°C; compacting and agglomerating under not less than 1500°C. To keep stoichiometry the solutions of the initial components are split into two or more groups and their precipitation is conducted separately, and the amount of precipitator is chosen in such a way to provide total precipitation of the components of the group. Gadolinium and gallium are parts of different groups. The obtained residual matters are mixed, jointly dried, and then are exposed to thermal treatment and other processing stages. The technical result is the possibility to obtain fluorescent ceramics on the basis of complex oxides with garnet structure of the accurately specified composition.

A water defluoridation method (RU 2711741 C1)

The invention refers to water treatment [9–11]. The technical result is removal of fluorine ions from natural and city water due to selective binding of fluoride-ions in water defluoridation method that is characterized by high adsorbability. The method is safe, simple and available as it employs bacterial cellulose modified with aluminium oxide (Al_2O_3) nanolayer [12].

The invention is that water defluoridation method includes following stages: water is filtered through cylindrical filter structure which comprises a system that consists of 5 cm thin silica dioxide layer, 10 cm thin granulated absorbent carbon layer and 0.5 cm thin sorbent layer. Sorbent includes a material on the basis of bacterial cellulose modified with Al_2O_3 nanolayer. It is desirable that thickness of Al_2O_3 nanolayer would be 50 nm or 100 nm.

Novelty of the given method is to use a material on the basis of bacterial cellulose as a matrix. The bacterial cellulose possesses unique combination of necessary characteristics: high degree of crystallinity with great number of "anchored" hydroxyl groups on the surface, that favors formation of durable Al_2O_3 nanolayer.

A self-hardening composition based on polydimethylsiloxane (RU 2712558 C1)

Rubbers, glues and sealers based on polydimethylsiloxane are applied in many industries and domestic spheres due to set of unique characteristics, such as high thermal resistance, frost resistance, high electric insulation properties, resistance to thermal, thermal-oxidative, ultra-violet impact, biological inertia. The main disadvantage of elastomer materials based on polydimethylsiloxane is low mechanical durability and it is caused by weak intermolecule interaction of polymer chains.

Technical result achieved due to implementation of the given invention boosts range of silicone elastomer compositions due to creation of new self-hardening transparent composition based on polydimethylsiloxane with high durability [13]. The given technical result is achieved due to creation of self-hardening composition consisting of polydimethylsiloxane with end 3-aminopropyl – dialcoxysyl groups and nanogel.

A method to enrich and recycle solid domestic waste (RU 2542116 C2)

Technical task of the invention is to increase efficiency of enrichment and recycling solid domestic waste, to decrease recycling costs and to provide continuous process performance [14–16].

The posed task is solved in the following way: the solid wastes are sorted and biodegradable cut fraction with size from –60 to –100 mm is separated, it is exposed to gravity separation to obtain concentrate and tailings, at this gravity separation concentrate is consistently thermally treated (under 150°C for 1,5 hours till humidity content 38–40%), grinded (in impact-cutting mill), screen separated by class 20 mm with obtaining

undersize and oversize product, then undersize product is dried (till humidity content 10–12%) and it is crushed in roll mill. The crushed product is screen separated by class 5 mm and 10 mm with obtaining undersize and oversize product, then undersize product is separately crushed in roll mill and is screen separated by class 2 mm and 5 mm with obtaining undersize products and their consolidation in a final product (food fraction without any harmful mechanical admixtures); all oversize products are excluded from sorting process and are forwarded either to ground disposal or to thermal treatment (contain waste paper, leather, textile, rubber, plastic, wood).

These are inventions in nanotechnological area that can be interesting for specialists:

- A method to obtain modified carbon nanotubes [17].
- A method to obtain detonation nanodiamonds [18].
- A method to obtain nanocomposite material based on aluminum [19].
- A method to apply thin metal coatings [20].
- A fabric with antistatic characteristics [21].
- Nanoparticles-generating device [22].
- A method to obtain strengthened nanocomposite with additional properties [23].
- A method to obtain functional coating on the basis of aluminium-carbon nanofibers [24].
- Composition of additive for break-in oil used in gear set testing [25].
- Synthesis of environmental responsible ferrum-huminnanofertilization [26].
- Production of ultradisperse nanocomposite [27].

CONCLUSION

It is known that it is precisely the **popularization and introduction of inventions** that is an important factor for the success of many successful companies. For example, General Electric, which entered world history as one of the most innovative companies of the 20th century, is a company that was originally listed in the Dow Jones index in 1896 and is still there. Therefore, we hope that the information published in this section will be in demand and useful for specialists. Confirmation that articles from the "Invention Review" column are particularly popular is information on the number of views of materials, for example, in the full-text database of open access scientific journals Open Academic Journals Index OAJI (USA), link – <http://oaji.net/journal-detail.html?number=6931>.

REFERENCES

1. Arzhakova O.V., Dolgova A.A., Ruhlya E.G. et al. A method to produce metal-polymer nanocomposite materials with metal nanoparticles. Patent 2711427 RF C1.2020. Bul. № 2. (In Russian).
2. Ageev E.V., Ageeva E.V., Pereverzev A.S. A method to obtain metal nanopowder from lead bronze wastes in distilled water. Patent 2710707 RF C1.2020. Bul. № 1. (In Russian).
3. Dudkin D.G. Amethodtoproducecollectorplates. Patent 2710758 RF C1.2020. Bul. № 2. (In Russian).
4. Evstafiev A.Yu., Kolybelsky D.S., Porfiriev Ya.V. et al. A multifunctional grease lubricant for heavy loaded friction joints. Patent 2711022 RF C1.2020. Бюл. № 2. (In Russian).
5. Kudashev S.V., Kusik Yu.S., Danilenko T.I. et al. An exfoliated polyurethane nanocomposite with polyfluoroalkyl groups Patent 2711458 RF C2.2020. Bul. № 2. (In Russian).
6. Ryshkov A.A., Ivanov D.A., Melnikov A.P. A thermostatic system to perform nanocalorimetric measurements. Patent 2711563 RF C1.2020. Bul. № 2. (In Russian).
7. Yuriev A.L., Loiko T.V., Elyash S.L., Seleznev A.A. Subnanosecond electron accelerator. Patent 2711213 RF C1.2020. Bul. № 2. (In Russian).
8. Gordienko E.V., Dosovitsky A.E., Dosovitsky G.A. et al. A method to produce fluorescent ceramics on the basis of complex oxides with garnet structure. Patent 2711318 RF C2.2020. Бюл. № 2. (In Russian).
9. Shubov L.Ya., Borisova O.N., Doronkina I.G. Wastewatertechnologies (engineering protection of hydrosphere). Scientific and technical aspects of environmental protection. 2010. № 6. P. 2–128. (In Russian).
10. Doronkina I.G., Borisova O.N. Ecological and economic efficiency of waste water treatment processes. Service in Russia and abroad. 2015. Vol. 9. № 4 (60). P. 112–121. (In Russian).
11. Shubov L.Ya., Borisova O.N., Doronkina I.G. Increase of ecoefficiency of waste water treatmenttechnology. Service in Russia and abroad. 2014. № 1 (48). P. 153–162. (In Russian).
12. Revin V.V., Senin P.V., Dolganov A.V. A water defluoridation method. Patent 2711741 RF C1.2020. Bul. № 3. (In Russian).
13. Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V. et al. A self-hardening composition based on polydimethylsiloxane. Patent 2712558 RF C1.2020. Bul. № 4. (In Russian).
14. Borisova O.N., Shubov L.Ya. Development and research of technology of solid waste biodegradable fractionseparation. Service in Russia and abroad. 2011. № 1 (20). P. 242–251. (In Russian).
15. Shubov L.Ya., Borisova O.N. On optimization of solid wastes control in housing and public utilities. ZhKH. 2013. № 11. P. 20–29. (In Russian).
16. Grechishnik V.S., Borisova O.N. An experience of solid waste processing and the technology development tendency. In Proc. Modern problems of tourism and service. Materials of All-Russian theoretical conference of postgraduates and young scientist. 2013. P. 128–132. (In Russian).
17. Ivanov LA., Bokova E.S., Muminova S.R., Katuhin L.F. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part I. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no. 1, pp. 27–34. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-1-27-34.
18. Dolmatov V.Yu., Rudenko D.V., Lisitsin O. N. et al. A method to obtain detonation nanodiamonds. Patent 2712551 RF C1.2020. Bul. № 4. (In Russian).
19. Ivanov LA., Borisova O.N., Muminova S.R. The inventions in nanotechnologies as practical solutions. Part I. Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no. 1, pp. 91–101. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-91-101.
20. Leivi A.Ya., Yalovez A.P. A method to apply thin metal coatings. Patent 2712681 RF C1. 2020. Бюл. № 4. (In Russian).
21. Predtechensky M.R., Muradyan V.E., Silchenko E.V. et al. A cloth with antistatistical properties. Patent 2712912 RF C1.2020. Bul. № 4. (In Russian).
22. Anrau Ch.D., Rise D.L. Nanoparticles generating device. Patent 2712778 RF C2. 2020. Bul. № 4. (In Russian).
23. Ivanov LA., Razumeev K.E., Bokova E.S., Muminova S.R. The inventions in nanotechnologies aspractical solutions. Part V. Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no. 6, pp. 719–729. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-6-719-729.
24. Skvortsova A.N., Farmakovsky B.V., Geraschenkov D.A. et al. A method to obtain functional coating on the basis of aluminium-carbon nanofibers. Patent 2709688 RF C1. 2019. Bul. № 35. (In Russian).
25. Gvozdev A.A., Komarova T.A., Baranov A.V. et al. A composition of additive for break-in oil used in gear running. Patent 2707596 RFC1. 2020. Bul. № 2. (In Russian).
26. Polyakov A.Yu., Lebedev V. A., Cieschi M.T. Eco-friendly iron-humicnanofertilizers synthesis for the prevention of iron chlorosis in soybean (*glycine max*) grown in calcareous soil. Frontiers in Plant Science.2019.Vol. 10. no. 413. DOI: 10.3389/fpls.2019.00413.
27. Popkov V.I., Tolstoy P., Nevedomskiy V.N. Peroxide route to the synthesis of ultrafine $\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite via successive ionic layer deposition. HELIYON. 2019. Vol. 5, no. 3. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01443.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Ivanov, Cand. Sci. (Eng.), Vice President of the Russian Academy of Engineering, Member of the International Journalist Federation; Gazetny per., block 9, bld. 4, Moscow, Russia, 125009, e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

Ivan A. Kapustin, Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, A.N. Kosygin Russian State University, Director General of JSC «Nauchno-proizvodstvennyy centr «Electrospinning», Moskovskaya str., (dist. Zheleznodorozhny), 8-89, Balashikha, Moscow region, Russian Federation, 143987, kapustin@bk.ru

Oksana N. Borisova, Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Russian State University of Tourism and Service; Glavnaya str., 99, Cherkizovo, Moscow region, Russian Federation, 141221, borisova-on@bk.ru

Zhanna V. Pisarenko, Doctor of Economics, Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, University emb., 7/9, St., Saint-Petersburg, 199034, Russian Federation, z.pisarenko@spbu.ru

Received: 31.01.2020.

Revised: 16.02.2020.

Accepted: 18.02.2020.



Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть II

Л.А. Иванов^{1*} , И.А. Капустин² , О.Н. Борисова³ , Ж.В. Писаренко⁴

¹ Российская инженерная академия, г. Москва, Россия;

² Российский государственный университет им. А. Н. Косыгина г. Москва, Россия;

³ Российский государственный университет туризма и сервиса, пос. Черкизово, Московская область, Россия;

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

*Контакты: e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: В реферативной форме проводится обзор изобретений. Результаты творческой деятельности ученых, инженеров и специалистов, в т.ч. и изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов позволяют в строительстве, жилищно-коммунальном хозяйстве, смежных отраслях экономики добиться значительного эффекта. Например, изобретение «Способ получения металл-полимерных нанокомпозиционных материалов с наночастицами металлов» относится к способу получения полимерных изделий с наночастицами серебра или меди, предназначенных для широкого применения в различных отраслях науки и техники, а также в качестве антибактериального материала. Изобретение обеспечивает экологически чистый и безреагентный способ получения полимерных изделий с наночастицами металла размером от 5 до 15 нм при расширении круга полимеров – полукристаллическими и аморфными стеклообразными.

Изобретение «Эксфолиированный полиуретановый нанокомпозит с полифторалкильными группами» относится к области создания композиционных и нанокомпозиционных материалов и может быть использовано для разработки материалов, применяемых в полимерной индустрии, в частности, для изготовления монолитных спортивных, гидроизоляционных и кровельных покрытий, строительных герметиков и изделий триботехнического назначения.

Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий: способ получения металлического нанопорошка из отходов свинцовой бронзы в дистиллированной воде, способ изготовления коллекторных пластин, способ обесфторивания воды, эксфолиированный полиуретановый нанокомпозит с полифторалкильными группами, многоцелевая пластиичная смазка для тяжелонагруженных узлов трения, термостабилизирующее устройство для проведения нанокалориметрических измерений, самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана и др.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанотехнологии в строительстве, нанопорошковые материалы, нанокомпозиционные материалы, наночастицы, нанокалориметрические измерения.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Иванов Л.А., Капустин И.А., Борисова О.Н., Писаренко Ж.В. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть II // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 71–76. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76.

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях использование изобретений ученых, инженеров и специалистов может способствовать эффективному решению задач импортозамещения и повышения производительности труда. Как известно, изобретение – это новое, обладающее существенными отличиями решение технической задачи, обеспечивающее положительный эффект (новые технологии, конструкции, новые вещества). В статье рассмотрены сущность, технический

результат, практическая значимость некоторых изобретений, относящихся к области нанотехнологий.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Способ получения металл-полимерных нанокомпозиционных материалов с наночастицами металлов (RU 2711427 C1)

Изобретение относится к способу получения полимерных изделий с наночастицами серебра или

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

меди, предназначенных для широкого применения в различных отраслях науки и техники, а также в качестве антибактериального материала [2]. Способ включает вытяжку полимерного изделия вытянутой формы в органическом растворителе, содержащем растворенную соль серебра или меди, по механизму крейзинга, или при пропитке открытой полимерной матрицы ФАЖС с растворенной солью серебра или меди. В качестве исходного полимера используют полукристаллические со степенью кристалличности от 20 до 80% или аморфные стеклообразные полимеры. Соль серебра или меди выбирают из бромида, хлорида или нитрата или их смеси.

Далее проводят сушку вытянутого на 150 или 200% изделия и воздействие на него ионизирующими облучением в присутствии водно-спиртовой среды с содержанием спирта, обеспечивающим деактивацию образующихся OH-радикалов. Облучение ведут с эффективной энергией квантов, обеспечивающей восстановление указанных ионов металлов и формирование наночастиц непосредственно в нанопористой структуре полимерной матрицы, например, при 16–25 кэВ. Изобретение обеспечивает экологически чистый и безреагентный способ получения полимерных изделий с наночастицами металла размером от 5 до 15 нм при расширении круга полимеров – полукристаллическими и аморфными стеклообразными.

Способ получения металлического нанопорошка из отходов свинцовой бронзы в дистиллированной воде (RU 2710707 C1)

Отходы свинцовой бронзы подвергают электроэррозионному диспергированию в дистиллированной воде при частоте следования импульсов 95...105 Гц, напряжении на электродах 190...200 В и емкости конденсаторов 65,5 мкФ, после чего ведут отделение наноразмерных частиц от крупноразмерных центрифугированием раствора [2]. Средние удельные затраты электроэнергии при производстве электроэррозионного порошка из отходов свинцовой бронзы составляет 2,4 кг/кВт·ч, что ниже других способов получения порошков из свинцовой бронзы. Достигается следующий технический результат: получение нанопорошков из отходов свинцовой бронзы с частицами правильной сферической формы с невысокими энергетическими затратами и экологической чистотой процесса способом электроэррозионного диспергирования (ЭЭД).

Нанопорошковые материалы, получаемые ЭЭД из отходов свинцовой бронзы, могут эффективно использоваться для нанесения износостойких, антифрикционных, коррозионностойких и противозадирных покрытий – для восстановления и упроч-

нения деталей машин горно-металлургической промышленности, автомобильного, трамвайно-троллейбусного и судового транспорта, энергетического и нефтегазового оборудования, а также для напыления декоративных покрытий.

Способ изготовления коллекторных пластин (RU 2710758 C1)

Изобретение относится к электромашиностроению, в частности к технологии изготовления коллекторных пластин, используемых в электрических машинах постоянного тока, и может быть использовано на машиностроительных предприятиях, выпускающих электрические машины постоянного тока. Коллекторы электрических машин работают при высоких окружных скоростях и механических нагрузках, подвержены динамическим воздействиям, поэтому к коллекторным пластинам предъявляются следующие требования: высокие электро- и теплопроводность, низкое и стабильное во времени переходное сопротивление, эрозионная и фрикционная стойкость, прочность, достаточная пластичность, более высокая температура разупрочнения, хорошая обрабатываемость [3].

Технический результат, на достижение которого направлено заявляемое техническое решение, заключается в расширении арсенала способов изготовления коллекторных пластин с одновременным увеличением их прочности и электропроводности, а также снижением усилий прессования пластин. Готовят шихту в лопастном смесителе, прессуют трапецидальный профиль пластины на скошенных пuhanсонах, после чего ведут спекание при температуре 800°C в течение 45 минут и калибровку под давлением 5 т/см². Шихту готовят из 98,5 мас.% медного электролитического порошка и 1,5 мас.% модифицированных медью углеродных нанотрубок. В шихту добавляют смазку в количестве 2,0 мас.% от веса шихты. Смазку получают смещиванием 50 мас.% индустриального масла и 50 мас.% керосина. Обеспечивается увеличение прочности и электропроводности коллекторных пластин, а также снижение усилий прессования пластин.

Многоцелевая пластичная смазка для тяжелонагруженных узлов трения (RU 2711022 C1)

Изобретение относится к композиции многоцелевой пластичной смазки для тяжелонагруженных узлов трения, которая может быть использована в механизмах различного назначения мобильной техники и стационарного оборудования [4]. Применение пластичных смазочных материалов в тяжелонагруженных узлах трения требует наличия в их

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

составе противоизносных/противозадирных присадок, и/или мелкодисперсных добавок и наполнителей (дисульфиды молибдена и вольфрама, графит, фторопласт, сажа), и/или наноструктурированных функциональных добавок различной природы.

Многоцелевая пластичная смазка содержит, мас.%: загуститель – 4,0–25,0; наноструктурированную функциональную добавку – наноразмерные частицы бората и/или карбоната кальция – 0,5–5,0; антиокислитель – 0,2–0,5; ингибитор коррозии – 0,0–2,0; присадку с противоизносными и/или противозадирными свойствами – 0,0–3,0; твердый наполнитель – 0,0–20,0; базовое масло – до 100. Достигаемый технический результат заключается в снижении износа и предотвращении задира за счет образования в пограничном слое прочной хемосорбционной пленки, защищающей поверхности трения, и модификации волокон загустителя наноразмерными частицами бората и/или карбоната кальция в процессе формирования структурного каркаса пластичных смазок.

Эксфолиированный полиуретановый нанокомпозит с полифторалкильными группами (RU 2711458 С2)

Изобретение относится к области создания композиционных и нанокомпозиционных материалов и может быть использовано для разработки материалов, применяемых в полимерной индустрии, в частности, для изготовления монолитных спортивных, гидроизоляционных и кровельных покрытий, строительных герметиков и изделий триботехнического назначения [5]. Описывается эксфолиированный полиуретановый нанокомпозит с полифторалкильными группами. Композит включает олигобутадиендиол, полиметиленполифениленполиизоцианат с содержанием изоцианатных групп 29,3 мас.%, глицерин, дибутилдилауринат олова и модификатор. Причем модификатор представляет собой монтмориллонит, предварительно диспергированный с 1,1,3-тригидроперфторпропанолом-1 в ультразвуковом поле с частотой ультразвука 40 кГц при 30°C в среде н-гептана. Изобретение обеспечивает нанокомпозит с повышенной термоокислительной устойчивостью и гидрофобностью.

Термостатирующее устройство для проведения нанокалориметрических измерений (RU 2711563 С1)

Изобретение относится к области приборостроения и может быть использовано для проведения комбинированных *in-situ* исследований структуры и теплофизических свойств материалов различного типа в широком температурном интервале [6]. Заявляемое устройство для термостатирования нанокалориметрических сенсоров нового поколения

позволяет размещать внутри корпуса несколько различных типов нанокалориметрических сенсоров (XEN-40014, XEN T08, FlashDSC chip). Устройство может быть интегрировано в приборы для измерения теплофизических и структурных параметров образцов. Устройство расширяет возможности методов нанокалориметрии за счет реализации возможности нагрева образца до 450°C и охлаждения образца до -20°C. Кроме того, конструкция устройства позволяет использовать сенсоры, имеющие две активные зоны, одну из которых можно использовать в качестве эталонной ячейки.

Устройство включает корпус, выполненный с возможностью подключения к коннектору и снабженный окнами из рентгенопрозрачного материала, в котором размещен нанокалориметрический сенсор, элемент Пельтье прямоугольной формы, теплоотводящая пластина, изготовленная из материала с хорошей теплопроводностью, система жидкостного охлаждения, вмонтированная в корпус. Теплоотводящая пластина снабжена отверстием для прохождения излучения, а сенсор с исследуемым образцом расположен на этой пластине с обеспечением размещения активной части сенсора в проекции отверстия. В корпус встроены электрические платы для возможности подключения различных сенсоров. Технический результат – повышение качества проводимых исследований.

Субнаносекундный ускоритель электронов (RU 2711213 С1)

Изобретение относится к субнаносекундному ускорителю электронов [7]. Устройство содержит источник наносекундных высоковольтных импульсов, газонаполненный формирователь субнаносекундных импульсов напряжения и ускорительную трубку. Корпус формирователя выполнен разъемным и состоит из двух секций, между которыми герметично установлена вставка, на которой посредством конического полого изолятора закреплен внутренний проводник второй формирующей линии, вставка соединена со второй секцией при помощи центральных элементов с обеспечением взаимных радиальных биений проводников второй формирующей линии не более 0.2 мм, в первой секции расположена первая формирующая линия, во второй секции расположены передающая линия и ускорительная трубка, передающая линия выполнена с временем пробега импульса 0.3–0.5 нс и с волновым сопротивлением в пределах 40–80 Ом, внутренний проводник передающей линии на участке, примыкающем к изолятору трубки, содержит биконический радиальный выступ, срезающий зазор образован между выступом и стержневым электродом, установленным напротив выступа.

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Техническим результатом является расширение эксплуатационных возможностей ускорителя с сохранением его выходных параметров за счет уменьшения длины формирователя, повышения простоты обслуживания и надежности работы при наличии вибраций и других дестабилизирующих факторов, а также за счет улучшения взаимной соосности проводников второй формирующей линии.

Способ получения люминесцентной керамики на основе сложных оксидов со структурой граната (RU 2711318 С2)

Изобретение относится к способам получения керамических люминесцентных и сцинтилляционных материалов [8]. Такие материалы находят применение в качестве сцинтилляторов для систем рентгеновской компьютерной томографии, досмотровой техники и др., а также в качестве люминофоров для систем твердотельного освещения. Заявленный способ позволяет получать наноструктурированные порошки и люминесцентную керамику на их основе, содержащую одновременно Gd, Ga, Ce, Al и необязательно Y.

Способ включает следующие последовательные стадии: приготовление водных растворов солей исходных компонентов с точно известными концентрациями, объединение этих растворов в необходимом количестве для обеспечения требуемого состава компонентов, приготовление раствора осадителя, приливание растворов исходных компонентов в раствор осадителя, отделение осадка, сушку, термообработку при температуре 800–1000°C, компактирование и спекание при температуре не менее 1500°C. Для соблюдения стехиометрии растворы исходных компонентов разделяют на 2 или более группы и проводят их осаждение раздельно, причём количество осадителя выбирают таким образом, чтобы обеспечить наиболее полное осаждение входящих в группу компонентов. Гадолиний и галлий входят в разные группы. Полученные осадки смешивают, проводят их совместную сушку и затем – термообработку полученного продукта и все последующие стадии. Техническим результатом заявленного изобретения является возможность получения люминесцентной керамики на основе сложных оксидов со структурой граната точно заданного состава.

Способ обесфторивания воды (RU 2711741 С1)

Изобретение относится к водоочистке [9–11]. Технический результат заключается в удалении ионов фтора из природной и водопроводной воды за счет селективного связывания фторид-ионов в способе обесфторивания воды, который обладает высокой характеристикой адсорбционной емкости, является

безопасным, простым и доступным, за счет использования бактериальной целлюлозы, модифицированной нанослоем оксида алюминия (Al_2O_3) [12].

Сущность изобретения заключается в том, что способ обесфторивания воды включает фильтрацию воды через фильтрующую конструкцию цилиндрической формы, в которой расположена система, состоящая из слоя диоксида кремния толщиной 5 см, слоя гранулированного активированного угля толщиной 10 см и слоя сорбента толщиной 0,5 см. Сорбент включает материал на основе бактериальной целлюлозы, модифицированной нанослоем Al_2O_3 . Толщина нанослоя Al_2O_3 составляет, предпочтительно, 50 нм или 100 нм.

Новизна заявленного способа заключается в использовании в качестве матрицы материала на основе бактериальной целлюлозы, обладающей уникальной комбинацией необходимых свойств: высокая степень кристалличности с большим количеством на поверхности «якорных» гидроксильных групп, что способствует образованию прочного наноразмерного слоя из Al_2O_3 .

Самоотверждающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана (RU 2712558 С1)

Резины, клеи и герметики на основе полидиметилсилоксана находят свое применение во многих областях промышленности и в быту благодаря ряду уникальных свойств, таких как высокая термическая стойкость, морозостойкость, высокие электроизоляционные характеристики, устойчивость к термическому, термоокислительному, ультрафиолетовому воздействию, биологическая инертность. Основным недостатком эластомерных материалов на основе полидиметилсилоксана, вызванная слабым межмолекулярным взаимодействием цепей полимера, является низкая механическая прочность.

Технический результат, достигаемый при реализации заявляемого изобретения, заключается в расширении номенклатуры эластомерных кремнийорганических композиций за счет создания новой самоотверждающейся прозрачной композиции на основе полидиметилсилоксана, обладающей высокой прочностью [13]. Заявляемый технический результат достигается за счет создания самоотверждающейся композиции, состоящей из полидиметилсилоксана с концевыми 3-аминопропил-диаллоксисильными группами и наногеля.

Способ обогащения и переработки твердых коммунальных отходов (RU 2542116 С2)

Технической задачей изобретения является повышение эффективности обогащения и переработки

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

твёрдых коммунальных отходов, снижение расходов на переработку ТБО, обеспечение непрерывного режима работы [14–16].

Поставленная техническая задача решается таким образом, что в способе комплексной переработки ТБО, включающем сортировку отходов с выделением биоразлагаемой фракции крупностью от –60 до –100 мм, ее подвергают гравитационной сепарации с получением концентрата и хвостов, при этом концентрат гравитационной сепарации подвергают последовательно термообработке (при 150°C в течение 1,5 ч до содержания влаги 38–40%), дроблению (в дробилке ударно-режущего действия), грохочению по классу 20 мм с получением подрешетного и надрешетного продукта, сушке подрешетного продукта (до 10–12% влаги) и его дроблению в валковой дробилке, грохочению продукта дробления по классу 5 мм и 10 мм с получением подрешетного и надрешетного продуктов, раздельному дроблению подрешетных продуктов в валковой дробилке, грохочению продуктов дробления по классам 2 мм и 5 мм с получением подрешетных продуктов и их объединением в готовый продукт (пищевая фракция, не содержащая вредных механических примесей); все надрешетные продукты операций грохочения из процесса сортировки выводятся и направляются либо на захоронение либо в термическую переработку (содержат макулатуру, кожу, текстиль, резину, пластмассу, дерево).

Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий:

- Способ получения модифицированных углеродных нанотрубок [17].
- Способ получения детонационных наноалмазов [18].

- Способ получения нанокомпозитного материала на основе алюминия [19].
- Способ нанесения тонких металлических покрытий [20].
- Ткань с антистатическими свойствами [21].
- Устройство генерирования наночастиц [22].
- Способ получения упрочненного нанокомпозита с дополнительными свойствами [23].
- Способ получения функционального покрытия на основе алюминий-углеродных нановолокон [24].
- Композиция добавки к приработочному маслу для обкатки редукторов [25].
- Синтез экологически чистых железогуминовых наноудобрений [26].
- Получение ультрадисперсного нанокомпозита [27].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Известно, что именно **популяризация и внедрение изобретений** является важным фактором успеха многих преуспевающих компаний. Например, General Electric, которая вошла в мировую историю как одна из самых инновационных компаний 20 века, является компанией, которая изначально попала в список индекса Доу-Джонса в 1896 году и до сих пор там находится. Поэтому надеемся, что публикуемая в данной рубрике информация будет востребованной и полезной для специалистов. Подтверждением того, что статьи из рубрики «Обзор изобретений» пользуются особой популярностью, является информация о количествах просмотров материалов, например, в полнотекстовой базе научных журналов открытого доступа OpenAcademicJournalsIndexOAJI (США), ссылка – <http://oaji.net/journal-detail.html?number=6931>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Способ получения металл-полимерных нанокомпозиционных материалов с наночастицами металлов // Патент РФ 2711427 МПК C1. 2020. Бюл. № 2./ Аржакова О.В., Долгова А.А., Рухля Е.Г. [и др.]
2. Способ получения металлического нанопорошка из отходов свинцовой бронзы в дистилированной воде // Патент РФ 2710707 МПК C1. 2020. Бюл. № 1. / Агеев Е.В., Агеева Е.В., Переверзев А.С.
3. Способ изготовления коллекторных пластин // Патент РФ 2710758 МПК C1. 2020. Бюл. № 2. / Дудкин Д.Г.
4. Многоцелевая пластиичная смазка для тяжелонагруженных узлов трения // Патент РФ 2711022 МПК C1. / 2020. Бюл. № 2. / Евстафьев А.Ю., Колыбельский Д.С., Порфириев Я.В. [и др.]
5. Эксфолиированный полиуретановый нанокомпозит с полифорталкильными группами // Патент РФ 2711458 МПК C2. / 2020. Бюл. № 2./ Кудашев С.В., Кусик Ю.С., Даниленко Т.И. [и др.]
6. Термостатирующее устройство для проведения нанокалориметрических измерений // Патент РФ 2711563 МПК C1. / 2020. Бюл. № 2. / Рычков А.А., Иванов Д.А., Мельников А.П.
7. Субнаносекундный ускоритель электронов // Патент РФ 2711213 МПК C1. / 2020. Бюл. № 2. / Юрьев А.Л., Лойко Т.В., Эльяш С.Л., Селезнев А.А.
8. Способ получения люминесцентной керамики на основе сложных оксидов со структурой граната // Патент РФ 2711318 МПК C2. / 2020. Бюл. № 2. / Гордиенко Е.В., Досовицкий А.Е., Досовицкий Г.А. [и др.]

ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

9. Шубов Л.Я., Борисова О.Н., Доронкина И.Г. Технологии сточных вод (инженерная защита гидросферы) // Научные и технические аспекты охраны окружающей среды. – 2010. – № 6. – С. 2-128.
10. Доронкина И.Г., Борисова О.Н. Эколого-экономическая эффективность технологических процессов очистки сточных вод // Сервис в России и за рубежом. – 2015. – Т. 9, № 4 (60). – С. 112-121.
11. Шубов Л.Я., Борисова О.Н., Доронкина И.Г. Повышение экоэффективности технологии очистки сточных вод // Сервис в России и за рубежом. – 2014. – № 1 (48). – С. 153-162.
12. Способ обесфторивания воды // Патент РФ 2711741 МПК C1. 2020. Бюл. № 3 / Ревин В.В., Сенин П.В., Долганов А.В.
13. Самоотвержающаяся композиция на основе полидиметилсилоксана // Патент РФ 2712558 МПК C1. / 2020. Бюл. № 4. / Мешков И.Б., Калинина А.А., Городов В.В. [и др.].
14. Борисова О.Н., Шубов Л.Я. Разработка и исследование технологии сепарации биоразлагаемой фракции твердых бытовых отходов // Сервис в России и за рубежом. – 2011. – № 1 (20). – С. 242–251.
15. Шубов Л.Я., Борисова О.Н. Об оптимизации управления твердыми бытовыми отходами в системе ЖКХ // ЖКХ. – 2013. – № 11. – С. 20–29.
16. Гречишkin В.С., Борисова О.Н. Практика переработки твердых бытовых отходов и тенденции развития технологии // Современные проблемы туризма и сервиса: Материалы Всероссийской научной конференции аспирантов и молодых ученых. – 2013. – С. 128–132.
17. Иванов Л.А., Бокова Е.С., Муминова С.Р., Катухин Л.Ф. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 1. – С. 27-34. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-1-27-34.
18. Способ получения детонационных наноалмазов // Патент РФ 2712551 МПК C1. 2020. Бюл. № 4. / Долматов В.Ю., Руденко Д.В., Лисицын О.Н. [и др.].
19. Иванов Л.А., Борисова О.Н., Муминова С.Р. Изобретения в области нанотехнологий, направленные на решение практических задач. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 1. – С. 91–101. – DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-91-101.
20. Способ нанесения тонких металлических покрытий // Патент РФ 2712681 МПК C1. / 2020. Бюл. № 4. / Лейви А.Я., Яловец А.П.
21. Ткань с антистатическими свойствами // Патент РФ 2712912 МПК C1. 2020. Бюл. № 4. / Предтеченский М.Р., Муратян В.Е., Сильченко Е.В. [и др.].
22. Устройство генерирования наночастиц // Патент РФ 2712778 МПК C2. 2020. Бюл. № 4. / Анрау Ч.Д., Райс Д.Л.
23. Иванов Л.А., Разумеев К.Э., Бокова Е.С., Муминова С.Р. Изобретения в области нанотехнологий, направленные на решение практических задач. Часть V // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 6. – С. 719–729. – DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-6-719-729.
24. Способ получения функционального покрытия на основе алюминий-углеродных нановолокон // Патент 2709688 РФ МПК C1. 2019. Бюл. № 35. / Скворцова А.Н., Фармаковский Б.В., Геращенков Д.А. [и др.].
25. Композиция добавки к приработочному маслу для обкатки редукторов // Патент 2707596 РФ МПК C1. / 2020. Бюл. № 2. / Гвоздев А.А., Комарова Т.А., Баранов А.В. [и др.].
26. Polyakov A.Yu., Lebedev V. A., Cieschi M.T. Eco-friendly iron-humicnanofertilizers synthesis for the prevention of iron chlorosis in soybean (*glycine max*) grown in calcareous soil. Frontiers in Plant Science. 2019. Vol. 10. no. 413. DOI: 10.3389/fpls.2019.00413.
27. Popkov V.I., Tolstoy P., Nevedomskiy V.N. Peroxide route to the synthesis of ultrafine $\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ nanocomposite via successive ionic layer deposition. HELIYON. 2019. Vol. 5, no. 3. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e01443.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, вице-президент Российской инженерной академии, член Международной федерации журналистов; Газетный пер., д. 9, стр. 4, г. Москва, Россия, 125009, e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

Капустин Иван Александрович, канд. техн. наук, доцент, Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина, генеральный директор ООО «Научно-производственный центр «ЭлектроСпиннинг», ул. Московская (мкр. Железнодорожный), 8-89, г. Балашиха, Московская область, Россия, 143987, kapustin@bk.ru

Борисова Оксана Николаевна, канд. техн. наук, доцент, Высшая школа сервиса, Российский государственный университет туризма и сервиса; ул. Главная, 99, пос. Черкизово, Московская область, Россия, 141221, borisova-on@bk.ru

Писаренко Жанна Викторовна, доктор экономических наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, Университетская наб., д. 7-9, Санкт-Петербург, Россия, 199034, z.pisarenko@spbu.ru

Статья поступила в редакцию: 31.01.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 16.02.2020.

Статья принята к публикации: 18.02.2020.



Conversion of limestone-limestone mining waste by impregnation with polysulfide solutions

I.A. Massalimov^{1*} , B.I. Massalimov² , B.S. Akhmetshin¹ , F.K. Urakaev³ , M.M. Burkitbaev⁴

¹ Bashkir State University, Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia;

² Physics Institute. P.N. Lebedev RAS, Moscow, Russia;

³ Institute of Geology and Mineralogy Sobolev SB RAS, Novosibirsk, Russia.

⁴ Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

* Corresponding author: e-mail: ismail_mass@mail.ru

© Authors, 2020

ABSTRACT: The data of studies on the effectiveness of impregnating Aquastat waste generated as a result of the development of limestone-shell rock deposits are presented. As a result of sand impregnation, the water absorption coefficient as a result underwent a significant decrease from 7 to 17 times, while the water absorption coefficient decreases from 32.5% for the initial to 1.9% impregnated. Even treatment with low concentrated ($\rho = 1.17 \text{ g} / \text{cm}^3$) calcium polysulfide solution made the water absorption coefficient to decrease to a value of 4.5%. As a result of impregnation of crushed stone from limestone-limestone with a solution of calcium polysulfide, the water absorption coefficient decreases from 25.0% for untreated to 5.2% for treated, and the decrease in the coefficient of water absorption is greater for concentrated solutions. It was found that a solution density of 1.24 g/cm^3 is sufficient to reduce the water absorption coefficient to a value of 5.2%, the same as for a density value of 1.35 g/cm^3 . Comparison of the results of impregnation with «Aquastat» solution and sulfur melt showed that as a result of treatment with sulfur melt, the water absorption coefficient decreases by 13.3 and strength increases by 2 times, and as a result of impregnation with «Aquastat» solution decreases by 4.62%, strength increases by 1.35 times. Despite the high efficiency of sulfur melt processing, such treatment has drawbacks associated with the use of autoclave technology and high temperatures.

The results of the modification of sand and crushed stone from shell rock by impregnating it with the «Aquastat» solution, a significant decrease in the water absorption parameter, an increase in compressive strength, revealed the possibility of using impregnated crushed stone as the layer material lying at the base of the road structures of local roads in the form of crushed stone and sand instead of the more expensive imported crushed stone.

KEYWORDS: limestone, shell lime, sulfur, impregnation, strength, waste, hydrophobization, polysulfide.

ACKNOWLEDGMENTS: The authors thank the PCF of the Republic of Kazakhstan and the Skolkovo Foundation for their support.

FOR CITATION: Massalimov I.A., Massalimov B.I., Akhmetshin B.S., Urakaev F.K., Burkitbaev M.M. Conversion of limestone-limestone mining waste by impregnation with polysulfide solutions. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no. 2, pp. 77–83. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83.

INTRODUCTION

Shell rock is a type of porous limestone, consisting of mollusks shells, sand and clay that pressed for thousands of years under high pressure and temperatures. The material is given to man by nature and is completely ready for use. The large distribution of limestone makes it possible to extract it in various regions of the world [1–6]. The majority of large deposits are confined to the western part of Russia. There are quarries for the extraction of this stone in the Voronezh, Tula, Belgorod, Arkhangelsk and

Vologda regions. Limestone is also mined in the North Caucasus, the Urals, in certain regions of Siberia and in the Moscow region. The most profitable deposits are located in the central regions of the European territory of Russia. The Chelyabinsk region has the largest reserves in the Urals, and in Siberia: Novosibirsk, Kemerovo regions and the Krasnoyarsk Territory. There were explored 122 limestone deposits in Kazakhstan, suitable for lime production, and the reserves of these deposits are very extensive. Kazakhstan can be considered as a Klondike for the production of various types of lime and has an

excellent regional location for the supply of limestone and finished lime to neighboring regions and countries of the Customs Union.

Shell rock mined in quarries often has a widely developed capillary system in its microstructure, filled with air. Due to this fact, the stone has high noise-canceling properties and minimal thermal conductivity, which allows to save on expensive energy resources. For the extraction of shell rock, explosive, excavator, and combine methods are used, and a lot of waste is generated in the form of crushed stone and small crumbs, which can be used during construction and road filling. Despite the widespread use of limestone-shell rock in construction, it is necessary to note some of its shortcomings, which can reduce the operational characteristics and durability of building materials. This material is hygroscopic, has a significant porosity of 22–50%, gradually dissolves in water, the dissolution rate increases when exposed to groundwater and precipitation saturated with acidic compounds, which determines its relatively low frost resistance (frost resistance grade F15–F35) and a decrease in strength upon saturation with water, the softening coefficient is 0.6–0.9. Thus, the issues of protection of building materials from limestone-shell rock from moisture and increasing their durability are relevant [7–9].

One of the simplest and most technologically advanced methods for solving the problem of improving operational properties and increasing durability is impregnation with polysulfide solutions. So, an impregnation was carried out for shell rock, providing deep penetration of the polysulfide solution into the material [10]. As a result, it was shown that the impregnation of limestone-shell rock with polysulfide solutions improves the operational properties and increases the durability of wall, facing and

road building materials based on it, exposed to atmospheric influences.

It should also be noted that in many quarries in Russia and the Republic of Kazakhstan, as a result of the barbaric mining of limestone in order to use it as a facing material, a significant amount of limestone has accumulated in the form of sand of various fractions, the improvement of its operational characteristics along with crushed stone would make it possible to obtain a very important building material sand for road construction. The positive results of the use of polysulfide solutions can serve as an incentive for the processing of waste from limestone quarries of limestone (in the form of sand and gravel), which in the natural state do not possess the set of physicochemical properties necessary for their use in road and industrial construction [11–13]. Thereby, an experiment was conducted on the impregnation of limestone sand and crushed stone in order to reduce the water absorption parameter, using the polysulfide solution treatment technique [14–17].

MAIN PART

To modify the properties, we used sand as screening of limestone-shell rock of the Beineu deposit of the Mangistau region of a fraction of 2.5 mm, which is formed when crushed stone is obtained from limestone-shell rock. The indicated fraction of sand was impregnated with solutions of calcium polysulfide of various densities, Fig. 1 shows images of sand of the initial 1a and impregnated with a solution of calcium polysulfide with a density of 1.24 g/cm^3 for 1 hour.

Fig. 1 shows that the impregnation leads to a noticeable change in the color of sand, and studies have shown that the impregnation of sand led to a noticeable

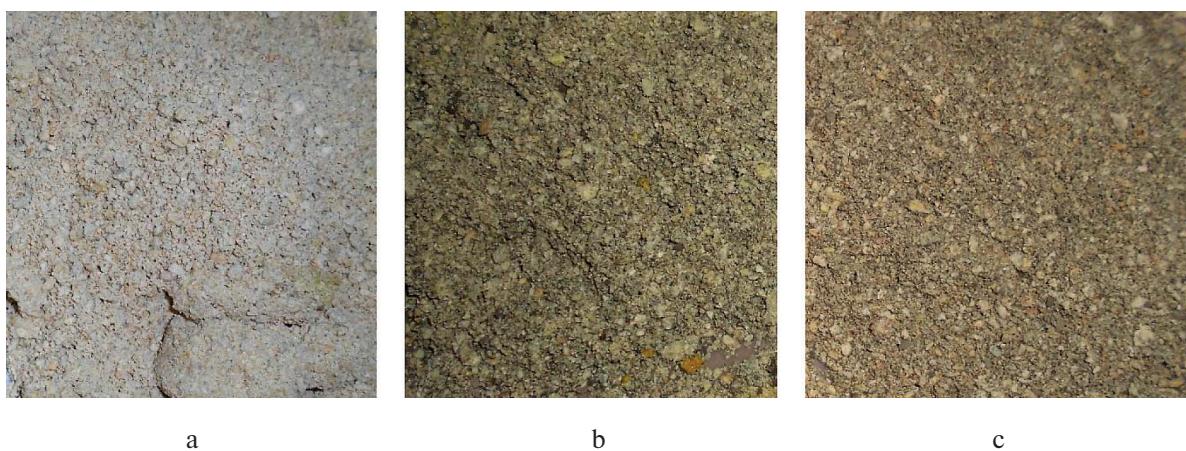


Fig. 1. Sand fraction 2.5 mm from the screening of limestone-shell rock, a – the original, b – impregnated with a solution of «Aquastat» with a density of 1.24 g/cm^3 for 30 minutes; c – impregnated with the Aquastat solution with a density of 1.24 g/cm^3 for 60 minutes

Table 1

Physico-mechanical properties of sand from limestone-shell rock, fraction 2.5 mm, impregnated in solutions of calcium polysulfide of various densities

No	The density of the solution, g/cm ³	The degree of prop, %, 1 h	Bulk density, g/cm ³	The coefficient of water absorption, %
original	—	—	0.551	32.5
1	1.16	14.25	0.701	4.5
2	1.17	17.17	0.679	3.5
3	1.19	17.33	0.678	2.2
1	1.20	17.68	0.683	2.6
5	1.22	19.27	0.697	2.5
4	1.24	21.69	0.693	2.0
6	1.35	22.64	0.704	1.9

increase in bulk density in the range from 23–28% and an increase in the degree of impregnation (increase in the weight of the impregnated sample). The coefficient of water absorption as a result of impregnation decreased repeatedly from 7 to 17 times (see table 1). Even when processing with a low-concentrated ($\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$) calcium polysulfide solution, the water absorption coefficient decreased to a value of 4.5%, an increase in the solution concentration led to a further decrease in the water absorption coefficient to 1.9%.

In experiments on the modification of crushed stone of limestone-shell rock, samples of the Beineu deposit of the Mangistau region were used. To study the effect of the concentration of the impregnating solution on its water absorption, samples of limestone rubble were impregnated with solutions of calcium polysulfide of various densities; the appearance of the original (unimpregnated) gravel and impregnated samples is shown in Fig. 2.

The impregnation was carried out by immersion of samples of crushed stone from limestone-shell rock (fraction 10–20 mm.) in solutions for one hour (see Fig. 2), the results of measuring the bulk density and water absorption coefficient are shown in table 2.

Data given in table 2 show that the impregnation of crushed stone as well as sand in solutions of calcium polysulfide of various densities leads to a significant decrease in the coefficient of water absorption, at the same time, bulk density increases slightly. As a result of impregnation of crushed stone from limestone-shell rock with a solution of calcium polysulfide, the bulk density of crushed stone increased by an average of 2.4%. From table 2 it is also seen that the water absorption of the initial samples is 25.0%, and treatment with a solution with the lowest density equal to 1.17 g/cm^3 leads to a threefold decrease in this parameter, and a parameter value of 8.1% is achieved. It was found that a gradual



a



b

Fig. 2. Impregnation of crushed stone samples by immersion in «Aquastat» solutions of various densities in the range from $\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$ to $\rho = 1.35 \text{ g/cm}^3$; a – impregnation of crushed stone samples; b – the appearance of the samples

Table 2

Dependence of bulk density and coefficient of water absorption of crushed stone on the density of the «Aquastat» impregnating solution

№	bulk density ρ , g/cm ³	solution density ρ , g/cm ³	water absorption, %
original	—	0.675	25.0
1	1.17	0.685	8.1
2	1.19	0.697	7.9
3	1.20	0.679	7.5
4	1.22	0.686	6.5
5	1.24	0.682	5.2
6	1.35	0.691	5.2

increase in the density of the impregnating solution leads to a monotonic decrease in the coefficient of water absorption. The smallest value of the parameter of water absorption which equals to 5.2% belongs to a sample impregnated with a solution of calcium polysulfide with a maximum density of 1.35 g/cm³. It was found that solution density of 1.24 g/cm³ is sufficient to reduce the water absorption coefficient to a value of 5.2%, the same as for a density value of 1.35 g/cm³. The latter is important because it allows for hydrophobization of crushed stone and sand to dispense with solutions of a density of no more than 1.24 g/cm³, which are much easier to prepare than more concentrated with a density of 1.35 g/cm³.

It should be noted that traditionally sulfur in construction was used as a melt [18–20], which was used to impregnate building materials. For comparison, the method of hydrophobization with a polysulfide solution and a sulfur melt is shown in Table 3 below, which shows the values of a number of parameters of limestone rubble impregnated under different conditions. The comparison shows

a significant increase of 2.1 times the compressive strength during the treatment with sulfur melt, while the treatment with a solution of calcium polysulfide leads to an increase in this parameter by 1.36 times. The water absorption of crushed stone during treatment with a solution of calcium polysulfide decreases by 4.6 times, and when treated with a molten sulfur it decreases by 13 times.

But when comparing the effectiveness of the methods used, it is necessary to take into account the difficulties of using a sulfur melt in order to hydrophobize building materials. Impregnation of materials with a sulfur melt includes a number of successive technological processes: heating of sulfur to 150°C; drying and heating products at a temperature of 130–140°C; immersion of products in the melt and impregnation; extraction of products from molten sulfur and their cooling. To carry out effective sulfur melt impregnation, it is necessary to use a sealed bath equipped with a vacuum system. As practice has shown, the following disadvantages are also inherent in the method of impregnation of concrete products with a sulfur melt. Firstly,

Table 3

Dependence of strength and coefficient of water absorption of crushed stone during treatment with calcium polysulfide solution and sulfur melt. Designations in the table: ND – regulatory documents on test methods; 1 – control sample; 2 – processed sample

The name of indicators	ND	Solution impregnation Aquastat $\rho = 1.24 \text{ g/cm}^3$, temperature 24°C, 1 hour		Sulfur melt impregnation temperature 160°C, 30 min	
		1	2	1	2
Density, g/cm ³	GOST 9758	792	801	763	842
The compressive strength in the cylinder, MPa	GOST 9758	0.53	0.72	0.58	1.24
Water absorption, %	GOST 9758	24.0	5.2	28.0	2.1

for the implementation of sulfur melt impregnation, it is necessary to heat both sulfur and concrete products to a temperature of 140–150°C, which significantly increases the energy intensity of the process. In addition, heating products to such temperatures can cause stresses in the material and lead to a decrease in strength. Secondly, due to the relatively high viscosity of the sulfur melt, it is necessary to use evacuation or overpressure, which greatly complicates and increases the cost of sulfur melt impregnation technology.

It should also be noted that the process is sensitive to temperature fluctuations, since sulfur is liquid only in a certain temperature range. Therefore, in spite of a marked improvement in the characteristics (water absorption, frost resistance, mechanical strength, chemical resistance) of sulfur-impregnated concrete, this method was not widely used, even despite the environmental safety of the impregnated products. The disadvantage in this method is the difficulty of impregnation from the molten state. Currently, products impregnated with molten sulfur are used in special cases when it is necessary to protect concrete from aggressive environments (acidic environments and saline solutions) [21–22].

FINDINGS

1. Research data on the efficiency of impregnation with polysulfide solutions of sand and gravel formed during the development of limestone-shell rock deposits and their use in road dumping have been presented. As in earlier studies, impregnation allows polysulfide molecules to penetrate into the pore structure of limestone-limestone and, when the material dries, sulfur nanoparticles crystallize from its polysulfide solution in its pores, partially filling the pore space and forming a protective, durable,

insoluble hydrophobic coating that impedes the penetration of water into the shell pores.

2. As a result of sand impregnation, the water absorption coefficient drastically decreases from 7 to 17 times, the water absorption coefficient decreases from 32.5% for the initial to 1.9% impregnated. Even when treated with a weakly concentrated ($\rho = 1.17 \text{ g/cm}^3$) calcium polysulfide solution, the water absorption coefficient decreased to a value of 4.5%.

3. As a result of impregnation of crushed stone from limestone-limestone with a solution of calcium polysulfide, the coefficient of water absorption decreases from 25.0% for untreated to 5.2% for treated, and the decrease in the coefficient of water absorption is greater for concentrated solutions. It was found that a solution density of 1.24 g/cm^3 is sufficient to reduce the water absorption coefficient to a value of 5.2%, the same as for a density value of 1.35 g/cm^3 .

4. Comparison of the results of impregnation with «Aquastat» solution and sulfur melt showed that as a result of treatment with sulfur melt, the water absorption coefficient decreases by 13.3 and strength increases by 2 times, and as a result of impregnation with «Aquastat» solution decreases by 4.62%, strength increases by 1.35 times. Despite the high efficiency of sulfur melt processing, such treatment has drawbacks associated with the use of autoclave technology and elevated temperatures.

5. The results of the modification of sand and crushed stone from shell rock by impregnating it with «Aquastat» solution, a significant decrease in the parameter of water absorption, increased compressive strength, revealed the possibility of using impregnated crushed stone as the layer material lying in the base of road structures of local roads in the form of crushed stone and sand instead of more expensive imported rubble.

REFERENCES

1. Hambartsumyan N.V. Building rocks for the production of wall and facing materials. Moscow, MGI, 1982. 282 p. (In Russian).
2. Sementovsky Yu.V. Facing stones: Reference book. Scientific. ed. A.S. Filko; Ministry of nature resources of the Russian Federation. Moscow, Geoinformmark, 1998, 25 p. (In Russian).
3. Sementovsky Yu.V. Limestone: Reference book. Scientific. ed. A.S. Filko; Ministry nature resources of the Russian Federation. Moscow, Geoinformmark, 1999, 19 p. (In Russian).
4. Mountain Encyclopedia. Ch. ed. E.A. Kozlovsky; Editors: M.I. Agoshkov, N.K. Baibakov, A.S. Boldyrev et al. Moscow, Sov. Encyclopedia, 1985, V. 2, 575 p. (In Russian).
5. Bakka N.T., Ilchenko N.T. Facing stone. Geological, industrial and technological assessment of deposits: Reference book. Moscow, Nedra, 1992, 303 p. (In Russian).
6. Natural facing stones of Kazakhstan: reference book. Ed. A.A. Abdullina, H.A. Bespayeva, E.S. Votsalevsky, S.Zh. Daukeeva, L.A. Miroshnichenko. Almaty: Information-analytical center of geology and mineral resources of the Republic of Kazakhstan. (In Russian).

7. Bazhenov Yu.M. Concrete Polymers. Moscow, Stroyizdat, 1983. 472 p. (In Russian).
8. Ramachandran V., Feldman R., Baudouin J. The science of concrete. Physico-chemical concrete science. Per. from English Under the editorship of V.B. Moscow, Stroyizdat, 1986, 278 p. (In Russian).
9. Pokrovsky N.S. Impregnating concrete waterproofing. Moscow, Energy. 1964, 112 p. (In Russian).
10. Massalimov I.A., Chuykin A.E., Massalimov B.I., Urakaev F.H., Uralbekov B.M., Burkibaev M.M. Improvement of operational properties of shell limestone building materials by polysulfide solution impregnation. Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 3, pp. 66–80. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-66-80. (In Russian).
11. Massalimov I.A., Chuykin A.E., Massalimov B.I., Urakaev F.H., Uralbekov B.M., Burkibaev M.M. Improvement of operational properties of shell limestone building materials by polysulfide solution impregnation. Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 3, pp. 66–80. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-66-80. (In Russian).
12. Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Massalimov I.A. Pore structure modification of cement concretes by impregnation with sulfur-containing compounds. Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 63–72. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-63-72.
13. Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Massalimov I.A. Pore structure modification of cement concretes by impregnation with sulfur-containing compounds. Nanotechnologies in Construction. 2015, Vol. 7, no. 1, pp. 63–72. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2015-7-1-63-72.
14. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Massalimov B.I., Urakaev F.H., Uralbekov B.M., Burkibaev M.M. Hydrophobization of dense and fine concrete by polysulfide solutions. Nanotechnologies in Construction. 2016, Vol. 8, no. 5, pp. 85–99. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2016-8-5-85-99. (In Russian).
15. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution. Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA). June 2013. Vol. 2. Issue 2. pp. 19–24.
16. Massalimov I.A., Yanakhmetov R.R., Chuikin A.E., Khusainov A.N., Mustafin A.G. The method of processing building materials with polysulfide solutions. Patent 024383 Eurasian, C04B 41/50. C04B 28/36 / No. 201400277; declared 03/26/2014; publ. 09/30/2016. Bull. No. 9. 5 p. (In Russian).
17. M.R. Yanakhmetov, I.A. Massalimov, A.E. Chuykin, A.N. Khusainov, A.G. Mustafin Transformation of polysulfide molecules into nanosized sulfur particles in porous inorganic systems. Bulletin of the Bashkir University. 2013. V. 18. No. 3. pp. 691–693 (In Russian).
18. Paturoev V.V., Volgushev A.M., Orlovsky Yu.I. Sulfuric and sulfur impregnated concrete. Review inf. Moscow, VNIIS Gosstroy of the USSR, 1985. Ser. 7. Issue 1. 59 p. (In Russian).
19. Paturoev V.V., Orlovsky Yu.I., Manzai V.P. Technology of impregnation of concrete products with molten sulfur. Concrete and reinforced concrete. 1983, no. 7, pp. 28–29. (In Russian).
20. Milica M. Vlahovic, Sanja P. Martinovic, Tamara Dj. Boljanac, Predrag B. Jovanic, Tatjana D. Volkov-Husovic. Durability of sulfur concrete in various aggressive environments. Construction and Building Materials. Vol. 25, Issue 10, October 2011, Pp. 3926–3934. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.024.
21. Mc Bee W.C, Sullivan T.A, Jong B.W. Industrial evaluation of sulfur concrete in corrosive environments. Bu Mines RI 8786; 1983. p. 15.
22. Margareth Dugarte, Gilberto Martinez-Arguelles and Jaime Torres Experimental Evaluation of Modified Sulfur Concrete for Achieving Sustainability in Industry Applications. Sustainability 2019, v. 11, No. 70, pp. 1–16. DOI:10.3390/su11010070.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ismail A. Massalimov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Bashkir State University; Head of Laboratory, Research Technological Institute of Herbicides of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan (GBU NITIG AN RB); st. Ulyanov d.65, Ufa, 450029; Ltd IC «SULFIDE TECHNOLOGIES»; ismail_mass@mail.ru;

Burkhan I. Massalimov, Engineer, Physics Institute. P.N. Lebedev RAS; Leninsky Prospekt, 63, Moscow, 119991; Ltd IC «SULFIDE TECHNOLOGIES» b.massalimov@yandex.ru;

Bulat S. Ahmetshin, Assistant FSBEI HE BashGU; st. Zaki Validi 32, 450076, Ufa; Ltd IC «SULFIDE TECHNOLOGIES», akhbulat @ mail;

Farit K. Urakaev, Doctor of Chemical Sciences, Leading Researcher, V.S. Institute of Geology and Mineralogy Sobolev SB RAS; Akademika Koptyug Avenue, 3, Novosibirsk, 630090, urakaev@igm.nsc.ru;

Mukhambetkali M. Burkitbaev, Doctor of Chemical Sciences, Vice Rector, Kazakh National University. al-Farabi; al-Farabi avenue, 71, Kazakhstan, Almaty, 050040; mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.kz

Received: 04.03.2020.

Revised: 29.03.2020.

Accepted: 05.04.2020.



Преобразование отходов добычи известняка-ракушечника пропиткой полисульфидными растворами

И.А. Массалимов^{1*} , Б.И. Массалимов² , Б.С. Ахметшин¹ , Ф.Х. Уракаев³ , М.М. Буркитбаев⁴

¹ Башкирский государственный университет, Уфа, Республика Башкортостан, Россия;

² Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва, Россия;

³ Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия;

⁴ Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

* Контакты: e-mail: ismail_mass@mail.ru

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: Представлены данные исследований эффективности пропитки «Аквастат» отходов, образующихся в результате разработки месторождений известняка-ракушечника. В результате пропитки песка коэффициент водопоглощения претерпевал существенное снижение от 7 до 17 раз, при этом коэффициент водопоглощения снижается с 32,5% для исходного до 1,9% пропитанного. Даже при обработке слабо концентрированным ($\rho = 1,17 \text{ г}/\text{см}^3$) раствором полисульфида кальция коэффициент водопоглощения снижался до значения, равного 4,5%. В результате пропитки щебня из известняка-ракушечника раствором полисульфида кальция коэффициент водопоглощения снижается с 25,0% для необработанного до 5,2% для обработанных, причем снижение коэффициента водопоглощения больше для концентрированных растворов. Выявлено, что плотности раствора, равного $1,24 \text{ г}/\text{см}^3$, достаточно для снижения коэффициента водопоглощения до значения, равного 5,2%, такого же как и для значения плотности равного $1,35 \text{ г}/\text{см}^3$. Сравнение результатов пропитки раствором «Аквастат» и расплавом серы показало, что в результате обработки расплавом серы коэффициент водопоглощения снижается в 13,3 и прочность повышается в 2 раза, а в результате пропитки раствором «Аквастат» снижается в 4,62%, прочность повышается в 1,35 раз. Несмотря на большую эффективность обработки расплавом серы такая обработка имеет недостатки, связанные с применением автоклавной технологии и повышенных температур.

Результаты модификации песка и щебня из ракушечника пропиткой его раствором «Аквастат», обнаруженное существенное снижение параметра водопоглощения, увеличения прочности на сжатие открывают возможность применения пропитанного щебня в качестве материала слоя, лежащего в основании дорожных конструкций местных дорог в виде щебня и песка взамен более дорогого привозного щебня.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: известняк-ракушечник, сера, пропитка, прочность, отходы, гидрофобизация, полисульфид.

БЛАГОДАРНОСТИ: авторы благодарят ПЦФ Республики Казахстан и фонд «Сколково» за оказание поддержки.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Массалимов И.А., Массалимов Б.И., Ахметшин Б.С., Урукаев Ф.Х., Буркитбаев М.М. Преобразование отходов добычи известняка-ракушечника пропиткой полисульфидными растворами // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 77–83. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-77-83.

ВВЕДЕНИЕ

Ракушечник – разновидность пористого известняка, состоящая из раковин моллюсков, песка и глины, которые спрессовывались тысячелетиями под действием давления и высоких температур. Материал, подаренный человеку природой и полностью готовый к употреблению. Большое распространение известняка делает возможной его добычу в различ-

ных регионах мира [1–6]. В России большинство крупных месторождений приурочены к западной части страны. Карьеры по добыче этого камня есть в Воронежской, Тульской, Белгородской, Архангельской и Вологодской областях. Добывают известняк также на Северном Кавказе, на Урале, в отдельных районах Сибири и в Московской области. Наиболее рентабельные месторождения расположены в центральных районах Европейской территории

России. На Урале наибольшими запасами обладает Челябинская область, а в Сибири – Новосибирская, Кемеровская области и Красноярский край. В Казахстане разведано 122 месторождения известняков, пригодных для производства извести, и запасы этих месторождений являются весьма обширными. Казахстан можно считать Клондайком для производства различных видов извести, он обладает прекрасным региональным расположением для поставок известняковых пород и готовой извести в соседние регионы и страны Таможенного Союза.

Ракушечник, добываемый в карьерах, зачастую имеет широко развитую капиллярную систему в своей микроструктуре, которая заполнена воздухом. Благодаря этому камень обладает высокими шумоподавляющими свойствами и минимальной теплопроводностью, что позволяет экономить на дорогостоящих энергоресурсах. Для добычи ракушечника применяются взрывной, экскаваторный, комбайновый методы, при этом образуется много отходов в виде щебня и мелкой крошки, которая может быть использована при проведении строительных работ и работ по отсыпке дорог. Несмотря на широкое применение известняка-ракушечника в строительстве необходимо отметить некоторые его недостатки, которые могут снижать эксплуатационные характеристики и долговечность строительных материалов. Этот материал гигроскопичен, обладает значительным объемом пористости, равной 22–50%, постепенно растворяется в воде, интенсивность растворения повышается при воздействии на камень подземных вод и атмосферных осадков, насыщенных кислыми соединениями, что предопределяет его сравнительно невысокую морозостойкость (марка по морозостойкости F15–F35) и снижение прочности при насыщении водой, величина коэффициента размягчения составляет 0,6–0,9. Таким образом, актуальными являются вопросы защиты строительных материалов из известняка-ракушечника от увлажнения и повышения их долговечности [7–9].

Одним из наиболее простых и технологичных способов решения задачи улучшения эксплуатационных свойств и повышения долговечности является пропитка полисульфидными растворами. Так, для ракушечника проведена пропитка, обеспечивающая глубокое проникновение полисульфидного раствора в материал [10]. В результате показано, что пропитка известняка-ракушечника полисульфидными растворами позволяет улучшить эксплуатационные свойства и повысить долговечность стеновых, облицовочных и дорожных строительных материалов на его основе, подвергающихся атмосферным воздействиям.

Необходимо также указать, что на многих карьерах России и Республики Казахстан в результате варварской добычи известняка в целях применения

его в качестве облицовочного материала накопилось значительное количество известняка в виде песка различных фракций, улучшение его эксплуатационных характеристик наряду с щебнем позволило бы получить очень важный строительный материал – песок для дорожного строительства. Положительные результаты применения растворов полисульфидов могут послужить стимулом к переработке отходов карьеров известняка ракушечника (в виде песка и щебня), которые в природном состоянии не обладают набором физико-химических свойств, необходимым для их применения в дорожном и промышленном строительстве [11–13]. В связи с этим, в работе проведен эксперимент по пропитке известнякового песка и щебня с целью снижения параметра водопоглощения, применяя методику обработки полисульфидным раствором [14–17].

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Для модификации свойств в качестве песка в работе использован отсев известняка-ракушечника месторождения Бейнеу Мангистауской области фракции 2,5 мм, который образуется при получении щебня из известняка-ракушечника. Указанная фракция песка была пропитана растворами полисульфида кальция различной плотности, на рис. 1 показаны изображения песка исходного 1а и пропитанного раствором полисульфида кальция плотностью 1,24 г/см³ в течение 1 часа.

Из рис. 1 видно, что пропитка приводит к заметному изменению цвета песка, и, как показали исследования, пропитка песка привела к заметному увеличению величины насыпной плотности в интервале от 23–28% и увеличению степени пропитки (увеличению веса пропитанного образца). Коэффициент водопоглощения в результате пропитки претерпевал многократное снижение от 7 до 17 раз (см. табл. 1). Даже при обработке слабо концентрированным ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) раствором полисульфида кальция коэффициент водопоглощения снижался до значения, равного 4,5%, увеличение концентрации раствора приводило к дальнейшему уменьшению коэффициента водопоглощения до значения 1,9%.

В экспериментах по модификации щебня известняка-ракушечника были использованы образцы Бейненского месторождения Мангистауской области. Для изучения влияния концентрации пропиточного раствора на его водопоглощение образцы известнякового щебня были пропитаны растворами полисульфида кальция различной плотности, внешний вид исходного (непропитанного) щебня и пропитанных образцов приведен на рис. 2. Пропитка проводилась погружением образцов щебня из известняка-ракушечника (фракция 10–20 мм)

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

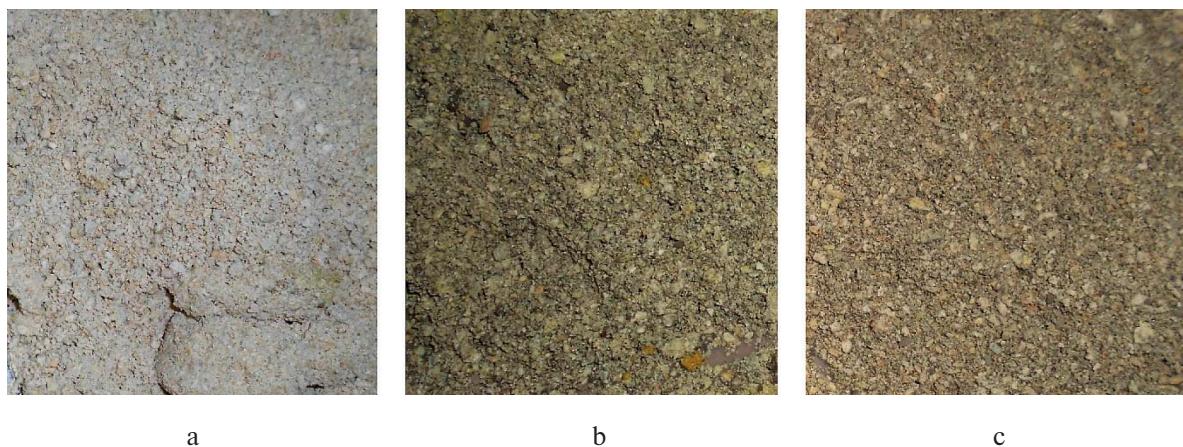


Рис. 1. Песок фракции 2,5 мм из отсева известняка-ракушечника: а – исходный; б – пропитанный раствором «Аквастат» плотностью 1,24 г/см³ в течение 30 минут; в – пропитанный раствором «Аквастат» плотностью 1,24 г/см³ в течение 60 минут

в растворы на один час (см. рис. 2), результаты измерения насыпной плотности и коэффициента водопоглощения приведены в табл. 2.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что пропитка щебня так же, как и песка в растворах полисульфида кальция различной плотности приводит к существенному снижению коэффициента водопоглощения, в то же время насыпная плотность увеличивается незначительно. В результате пропитки щебня из известняка-ракушечника раствором полисульфида кальция насыпная масса щебня увеличилась в среднем на 2,4%. Из табл. 2 также видно, что водопоглощение исходных образцов составляет 25,0%, и обработка раствором с самой низкой плотностью, равной 1,17 г/см³, приводит к трехкратному снижению этого параметра, при этом достигается

значение параметра, равное 8,1%. Установлено, что постепенное увеличение плотности пропиточного раствора приводит к монотонному снижению коэффициента водопоглощения. Наименьшее значение параметра водопоглощения, равное 5,2%, имеет образец, пропитанный раствором полисульфида кальция с максимальной плотностью, равной 1,35 г/см³. Выявлено, что плотности раствора, равного 1,24 г/см³, достаточно для снижения коэффициента водопоглощения до значения, равного 5,2%, такого же, как и для значения плотности, равного 1,35 г/см³. Последнее имеет важное значение, так как позволяет при гидрофобизации щебня и песка обойтись растворами плотности не более 1,24 г/см³, которые гораздо легче приготовить, чем более концентрированные с плотностью 1,35 г/см³.

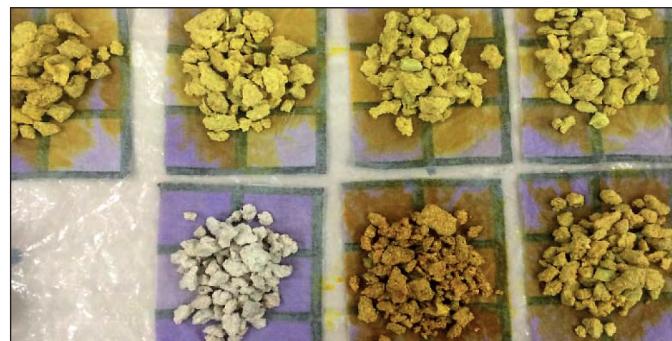
Таблица 1
Физико-механические свойства песка из известняка-ракушечника, фракции 2,5 мм, пропитанного в растворах полисульфида кальция различной плотности

№	Плотность раствора, г/см ³	Степень проп., %, 1 ч	Насыпная плотность, г/см ³	Коэффициент водопоглощения, %
исходн.	–	–	0,551	32,5
1	1,16	14,25	0,701	4,5
2	1,17	17,17	0,679	3,5
3	1,19	17,33	0,678	2,2
1	1,20	17,68	0,683	2,6
5	1,22	19,27	0,697	2,5
4	1,24	21,69	0,693	2,0
6	1,35	22,64	0,704	1,9

ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ



а



б

Рис. 2. Пропитка образцов щебня погружением в растворы «Аквастат» различной плотности в диапазоне от $\rho = 1,17 \text{ г}/\text{см}^3$ до $\rho = 1,35 \text{ г}/\text{см}^3$: а – пропитка образцов щебня; б – внешний вид образцов

Таблица 2

Зависимость насыпной плотности и коэффициента водопоглощения щебня от плотности пропиточного раствора «Аквастат»

№	насыпная плотность ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	плотность раствора ρ , $\text{г}/\text{см}^3$	водопоглощение, %
исходн.	–	0,675	25,0
1	1,17	0,685	8,1
2	1,19	0,697	7,9
3	1,20	0,679	7,5
4	1,22	0,686	6,5
5	1,24	0,682	5,2
6	1,35	0,691	5,2

Необходимо отметить, что традиционно сера в строительстве применялась в качестве расплава [18–20], которому пропитывались строительные материалы. Для сравнения метода гидрофобизации полисульфидным раствором и расплавом серы ниже приведена табл. 3, в которой приведены значения ряда параметров известнякового щебня, пропитанного в разных условиях. Сравнение показывает на значительное увеличение в 2,1 раз прочности на сжатие при обработке расплавом серы, в то время как обработка раствором полисульфида кальция приводит к увеличению этого параметра в 1,36 раз.

Водопоглощение щебня при обработке раствором полисульфида кальция снижается в 4,6 раз, а при обработке расплавом серы снижается в 13 раз.

Но при сравнении эффективности использованных методов необходимо учитывать сложности применения расплава серы в целях гидрофобизации строительных материалов. Пропитка материалов расплавом серы включает ряд последовательных технологических процессов: разогрев серы до 150°C; сушку и подогрев изделий при температуре 130–140°C; по-

гружение изделий в расплав и пропитку; извлечение изделий из расплава серы и их охлаждение. Для осуществления эффективной пропитки расплавом серы необходимо использовать герметичную ванну, снабжённую системой вакуумирования. Как показала практика, методу пропитки бетонных изделий расплавом серы присущи также следующие недостатки. Во-первых, для осуществления пропитки расплавом серы необходим разогрев и серы, и бетонных изделий до температуры 140–150°C, что существенно увеличивает энергоёмкость процесса. Кроме того, разогрев изделий до таких температур может вызвать напряжения в материале и привести к снижению прочности. Во-вторых, из-за относительно высокой вязкости расплава серы необходимо использовать вакуумирование или избыточное давление, что значительно усложняет и удорожает технологию пропитки расплавом серы.

Необходимо отметить также чувствительность процесса к флуктуациям температурного режима, так как сера является жидкотекучей лишь в определенном температурном интервале. Поэтому, несмотря

Таблица 3

Зависимость прочности и коэффициента водопоглощения известнякового щебня при обработке раствором полисульфида кальция и расплавом серы. Обозначения в таблице: НД – нормативные документы на методы испытаний; 1 – контрольный образец; 2 – обработанный образец

Наименование показателей	НД	Пропитка раствором «Аквастат», $\rho = 1,24 \text{ г/см}^3$, температура 24°C , 1 час		Пропитка расплавом серы, температура 160°C , 30 мин.	
		1	2	1	2
Плотность, г/см^3	ГОСТ 9758	792	801	763	842
Прочность на сжатие в цилиндре, МПа	ГОСТ 9758	0,53	0,72	0,58	1,24
Водопоглощение, %	ГОСТ 9758	24,0	5,2	28,0	2,1

на заметное улучшение характеристик (водопоглощения, морозостойкости, механической прочности, химической стойкости) пропитанных расплавом серы бетонов широкого распространения этот метод не получил, даже несмотря на экологическую безопасность пропитанных изделий. Недостатком в этом методе оказываются трудности осуществления пропитки из расплавленного состояния. В настоящее время изделия, пропитанные расплавленной серой, используются в специальных случаях, когда необходимо защитить бетон от агрессивных сред (кислотные среды и солевые растворы) [21–22].

ВЫВОДЫ

1. Представленные результаты свидетельствуют об эффективности пропитки полисульфидными растворами песка и щебня, образуемого при разработке месторождений известняка-ракушечника и использовании их при отсыпке дорог. Как и в более ранних работах пропитка позволяет проникать молекулам полисульфида в поровую структуру известняка-ракушечника, и при высыхании материала в его порах из полисульфидного раствора выкристаллизовываются наночастицы серы, частично заполняющие поровое пространство и формирующие защитное долговечное нерастворимое гидрофобное покрытие, затрудняющее проникновение воды в поры ракушечника.

2. В результате пропитки песка коэффициент водопоглощения претерпевал существенное снижение от 7 до 17 раз, коэффициент водопоглощения снижается с 32,5% для исходного до 1,9% пропитанных.

Даже при обработке слабо концентрированным ($\rho = 1,17 \text{ г/см}^3$) раствором полисульфида кальция коэффициент водопоглощения снижался до значения, равного 4,5%.

3. В результате пропитки щебня из известняка-ракушечника раствором полисульфида кальция коэффициент водопоглощения снижается с 25,0% для необработанного до 5,2% для обработанных, причем снижение коэффициента водопоглощения больше для концентрированных растворов. Выявлено, что плотности раствора, равного $1,24 \text{ г/см}^3$, достаточно для снижения коэффициента водопоглощения до значения, равного 5,2%, такого же как и для значения плотности, равного $1,35 \text{ г/см}^3$.

4. Сравнение результатов пропитки раствором «Аквастат» и расплавом серы показала, что в результате обработки расплавом серы коэффициент водопоглощения снижается в 13,3, и прочность повышается в 2 раза, а в результате пропитки раствором «Аквастат» снижается в 4,62%, прочность повышается в 1,35 раз. Несмотря на большую эффективность обработки расплавом серы такая обработка имеет недостатки, связанные с применением автоклавной технологии и повышенных температур.

5. В результате модификации песка и щебня из ракушечника пропиткой его раствором «Аквастат», обнаруженное существенное снижение параметра водопоглощения, увеличения прочности на сжатие открывают возможность применения пропитанного щебня в качестве материала слоя, лежащего в основании дорожных конструкций местных дорог в виде щебня и песка взамен более дорогого привозного щебня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амбарцумян Н.В. Строительные горные породы для производства стеновых и облицовочных материалов. – М.: МГИ, 1982. – 282 с.
2. Сементовский Ю.В. Камни облицовочные: Справочник / Науч. ред. А.С. Филько; М-во природ. ресурсов РФ. – М.: Геоинформмарк, 1998. – 25 с. 3.
3. Сементовский Ю.В. Известняк: Справочник / Науч. ред. А.С. Филько; М-во природ. ресурсов РФ. – М.: Геоинформмарк, 1999. – 19 с.
4. Горная энциклопедия / Гл. ред. Е.А. Козловский; Ред. кол.: М.И. Агошков, Н.К. Байбаков, А.С. Болдырев и др. – М.: Сов. энциклопедия, 1985. – Т. 2. – 575.
5. Бакка Н.Т. Облицовочный камень. Геолого-промышленная и технологическая оценка месторождений: Справочник / Н.Т. Бака, И.В. Ильченко. – М.: Недра, 1992. – 303 с.
6. Природные облицовочные камни Казахстана: справочник / Под ред. А.А. Абдуллина, Х.А. Беспаева, Э.С. Воцалевского, С.Ж. Даукеева, Л.А. Мирошниченко. – Алматы: Информационно-аналитический центр геологии и минеральных ресурсов РК, 2000. – Т. 1. – 181 с.
7. Баженов Ю.М. Бетонополимеры. – М.: Стройиздат, 1983. – 472 с.
8. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. Физико-химическое бетоноведение. – Пер. с англ. Под ред. Ратинова В.Б. – М.: Стройиздат, 1986. – 278 с.
9. Покровский Н.С. Пропиточная гидроизоляция бетона. – М.: Энергия, 1964. – 112 с.
10. Массалимов И.А., Чуйкин А.Е., Массалимов Б.И., Уракаев Ф.Х., Уралбеков Б.М., Буркитбаев М.М. Улучшение эксплуатационных свойств строительных материалов из известняка-ракушечника пропиткой полисульфидными растворами // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 3. – С. 66–80. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-3-66-80.
11. Массалимов И.А., Волгушев А.Н., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Долговременная защита строительных материалов покрытиями на основе наноразмерной серы // Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – № 1. – С. 45–58. – URL: http://www.nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_1_2010_RUS.pdf (дата обращения 24.04.2017).
12. Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е., Массалимов И.А. Модифицирование поровой структуры цементных бетонов пропиткой серосодержащими растворами // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 1. – С. 63–72. – URL: http://nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild-1-2015/63-72.pdf (дата обращения 24.04.2017).
13. Массалимов И.А., Янахметов М.Р., Чуйкин А.Е. Прочность и долговечность бетона, модифицированного пропиточными составами на основе серы // Нанотехнологии в строительстве. – 2015. – Том 7, № 3. – С. 61–75. – URL: http://www.nanobuild.ru/en_EN/journal/Nanobuild-3-2015/61-75.pdf (дата обращения 24.04.2017).
14. Массалимов И.А., Мустафин А.Г., Чуйкин А.Е., Волгушев А.Н., Массалимов Б.И., Хусаинов А.Н. Упрочнение и увеличение водонепроницаемости бетона покрытиями на основе наноразмерной серы // Нанотехнологии в строительстве. – 2010. – № 2. – С. 54–61. – URL: http://www.nanobuild.ru/ru_RU/journal/Nanobuild_2_2010_RUS.pdf (дата обращения 24.04.2017).
15. Massalimov I.A., Yanakhmetov M.R., Chuykin A.E., Mustafin A.G. Protection of Building Constructions with Sulfur Impregnating Solution. Study of Civil Engineering and Architecture (SCEA). June 2013. Vol. 2. Issue 2. pp. 19–24. <https://www.researchgate.net/publication/287432901>.
16. Массалимов И.А., Янахметов Р.Р., Чуйкин А.Е., Хусаинов А.Н., Мустафин А.Г. Способ обработки строительных материалов полисульфидными растворами // Патент 024383 Евразийский, С04B 41/50. С04B 28/36 / № 201400277; заявл. 26.03.2014; опубл. 30.09.2016. Бюл. № 9. – 5 с.
17. М.Р. Янахметов, И.А. Массалимов, А.Е. Чуйкин, А.Н. Хусаинов, А.Г. Мустафин. Трансформация молекул полисульфидов в наноразмерные частицы серы в пористых неорганических системах // Вестник Башкирского Университета. – 2013. – Т. 18. № 3. – С. 691–693.
18. Патуров В.В., Волгушев А.М., Орловский Ю.И. Серные бетоны и бетоны, пропитанные серой. – Обз. инф. М.: ВНИИС Госстроя СССР, 1985. – Сер. 7. – Вып. 1. – 59 с.
19. Патуров В.В., Орловский Ю.И., Манзай В.П. Технология пропитки бетонных изделий расплавом серы. // Бетон и железобетон. – 1983. – № 7. – С. 28–29.
20. Milica M. Vlahovic, Sanja P. Martinovic, Tamara Dj. Boljanac, Predrag B. Jovanic, Tatjana D. Volkov-Husovic. Durability of sulfur concrete in various aggressive environments. Construction and Building Materials. Volume 25, Issue 10, October 2011, Pp. 3926–3934. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.04.024>.
21. Mc Bee W.C., Sullivan T.A., Jong B.W. Industrial evaluation of sulfur concrete in corrosive environments. Bu Mines RI 8786; 1983. P. 15.
22. Margareth Dugarte, Gilberto Martinez-Arguelles and Jaime Torres Experimental Evaluation of Modified Sulfur Concrete for Achieving Sustainability in Industry Applications. Sustainability 2019, v. 11, No. 70, pp.1–16. DOI:10.3390/su11010070.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Массалимов Исмаил Александрович, д-р техн. наук, проф., Башкирский государственный университет (ФГБОУ ВО БашГУ, Уфа, ул. Заки Валиди д.32); зав. лабораторией, Научно-исследовательский технологический институт гербицидов Академии наук Республики Башкортостан (ГБУ «НИТИГ АН РБ»); ул. Ульяновых д. 65, г. Уфа, 450029; ООО ИП «СУЛЬФИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ»; ismail_mass@mail.ru;

Массалимов Бурхан Исмаилович, инженер, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН; Ленинский проспект, д. 63, Москва, 119991; ООО ИП «СУЛЬФИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ» b.massalimov@yandex.ru;

Ахметшин Булат Салаватович, ассистент ФГБОУ ВО БашГУ; ул. Заки Валиди д.32, 450076, Уфа; ООО ИП «СУЛЬФИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ», akhbulat@mail;

Уракаев Фарит Хисамутдинович, д-р хим. наук, вед. научн. сотр., Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090, urakaev@igm.nsc.ru;

Буркитбаев Мухамбеткали Мырзабаевич, д-р хим. наук, проректор, Казахский национальный университет им. аль-Фараби; проспект аль-Фараби, 71, Казахстан, Алматы, 050040; mukhambetkali.Burkitbayev@kaznu.kz

Статья поступила в редакцию: 04.03.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 29.03.2020.

Статья принята к публикации: 05.04.2020.



WUHAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY IS ONE OF THE LEADING CHINESE UNIVERSITIES

About Wuhan University of Technology

Wuhan University of Technology (hereafter referred to as WUT) was merged on May 27th 2000, from the former Wuhan University of Technology (established in 1948), Wuhan Transportation University (established in 1946) and Wuhan Automotive Polytechnic University (established in 1958). WUT is one of the leading Chinese universities under the direct administration of the Ministry of Education and one of the universities in the country's construction plan of world-class universities and first-class disciplines. WUT is also jointly constructed by the Ministry of Education, the Ministry of Transport, the State Oceanic Administration and the State Administration of Science, Technology and Industry for National Defense. In the past 70 years, WUT has fostered over 500.000 engineers and technicians, maintaining itself the largest scale university under the direct administration of the Ministry of Education for nurturing talents oriented in the three industrial sectors: building materials industry, transportation industry and automobile industry and retaining itself an important base of nurturing high-level talents for the three indus-

trial sectors as well as providing significant scientific and technological achievements.

With the practice of long-term student's education, WUT has formed educational ideology system with distinctive characteristics: focusing on the lofty ideal of building an excellent university to win a worldwide recognition and admiration, the University has forged the spirit of «Sound in Morality, Broad in Learning and Pursuing Excellence», promoted the guiding principle of «take the students cultivation as our essence, and take academic development as our priority», and exercised the educational concept of «implementing excellent education, nurturing excellent talents and creating an excellent life». WUT is committed to building an excellent university that provides an excellent education to lead our students to a fulfilled life with excellent pursuit and excellent capability.

The University has three main campuses, namely, the Mafangshan Campus, the Yujiatou Campus and the South Lake Campus, with a total occupying land area of 267 hectares. Currently, WUT has 5.508 staff members, including 3.282 full-time academic staff members, 1 academician of China Academy of Science, 3 aca-



demicians of China Academy of Engineering, 1 foreign member of the Russian Academy of Engineering, 1 member of European Academy of Sciences, 1 fellow of Australian Academy of Technological Sciences and Engineering and 1 member of World Academy of Ceramics. Besides, the University has held public global recruitment of 30 world-renowned professors to be its «Strategic Scientists» in the area of Materials Science & Engineering, Mechanical Engineering, Information Technology and Naval Architecture & Ocean Engineering. WUT owns a great number of academic staff members listed in national high-level talents programs, with 28 of them listed in the Recruitment Program of Global Experts»(known as »the Thousand Talents Plan»), 6 listed in «Ten Thousand Talents Program», 14 listed in «Cheung Kong Scholars Program», 7 listed in «The National Science Fund for Distinguished Young Scholars», 3 listed in «National Renowned Teachers» and 11 listed in «The New Century National Hundred, Thousand and Ten Thousand Talent Project».

The University owns 24 academic schools, 4 State Key Laboratories, 8 State key Disciplines, 77 Doctoral programs, 226 Master's programs as well as 90 Bachelor's programs. The University has 54,986 students, including 36,452 undergraduates, 17,224 postgraduates (Master and PhD students), and 1,310 international students. Besides, Material Science, Engineering Science and Chemistry rank the top 5% in ESI (Essential Science Indicators) global discipline ranking list.

WUT owns 34 innovative research centers with international leading level including two State Key Laboratories, one State Engineering Laboratory, one National Engineering Research Center and ministerial or provincial level laboratories in the areas of new materials and build-

ing materials, transportation and logistics, mechatronics and automobile, information technology, new energy, resources and environmental technology as well as Public Safety and Emergency Management. Meanwhile, the University has established about 230 Joint Research Centers with local governments and enterprises. From 2010, WUT has obtained 14 National Science and Technology Awards, ranking in the forefront of Chinese higher education institutions.

WUT has established cooperative relations for students exchange and scientific research with more than 190 foreign universities and research institutions from USA, UK, Japan, France, Australia, Russia and the Netherlands, etc. and invited over 300 international famous scholars to be strategic scientist, guest professors or honorary professors. From 2007, WUT was authorized to establish 5 Bases of Foreign Outstanding Expertise-Introduction for Disciplines Innovation in China Leading Universities in Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Advanced Technology for High Performance Ship, Advanced Technology for Functional Film Materials Fabrication and Its Application in Engineering, Key Technology for New Energy Vehicles and Environmental-friendly Building Materials. As well, the International Joint Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, the Base of International Science and Technology Cooperation in Environmental-friendly Building Materials, the base of International Science and Technology Cooperation on Smart Shipping and Maritime Safety. From 2009, WUT has established 14 International Joint Research Centers with internationally renowned institutions from USA, UK, Italy and the Netherlands, including

the «WUT-UM Joint New Energy Material and Conversion Technology Key Laboratory» with the University of Michigan, the «WUT-UoS High Performance Ship Technology Joint Center» with the University of Southampton and the «Joint Research Center for Intelligent Ship and Traffic» with Delft University of Technology. In 2016, an international college initiative – the UWTSD Wuhan Ligong College was established in Swansea in partnership with the University of Wales Trinity Saint David, UK.

In 2017, the University was listed in *Times Higher Education World University Rankings*, *QS Asia University Rankings*, *U.S. News Best Global Universities Rankings* and *ShanghaiRanking's Academic Ranking of World Universities*.

Overview of the International School of Materials Science and Engineering

Driven by the great demand for national higher education reformation, the International School of Materials Science and Engineering (hereafter referred to as ISMSE), Wuhan University of Technology (hereafter referred to as WUT) is aimed to build the top-notch innovative talent training base and knowledge innovation centre of Materials Science and Engineering.

WUT is one of the leading Chinese universities under the direct administration of the Ministry of Education and one of the universities constructed in priority by the «State 211 Project» for Chinese higher education institutions.

Since 1996, WUT has implemented the talent cultivation system reforms through setting up pilot classes, including international cultivation programs, under-

graduate-Master program and undergraduate-PhD. program. In April 2014, ISMSE was founded and approved by the Hubei Provincial Department of Education. In June 2015, ISMSE was selected into the list of the «Network of International Centers for Education» supported by the Ministry of Education of P. R. China and the State Administration of Foreign Experts Affairs. ISMSE is devoted to building the world-leading MSE discipline through optimization of a high-level research and teaching team and establishment of an innovative talents training system, thereby to support the development of materials industry as a technology platform as well as a talent pool.

WUT's Discipline «Material Science and Engineering» enters Top 2% in the Fourth China Discipline Ranking

China Academic Degrees & Graduate Education Development Center (CDGDC) has recently announced the results of the Fourth China Discipline Ranking, with WUT's Discipline «Material Science and Engineering» listed at the highest level: Level A+ (3 universities listed in all, ranking Top 2% in China).

Among the evaluated disciplines, four disciplines of WUT including Mechanical Engineering, Transportation Engineering, Design Science and Marxist Theory are listed at the Level B+ (ranking top 10%–20%), and six disciplines are listed at the Level B (ranking top 20%–30%), including Applied Economics, Civil Engineering, Information and Communication Engineering, Computer Science and Technology, Environmental Science and Engineering and Management Science and Engineering.





Compared with the former three China Discipline rankings, the discipline rankings of WUT has witnessed a substantial improvement, with the discipline of Top 2% rising from scratch. Meanwhile, the number of Top 10%–20% disciplines has increased from zero to four, Top 20%–30% disciplines from four to six. The followings are the disciplines with remarkable improvements: Material Science and Engineering, Mechanical Engineering, Transportation Engineering, Marxist Theory and Applied Economics, etc.

Since the merge of three schools in 2000, driven by the national construction of significant projects such as «State Project 211» and «985 Innovation Platform for Superior Disciplines», WUT's discipline of «Material Science and Engineering» has witnessed a significant growth in disciplinary connotations presented in high-level faculty, scientific researches, cultivation of innovative talents, and international cooperation communications, etc. The discipline's overall strength and level have been boosted in the past years, ranking rising from No. 22 in 2002 to No. 5 in 2012, and further up to No. 3 in this year. Over the past 70 years, the discipline has cultivated a large number of high-level talents for our national building materials and new materials industry with more than 100 significant scientific and technological achievements. It has made historic contributions to the development of the national building materials industry, promoting the Chinese building materials industry to grow steadily to take the lead in the world building industries now.

State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (Wuhan University of Technology)

The State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing (short for SKL) is a state key Laboratory in the area of advanced materials which was funded by the National Planning Commission and established in Wuhan University of Technology in 1987. The SKL is under supervision of the administration of the Ministry of Science and Technology of the People's Republic of China. Professor Gu Binglin, an Academician of Chinese Academy of Sciences, is the director of the academic committee of SKL and Professor Zhengyi Fu is the current director of SKL.

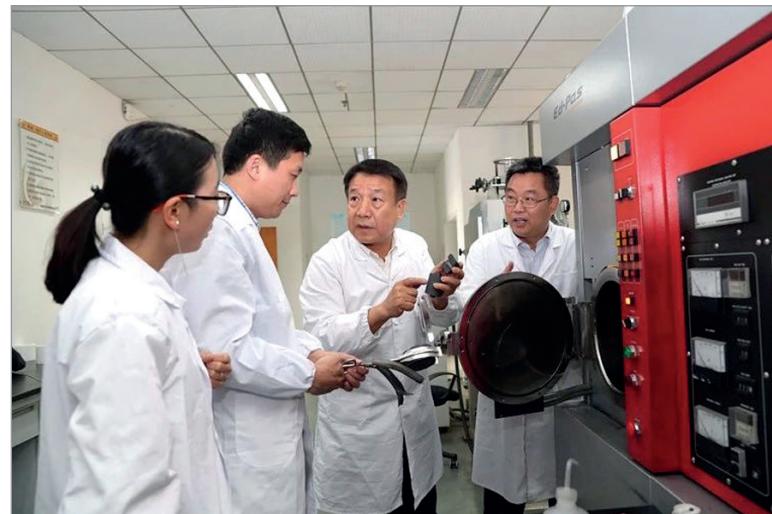
SKL aims at the frontiers of world materials science and major national needs, builds a world-class material composite and preparation technology platform, and develops key new materials for the development of national sophisticated weapons and emerging industries to support national strategies; SKL produces original and systematic research results with international influence in transformative technology and frontier new materials and their intersecting fields, leading international development in the research of a number of strategic frontier new material; SKL leads in the training of top-notch innovation talents in world-class disciplines of materials science and engineering with outstanding scientific research, creating an international

collaborative innovation culture, conducting «strong-strong» international cooperation research to enhance the laboratory's international influence, attractiveness and cohesion.

Focusing on the overall positioning and goals, SKL will create and develop multi-component, multi-scale, multi-level composite principle and material design theory as important guides to build material gradient composite technology, in-situ composite technology, nano-composite technology and integrated innovation platform as the core support, to study advanced composite materials for advanced weaponry and equipment for defense, efficient energy conversion and storage materials for new energy technologies, nano-composite biomaterials for life sciences, information functional materials for information technology and transformation-oriented technology. SKL has formed the following five distinctive research directions: gradient composite technology and new materials, in-situ composite technology and new materials, nano-composite technologies and new materials, transformative technologies and cutting-edge new materials, material composite principles and material design.

SKL employs 103 full time researchers, including 1 academician of Chinese Academy of Sciences, 2 academicians of Chinese Academy of Engineering, 1 academician of Belgian Royal Academy of Sciences and European Academy of Sciences, 1 academician of World Academy of Ceramics, 12 Distinguished Foreign Experts, 1 973 Program Chief Scientist, 5 winners for Outstanding Youth Training Fund, 4 leading talents of National Ten Thousand People Program, 7 winners for Pacesetter Engineering in the New Century, 5 Cheung-Kong Scholars, and 18 winners for the New Century Excellent Talents Support Plan of the Ministry of Education. It is a spirited team of innovation and creation. SKL encourages young scholars to visit famous international universities or research institutes for further improvement and cooperation. In recent years, the lab has sent more than 20 young scholars to engage in studies and research collaboration abroad.

SKL has accomplished win-win cooperation with internationally renowned research institutes such as the University of Michigan, the Japan Aerospace Technology Development Agency, the Institute of Metal Materials of Tohoku University in Japan, the Material Research Center of the University of Oxford in the United



Kingdom, the Composite Materials Research Center of the University of California, and the National Institute of Fuel Cell Research in Canada. Based on SKL, the Ministry of Science and Technology has established the International Joint Laboratory for New Materials and Compound Technologies, which is one of the first batches of 33 international joint laboratories in China. The State Administration of Foreign Experts Affairs and the Ministry of Education established the Innovation and Intelligence Base for Material Composite new Technology and Advanced Functional Materials and Advanced Preparation Technology and Application Engineering of new Functional Thin Film Materials. SKL has established the WUT – Harvard University Nano Joint Laboratory, Joint Laboratory of New Energy Materials and Technology of Wuhan University of Technology–University of Michigan, Wuhan University of Technology–University of California, Davis, Multiplex Multi-scale New Technology Laboratory for Composite Materials, Wuhan University of Technology–Oxford Advanced Composite Ceramics Laboratory Etc.. Relying on those important international collaborative research platforms, SKL has undertaken a number international cooperation projects.

With an area of 25350 m², SKL possesses the required equipment for advanced materials synthesis and processing, material structure analysis, characterization and performance test, in total value of about 225.38 million RMB.

Contact information

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China

Postal Code: 430070

Supporting Institution: Wuhan University of Technology

Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466

E-mail: sklwut@whut.edu.cn

Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R



УХАНЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ТЕХНОЛОГИЙ – ОДИН ИЗ ВЕДУЩИХ КИТАЙСКИХ УНИВЕРСИТЕТОВ

Об Уханьском университете технологий

Уханьский университет технологий (далее УУТ) был образован 27 мая 2000 года от бывшего Уханьского университета технологий (основан в 1948 г.), Уханьского университета транспорта (основан в 1946 г.) и Уханьского автомобилестроительного политехнического университета (основан в 1958 г.). УУТ является одним из ведущих китайских университетов, подчиняющихся Министерству образования, и одним из университетов, входящих в государственную программу по созданию университетов мирового уровня с высокопрофессиональной подготовкой по основным специальностям. УУТ также совместно курируется Министерством образования, Министерством транспорта, Государственным океаническим управлением и Государственным управлением по науке, технологиям и национальной безопасности. В предыдущие 70 лет УУТ выпустил более 500 000 инженеров и технических специалистов, став, таким образом, крупнейшим университетом по подготовке кадров в трех областях промышленности – строительных материалах, транспорте и автомобилестроении. Помимо подготовки высокопрофессиональных специалистов для вышеуказанных областей промышленности, УУТ также достигает значительных научных и технологических результатов.

На основе длительного обучения студентов УУТ сформировал образовательную модель с отличительными особенностями: уделяя много внимания и сил высокому идеалу развития учреждения, который обладал бы всемирным уважением и признанием, университет несет идею «твердости в этике, всесторонности в образовании и развитии высокого мастерства» и следует основному принципу: «развитие студентов – это наша сущность, развитие науки – приоритет». УУТ реализует образовательную концепцию «обеспечения превосходного обучения, возвращения высококвалифицированных специалистов и создания прекрасной жизни». УУТ несет ответственность за создание учреждения, который обеспечит качественное образование с целью подготовки студентов к жизни с востребованной профессией и отличными навыками.

Университет обладает тремя основными кампусами: Мафангшан, Юдзитоу и Сауф Лейк, которые занимают, в общей сложности, площадь 267 гектаров. В настоящий момент численность штата УУТ составляет 5 508 человек, включая 3 282 штатных единицы профессорско-преподавательского состава, 1 академика Китайской академии наук, 3 академиков Китайской инженерной академии, 1 иностранного члена Российской инженерной академии, 1 члена Европейской академии наук, 1 члена Австралийской академии технологических наук и инженерного искусства и 1 члена Международной

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

академии керамики. Кроме того, Университет привлек к работе 30 профессоров с мировой известностью в качестве «стратегических ученых» в области материаловедения и инженерного дела, машиностроения, информационных технологий, кораблестроения и морского строительства. В УУТ работает много академических сотрудников из национальной программы поддержки высококвалифицированных кадров, из них 28 входят в Программу рекрутинга международных экспертов (также известной как Программа тысячи специалистов), 6 – в Программу десяти тысяч специалистов, 14 – в Программу ученых Ченг Конг, 7 являются лауреатами Национального научного фонда для молодых выдающихся ученых, 3 входят в Национальную программу заслуженных преподавателей и 11 – в Национальный проект сотни, тысячи и десяти тысяч специалистов нового века.

Университет включает 24 научные школы, 4 государственные ключевые лаборатории, 8 государственных ключевых специальностей, 77 образовательных программ аспирантуры и докторантур, 226 программ магистратуры, а также 90 программ бакалавриата. В университете 54 986 обучающихся, среди которых 36 452 студентов бакалавриата, 17 224 студентов магистратуры и аспирантов, а также 1 310 иностранных студентов. Более того, публикации по материаловедению, инженерному делу и химии занимают верхние 5% в наукометрической базе Института научной информации США (Essential Science Indicators) международного рейтинга областей знаний.

УУТ располагает 34 инновационными исследовательскими центрами международного уровня, включая две государственные ключевые лаборатории, одну государственный инженерную лабораторию, один национальный инжиниринговый исследовательский центр, а также лаборатории ведомственного или областного подчинения в сфере новых материалов и строительных материалов, транспорта и логистики, мехатроники и автомобилестроения, информационных технологий, новых видов энергии, ресурсов и технологий защиты окружающей среды, а также управления общественной безопасностью и чрезвычайными ситуациями. Вместе с тем, университет основал около 230 исследовательских центров совместно с муниципальными властями и местными предприятиями. Начиная с 2010 года, УУТ получил 14 государственных премий по науке и технологиям, заняв топовые позиции в рейтинге китайских высших учебных заведений.

УУТ установил связи для студенческого обмена и научных исследований с более, чем 190 иностранными университетами и научными институтами из США, Великобритании, Японии, Франции,

Австралии, России, Нидерландов и др., а также пригласил более 300 всемирно известных исследователей в качестве стратегических ученых, приглашенных и почетных профессоров. С 2007 года УУТ получил право основать в ведущих китайских университетах 5 базовых центров внедрения иностранных профессиональных направлений в следующих областях: перспективные технологии для синтеза и обработки материалов, перспективные технологии для высокопроизводительных кораблей, перспективные технологии для производства функциональных пленочных материалов и его использование в инженерии, ключевые технологии для транспортных средств с использованием альтернативных видов энергии и экологичных строительных материалов. Кроме того, университетом были основаны: Международная совместная лаборатория перспективных технологий для синтеза и обработки материалов, База международного научно-технического сотрудничества в области экологичных строительных материалов, База международного научно-технического сотрудничества в области интеллектуального кораблестроения и морской безопасности. С 2009 года УУТ создал 14 международных совместных исследовательских центров с международно признанными институтами из США, Великобритании, Италии и Нидерландов, включая ключевую лабораторию технологий новых энергоносителей и конверсии (совместно с Мичиганским университетом). В этом плане с ним активно сотрудничали Саутгемптонский университет, центр технологий высокопроизводительных кораблей, а также Совместный исследовательский центр интеллектуального кораблестроения и движения (вместе с Делфтским техническим университетом). В 2016 году в партнерстве с Университетом Уэльс Тринити Сент Дэвид (Великобритания) в Суонси был основан международный UWTSD Уханьский Лигонг Колледж.

В 2017 Университет вошел в такие рейтинги, как *Times Higher Education World University Rankings*, *QS Asia University Rankings*, *U.S.News Best Global Universities Rankings* и *Shanghai Ranking's Academic Ranking of World Universities*.

Обзор деятельности Международной школы материаловедения и инженерного дела

В связи с большой необходимостью реформы национальной системы высшего образования, деятельность Международной школы материаловедения и инженерного дела (далее МШМиИД) УУТ направлена на создание первоклассной инновационной площадки для подготовки высококвалифи-

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

цированных кадров и инновационного центра знаний материаловедения и инженерного дела.

УУТ – один из ведущих китайских университетов под управлением Министерства образования и один из университетов, приоритетно построенного в рамках государственного проекта «State 211 Project» для китайских высших учебных заведений.

С 1996 года УУТ реализовал изменения в системе подготовки кадров путем проведения пилотных занятий, включая международные программы, программы магистратуры и аспирантуры. МШМиИД была основана в апреле 2014 года и утверждена Департаментом образования провинции Хубэй. В июне 2015 года МШМиИД была внесена в перечень «Сети международных образовательных центров», поддерживаемый Министерством образования КНР и Министерством международного сотрудничества. Деятельность МШМиИД посвящена разработке знаний в области материаловедения и инженерного дела за счет оптимизации высокоуровневых исследований и преподавательского состава, а также основанию инновационной системы подготовки специалистов с целью развития индустрии материалов как технологической платформы и кузницы кадров.

Специальность УУТ «Материаловедение и инженерное дело» вошла в топовые 2% в четвертом рейтинге специальностей Китая

Центр развития китайского академического образования недавно объявил результаты четвертого рейтинга специальностей Китая: специальность УУТ «Материаловедение и инженерное дело» заняла самый высокий уровень – уровень А+ (3 университета занимают этот уровень, образуя топовые 2% в Китае).

Среди оцениваемых специальностей – 4 специальности УУТ (машиностроение, транспортная инженерия, дизайн и теория марксизма) заняли уровень В+ (10–20% верхних позиций рейтинга) и 6 специальностей расположились на уровне В (20–30% верхних позиций рейтинга), а это: прикладная экономика, гражданское строительство, информационные и коммуникационные технологии, теория вычислительных машин и систем, защита окружающей среды и инженерное дело, менеджмент и инженерное дело.

По сравнению с бывшими тремя рейтингами специальностей в Китае позиции УУТ значительно улучшились, поднявшись до верхних 2% практи-





чески с нуля. Вместе с тем, число специальностей, занимающих верхние 10–20% строчек, выросло с 0 до 4, из 20–30% верхних строчек – с 4 до 6. Такие специальности, как материаловедение и инженерное дело, машиностроение, транспортная инженерия, теория марксизма и прикладная экономика, показали заметные результаты.

В связи с тем, что в 2000 году появились три школы в рамках реализации государственных крупномасштабных проектов, таких как «Государственный проект 211» и «985 Инновационная платформа для высших специальностей», значимость специальности «Материаловедение и инженерное дело» в рамках факультета, научных изысканий, подготовки инновационных кадров и международного сотрудничества значительно выросла. За последние несколько лет важность специальности и ее уровень были расширены, подняв ее с 22 места в рейтинге в 2002 году до 5 места в 2012 и до 3 места в текущем году. За 70 лет обучения по этой специальности для страны были подготовлены высококвалифицированные кадры для строительства и индустрии производства строительных материалов и получены более 100 научно-технических достижений. Все это стало историческим вкладом в развитие национальной индустрии стройматериалов, обеспечивая ее стабильный рост для занятия ведущего положения в мировом производстве строительных материалов.

Государственная ключевая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов

Государственная ключевая лаборатория перспективных технологий синтеза и обработки материалов (кратко ГКЛ) – это государственная лаборатория в области передовых материалов, основанная Государственным плановым комитетом в УУТ в 1987 г. ГКЛ находится под руководством Министерства науки и технологий КНР. В настоящий момент научный комитет ГКЛ возглавляет член Китайской академии наук профессор Гу Бинглин и нынешний директор ГКЛ профессор Эфу Дженьги.

Деятельность ГКЛ направлена на передовые достижения в материаловедении и выполнение государственных заказов в этой области. В ГКЛ занимаются созданием высококачественных композитных материалов и разработкой стратегически важных материалов с целью их использования в национальной системе обороны и развивающихся промышленностях для обеспечения политики государства; ГКЛ проводит нестандартные и системные исследования мирового опыта в трансформативных технологиях и новейших материалах, а также в междисциплинарных областях, выполняя международные разработки некоторых ключевых новей-

МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО

ших материалов; ГКЛ является ведущей лабораторией по подготовке высококвалифицированных специалистов по материаловедческим специальностям и инженерному делу с научными изысканиями. ГКЛ развивает международную культуру инновационного сотрудничества, проводя совместные межгосударственные исследования для расширения сотрудничества с другими странами, влияния отечественной культуры и ее привлекательности в мире.

Фокусируясь на общих целях и задачах, ГКЛ создает и разрабатывает многокомпонентную, разно- масштабную и многоуровневую теорию проектирования материалов. Она станет важным руководством для разработки технологии градиентных композитных материалов, технологии композитных сборных материалов, технологии нанокомпозитов и интегрированной инновационной платформы в качестве главной опоры. Она также позволит изучать перспективные композитные материалы для улучшения военного оснащения и вооружения, материалы, способствующие рациональному использованию энергетических ресурсов для новых энергоэффективных технологий, нанокомпозитные биоматериалы для медико-биологических наук, функциональные материалы для информационных технологий и трансформационно-ориентированных технологий. ГКЛ определил 5 научных направлений исследований: градиентные композиционные технологии и новые материалы, технологии композитных сборных материалов, нанокомпозитные технологии и новые материалы, преобразующие технологии и передовые материалы, проектирование материалов и основы композитных материалов.

В ГКЛ работают 103 штатных научных сотрудника, 1 академик Китайской академии наук, 2 академика Китайской инженерной академии, 1 академик Бельгийской королевской академии наук и Европейской академии наук, 1 академик Международной академии керамики, 12 почетных иностранных экспертов, 1973 научных руководителей программ, 5 стипендиатов Фонда подготовки талантливой молодежи, 4 ведущих специалиста из Национальной программы десяти тысяч специалистов, 7 победителей премии Pacesetter Engineering in the New Century, 5 стипендиатов премии Чэнг Конг и 18 победителей Проекта поддержки высококлассных

специалистов нового века Министерства образования. Это команда, вдохновленная инновациями и созидательным процессом. ГКЛ мотивирует молодых ученых посещать знаменитые международные университеты или исследовательские институты в целях установления сотрудничества. За последнее время лаборатория отправила более 20 молодых специалистов для участия в совместных исследованиях за границу.

ГКЛ установило взаимовыгодное сотрудничество со всемирно известными научными институтами: Мичиганским университетом, Японским агентством авиакосмических технологий, Институтом металлов университета Тохоку в Японии, Центром материаловедения Оксфордского университета в Великобритании, Научным центром композитных материалов Калифорнийского университета и Национальным институтом исследования топливных элементов в Канаде. На основе ГКЛ Министерство науки и технологий основало Международную лабораторию новых материалов и комплексных технологий, которая стала одним из первых филиалов из 33 международных совместных лабораторий в Китае. Руководство Министерства международного сотрудничества и Министерства образования учредили Базу инноваций и знаний для новых технологий создания композитных материалов и улучшенных функциональных материалов, а также для усовершенствованной технологии производства и разработки инженерных решений новых функциональных тонких пленочных материалов. ГКЛ основал совместную нанолабораторию между УУТ и Гарвардским университетом, совместную лабораторию новых энергоносителей и технологий между УУТ и Мичиганским университетом, комплексную лабораторию разномасштабных технологий композиционных материалов между УУТ и Лабораторией улучшенной композитной керамики Оксфорда. Опираясь на указанные международные исследовательские площадки, ГКЛ приняло участие в целой серии совместных международных проектов.

На площади 25 350 кв.м. ГКЛ расположено необходимое оборудование для синтеза и обработки улучшенных материалов и для проведения структурного анализа материалов, испытаний их эксплуатационных характеристик общей стоимостью около 22 538 млн юаней.

**Контактная
информация**

Address: 122 Luoshi Road, Hongshan District, Wuhan, Hubei, P. R. China
Postal Code: 430070

R

Supporting Institution: Wuhan University of Technology

Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466

E-mail: sklwut@whut.edu.cn

Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua



The potential of nanotechnology: issues of heat supply and heating of buildings

Y.A. Levin¹ , A. A. Nikitin² , M.V. Konotopov^{3*} , L.A. Ivanov⁴ 

¹ Moscow State Institute of International Relations (MGIMO-University), Moscow, Russia;

² Moscow Factory «Paris Commune», Moscow, Russia;

³ Russian Academy of Engineering, Moscow, Russia;

⁴ Russian Academy of Engineering, Moscow, Russia

* Corresponding author: mishaperedelkino@gmail.com

© Authors, 2020

ABSTRACT: The article explores the possibility of using nanotechnology to improve the efficiency of centralized and autonomous heating systems on the way to a new technological model. A logical sequence of the development of heat supply and heating is given, conservative equipment and technologies that are used to supply thermal energy to consumers is marked. In the context of the urgent tasks of heat supply and heating of buildings, the concepts of the use of nanotechnologies that meet the goals of maximum heat transfer intensification are considered. Heat conduction analysis, concentration, size, mass and velocity of nanoparticles assesses are the basis for assessing the possibility to use nanofluids as a coolant for improving heat exchangers and to reduce heat losses in heating systems to maximize efficiency of their work. It is shown that the use of nanostructures affects the saving of coolant flow as the main task of the qualitative and quantitative regulation of the heat supply system. Attention is focused on the application of nano-structured materials in low-temperature fuel cells used decentralized heating systems for heating houses.

KEYWORDS: heating plants, heat capacity, heat transfer coefficient, nanofluids, heat exchanger, carbon nanotubes, nano-structured materials, nano-modified surfaces.

FOR CITATION: Levin Y.A., Nikitin A.A., Konotopov M.V., Ivanov L.A. The potential of nanotechnology: issues of heat supply and heating of buildings. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no.2, pp. 89–93. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-89-93.

INTRODUCTION

In housing and communal services, the main consumers of thermal energy are building heating systems. Until the second half of the 17th century, local heating of buildings had used, i.e. thermal energy was used at the place of its receipt. An exception was Ancient Rome, where water heating systems using thermal waters and underground fire-air heating of palaces from a local source were used. The beginning of the centralization of heating systems can be dated to 1818, when the first steam high-pressure system was installed in England, the system heated greenhouses group at the most remote distance, i.e. 127 m. In 1830 there was the first system of steam heating for buildings with the use of exhaust steam of the steam engine, which is directly connected with the beginning of the formation of the second technological stage, the core of which was the steam engine. Centralization

of heat supply using steam from steam engines and transferring steam to a group of residential buildings for heating over long distances (1–2 km) began in 1878 in the USA, and subsequently in Germany and other European countries. In the first years of the XX century due to the formation of the third technological stage, that launched mass production of electric motors, the central water heating systems for buildings started developing.

MAIN PART

In pre-revolutionary Russia, individual attempts were made to use heating plants for heating residential and public buildings. However, in reality, only a few factory-plant heat power installations that used the exhaust steam of the industrial enterprises (for example, Tryokhgornaya manufactory in Moscow) were sparsely applied. Industrialization and housing have caused a continuous in-

crease in the thermal load. At the same time, there was a process of concentration of this load in large cities and industrial areas, which created the basis for the further development of district heating in the country and allowed the USSR and modern Russia to take first place in the world in the total length of heating networks and the capacity of heating plants.

At the same time, heat supply systems are characterized by a very pronounced conservatism in terms of the equipment used and the technologies used to supply thermal energy to consumers. This explains the fact that for more than 70 years, the main sources of district heating have been heat plants of combined production of heat and electric energy with an average radius of 10–20 km. Moreover, the range of thermal systems in modern large networks can reach 30–50 km or more – up to 100 km [4]. Despite the fact that heat transport over long distances reduces the efficiency of heat supply systems, leading to large heat losses on the way to the consumer, centralization is still the main «conservative» direction for improving heat supply: concentration and combination of heat production and electric energy (heating).

This is caused to a certain extent by the fact that district heating systems based on combined production, related to the so-called large energy, are associated with certain industry standards. The system of strict standards leads to a high degree of technological and organizational regulation of heat supply, which in turn limit the development of innovative schemes [7]. The limited boundaries of economically feasible heat transfer, especially at low loads, are the main obstacle to connecting buildings to centralized heat supply systems in isolated areas. Transport of heat over long distances reduces the efficiency of heat supply systems, resulting in greater heat loss on the way to the consumer. Therefore, along with maintaining the existing positions of large-scale energy, small distributed energy, including distributed generation systems, energy management control systems, etc., is beginning to develop at an increasingly intense rate throughout the world.

Small power focuses on decentralized (autonomous) heating mainly in those areas where the construction of thermal power plants by technical and economic indicators impractical due to lack of the necessary concentration of thermal and electric loadings. A significant area of decentralized heat supply with high energy prices from isolated small-generation sources operating on imported fuel makes the search for prospects for innovative heat supply options no less relevant than in large energy. The efficiency of using the heat of large and small energy with traditional technologies is in many cases insufficient. The big problem for district heating systems are the heat losses in the networks.

Increasing the thermal insulation quality is expensive, but still high losses are inevitable, because low

hydraulic stability of heat supply systems determine the overall over-expenditure of heat and coolant when one is overheated and other consumers are overheated. The measures taken to identify and eliminate the main heat losses in combination with the formation of norms and rules for energy consumption have exhausted the potential for increasing energy efficiency [1]. Therefore, the actual tasks of heating include the development and implementation of innovative technologies in heating systems to ensure maximum efficiency of these systems, high efficiency and reliability of their operation, as well as the normal indoor climate.

The use of nanofluids in heat supply systems as a heat carrier, which, according to the obtained experimental data, gives a significant increase in heat transfer [16], is aimed at increasing the efficiency of heat use.

The heat capacity of the nanofluid is described by the expression:

$$C_p = \lambda \alpha \times \rho, \quad (1)$$

where λ is the thermal conductivity of the nanofluid, $W/(m \cdot K)$;

α – thermal diffusivity, m^2/s ;

ρ is the density of the sample, kg/m^3 .

There are definite prospects for using nanofluids for improved heat exchangers and reduce heat loss [21]. The results of heat conduction analysis, concentration, size, mass and velocity of nanoparticles allows to assess the possibility of using nanofluids in heating systems as a coolant, to choose the most effective nanofluids by studying the dependence of heat transfer coefficient nanofluids of the Reynolds number and the heat transfer coefficient from bulk concentration [10]. This dependence shows an increase in the heat transfer coefficient with an increase in the Reynolds number. The degree of increase substantially depends on the concentration of nanoparticles and their speed, although a significant increase in the thermal conductivity of nanofluids is possible even at low particle concentrations.

For example, when 1%, 2%, and 3% of the volume of nanofluid is added to the coolant, the heat transfer coefficient increases by 100%, 200%, and 300%, respectively [16]. The dependence of thermal conductivity on the mass of nanoparticles is quadratic and can be represented as

$$\Delta\lambda \approx (rh/p)^2, \quad (2)$$

where rh is the density of the material of the nanoparticles.

The results show that nanofluids heat capacity is significantly higher than when water heating without the addition of nano-additives in the coolant. The most effective to improve the heat transfer the use of a heat nanofluids with carbon nanotubes because of their high

heat conduction systems (for comparison – eight times higher than that of copper by more than four orders of magnitude greater than the same amount for the base liquid, which can lead to significant changes in thermophysical properties of nanofluids and enhance heat transfer processes) [12].

Another promising direction for reducing heat losses in heating networks due to nano-structured materials is low-temperature fuel cells used by autonomous (decentralized) heat supply systems in mini-thermal power plants with a built-in heating part for single-apartment and multi-apartment residential buildings.

In the development of the production of low-temperature fuel cell technology can play an important role of nano-structured materials, including catalysts based on nanoparticles, they provide high efficiency, environmental friendliness and reliability [15]. In fuel cells, the chemical energy of the fuel (hydrogen, natural gas) is converted into electrical (30–50%) and thermal (up to 40–50%) energy.

Due to the high efficiency of fuel cells, the total efficiency of mini-thermal power plants on fuel cells using catalysts consisting of 1–5 nm metal nanoparticles in a carbon matrix can reach 80%. The most promising elements are nano-manganese, nano-alanate manganese, nano-titanium.

The use of nanotechnology in heat supply systems can meet the goals of maximizing heat transfer. Heat supply systems are an interconnected complex of heat consumers, differing both in character and in heat consumption. The modes of heat consumption by multiple subscribers are not the same. The thermal load of heating systems varies depending on the outdoor temperature, which requires artificial regulation. Analysis of global trends reduce heat losses in heating systems shows reduction in the maximum temperature supplied by the heat source in the network. The temperature difference between the heating and the heated side is reduced every decade by several degrees.

Regulation of the heat load leads to a change in parameters and energy consumption in accordance with the actual need. The essence of control methods follows from the heat balance equation [4]:

$$Q = Gc(t_1 - t_2)n / 3600 = kF(t_1 - t_2)n, \quad (3)$$

where Q is the amount of heat received by the device from the energy source and given to the heated medium, kW/h ;

G is the energy carrier consumption kg/h ;

C is the heat capacity of the energy carrier kJ/kg ;

k is the heat transfer coefficient;

F is the heating surface of the heat exchanger (a device that transfers heat from one heat source to another, excluding direct contact of the heat transfer media);

t_1, t_2 – heat carrier temperature at the inlet and outlet of the heat exchanger;
 n is the time.

From the heat balance equation that the change of heat transfer coefficient is inversely proportional to consumption of energy. Studies show that the value of the heat transfer coefficient on modified heaters does not depend on the height of the resulting structures. Therefore, when using modified surfaces with different heights of nanostructures, an increase in the heat transfer coefficient and an increase in the critical heat flux are possible at the same time, which leads to savings in the flow of heat carrier as the main task of the qualitative and quantitative regulation of the heat supply system.

Changing the heating capacity of a heat exchanger is derived from the general equation and describes the regulation of the dependence of the form:

$$q = Q/v, \quad (4)$$

where q is thermal performance of the device at 1° of the maximum temperature difference between the heating and heated medium at the inlet e to the heat exchanger (v), $\text{kW}/^\circ\text{C}$

An increase in the thermal performance of the heat exchanger is possible due to an increase in the heating surface or due to an increase in the heat transfer coefficient due to the intensification of heat transfer. However, an increase in heat production due to an increase in the heating surface inevitably entails an increase in the cost of the heat exchanger. That is why the issue of heat transfer intensification in heat exchangers to increase the heat transfer coefficient is relevant from an economic point of view. The solution to the problem of maximum heat transfer intensification can be obtained by creating arrays of regular micro- and nano-structures of various geometries [11]. The lithography method, which is the basis of micro- and nano-electromechanical systems (MEMS/NEMS technologies), is used for layer-by-layer formation of the topological pattern of micro- and nanostructures, which allows to obtain a structured surface of the heat exchanger, characterized by the term "sub-roughness", i.e. micro-relief of the smallest surface relief elements involved in the formation of its roughness.

One should note that although the micromechanical system does not formally meet the range of nanotechnology, many features of micromechanics can be transferred to nano-sizes [8].

Calculations show that for the structured surface of the heat exchange apparatus due sub-roughness growth characteristic value of heat transfer coefficient as compared to a smooth surface without a substantial increase of the hydraulic resistance and increasing the size of the apparatus-analogue [11].

CONCLUSION

The main incentives for the development of nanotechnology in anticipation of a new technological structure is the ability to integrate various types of nanostructures and create nanodevices based on them [9]. Since the innovative potential of nanotechnology application contains all the primary sources of energy sources, mass technical

re-equipment in the field of heat supply and heating will be accompanied by multiplier effects [5], which determine the solution to the problem of increasing the efficiency of centralized and autonomous heat supply systems due to an increase in the heat transfer coefficient and the intensification of heat transfer due to the use of graphene nano-coating, the creation of nanostructures, the use of nano-liquids [18, 20], micro/nano-modified surfaces [11].

REFERENCES

1. Activation of energy saving and energy efficiency improvement in the conditions of innovative modernization of the Russian economy (2017). Editor: A.N. Melnik. Kazan: Kazan university Publ., 268 p. (In Russian).
2. Ametistov E.V., Dmitriev A.S. (2008) Nanoenergy-potential opportunities and prospects. Energoekspert. No. 2. P. 86. (In Russian).
3. Dmitriev A.S. (2014) Methods for converting low-potential heat based. Proceedings of the Sixth Russian national conference on heat exchange. P. 1–2. (In Russian).
4. Kozin V.E., Levina T.A., Markov A.P., et al. (1980) Heat supply: textbook. Moscow: Higher school. 407p. (In Russian).
5. Krichevskij G.E. (2015) Nanotechnology in modern energy and in the energy of the future. Available at: <http://www.nanonewsnet.ru/articles/nanotekhnologii-v-sovremennoi-energetike-v-energetike-budushchego> (In Russian).
6. Kuzma-Kichta Yu.A., Lavrikov A.V., Shustov M.V., et al. (2014). Investigation of heat transfer intensification on a surface with micro-and nanorelief. Heat power engineering. Vol. 61. № 3. P. 35. (In Russian).
7. Levin Y. A., Pavlov A.O. (2017) Innovative and technological development: theoretical basis and applied aspects: monograph. Ruscience Publ. 148 p. (In Russian).
8. Lukashin A.V., Eliseev A.A. (2007). Applications of functional nanomaterials Part 1: MEMS, NEMS, nanoelectronics. Moscow: Moscow state University n.a. M.V. Lomonosov. 45 p. (In Russian).
9. Nanotechnology as a key factor of the new technological order in the economy (2009). Editors: S.Y. Glazev & V.V. Haritonov. Moscow, Trovant Publ., 304 p. (In Russian).
10. Rudyak V.Y., Minakov A.V., Pryazhnikov M.I. Thermophysical properties of nanofluids and similarity criteria (2016). Letters to the Journal of technical. Vol. 42. № 24, P. 9–16. (In Russian).
11. Surtaev A.S., Serdyukov V.S., Pavlenko A.N. (2017). Nanotechnology in thermal physics: heat transfer. Russian nanotechnologies. Vol. 11. № 11–12. P. 18. (In Russian).
12. Terekhov V.I., Kalinina, S.V., Lemanov V.V. (2010) Mechanism of heat transfer in nanofluids: current state of the problem (review) part 2. Convective heat transfer. Thermophysics and Aeromechanics. Vol. 17. 2. P. 173–188. (In Russian).
13. Trubicyna G.N., Frolikova V.S., Barzenkova V.V. (2016) Intensification of heat and mass transfer processes in TGV systems due to the use of nanofluids. Actual problems of modern science, technology and education. Vol. 2. P. 78–81. (In Russian).
14. Physical basis and industrial application of heat transfer intensification: monograph (2009) Popov I.A., Mahyanov H.M., Gureev V.M. Kazan: Center for innovative technologies. 560 p. (In Russian).
15. Yaroslavcev A.B., Dobrovolskiy Y.A., Shaglaeva N.S., et al. (2012) Nanostructured materials for low-temperature fuel cells. Advances in chemistry. Vol. 81. № 3, P. 191–220. (In Russian).
16. Attinger D., et al. (2014). Surface engineering for phase change heat transfer: A review. MRS Energy & Sustainability. Vol. 1. P. 4. DOI 10/1557/mre2014.9.
17. Girfanova V.V., Gevorgyan A.G., Velkin V.I. (2018) The analysis of possibility in nanofluid application as the heat carrier for increase in efficiency of heat supply systems. International Journal of Professional Science. № 3. P. 35–38.
18. Kim S., et al. (2010). Effects of nano-fluid and surfaces with nano structure on the increase of CHF. Experimental Thermal and Fluid Science. V. 34. № 4. P. 487.
19. Kosacki I., Rouleau C.M., Becher P.F., et al (2005) Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films. Solid State Ionics. Vol. 176. № 13–14. P. 1319–1326.
20. Prakash S., Yeom J. (2014) Nanofluidics and Microfluidics: Systems and Applications. William Andrew Publishing, Norwich, N.Y., 312 p. DOI: 10.1016/B978-1-4377-4469-9.00001-9.

21. Wang X.Q., Mujumdar A.S. (2007) Heat transfer characteristics of nanofluids: a review. International J. of Thermal Sciences. V. 46. № 1. P. 1.
22. Eastman J. A., et al. (1998) Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids. Materials Research Society. Boston, Fall Meeting. P. 3–11.
23. Wang Xu.X., Choi S.U. (1999) Thermal conductivity of nanoparticle fluid mixture. Thermophys. Heat Trans. Vol. 13. № 4. P. 474.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Yuriy A. Levin, Doctor of Economics, Professor, Moscow State Institute of International Relations (MGIMO-University); Vernadskogo, block 76, Moscow, Russia, 119454, e-mail: levin25@mail.ru

Alexander A. Nikitin, PhD in Engineering, Doctor of Economics, Professor, Director general, Moscow factory Paris commune; Shluzovaya nab, block 6, Moscow, Russia, 115114, e-mail: pariskom@sovintel.ru

Michael V. Konotopov, Doctor of Economics, Professor, Academician Secretary of the section of New Technological Modes of the Russian Academy of Engineering; Gazetny per., block 9, bld.4, Moscow, Russia, 125009, e-mail: mishaperedelkino@gmail.com

Leonid A. Ivanov, Cand. Sci. (Eng.), Vice President of the Russian Academy of Engineering, Member of the International Journalist Federation; Gazetny per., block 9, bld.4, Moscow, Russia, 125009, e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

Received: 02.03.2020.

Revised: 30.03.2020.

Accepted: 03.04.2020.



Потенциал нанотехнологий: вопросы теплоснабжения и отопления зданий

Ю.А. Левин¹ , А.А. Никитин² , М.В. Конотопов^{3*} , Л.А. Иванов⁴

¹ Московский государственный институт международных отношений (МГИМО-Университет), г. Москва, Россия;

² Московская фабрика Парижская коммуна, г. Москва, Россия;

³ Российская инженерная академия, г. Москва, Россия;

⁴ Российская инженерная академия, г. Москва, Россия

* Контакты: mishaperedelkino@gmail.com

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: В статье исследуются возможности применения нанотехнологий для повышения эффективности систем централизованного и автономного теплоснабжения в условиях перехода к новому технологическому укладу. Дается логическая последовательность развития теплоснабжения и отопления, указывается на консервативность в части используемого оборудования и применяемых технологий при поставке потребителям тепловой энергии. В контексте актуальных задач теплоснабжения и отопления зданий рассматриваются концептуальные основы применения нанотехнологий, отвечающих целям максимальной интенсификации теплообмена. На основе анализа теплопроводности, концентрации, размера, массы и скорости наночастиц дается оценка возможности применения наножидкостей в качестве теплоносителя для совершенствования теплообменных аппаратов и снижения теплопотерь в системах теплоснабжения, обеспечения максимальной экономичности их работы. Показано, что применениеnanoструктур влияет на экономию расхода теплоносителя как основной задачи качественно-количественного регулирования системы теплоснабжения. Уделено внимание вопросам применения наноструктурированных материалов в низкотемпературных топливных элементах, применяемых системами децентрализованного теплоснабжения для отопления жилых домов.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: теплофикационные установки, теплоемкость, коэффициент теплопередачи, наножидкости, теплообменный аппарат, углеродные нанотрубки, наноструктурированные материалы, наномодифицированные поверхности.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Левин Ю.А., Никитин А.А., Конотопов М.В., Иванов Л.А., Потенциал нанотехнологий: вопросы теплоснабжения и отопления зданий // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 89–93. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-89-93.

ВВЕДЕНИЕ

В жилищно-коммунальном хозяйстве основными потребителями тепловой энергии являются системы отопления зданий. До второй половины XVII века применялось местное отопление зданий, т.е. тепловая энергия использовалась на месте ее получения. Исключение составлял Древний Рим, где применялись водяные системы отопления с использованием термальных вод и подпольное огневоздушное отопление дворцов от локального источника. Началом централизации систем теплоснабжения можно считать 1818 год, когда в Англии была смонтирована первая паровая система высокого давления, отапливающая группу оранжерей с расстоянием наиболее удален-

ным, то есть 127 м. В 1830 г. появилась первая система парового отопления зданий с использованием выхлопного пара паровой машины, что непосредственно связано с началом становления второго технологического уклада, ядром которого стал паровой двигатель.

Централизация теплоснабжения с использованием пара паровых машин и передачей пара группе жилых домов для отопления на значительные расстояния (в пределах 1–2 км) началась в 1878 г. в США, а впоследствии в Германии и других европейских странах. В первые годы XX века в связи с формированием третьего технологического уклада, положившим начало серийного производства электродвигателей получает развитие центральное водяное теплоснабжение для отопления зданий.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

В дореволюционной России предпринимались отдельные попытки использовать теплофикационные установки для отопления жилых и общественных зданий. Однако в реальности некоторое распространение получили только немногочисленные фабрично-заводские теплосиловые установки, использовавшие отработавший пар промышленных предприятий (например, Трехгорная мануфактура в Москве). Индустриализация и жилищное строительство вызвали непрерывный рост тепловой нагрузки. Одновременно шел процесс концентрации этой нагрузки в крупных городах и промышленных районах, что создало базу для дальнейшего развития централизованного теплоснабжения в стране и позволило СССР и современной России занять первое место в мире по общей протяженности тепловых сетей и мощности теплофикационных установок.

Вместе с тем для систем теплоснабжения характерна весьма выраженная консервативность в части используемого оборудования и применяемых технологий при поставке потребителям тепловой энергии. Этим объясняется тот факт, что на протяжении более чем 70 лет основными источниками централизованного теплоснабжения являются тепловые станции комбинированного производства тепловой и электрической энергии (ТЭЦ) со средним радиусом действия 10–20 км. При этом дальность действия тепловых систем в современных крупных сетях может достигать 30–50 км и более – до 100 км [4].

Несмотря на то, что транспорт тепла на большие расстояния понижает экономичность работы систем теплоснабжения, приводя к большим теплопотерям на пути к потребителю, основным «консервативным» направлением совершенствования теплоснабжения по-прежнему является централизация: концентрация и комбинирование производства теплоты и электрической энергии (теплофикация). Это вызвано в определенной мере тем, что системы централизованного теплоснабжения на базе комбинированного производства, относящиеся к так называемой большой энергетике, связаны с определенными промышленными стандартами. Система жестких стандартов приводит к высокой степени технологической и организационной зарегулированности теплоснабжения, которые, в свою очередь, ограничивают развитие инновационных схем [7].

Ограниченнность границ экономически обоснованной передачи теплоэнергии, особенно при малых нагрузках, является основным препятствием для подключения зданий к централизованным системам теплоснабжения на изолированных территориях. Транспорт тепла на большие расстояния понижает экономичность работы систем теплоснабжения, при-

водя к большим теплопотерям на пути к потребителю. Поэтому наряду с сохранением сложившихся позиций большой энергетики все более интенсивными темпами во всем мире начинает развиваться малая распределенная энергетика, включающая в себя системы распределенной генерации, системы управления потреблением энергии и др.

Малая энергетика ориентирует на децентрализованное (автономное) теплоснабжение преимущественно в тех районах, где сооружение ТЭЦ по технико-экономическим показателям нецелесообразно ввиду отсутствия необходимой концентрации тепловой и электрической нагрузок. Значительная площадь территории децентрализованного теплоснабжения с высокими ценами на энергию от изолированных источников малой генерации, работающих на привозном топливе, делает актуальным, как и в сфере большой энергетики, поиск перспектив для инновационных вариантов теплоснабжения.

Эффективность использования теплоты большой и малой энергетики при традиционных технологиях во многих случаях недостаточна. Большой проблемой для систем централизованного теплоснабжения являются тепловые потери в сетях. Повышение качества тепловой изоляции обходится дорого, но при этом высокие потери все равно неизбежны, т.к. низкая гидравлическая устойчивость систем теплопотребления обуславливает общий перерасход теплоты и теплоносителя при недогреве одних и перегреве других потребителей. Реализуемые мероприятия, направленные на выявление и устранение основных теплопотерь в сочетании с формированием норм и правил энергопотребления, исчерпали потенциал повышения энергетической эффективности [1]. Поэтому к актуальным задачам теплоснабжения относится разработка и внедрение в системах отопления инновационных технологий, обеспечивающих максимальную экономичность работы этих систем, высокую эффективность и надежность их эксплуатации, а также нормальный микроклимат в помещениях.

На повышение эффективности использования теплоты направлено применение наножидкостей в системах теплоснабжения в качестве теплоносителя, дающих, по полученным экспериментальным данным, существенное повышение теплоотдачи [16]. Теплоемкость наножидкости описывается выражением:

$$C_p = \lambda \alpha \times \rho, \quad (1)$$

где λ – теплопроводность наножидкости, Вт/(м · К);

α – температуропроводность, м²/с;

ρ – плотность образца, кг/м³.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

Имеются определенные перспективы применения наножидкостей для совершенствования теплообменных аппаратов и снижения теплопотерь [21]. Результаты анализа теплопроводности, концентрации, размера, массы и скорости наночастиц позволяют дать оценку возможности применения наножидкостей в системах теплоснабжения в качестве теплоносителя, выбрать наиболее эффективные наножидкости путем изучения зависимости коэффициента теплоотдачи наножидкости от числа Рейнольдса и коэффициента теплоотдачи от объемной концентрации [10]. Такая зависимость показывает увеличение коэффициента теплоотдачи при увеличении числа Рейнольдса. При этом степень увеличения существенно зависит от концентрации наночастиц и их скорости, хотя значительное возрастание теплопроводности наножидкостей возможно даже при небольших концентрациях частиц. Например, при добавлении в теплоноситель 1%, 2% и 3% объема наножидкости коэффициент теплоотдачи увеличивается соответственно на 100, 200 и 300% [16]. Зависимость теплопроводности от массы наночастиц является квадратичной и может быть представлена в виде

$$\Delta\lambda \approx (\rho c/p)^2, \quad (2)$$

где ρc – плотность материала наночастиц.

Полученные результаты показывают, что теплоемкость наножидкости существенно выше, чем при водяном отоплении без добавления нанодобавок в теплоноситель. Наиболее эффективно для повышения теплоотдачи использование в системах теплоснабжения наножидкостей с углеродными нанотрубками в силу их высокой теплопроводности (для сравнения – в восемь раз выше, чем у меди, и более чем на четыре порядка превышает аналогичную величину для базовой жидкости, что может привести к значительным изменениям теплофизических свойств наножидкостей и усилию теплообменных процессов) [12].

Другим перспективным направлением снижения теплопотерь в тепловых сетях за счетnanoструктурированных материалов являются низкотемпературные топливные элементы, применяемые системами автономного (децентрализованного) теплоснабжения в установках мини-ТЭЦ с встроенной отопительной частью для одноквартирных и многоквартирных жилых домов.

В развитии технологии производства низкотемпературных топливных элементов важную роль способны сыграть nanostructured materials, в т.ч. катализаторы на основе наночастиц, они обеспечивают высокую эффективность, экологичность и надежность [15]. В топливных элементах хими-

ческая энергия топлива (водород, природный газ) преобразуется в электрическую (30–50%) и тепловую (до 40–50%) энергию. Благодаря высокой эффективности топливных элементов суммарный КПД мини-ТЭЦ на топливных элементах с использованием катализаторов, состоящих из металлических наночастиц размером 1–5 нм в углеродной матрице, может достигать 80%. Наиболее перспективные элементы – наномарганец, наноаланат марганца, нанотитан.

Применение нанотехнологий в системах теплоснабжения способно отвечать целям максимальной интенсификации теплообмена. Системы теплоснабжения представляют собой взаимосвязанный комплекс потребителей тепла, отличающихся между собой как характером, так и величиной теплопотребления. Режимы расходов тепла многочисленными абонентами неодинаковы. Тепловая нагрузка отопительных установок изменяется в зависимости от температуры наружного воздуха, что требует искусственного регулирования. Анализ общемировых тенденций снижения теплопотерь в системах теплоснабжения показывает снижение максимальной температуры, подаваемой от источника в тепловые сети. Разность температур между греющей и нагреваемой стороной сокращается каждое десятилетие на несколько градусов. Регулирование тепловой нагрузки приводит к изменению параметров и расходов энергоносителей в соответствии с фактической потребностью. Сущность методов регулирования вытекает из уравнения теплового баланса [4]

$$Q = Gc(t_1 - t_2)n / 3600 = kF(t_1 - t_2)n, \quad (3)$$

где Q – количество теплоты, полученное прибором от энергоносителя и отданное нагреваемой среде, кВт·ч;

G – расход энергоносителя кг/ч;

C – теплоемкость энергоносителя кДж/кг;

K – коэффициент теплопередачи;

F – поверхность нагрева теплообменного аппарата (устройства, передающего теплоэнергию от одного источника теплоты другому, исключая при этом непосредственный контакт теплоносителей);

t_1, t_2 – температура теплоносителя на входе и выходе из теплообменника;

n – время.

Из уравнения теплового баланса следует, что изменение коэффициента теплопередачи (КТП) обратно пропорционально расходу энергоносителя. Как показывают исследования, величина коэффициента теплопередачи на модифицированных нагревателях не зависит от высоты получаемых структур. Поэтому при использовании модифицированных поверхностей с различной высотой nanoструктур одновремен-

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

но возможен рост КТП и увеличение критического теплового потока, что приводит к экономии расхода теплоносителя как основной задачи качественно-количественного регулирования системы теплоснабжения.

Характеристика теплообменного аппарата выводится из общего уравнения регулирования и описывается зависимостью вида:

$$q = Q/v, \quad (4)$$

где q – тепловая производительность аппарата на 1° максимальной разности температур греющей и нагреваемой среды на входе в теплообменник (v), $\text{kBt}/^\circ\text{C}$.

Повышение тепловой производительности теплообменного аппарата возможно за счет увеличения поверхности нагрева или за счет роста КТП вследствие интенсификации теплообмена. Однако повышение теплопроизводительности за счет увеличения поверхности нагрева неизбежно влечет за собой удороожание теплообменного аппарата. Именно поэтому вопрос интенсификации теплообмена в теплообменных аппаратах для увеличения КТП является актуальным с экономической точки зрения.

Решение задачи максимальной интенсификации теплообмена может быть получено за счет создания массивов регулярных микро- и наноструктур различной геометрии [11]. Метод литографии, лежащий в основе микро- и наноэлектромеханических систем (МЭМС/НЭМС-технологий), используется для послойного формирования топологического рисунка микро- и наноструктур, что позволяет получить структурированную поверхность теплообменного аппарата, характеризующуюся термином «субшероховатость» (от англ. «subroughness»),

т.е. микрорельефом мельчайших элементов рельефа поверхности, участвующих в формировании ее шероховатости.

Заметим, что хотя микромеханические системы формально не отвечают диапазону нанотехнологий, многие особенности микромеханики могут быть перенесены в нанодиапазон [8].

Расчеты показывают, что для структурированной поверхности теплообменного аппарата за счет субшероховатости характерен рост величины КТП по сравнению с гладкой поверхностью без существенного роста гидравлического сопротивления и увеличения размеров аппарата-аналога [11].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поскольку системы теплоснабжения и отопления жилых и промышленных зданий являются наиболее значительным по расходу первичных топливно-энергетических ресурсов сегментом в энергообеспечении на территории всей России, то мультиплекативные эффекты решения задач их массового технического перевооружения в формате страны выходят за пределы отраслевых задач по повышению эффективности выработки тепла [11]. Инновационный потенциал применения нанотехнологий содержит все первичные источники получения теплоносителей [6]. Становление нового технологического уклада, развитие одного из его ключевых факторов – нанотехнологий – обусловливают решение задачи повышения эффективности систем централизованного и автономного теплоснабжения за счет роста КТП и интенсификации теплообмена вследствие использования графенового нанопокрытия, создания наноструктур, применения наножидкостей [19,21], микро/наномодифицированных поверхностей [12].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Активизация энергосбережения и повышения энергоэффективности в условиях инновационной модернизации российской экономики / под ред. А.Н. Мельника. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 2017. – 268 с
2. Аметистов Е.В., Дмитриев А.С. Наноэнергетика – потенциальные возможности и перспективы // Энергоэксперт. – 2008. – № 2. – С. 86.
3. Дмитриев А.С. Методы преобразования низкопотенциального тепла на базе нанотехнологий // Труды Шестой Российской национальной конференции по теплообмену. – 2014. – С. 1–2.
4. Козин В.Е., Левина Т.А., Марков А.П. и др. Теплоснабжение: учебное пособие. – М.: Высшая школа, 1980. – 407 с.
5. Кричевский Г.Е. Нанотехнологии в современной энергетике и в энергетике будущего. – <http://www.nanonewsnet.ru/articles/2015/nanotekhnologii-v-sovremennoi-energetike-v-energetike-budushchego>.
6. Кузма-Кичта Ю.А., Лавриков А.В., Шустов М.В. и др. Исследование интенсификации теплообмена на поверхности с микро- и нанорельефом // Теплоэнергетика. – 2014. – Т. 61, № 3. – С. 35.
7. Левин Ю.А., Павлов А.О. Инновационно-технологическое развитие: теоретический базис и прикладные аспекты: монография. – М.: Русайнс, 2017. – 148 с.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ

8. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Применение функциональных наноматериалов. Часть 1: МЭМС, НЭМС, наноэлектроника. – Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2007. – 45 с.
9. Нанотехнологии как ключевой фактор нового технологического уклада в экономике / Под ред. С.Ю. Глазьева и В.В. Харитонова. – М.: Тровант, 2009. – 304 с.
10. Рудяк В.Я., Минаков А.В., Пряжников М.И. Теплофизические свойства наножидкостей и критерии подобия // Письма в Журнал технической физики. – 2016. – Т. 42, № 24. – С. 9–16.
11. Суртаев А.С., Сердюков В.С., Павленко А.Н. Нанотехнологии в теплофизике: теплообмен // Российские нанотехнологии. – 2017. – Т. 11, № 11–12. – С. 18.
12. Терехов В.И., Калинина С.В., Леманов В.В. Механизм теплопереноса в наножидкостях: современное состояние проблемы (обзор). Часть 2. Конвективный теплообмен // Теплофизика и аэромеханика. – 2010. – Т. 17, № 2. – С. 173–188.
13. Трубицына Г.Н., Фроликова В.С., Барзенкова В.В. Интенсификация тепломассообменных процессов в системах ТГВ за счет использования наножидкостей // Актуальные проблемы современной науки, техники и образования. – 2016. – Т. 2. – С. 78–81.
14. Физические основы и промышленное применение интенсификации теплообмена: монография / Попов И.А., Махянов Х.М., Гуреев В.М.; под общ. ред. Ю.Ф. Гортышова. – Казань: Центр инновационных технологий, 2009. – 560 с.
15. Ярославцев А.Б., Добропольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 3. – С. 191–220.
16. Attinger D., et al. Surface engineering for phase change heat transfer: A review // MRS Energy & Sustainability. 2014. V. 1. P. E4.
17. Girfanova V.V., Gevorgyan A.G., Velkin V.I. The analysis of possibility in nanofluid application as the heat carrier for increase in efficiency of heat supply systems // International Journal of Professional Science. 2018. № 3. С. 35–38.
18. Kim S., et al. Effects of nano-fluid and surfaces with nano structure on the increase of CHF // Experimental Thermal and Fluid Science. 2010. V. 34. № 4. P. 487.
19. Kosacki, I., Rouleau, C.M., Becher P.F., Bentley J., & Lowndes D.H. Nanoscale effects on the ionic conductivity in highly textured YSZ thin films// Solid State. Ionics, 2005. vol. 176, no. 13–14, pp. 1319–1326.
20. Prakash S., Yeom J. Nanofluidics and Microfluidics: Systems and Applications. William Andrew Publ., N.Y., Norwich, 2014. 312 p.
21. Wang X.Q., Mujumdar A.S. Heat transfer characteristics of nanofluids: a review // International J. of Thermal Sciences. 2007. V. 46. № 1. P. 1.
22. Eastman J.A., et al. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids // Materials Research Society. Boston: Fall Meeting, 1998. P. 3–11.
23. Wang X., Xu X., Choi S.U.S. Thermal conductivity of nanoparticle fluid mixture // Thermophys. Heat Trans. 1999. Vol. 13. № 4. P. 474–480.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Левин Юрий Анатольевич, д-р экон. наук, профессор, Московский государственный институт международных отношений (МГИМО-Университет), пр. Вернадского, д.76, г. Москва, Россия, 119454 e-mail: levin25@mail.ru

Никитин Александр Александрович, канд. техн. наук, д-р экон. наук, профессор, ген. директор Московской фабрики Парижская коммуна, ул. Шлюзовая, д. 6, г. Москва, Россия, 115114, e-mail: pariskom@sovintel.ru

Конотопов Михаил Васильевич, д-р экон. наук, профессор, академик-секретарь Секции новых технологических укладов Российской инженерной академии, засл. деятель науки; Газетный пер., д. 9, стр. 4, г. Москва, Россия, 125009, e-mail: mishaperedelkino@gmail.com

Иванов Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, вице-президент Российской инженерной академии, член Международной федерации журналистов; Газетный пер., д. 9, стр. 4, г. Москва, Россия, 125009, e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

Статья поступила в редакцию: 02.03.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 30.03.2020.

Статья принята к публикации: 03.04.2020.



Study of the effect of additives on biodegradation of PVC materials

A.K. Mazitova , I.N. Vikhareva* , A.R. Maskova , N.B. Gareeva , I.R. Shaikhullin

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia

* Corresponding author: e-mail: irina.vikhareva2009@yandex.ru

© Authors, 2020

ABSTRACT: Modern operating conditions of polyvinyl chloride (PVC) materials impose increased requirements for the additives used. Intensification of processing and expansion of PVC application areas, as well as providing a wide variety of its performance characteristics, are associated to a large extent with the successful solution of the problem of creating effective plasticizers. Therefore, when developing formulations of PVC plasticates, it is important to obtain and select plasticizers that meet modern high requirements for operation and environmental safety. One of the modern approaches to creating materials that can be destroyed in natural conditions is based on the use of additives that increase the ability of polymer materials to biodegrade.

This paper presents the results of developing a PVC composition with increased biodegradation. For this purpose, a mixture of plasticizers was used: dibutoxyethyl phthalate (DBOEP) with a degree of ethoxylation of 1.5 and dibutoxyethyl adipate (DBOEA) with a degree of ethoxylation of 1.5. The results of testing samples of obtained PVC compositions for biodegradation are presented. It is shown that partial replacement of a phthalate plasticizer with a non-toxic biodegradable dibutoxyethyl adipate makes it possible to obtain PVC compositions with increased biodegradation, while maintaining excellent performance properties.

KEYWORDS: adipate plasticizer, biodegradation, ecological safety, phthalate plasticizer, polyvinyl chloride.

FOR CITATION: Mazitova A.K., Vikhareva I.N., Maskova A.R., Gareeva N.B., Shaikhullin I.R. Study of the effect of additives on biodegradation of PVC materials. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no. 2, pp. 94–99. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-94-99.

INTRODUCTION

The most industrial applications as PVC plasticizers were found in esters [1, 2]. The volume of their production is 85% of the total release of all plasticizers [3, 4]. Phthalates (orthophthalic acid esters) are the largest chemical group of PVC plasticizers, most of which are general-purpose [5].

Today, among the o-phthalic acid esters, the most widely used is di (2-ethylhexyl) phthalate (dioctyl phthalate, DOP), which is a standard international PVC plasticizer and is used as a standard [6–8]. The leading position of dioctyl phthalate to this day is determined primarily by the development of the production of flexible PVC – the largest consumer of DOP [9–11]. And although recently the structure of PVC consumption has noticeably changed towards hard products, nevertheless, plasticized materials based on it remain in demand in various fields.

The range of the most common plasticizers varies for different reasons: the cost of their production, environmental safety problems, increased requirements for polymer products, the creation of new materials, etc. [12, 13]. For example, DOP, which has been used for many decades, is currently subject to restrictions in use in medical devices, children's toys, and food packaging [14–16]. The reason is that studies of the consumer properties of PVC compositions with phthalates have shown that they easily migrate from polymer compositions and are pollutants on a global scale, both because of high annual production volumes and because of the relatively low rate of their biodegradation [17–19]. In addition, the most common dioctyl phthalate belongs to the 2nd hazard class and has a fairly low biodegradability. Currently, the use of phthalate plasticizers is prohibited in several countries and intensive work is underway to find new alternative plasticizers. For example, the developed plasticizers diisodecylphthalate and diisononylphthal-

ate are low toxic. However, the most promising area of research in this area is the development of phthalate-free plasticizers and the production of PVC materials based on it, which have good performance and high biodegradation rate in the environment.

One of the modern approaches to the creation of materials destroyed in natural conditions is based on the use of biodegradable additives, which are decomposed by soil microorganisms, which contributes to loosening the structure, reducing the durability of filled polymer materials and, as a result, mechanical destruction of the product [20–22].

The use of natural polymers as biodegradable additives, such as cellulose and starch, does not provide materials with standard reproducible physicomechanical characteristics and satisfactory performance [23–24]. This disadvantage can be avoided by using biodegradable additives of chemical origin. An analysis of the information presented in the literature showed that adipate plasticizers can be used for this purpose, which, in their ability to biodegrade by bacteria, significantly exceed phthalates [25–27]. Adipate plasticizers are also non-toxic compounds and are used in the manufacture of medical devices, children's products, food films, shoes, artificial leather [28–29].

Di (2-ethylhexyl) adipate (DOA) is the standard and most widely used plasticizer of this class. Adipate-based plastisols give polar elastomers good flexibility at low temperatures and high thermal stability.

In this regard, the aim of this work is to develop non-toxic biodegradable PVC compositions with improved deformation and strength properties.

MAIN PART

The objects of study were PVC films plasticized by a mixture of plasticizers previously prepared by us, namely: dibutoxyethyl phthalate (DBOEP) with a degree of ethoxylation of 1.5 and dibutoxyethyl adipate (DBOEA) with a degree of ethoxylation of 1.5. Physicochemical characteristics of plasticizers are given in [28, 30].

Used PVC composition of the following list: 100 wt. p. PVC; 50 wt. p. plasticizer; 3 wt. p. stabilizer (1.5 parts by weight of calcium stearate and 1.5 parts by weight of zinc stearate). Film samples were obtained on laboratory rollers.

Tensile stress (δ) was determined according to state standard 11262 and elongation at break (ε) of PVC films was determined according to state standard 14236 on a tensile testing machine PM-250.

Water absorption Δm (%) was evaluated according to state standard 4650. For this, the change in the mass of the samples during exposure in distilled water at a temperature of $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ for certain time intervals was determined by the formula

$$\Delta m = [(m - m_0) / m_0] \cdot 100\%,$$

where m_0 and m – the initial mass of the sample and at the time instant τ , respectively.

THE DISCUSSION OF THE RESULTS

Initially, a study was conducted of the physicomechanical properties of the starting compositions. The test results are presented in table 1.

One of the laboratory methods for rating the biodegradability of polymeric materials is the change in the mass of PVC samples in water at room temperature (Fig. 1) [31]. In this case, the change in the mass of the films in water is the result of two opposite processes: swelling of the samples and leaching of the components.

The greatest change in the mass of samples of PVC films was observed in the composition containing the largest amount of DBOEA. Similar processes are observed when PVC materials come into contact with the soil, where, under the influence of light and heat, chemical reactions occur in the polymer matrix, leading to the breaking of long chains of polymer molecules. These processes lead to a gradual decrease in the molecular weight of the polymer up to the fragmentation of the material. At the same time, the hydrophilicity of the polymer increases, microcracks

Table 1
Physicomechanical properties of the initial samples PVC compositions

№	The amount of plasticizer, %		Tensile stress, Mpa (state standard 11262)	Elongation at break, % (state standard 11262)
	DBOEP	DBOEA		
1	95	5	16.5	221.0
2	90	10	16.4	224.3
3	85	15	16.3	227.0
4	80	20	16.2	231.6
5	75	25	16.1	237.1

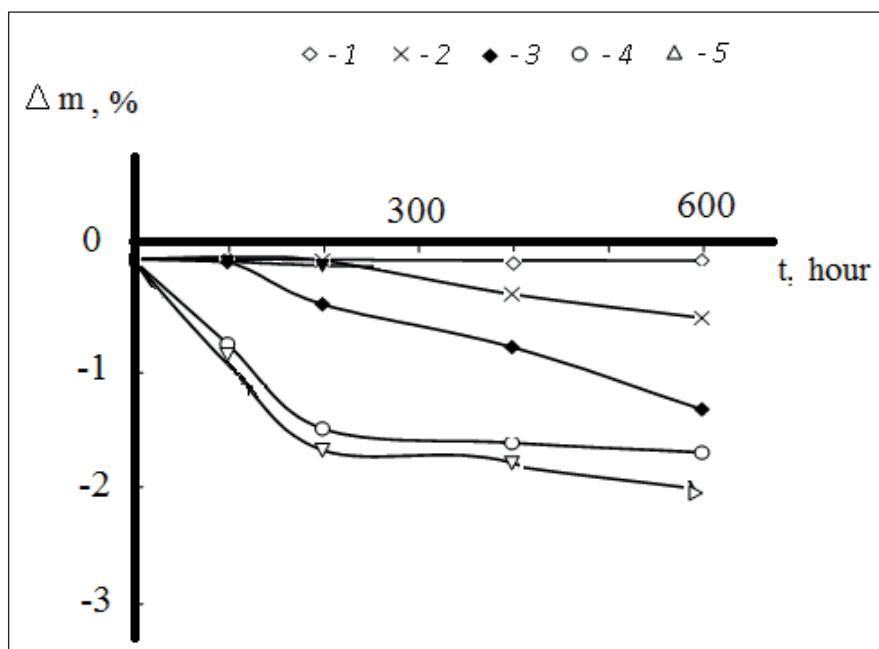


Fig. 1. The change in mass (Δm) as a function of time (hour) in water for samples.
The content of DBOEA: 1 – 5%; 2 – 10%; 3 – 15%; 4 – 20%; 5 – 25%

form on the surface, and conditions are created to facilitate the penetration into the polymer matrix of microorganisms utilizing short fragile molecules. In the process of life, microorganisms secrete weak acids, which helps to accelerate the decomposition of the material [32–33].

However, this indicator is not the only criterion for assessing the resistance of polymer materials. When contacting filled polymeric materials, such processes as leaching of the filler components, change in its surface, or chemical change in the polymer structure as a result of hydrolysis can occur, which can reduce the adhesion between the filler and the polymer matrix and thereby significantly affect the strength characteristics of the poly-

meric material [34–36]. Next, field tests of the obtained samples of PVC films were conducted. To do this, they were placed in the soil. The soil layer is most saturated with microorganisms at a depth of 5–15 cm. Here 1 g of soil contains up to 108 units of microorganisms. Usually, the more organic matter is contained in the soil, the more microorganisms are in it.

For this reason, we tested biodegradation in the soil while keeping the samples in soil at a depth of 15 cm for 6 months.

The duration of the period of biodegradation is determined by the film thickness and the activity of the microbiological environment.

Table 2
Change in tensile stress of samples of PVC compositions during biodegradation (MPa)

Exposure time, months	The amount of plasticizer, DBOEP / DBOEA, %				
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25
initial	16.5	16.4	16.3	16.2	16.1
1 month	16.4	16.3	16.2	16.1	16.0
2 months	16.3	16.2	16.0	15.9	15.8
3 months	16.2	16.0	15.8	15.6	15.6
4 months	16.0	15.8	15.5	15.3	15.2
5 months	15.8	15.5	15.3	14.9	14.8
6 months	15.5	15.2	14.9	14.6	14.5

Table 3

Change in elongation at break of samples PVC compositions during biodegradation (%)

Exposure time, months	The amount of plasticizer, DBOEP / DBOEA, %				
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25
initial	221.0	224.3	227.0	231.6	237.1
1 month	220.2	222.1	224.1	229.4	231.5
2 months	219.8	219.7	221.4	226.0	227.3
3 months	217.8	216.2	216.9	224.0	220.0
4 months	215.2	212.3	212.5	219.2	212.3
5 months	213.8	210.2	208.2	214.3	204.7
6 months	212.2	208.2	203.8	208.2	197.0

Biodegradation in soil is a complex process, the speed of which is influenced by the structure and properties of the polymer material and environmental conditions – humidity, temperature, acidity of the medium, light, as well as contact with the soil and soil type.

Then, a study was made of the deformation-strength characteristics of the PVC compositions aged in the soil. The results are presented in tables 2, 3.

As a result of biodegradation, the breaking stress and elongation at break of the obtained samples of PVC films are reduced. This suggests that the compiled compositions during aging in the soil become more fragile, since structural changes occur in the polymer matrix, as a result of which the compiled compositions undergo more destruction than the PVC composition that does not contain DBOEA.

Thus, the partial replacement of a phthalate plasticizer (dibutoxyethyl phthalate) with a non-toxic alternative (dibutoxyethyl adipate) allows one to obtain biodegradable thermoplastic PVC compositions. At the same time, their service life and initial physical and mechanical properties are not inferior to industrial plastic compounds

based on DOP. This solution is a promising way to reduce the amount of polymer waste and improve the environmental situation.

CONCLUSIONS

1. The effect of the quantitative replacement of phthalate plasticizers with adipates on the change in breaking stress and elongation at break of samples of PVC compositions was studied. It is shown that when replacing phthalate in the range from 5 to 25%, the physical and mechanical properties remain at the level required by the standards.

2. A study was made of the change in the deformation-strength characteristics of samples of developed biodegradable PVC compositions during field tests in soil. It was found that the most biodegradable is a composition containing 25% DBOEA.

3. It was revealed that the biological degradation of polymer compositions depends both on the content of adipate plasticizer in the composition and on the test conditions.

REFERENCES

1. Ul'yanov V.M., Rybkin E.P., Gudkovich A.D., Pishin G.A. Polivinilklorid [Polyvinylchloride]. Moscow, Khimiya, 2000. 288 p. (In Russian).
2. Fadina Yu.I. Analiz rossiiskogo rynka polimerov i dal'neishie puti ego razvitiya [Analysis of the Russian polymer market and its further development]. Biznes-obrazovanie v ekonomike znanii = Business Education in the Knowledge Economy. 2017, no. 1, pp. 99–101.
3. Holden G., Kriheldorf H.R., Kuirk R.P. Termoelastoplasty [Thermoplastic Elastomers]. St. Petersburg, Profession, 2011. 720 p.
4. Jakoby R. Marketing and sales in the Chemical Industry in Plastics and Rubbers. 2nd ed. New York, Wiley, 2002. 177 p.
5. Pakharenko V.A., Pakharenko V.V., Yakovleva R.A. Plastmassy v stroitel'stve [Plastics in Construction]. St. Petersburg, Scientific foundations and technologies, 2010. 358 p. (In Russian).

6. Mazitova A.K., Aminova G.K., Nafikova R.F., Deberdeev R.Ya. Osnovnye polivinilchloridnye kompozicii stroitel'nogo naznacheniya [Basic polyvinyl chloride compositions for construction purposes]. Ufa, 2013. 130 p. (In Russian).
7. Schiller M. PVC Additives. Composition, properties, application. Germany, Munich, 2014. 400 p.
8. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. *Prog. Polym. Sci.* 2004, Vol. 29, no. 12, pp. 1223–1248.
9. URL: <https://www.plasticisers.org/applications/>
10. URL: <http://www.mrcplast.ru/>
11. Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A., Berard M.T. PVC Handbook. Hanser Publications. 2005. 723 p.
12. Godwin A.D. Plasticizers. Applied Plastics Engineering Handbook Elsevier, 2017. 784 p.
13. Chanda M., Roy S.K. Plastics technology handbook. CRC Press, 2006. pp. 1–6.
14. Wickson E.J., Grossman R.F. The development of compositions based on PVC. St.Petersburg, Scientific foundations and technologies, 2009. 608 p. (In Russian).
15. Godwin A.D. Plasticizer selection and phthalate alternatives. Presented at Society of Plastic Engineers Vinyl Division Technical Conference. Vinyltec 2008. Chicago, 2008.
16. Bolton D. Eastman Chemical Webinar Presentation. Suppliers going DEHP-free, it's easier than you think. URL: <https://practicegreenhealth.com>
17. European Commission Health & Consumer protection directorate-general, Directorate C-Scientific Opinions, C2. Opinion on Medical Devices Containing DEHP plasticized PVC. Neonates and Other Groups Possibly at Risk from DEHP Toxicity. 2002. Doc.SANCO/SCMPMD/2002/0010:final.
18. Vasnev V.A. Biorazlagayemye polimery [Biodegradable Polymers]. Vysokomolek. Soed. B. = High Molecule. Connection B. 1997, Vol. 39, no. 12, pp. 2073–2086.
19. Gogotov I.N. Biorazlagayemye polimery: svoystva, prakticheskoe ispol'zovanie, utilizaciya [Biodegradable polymers: properties, practical use, disposal]. Ekologiya i promyshlennost' Rossii = Ecology and industry of Russia. 2007, pp. 16–19.
20. Gu J.D., Ford T.E., Mitton D.B., Mitchel R. Microbial degradation and deterioration of Polymeric materials. Review. The Uhlig Corrosion Handbook. Wiley, New York, 2000, pp. 439–460.
21. Shembel N.L., Chebotar A.M., Sagalaev G.V. Napolniteli polimernykh materialov [Fillers of polymeric materials]. Moscow, Knowledge, 1977. pp. 87–91.
22. Sherieva M.L., Shustov G.B., Shetov R.A., Beshtoev B.Z., Kanametova I.K. Issledovanie smesej na osnove kukuruznogo krahmala i polietilena [The study of mixtures based on corn starch and polyethylene]. Materialy II Vserossijskoj nauchno-tehnicheskoy konferencii «Novye polimernye kompozicionnye materialy» [Materials of the II All-Russian scientific and technical conference “New polymer composite materials”]. Nalchik, 2005, pp. 266–273.
23. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. *Prog. Polym. Sci.* 2013, Vol. 38, no. 7, pp. 1067–1088.
24. Vieira M.G.A., Silva M.A.D., Santos L.O., Beppu M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *Eur. Polym. J.* 2011, Vol. 47, pp. 254–263.
25. Vijayendran B.R., Benecke H., Elhard J.D., McGinniss V.D., Ferris K.F. Environmentally Friendly Plasticizers for Polyvinyl Chloride (PVC). Resins Antec, Dallas, Texas, 2001, 604 p.
26. Vikhareva I.N., Builova E.A., Gatyatullina D.R., Arslanov V.R., Gilem'yanov D.A., Mazitova A.K. Sintez i svoystva slozhnykh estirov adipinovoi kislotoy [Synthesis and properties of adipic acid esters]. Bashkirskii khimicheskii zhurnal = Bashkir chemical journal. 2019, Vol. 26, no. 2, pp. 33–36.
27. Mazitova A.K., Vikhareva I.N., Aminova G.K., Timofeev A.A., Builova E.A., Distanov R.Sh. Issledovanie vliyaniya kolichestva dobavok na svoystva estirov adipinovoi kislotoy [Investigation of the effect of the amount of additives on the properties of adipic acid esters]. Nanotechnologies in construction. 2019, Vol. 11, no. 4, pp. 437–446.
28. Maskova A.R., Aminova G.K., Rolnik L.Z., Faizullina G.F., Mazitova A.K. Oxyalkylated alcohols phthalates. Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no. 1, pp. 52–71. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-52-71.
29. Ermolovich O.A., Makarevich A.V., Goncharova E.P., Vlasova G.M. Methods for Analyzing of Biodegradability of Polymeric Materials. Biotechnology in Russia. 2005, № 4, pp. 47–54.
30. Shtilman M.I. Biodegradaciya polimerov [Biodegradation of polymers]. Zhurnal sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: biologiya = Journal of the Siberian Federal University. Series: biology. 2015, Vol. 8, no. 2, pp. 113–130.
31. Bakshitsky M.N. Dlitel'naya prochnost' polimerov [Long lasting polymer strength]. Moscow, Chemistry, 1978. 312 p. (In Russian).
32. Orekhov D.A., Vlasova G.M., Makarevich A.V., Pinchuk L.S. Biorazlagayemye plenki na osnove termoplastov [Biodegradable films based on thermoplastics]. Reports of the National Academy of Sciences of Belarus. 2000, Vol. 44, no. 6, pp. 100–103.

DEVELOPMENT OF NEW POLYMER MATERIALS

33. Suvorova A.I. Biorazlagaemye sistemy: termodinamika, reologicheskie svojstva i biokorroziya [Biodegradable systems: thermodynamics, rheological properties and biocorrosion]. Vysokomolekulyarnye soedineniya = High-molecular compounds. 2008, Vol. 50, no. 7, pp. 1162–1171.

34. Rybkina S.P., Pakharenko V. A., Shostak T. S., Pakharenko V.V. Osnovnye napravleniya v oblasti sozdaniya biorazlagaemykh termoplastov [The main directions in the field of creating biodegradable thermoplastics]. Plasticheskie massy = Plastics. 2008, no. 10, pp. 47–54.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Aliya K. Mazitova, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Ufa State Petroleum Technological University; Mendeleev St., 195, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450080; elenaasf@yandex.ru;

Irina N. Vikhareva, Assistant, Ufa State Petroleum Technological University; Mendeleev St., 195, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450080; irina.vikhareva2009@yandex.ru;

Albina R. Maskova, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University; Mendeleev St., 195, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450080; asunasf@mail.ru;

Natalia B. Gareeva, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Ufa State Petroleum Technological University; Mendeleev St., 195, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450080; natagon56@mail.ru;

Irek R. Shaikhullin, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Mendeleev St., 195, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, 450080; adtsp@yandex.ru

Received: 03.03.2020.

Revised: 27.03.2020.

Accepted: 06.04.2020.



Исследование влияния добавок на биодеградацию ПВХ-материалов

А.К. Мазитова , И.Н. Вихарева* , А.Р. Маскова , Н.Б. Гареева , И.Р. Шайхуллин

Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия

* Контакты: e-mail: irina.vikhareva2009@yandex.ru

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: Современные условия эксплуатации поливинилхлоридных (ПВХ) материалов предъявляют повышенные требования к используемым добавкам. Интенсификация процессов переработки и расширение областей применения ПВХ, а также обеспечение большого разнообразия его эксплуатационных характеристик связаны в значительной мере с успешным решением проблемы создания эффективных пластификаторов. Поэтому при разработке рецептур ПВХ-пластификаторов большое значение имеет подбор и получение пластификаторов, отвечающих современным повышенным требованиям эксплуатации и экологической безопасности. Один из современных подходов к созданию разрушаемых в природных условиях материалов базируется на использовании добавок, повышающих способность полимерных материалов к биоразложению.

В данной работе приведены результаты разработки ПВХ-композиции с повышенной биодеградацией. С этой целью использовалась смесь пластификаторов: дибутоксиэтилфталат (ДБОЭФ) со степенью оксиэтилирования 1,5 и дибутоксиэтиладипинат (ДБОЭА) со степенью оксиэтилирования 1,5. Представлены результаты испытаний образцов полученных ПВХ-композиций на биодеструкцию. Показано, что частичная замена фталатного пластификатора на нетоксичный биоразлагаемый дибутоксиэтиладипинат позволяет получать ПВХ-композиции, обладающие повышенной биодеградацией, с сохранением отличных эксплуатационных свойств.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: адипинатный пластификатор, биодеструкция, поливинилхлорид, фталатный пластификатор, экологичность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Маскова А.Р., Гареева Н. Б., Шайхуллин И.Р. Исследование влияния добавок на биодеградацию ПВХ-материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 94–99. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-94-99.

ВВЕДЕНИЕ

Наибольшее промышленное применение в качестве пластификаторов ПВХ нашли сложные эфиры [1–2]. Объем их производства составляет 85% от общего выпуска всех пластификаторов [3–4]. Фталаты (эфиры ортофталевой кислоты) являются самой крупной химической группой пластификаторов ПВХ, большинство из которых общего назначения [5].

На сегодняшний день среди эфиров о-фталевой кислоты наиболее широко применяется ди(2-этилгексил)фталат (диоктилфталат, ДОФ), который является стандартным международным пластификатором ПВХ и используется как эталон [6–8]. Лидирующее положение диоктилфталата и по сей день

определяется, прежде всего, развитием производства гибкого ПВХ – самого крупного потребителя ДОФ [9–11]. И хотя в последнее время структура потребления ПВХ заметно изменилась в сторону жестких изделий, тем не менее, пластифицированные материалы на его основе остаются востребованными в различных областях.

Ассортимент самых распространенных пластификаторов меняется по различным причинам: стоимость их производства, проблемы экологической безопасности, повышение требований к полимерной продукции, создание новых материалов и прочее [12–13]. Например, на ДОФ, который использовался в течение многих десятилетий, в настоящее время накладываются ограничения в применении в медицинских изделиях, детских игрушках, пи-

щевой упаковке [14–16]. Причина состоит в том, что исследования потребительских свойств ПВХ-композиций с фталатами показали, что они легко мигрируют из полимерных композиций и являются загрязнителями в глобальном масштабе как из-за высоких годовых объемов производства, так и из-за относительно низкой скорости их биодеградации [17–19]. К тому же самый распространенный диоктилфталат относится ко 2-му классу опасности и обладает достаточно низкой биоразлагаемостью. В настоящее время уже в нескольких странах запрещено использование фталатных пластификаторов и ведутся интенсивные работы по поиску новых альтернативных пластификаторов. Например, разработанные пластификаторы дизодецилфталат и дизононилфталат являются малотоксичными. Однако наиболее перспективным направлением исследований в этой области является разработка безфталатных пластификаторов и получение ПВХ-материалов на их основе, обладающих хорошими эксплуатационными качествами и высокой скоростью биодеструкции в окружающей среде.

Один из современных подходов к созданию разрушаемых в природных условиях материалов основывается на использовании биоразлагаемых добавок, которые подвергаются разложению микроорганизмами почвы, что способствует разрыхлению структуры, снижению стойкости наполненных полимерных материалов и, в результате, механическому разрушению изделия [20–22].

Применение в качестве биоразлагаемых добавок природных полимеров, таких как целлюлоза и крахмал, не обеспечивает получение материалов со стандартными, воспроизводимыми физико-механическими характеристиками и удовлетворительными эксплуатационными свойствами [23–24]. Данного недостатка можно избежать при применении биоразлагаемых добавок химического происхождения. Анализ информации, представленной в литературных источниках, показал, что с этой целью могут

быть использованы адипинатные пластификаторы, которые по способности к биодеструкции бактериями существенно превосходят фталаты [25–27]. Адипинатные пластификаторы также являются нетоксичными соединениями и используются при получении медицинских изделий, детских товаров, пищевых пленок, обуви, искусственной кожи [28–29].

Ди(2-этилгексил)адипинат (ДОА) является стандартным и наиболее широко применяемым пластификатором данного класса. Пластизолы на основе адипинатов придают полярным эластомерам хорошую гибкость при низких температурах и высокую термическую стабильность.

В связи с этим целью данной работы является разработка нетоксичных биоразлагаемых ПВХ-композиций, обладающих улучшенными деформационно-прочностными свойствами.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись ПВХ-пленки, пластифицированные смесью ранее полученных нами пластификаторов, а именно: дигутоксиэтилфталат (ДБОЭФ) со степенью оксиэтилирования 1,5 и дигутоксиэтиладипинат (ДБОЭА) со степенью оксиэтилирования 1,5. Физико-химические характеристики пластификаторов приведены в работах [28, 30].

Использовали ПВХ-композиции следующего состава: 100 мас.ч. ПВХ; 50 мас. ч. пластификатора; 3 мас. ч. стабилизатора (1,5 мас. ч. стеарата кальция и 1,5 мас. ч. стеарат цинка). Образцы пленок получали методом вальцевания на лабораторных вальцах.

Разрушающее напряжение при растяжении (δ_p) определяли по ГОСТ 11262 и относительное удлинение при разрыве (ϵ) ПВХ-пленок определяли по ГОСТ 14236 на разрывной машине РМ-250.

Водопоглощение Δm (%) оценивали по ГОСТ 4650. Для этого определяли изменение массы об-

Таблица 1
Физико-механические свойства исходных образцов ПВХ-композиций

№	Количество пластификатора, %		Разрушающее напряжение при растяжении, Мпа (ГОСТ 11262)	Относительное удлинение при разрыве, % (ГОСТ 11262)
	ДБОЭФ	ДБОЭА		
1	95	5	16,5	221,0
2	90	10	16,4	224,3
3	85	15	16,3	227,0
4	80	20	16,2	231,6
5	75	25	16,1	237,1

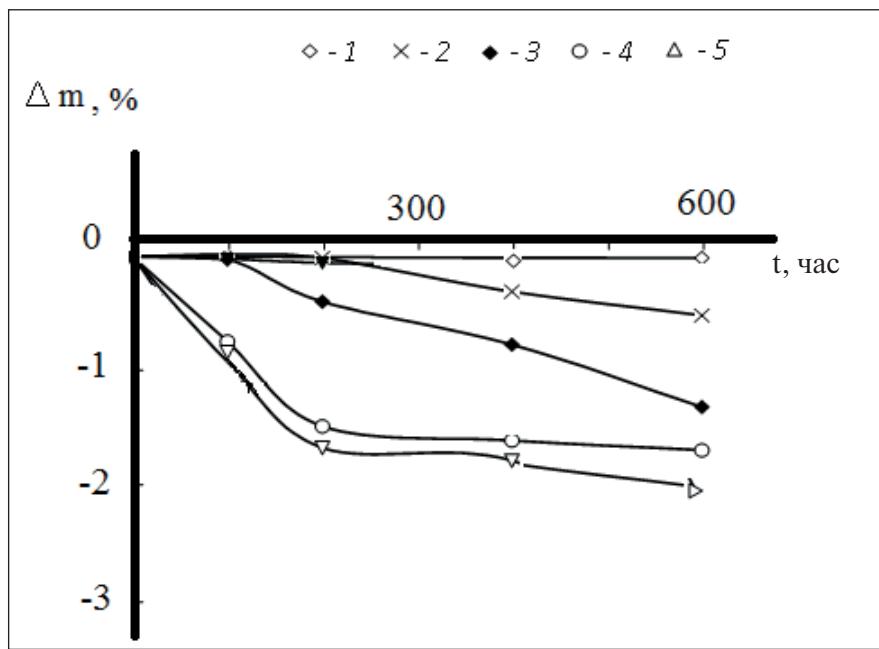


Рис. 1. Изменение массы (Δm) в зависимости от времени (час) в воде для образцов.
Содержание ДБОЭА: 1 – 5%; 2 – 10%; 3 – 15%; 4 – 20%; 5 – 25%

разцов при экспозиции в дистиллированной воде при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение определенных интервалов времени по формуле

$$\Delta m = [(m - m_0) / m_0] \cdot 100\%,$$

где m_0 и m – масса образца начальная и в момент времени t соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первоначально было проведено исследование физико-механических свойств исходных композиций. Результаты испытаний представлены в табл. 1.

Одним из лабораторных методов оценки биоразлагаемости полимерных материалов является изменение массы ПВХ-образцов в воде при комнатной температуре (рис. 1) [31]. В данном случае изменение массы пленок в воде является результатом двух противоположных процессов: набухания образцов и вымывания компонентов.

Наибольшее изменение массы образцов ПВХ-пленок наблюдалось в композиции, содержащей наибольшее количество ДБОЭА. Подобные процессы наблюдаются при соприкосновении ПВХ-материалов с почвой, где под воздействием света и тепла в полимерной матрице протекают химические реакции, приводящие к разрыву длинных цепочек молекул полимера. Эти процессы приводят к постепенному снижению молекулярной массы

полимера вплоть до фрагментации материала. При этом повышается гидрофильность полимера, на поверхности образуются микротрещины, и создаются условия для облегчения проникновения в матрицу полимера микроорганизмов, утилизирующих короткие непрочные молекулы. В процессе жизнедеятельности микроорганизмы выделяют слабые кислоты, что способствует ускорению процесса разложения материала [32–33].

Однако данный показатель не является единственным критерием оценки стойкости полимерных материалов. При контакте наполненных полимерных материалов могут протекать такие процессы, как вымывание компонентов наполнителя, изменение его поверхности или химическое изменение структуры полимера в результате гидролиза, что может снизить прочность сцепления между наполнителем и полимерной матрицей и тем самым существенно повлиять на прочностные характеристики полимерного материала [34–36]. Далее были проведены натурные испытания полученных образцов ПВХ-пленок. Для этого их поместили в почву. Наиболее насыщен микроорганизмами слой почвы на глубине 5–15 см. Здесь 1 г почвы содержит до 108 единиц микроорганизмов. Обычно чем больше содержится в почве органических остатков, тем больше в ней микроорганизмов.

По этой причине биоразложение в почве испытывалось нами при выдерживании полученных образцов в почве на глубине 15 см в течение 6 месяцев.

Таблица 2**Изменение разрывного напряжения образцов ПВХ-композиций при биодеструкции (МПа)**

Время экспозиции, мес.	Количество пластификаторов, ДБОЭФ/ДБОЭА, %				
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25
исх.	16,5	16,4	16,3	16,2	16,1
1мес.	16,4	16,3	16,2	16,1	16,0
2 мес.	16,3	16,2	16,0	15,9	15,8
3 мес.	16,2	16,0	15,8	15,6	15,6
4 мес.	16,0	15,8	15,5	15,3	15,2
5 мес.	15,8	15,5	15,3	14,9	14,8
6 мес.	15,5	15,2	14,9	14,6	14,5

Продолжительность периода биоразложения определяется толщиной пленки и активностью микробиологической среды.

Биоразложение в почве является сложным процессом, на скорость которого влияют строение и свойства полимерного материала и окружающие условия – влажность, температура, кислотность среды, свет, а также контакт с почвой и тип почвы.

Затем проводилось изучение деформационно-прочностных характеристик, выдержанных в почве ПВХ-композиций. Результаты представлены в табл. 2, 3.

В результате биодеструкции разрывное напряжение и относительное удлинение при разрыве полученных образцов ПВХ-пленок уменьшается. Это говорит о том, что составленные композиции при выдерживании в почве становятся более хрупкими, так как происходят структурные изменения в матрице полимера, в результате чего составленные композиции подвергаются большему разрушению, чем ПВХ-композиция, не содержащая ДБОЭА.

Таким образом, частичная замена фталатного пластификатора (дибутоксиэтилфталат) нетоксичной альтернативой (дибутоксиэтиладипинат) позволяет получать биологически разрушаемые термопластичные ПВХ-композиции. При этом их срок службы и первоначальные физико-механические свойства не уступают промышленным пластикатам на основе ДОФ. Данное решение является перспективным способом снижения количества полимерных отходов и улучшения экологической ситуации.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние количественной замены фталатных пластификаторов адипинатами на изменение разрывного напряжения и относительного удлинения при разрыве образцов ПВХ-композиций. Показано, что при замене в интервале от 5 до 25% физико-механические показатели остаются на уровне, требуемом стандартами.

Таблица 3**Изменение относительного удлинения при разрыве образцов ПВХ-композиций при биодеструкции (%)**

Время экспозиции, мес.	Количество пластификаторов, ДБОЭФ/ДБОЭА, %				
	95/5	90/10	85/15	80/20	75/25
исх.	221,0	224,3	227,0	231,6	237,1
1мес.	220,2	222,1	224,1	229,4	231,5
2 мес.	219,8	219,7	221,4	226,0	227,3
3 мес.	217,8	216,2	216,9	224,0	220,0
4 мес.	215,2	212,3	212,5	219,2	212,3
5 мес.	213,8	210,2	208,2	214,3	204,7
6 мес.	212,2	208,2	203,8	208,2	197,0

2. Исследовано изменение деформационно-прочностных показателей образцов разработанных биоразлагаемых ПВХ-композиций при натурных испытаниях в почве. Установлено, что наиболее биоразлагаемой является композиция, содержащая 25% ДБОЭА.

3. Выявлено, что биологическая деструкция полимерных композиций зависит как от содержания адипинатного пластификатора в композиции, так и от условий проведения испытаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ульянов В.М., Рыбкин Э.П., Гудкович А.Д., Пишин Г.А. Поливинилхлорид. – М.: Химия, 2000. – 288 с.
2. Фадина Ю.И. Анализ российского рынка полимеров и дальнейшие пути его развития // Бизнес-образование в экономике знаний. – 2017. – № 1. – С. 99–101.
3. Холден Г., Крихедьдорф Х.Р., Куирк Р.П. Термоэластопласти / Перевод с англ. 3-го изд. под ред. Л. Б. Смирнова. – СПб.: Профессия, 2011. – 720 с.
4. Jakoby R. Marketing and sales in the Chemical Industry in Plastics and Rubbers. 2nd ed. New York, Wiley, 2002. – 177 p.
5. Пахаренко В.А., Пахаренко В.В., Яковлева Р.А. Пластмассы в строительстве. – СПб.: Науч. основы и технологии, 2010. – 358 с.
6. Мазитова А.К., Аминова Г.К., Нафиков Р.Ф., Дебердеев Р.Я. Основные поливинилхлоридные композиции строительного назначения. – Уфа, 2013. – 130 с.
7. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение / Пер. с англ. яз. под ред. Н.Н Тихонова. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 400 с.
8. Rahman M., Brazel C.S. The plasticizer market: An assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges // Prog. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 29, № 12. – P. 1223–1248.
9. URL: <https://www.plasticisers.org/applications/>
10. URL:<http://www.mrcplast.ru/>
11. Wilkes C.E., Summers J.W., Daniels C.A., Berard M.T. PVC Handbook / Hanser Publications, 2005. – 723 p.
12. Godwin A.D. Plasticizers / Applied Plastics Engineering Handbook Elsevier, 2017. – 784 p.
13. Chanda M., Roy S.K. Plastics technology handbook. – CRC Press, 2006. – P. 1–6.
14. Виксон Э.Дж., Гроссман Р.Ф. Разработка композиций на основе ПВХ / Под ред. Ф. Гроссмана. 2-е издание. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. – СПб.: Научные основы и технологии, 2009. – 608 с.
15. Godwin A.D. Plasticizer selection and phthalate alternatives // Presented at Society of Plastic Engineers Vinyl Division Technical Conference. Vinyltec 2008. – Chicago, 2008.
16. Bolton D. Eastman Chemical Webinar Presentation. Suppliers going DEHP-free, it's easier than you think. URL: <https://practicegreenhealth.org/sites/default/files/upload-files/eastman1306221pghwebinar.pdf>; 2013.
17. European Commission Health & Consumer protection directorate-general, Directorate C-Scientific Opinions, C2. Opinion on Medical Devices Containing DEHP plasticized PVC; Neonates and Other Groups Possibly at Risk from DEHP Toxicity. 2002. Doc.SANCO/SCMPMD/2002/0010:final.
18. Васнев В.А. Биоразлагаемые полимеры // Высокомолек. Соед. Б. – 1997. – Том 39, № 12. – С. 2073–2086.
19. Гоготов И.Н. Биоразлагаемые полимеры: свойства, практическое использование, утилизация // Экология и промышленность России. – 2007. – С. 16–19.
20. Gu J.D., Ford T.E., Mitton D.B., Mitchel R. Microbial degradation and deterioration of Polymeric materials. Review // The Uhlig Corrosion Handbook. – Wiley, New York, 2000. – P. 439–460.
21. Шембель Н.Л., Чеботарь А.М., Сагалаев Г.В. Наполнители полимерных материалов. – М.: Знание, 1997. – С. 87–91.
22. Шерниева М.Л., Шустов Г.Б., Шетов Р.А., Бештоев Б.З., Канаметова И.К. Исследование смесей на основе кукурузного крахмала и полиэтилена // Материалы II Всероссийской научно-технической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». – Нальчик, 2005. – С. 266–273.
23. Chiellini F., Ferri M., Morelli A., Dipaola L., Latini G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications // Prog. Polym. Sci. – 2013. – Vol. 38, № 7. – P. 1067–1088.
24. Vieira M.G.A., Silva M.A.D., Santos L.O., Beppu M.M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review // Eur. Polym. J. – 2011. – Vol. 47. – P. 254–263.
25. Vijayendran B.R., Benecke H., Elhard J.D., McGinniss V.D., Ferris K.F. Environmentally Friendly Plasticizers for Polyvinyl Chloride (PVC). Resins Antec, Dallas, Texas, 2001. – 604 p.
26. Вихарева И.Н., Буйлова Е.А., Гатиятуллина Д.Р., Арсланов В.Р., Гилемьянов Д.А., Мазитова А.К. Синтез и свойства сложных эфиров адипиновой кислоты. – Башкирский химический журнал. – 2019. – Том 26, № 2. – С. 33–36.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

27. Мазитова А.К., Вихарева И.Н., Аминова Г.К., Тимофеев А.А., Буйлова Е.А., Дистанов Р. Ш. Исследование влияния количества добавок на свойства эфиров адипиновой кислоты. – Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 4. – С. 437–446.
28. Маскова А.Р., Аминова Г.К., Рольник Л.З., Файзуллина Г.Ф., Мазитова А.К. Фталаты оксиалкилированных спиртов // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 1. – С. 52–71. – DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-52-71.
29. Ермолович О.А., Макаревич А.В., Гончарова Е.П., Власова Г.М. Методы оценки биоразлагаемости полимерных материалов // Биотехнология. – 2005. – № 4. – С. 47–54.
30. Штильман М.И. Биодеградация полимеров // Журнал сибирского федерального университета. Серия: биология. – 2015. – Том 8, № 2. – С. 113–130.
31. Бакшицкий М.Н. Длительная прочность полимеров. – М.: Химия, 1978. – 312 с.
32. Орехов Д.А., Власова Г.М., Макаревич А.В., Пинчук Л.С. Биоразлагаемые пленки на основе термопластов // Доклады Национальной академии наук Беларусь. – 2000. – Том 44, № 6. – С. 100–103.
33. Суворова А.И. Биоразлагаемые системы: термодинамика, реологические свойства и биокоррозия // Высоко-молекулярные соединения. – 2008. – Том 50, № 7. – С. 1162–1171.
34. Рыбкина С.П., Пахаренко В.А., Шостак Т.С., Пахаренко В.В. Основные направления в области создания биоразлагаемых термопластов // Пластические массы. – 2008. – № 10. – С. 47–54.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Мазитова Алия Карамовна, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет; ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; elenaasf@yandex.ru;

Вихарева Ирина Николаевна, ассистент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет; ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; irina.vikhareva2009@yandex.ru;

Маскова Альбина Рафитовна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Прикладные и естественнонаучные дисциплины», Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; asunasf@mail.ru;

Гареева Наталья Борисовна, доктор технических наук, профессор кафедры «Автомобильные дороги и технология строительного производства», Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; natagon56@mail.ru;

Шайхуллин Ирек Ринатович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Автомобильные дороги и технология строительного производства», Уфимский государственный нефтяной технический университет, ул. Менделеева, 195, г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, 450080; adtsp@yandex.ru

Статья поступила в редакцию: 03.03.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 27.03.2020.

Статья принята к публикации: 06.04.2020.



Experimental research of the colloidal systems with nanoparticles influence on filtration characteristics of hydraulic fractures

V.V. Sergeev^{1*} , R.R. Sharapov², A.Y. Kudymov³, Y.V. Zeigman⁴, V.S. Mukhametshin⁵

¹ VI-ENERGY LLC, Skolkovo Foundation, Moscow, Russia;

² RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia;

³ Tyumen Oil Scientific Center LLC, Tyumen, Tyumen Region, Russia;

⁴ Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia;

⁵ Oktyabrsky branch of Ufa State Petroleum Technological University, Oktyabrsky, Bashkortostan Republic, Russia

* Corresponding author: e-mail: sergeev@vi-energy.ru

© Authors, 2020

ABSTRACT: Colloidal systems in form of emulsions or suspensions are widely used in various of industries including oil-gas fields development industry. Invert emulsions and suspensions are actively applied in fields development, including enhanced oil recovery, intensification of oil production, drilling and wells workover. Results of laboratory tests for studying physical properties of heterogeneous systems as an emulsion system with nanoparticles and emulsion-suspension system with nanoparticles are presented in this paper. Having unique physical and chemical properties these systems can be effectively applied in upstream of oil and gas as a water-limiting agent or blocking pack with reversible effect. In framework of this research, laboratory tests for evaluation of the influence of the new systems on filtration characteristics of hydraulic fractures are carried out. Laboratory tests are planned in accordance with requirements of international standards and conducted under the closest conditions to subsurface thermal and pressure conditions of formations S_{Tyr}, Abdylovskoe, S_{BASH}, Yugomashevskoe and YuS-2 and YuS-4 of Tortasinskoe oil-gas fields. Based on the results, permeability and conductivity indexes of the models of hydraulic fractures before and after filtration of the new types of colloidal systems are calculated. In order to evaluate an efficiency of the new systems and to study a possibility to regulate its blocking properties an analysis of the impact made by a type and a quantity of nanosized solids on to the blocking properties is carried out. An optimal concentration of nanoparticles in the compositions for a range of formation conditions of particular carbonate and sandstone subsurface reservoirs of oil-gas fields of Russian Federation are represented in this paper.

KEYWORDS: nanoparticles; silicon dioxide; emulsion system; emulsion-suspension system; hydraulic fracture.

FOR CITATION: Sergeev V.V., Sharapov R.R., Kudymov A.Y., Zeigman Y.V., Mukhametshin V.S. Experimental research of the colloidal systems with nanoparticles influence on filtration characteristics of hydraulic fractures. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no. 2, pp. 100–107. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-100-107.

INTRODUCTION

Current worldwide level of development of experimental methods for simulation of liquids filtration in porous media provides opportunity to study filtration processes with a high degree of similarity to natural conditions of subsurface formations [1–9]. Continuity of improvement and development of this direction of experimental researches determined by progress of governmental standards in the area of environmental engineering and human health safety, as well as supported by the internal requirements of industry enterprises to the quality of the laboratory test results and growth of the demand of oil and

gas enterprises for new water-blocking agents and technologies of its application in hydraulically fractured wells [10–14]. For example, to date, in Russian Federation most of the oil and gas companies established an internal-regulative requirements to the list and methods of laboratory tests for new chemical products. In the framework of these requirements, a new chemical products for use in subsurface formations must be tested on the subject of compatibility with technological liquids, formation fluids, as well as evaluated from the point of view of impact on to the filtration-capacitance characteristics of rocks in the closest conditions to the conditions of subsurface formation.

Research results represented in this paper obtained in framework of leading the research-industrial pilot projects for implementation of water-limiting agent in the form of emulsion system with nanoparticles [15–18], and blocking agent in the form of emulsion-suspension system with nanoparticles [19] on the several oil-gas fields of Russian Federation. Geological and physical characteristics of the oil-gas bearing formations considered oil-gas fields are described by significant differences in formation temperatures 22 to 98°C and formation pressures 8 to 39 MPa. With the task of simulation of the hydraulic fractures under formation conditions the proppant grade CarboProp 16/20 for the formations S_{Tyr} Abdylovskoe, S_{BASh} Yugomashevskoe and CarboProp 20/40 for the formations YuS-2 and YuS-4 of Tortasinskoe oil-gas fields have been used.

METHODS AND PROCEDURES

On the materials and technological liquids preparation stage to the laboratory tests the following colloidal systems have been prepared: emulsion system with nanoparticles (ESN) applied as a water-limiting agent in intensification of oil production and the enhanced oil recovery; emulsion-suspension system with nanoparticles (ESS) applied in drilling and wells workover. The data about the content of liquid and solid phases in the compositions is shown in table 1.

Brief characteristics of subsurface formation conditions for Abdylovskoe, Yugomashevskoe and Tortasinskoe oil-gas fields is shown in the table 2.

Table 1
Content of silicon dioxide nanoparticles and water in composition of laboratory samples

Sample codename	Content of nanoparticles, vol. %	Content of well-killing fluid, vol. %
ESN-1	0,5	81,5
ESN-2	1,0	71
ESS-1	0,5	89,5
ESS-2	1,5	85,5

Table 2
Brief characteristics of subsurface formation conditions for Abdylovskoe, Yugomashevskoe and Tortasinskoe oil-gas fields

Oil-gas field name	Formation	Rock type	Effective pressure, MPa	Temperature, °C	Proppant fraction
Abdylovskoe	S _{Tyr}	Carbonates	8.0	27	16/20
Yugomashevskoe	S _{BASh}	Carbonates	8.0	22	16/20
Tortasinskoe	YuS-2/YuS-4	Sandstones	35.5/39.5	97.8/98	20/40

The arithmetic mean of the results of two parallel tests was taken as the result of the experiment.

According to the experiment results, the pack density of CarboProp brand proppants of the 20/40 fraction was 1.52 g/cm³, the 16/20 fraction was 1.26 g/cm³.

Method for calculation of the residual conductivity of hydraulic fracture model

Hydraulic fracture model conductivity experiments were conducted in accordance with the international standard ISO 13503-5:2006 [22].

Before the experiments, the Ohio core plates and a technical water solution (2% aqueous solution of potassium chloride) were prepared.

The plates were placed in a special cell, a void space between the cell walls and the core plates was filled with a two-component sealant. Next, the cell was vacuumed for an hour, then placed in a heating oven with a temperature of 75°C for 4 hours for vulcanization of the sealant. After extraction from the heating oven, excess of the sealant was removed from the core plates, leaving a thin layer at the ends of the core plates.

In order to prepare the technical water solution, a 2% aqueous solution of potassium chloride was vacuumed for 3 hours, then nitrogen was saturated for at least 1 hour. This procedure was performed at least 3 times.

After the preparatory work, the tests to determine the residual conductivity of the models of hydraulic fractures (proppant pack) were started in the order described below.

An Ohio core was placed in the cell for measuring the conductivity of the proppant pack, CarboProp grade proppant of the appropriate fraction with the required concentration of proppant was poured between the plates.

The calculation of the amount of proppant was performed according to the equation (2):

$$M_n = 6,452 \cdot C \quad (2)$$

where M_n – proppant mass, g;
 C – proppant load, kg/m².

A cell with proppant and core was placed in a press, strain gauges, fluid supply tubes and differential pressure sensors were connected. Then a heating and stabilization of the entire system to formation temperature was performed. A scheme of the model of hydraulic fracture (proppant pack) is shown in Fig. 1.

Next, the initial loading of the system to 6,9 MPa was performed, and the assembly was checked for leaks with a pumping pressure of 3,45 MPa. After checking for leaks, the proppant pack was saturated with a solution of potassium chloride. After holding for 12 hours, the width, conductivity and permeability of the proppant pack were measured at different flow rates of the technical water solution.

The filtration characteristics of the proppant pack were determined for an hour (until the pressure drop was established). The conductivity of the proppant pack was measured at flow rates corresponding to a pressure drop of 0.01 to 0.03 kPa. Conductivity was calculated by the equation (3):

$$kW_y = 5.554 \cdot \mu \cdot Q \cdot L / \Delta P \quad (3)$$

where kW_y – proppant pack conductivity, $\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}$;
 μ – test fluid viscosity at test temperature, cps;
 Q – rate, cm³/min;
 ΔP – pressure drop (differential pressure), kPa;
 L – length between ports, cm.

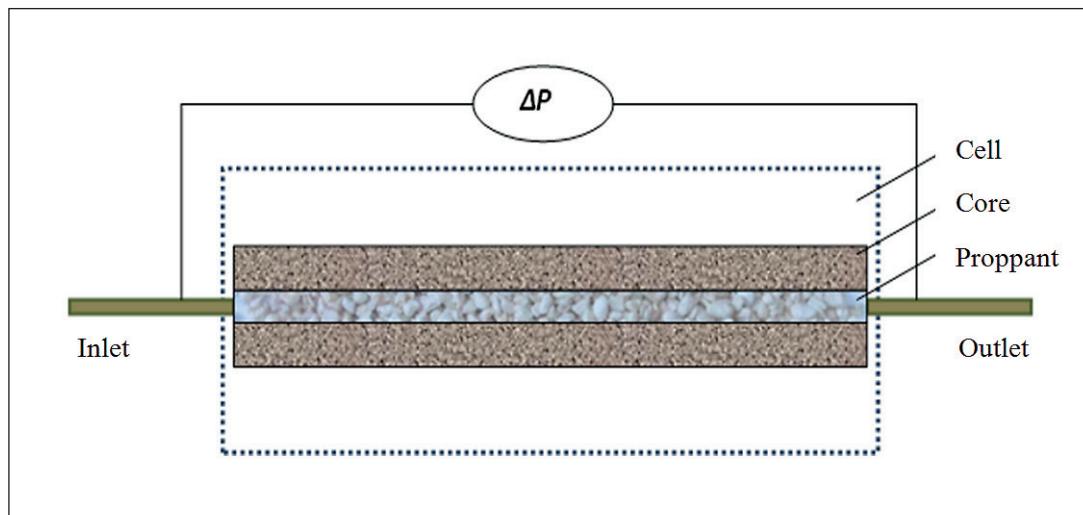


Fig. 1. Scheme of the model of hydraulic fracture (proppant pack)

Permeability was calculated by the equation (4):

$$k = 100 \cdot \mu \cdot Q \cdot L \cdot [w \cdot (\Delta P) \cdot Wy] \quad (4)$$

where k – proppant pack permeability, μm^2 ;
 μ – test fluid viscosity at test temperature, cps;
 Q – rate, cm^3/min ;
 ΔP – pressure drop (differential pressure), kPa;
 L – length between ports, cm;
 Wy – proppant pack width, cm;
 w – cell width, cm.

Next, the closing pressure was raised to an effective closing stress of 20 MPa, followed by exposure for 48 hours. The width, conductivity and permeability of the proppant pack were measured at different pumping rates of the technical water solution. The conductivity and permeability of the proppant pack were calculated using equations (3) and (4).

Next, the blocking composition was pumped in a volume of 200 cm^3 . Performed a technical pause for 2 hours. Then, the proppant pack was washed by filtering the technical water solution in a volume of 1000 cm^3 at a flow rate of 5 cm^3/min with a gradual increase in pressure at the inlet into proppant pack to the maximum pressure or water breakthrough with recording of dynamics.

The conductivity and permeability of the proppant pack were measured at various flow rates of the technical water solution. The filtration characteristics of the proppant pack were determined within an hour (until the pressure drop was established). The conductivity and permeability of the proppant pack were calculated using equations (3) and (4).

After measuring the conductivity and permeability of the proppant pack, the system was converted to atmospheric conditions, the cells were disassembled and cleaned.

Based on the measured conductivity and permeability before and after filtration of the blocking agent, the coefficients of restoration of the conductivity and permeability of the proppant pack were calculated using equations (5) and (6):

$$KB_{kW_y} = kW_{y2} / kW_{y1}, \quad (5)$$

$$KB_k = k_2 / k_1, \quad (6)$$

where KB_{kW_y} – coefficient of restoration of the conductivity, %;

KB_k – coefficient of restoration of the permeability, %;

kW_{y1} – conductivity of the proppant pack before filtration of blocking agent, $\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}$;

kW_{y2} – conductivity of the proppant pack after filtration of blocking agent,

$\mu\text{m}^2 \cdot \text{cm}$;

k_1 – permeability of the proppant pack before filtration of blocking agent, μm^2 ;

k_2 – permeability of the proppant pack after filtration of blocking agent, μm^2 .

Filtration experiments (proppant pack flooding) were performed on the PIK-API-RP-61 software and measuring complex designed to measure the following filtration characteristics of proppant pack in required thermal and pressure conditions:

- Long-term conductivity measurement;
- Residual conductivity measurement;
- Residual permeability measurement;
- Tests of blocking compounds and destructors under formation conditions;
- Crush resistance.

The measuring complex allows testing at a closing pressure of up to 100 tons, a maximum pumping pressure of 10 MPa and a temperature of 150°C.

RESULTS AND OBSERVATIONS

In order to study the water-limiting properties of the ESN used in the intensification of oil production and enhanced oil recovery, two experiments were conducted to determine the residual conductivity of hydraulic fracture models of Yugomashevskoe and Abdulovskoe oil-gas fields. In these experiments, the pore pressure was 3.45 MPa. The experimental conditions and the concentration of nanoparticles in the ESN-1 and ESN-2 systems are shown in Tables 1 and 2. Photographs of disassembled hydraulic fracture models after tests are presented in Fig. 2.

The results of experiments to study the water-limiting agent ESN influence on the filtration characteristics of fracturing models of Abdylovskoe and Yugomashevskoe oil-gas fields are shown in table 3 and Fig. 3.

According to the results of filtration experiments, it was determined that ESN systems significantly limit filtration of water in highly permeable hydraulic fracture models fixed with CarboProp proppant fraction 16/20 (Fig. 3). The reduction in conductivity and permeability of hydraulic fracture models is as following: for ESN-1 – 23 times; for ESN-2 – 18 times.

In order to study the blocking properties of the ESS used in the drilling and well workover, two experiments were conducted to determine the residual conductivity of hydraulic fracture models of Tortasinskoe oil-gas field. In these experiments, the pore pressure was 3.45 MPa. The experimental conditions and the concentration of nanoparticles in the ESS-1 and ESS-2 systems are shown in Tables 1 and 2. Photographs of disassembled hydraulic fracture models after tests are presented in Fig. 4.

The results of experiments to study the influence of the blocking agent ESS on the filtration characteristics of fracturing models of Tortasinskoe oil-gas field are shown in table 4 and Fig. 5.

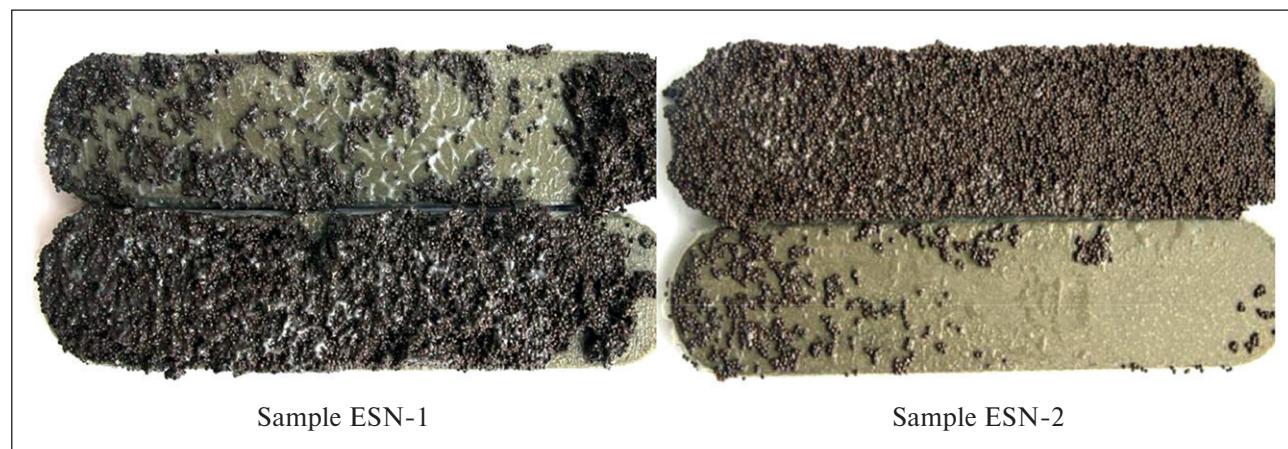


Fig. 2. Visual appearance of ESN-1 and ESN-2 inside the disassembled hydraulic fracture models

Table 3

Assessment of ESN influence on the filtration characteristics of fracturing models of Abdylovskoe and Yugomashevskoe oil-gas fields

Sample name	Proppant fraction	Effective pressure, MPa	Conductivity, mD · m		Permeability, Darcy		Permeability reduction, times
			Before	After	Before	After	
ESN-1	16/20	8	76738	3331	1131	49	23
ESN-2	16/20	8	86307	4809	1365	77	18

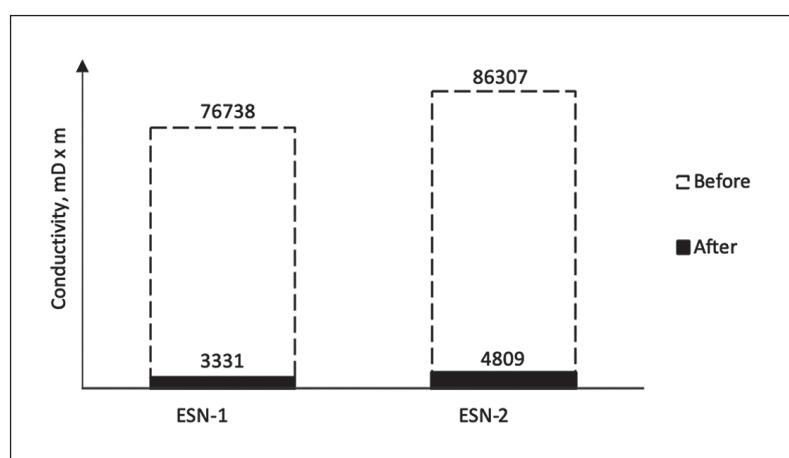


Fig. 3. Assessment of ESN influence on the conductivity of fracturing models of Abdylovskoe and Yugomashevskoe oil-gas fields (CarboProp 16/20)

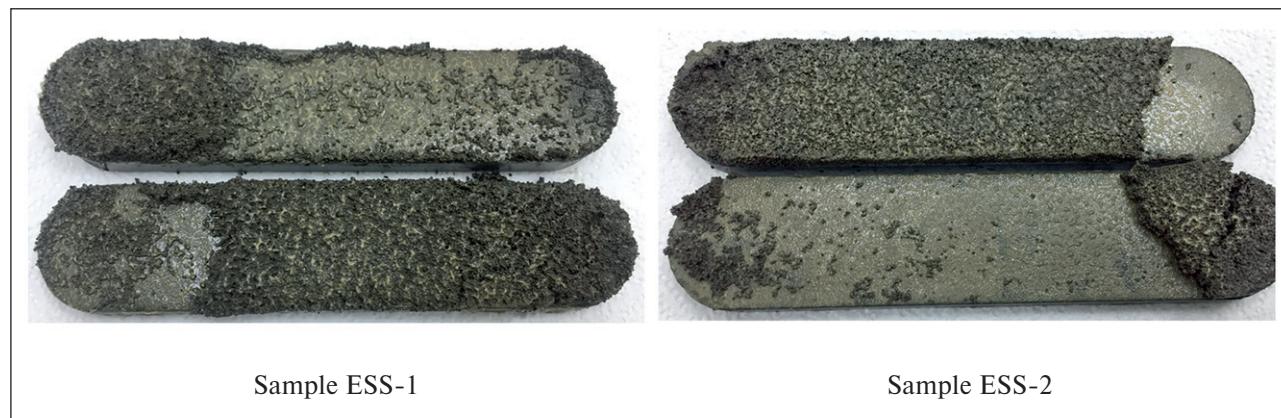


Fig. 4. Visual appearance of ESS-1 and ESS-2 inside the disassembled hydraulic fracture models

Table 4

Assessment of ESS influence on the filtration characteristics of fracturing models of Tortasinskoe oil-gas field

Sample name	Proppant fraction	Effective pressure, MPa	Conductivity, mD·m		Permeability, Darcy		Permeability reduction, times
			Before	After	Before	After	
ESS-1	20/40	19.9	2430	36	397	6	66
ESS-2	20/40	19.9	2480	10	389	2	237

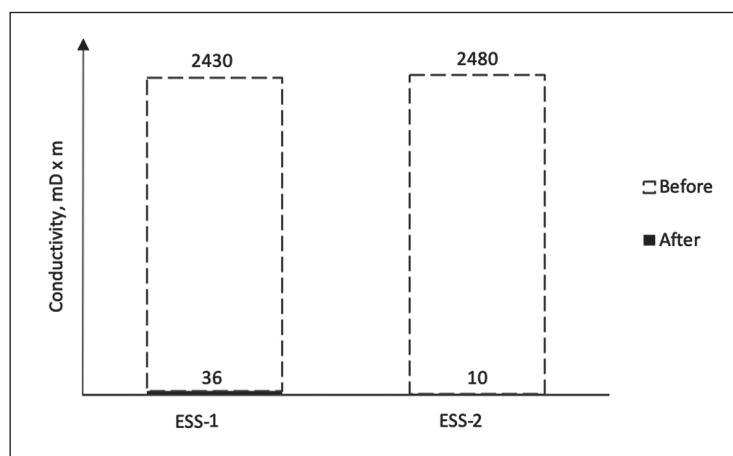


Fig. 5. Assessment of ESS influence on the conductivity of fracturing models of Tortasinskoe oil-gas field (CarboProp 20/40)

According to the results of filtration experiments, it was determined that ESS systems effectively block filtration of water in highly permeable fracturing models fixed with CarboProp proppant fraction 20/40 (Fig. 5). The reduction in conductivity and permeability of hydraulic fracture models is as following: for ESS-1 – 68 and 66 times; for ESS-2 – 238 and 237 times, respectively.

CONCLUSION

The results of the series of carried out filtration experiments made it possible to study and evaluate water-limiting and blocking properties of colloidal systems in forms of emulsion and emulsion-suspension systems with a content of solid nanosized particles

up to 1.5 vol. %. It was determined that the filtration of ESN and ESS systems in models of superconducting hydraulic fractures with permeability from 397 Darcy with proppant CarboProp fraction 20/40 for Tortasin-skoe field up to 1365 Darcy with proppant CarboProp fraction 16/20 for Abdylovskoe and Yugomashevskoe oil-gas fields leads to a significant decrease in filtration parameters of the proppant pack for an aqueous solution of potassium chloride. Thus, a reduction in conductivity of hydraulic fracture models for proppant 16/20 is 23 times for the ESN-1 sample and 18 times for the ESN-2 sample. For the proppant fraction 20/40 a reduction in conductivity is 66 times for the ESS-1

and 237 times for the ESS-2. These results indicate potentially high technological efficiency of the developed ESN and ESS systems implementation in upstream oil & gas for intensification of oil production, enhanced oil recovery, construction and workover of oil and gas wells. Depending on the purpose of application of the developed systems, tasks to be solved and reservoir conditions an optimal concentration of nanoparticles for ESN can be in the range from 0.5 to 1.0 vol. %, and for ESS in the range from 0.5 to 1.5 vol. %. However, the optimal concentrations of both solid and liquid phases of these newly developed colloidal systems should be clarified by the results of pilot tests and further industrial scaling up.

REFERENCES

1. Nguyen, D., Wang, D., Oladapo, A., Zhang, J., Sickorez, J., Butler, R., & Mueller, B. (2014, April 12). Evaluation of Surfactants for Oil Recovery Potential in Shale Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/169085-MS.
2. Alvarez, J.O., & Schechter, D.S. (2016, April 11). Altering Wettability in Bakken Shale by Surfactant Additives and Potential of Improving Oil Recovery During Injection of Completion Fluids. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/179688-MS.
3. Taheri, M., Bonto, M., Eftekhari, A.A., & M. Nick, H. (2019, March 15). Towards Identifying the Mechanisms of the Modified-Salinity Waterflooding by a Novel Combination of Core flooding and Mathematical Modeling. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/195110-MS.
4. Downs, J., & Fleming, N. (2018, February 7). Evaluating Formation Damage Predictions Drawn from HPHT Core Flooding Tests on Brent Group Sandstone Reservoir Cores with Heavy Formate Drill-in Fluids: A Case Study from the Huldra Field. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/189530-MS.
5. Al-Saeedi, H.N., Al-Jaber, S. K., Al-Bazzaz, W., & Flori, R.E. (2019, October 21). Experimental Study of Flooding both Low Salinity Water and Foam in Sandstone Reservoirs Bearing Heavy Crude Oil. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/198675-MS.
6. Sergeev, V., Kim, I., Zeigman, J., & Yakubov, R. (2018, November 12). Innovative Water-Limiting Agent Based on High Stable Emulsion with Nanoparticles for IOR Implementation. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/192742-MS.
7. Sergeev V.V., Russkikh K.G., Zeigman Y.V., Yakubov R.N. Experimental research of the impact of filtration processes on the dispersity of emulsion systems with nanoparticles. Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no.1, pp. 31–41. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-31-41.
8. Sergeev V.V., Zainullin I.I., Zeigman Y.V., Yakubov R.N. Research for the selectiveness of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles. Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 18–44. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44.
9. Shah, S.Y., As Syukri, H., Wolf, K.-H., Pilus, R.M., & Rossen, W.R. (2020, February 1). Foam Generation in Flow Across a Sharp Permeability Transition: Effect of Velocity and Fractional Flow. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/195517-PA.
10. Korovin K.V., Pecherin T.N. Experience and prospects of applying chemical oil recovery enhancement technologies in the Khanty-Mansiysk Autonomous Okrug – YuGRA // Fundamental Research. – 2016. – No. 12–5. – p. 993–997. (In Russian).
11. Kryanev D.Yu. Oil recovery enhancement methods: experience and application prospects / Kryanev D.Yu., Zhdanov S.A. // Oil and gas vertical. 2011. No 5. (In Russian).
12. Zemtsov Yu.V. A review of the physicochemical EOR used in Western Siberia and the effectiveness of their use in various geological and physical conditions / Zemtsov Yu.V., Baranov A.V., Gordeev A.O. // Oil. Gas. Novation. 2015. No. 7. p. 11–122. (In Russian).
13. Overview of the Russian oilfield services market – 2019. Deloitte CIS Research Center Moscow. 2019. 36 p.
14. Key trends in the market of research and development in the oil and gas industry of Russia – 2014 Deloitte CIS Research Center Moscow. 2014. 16 p.
15. Zeigman Y.V., Mukhametshin V.Sh., Sergeev V.V., Kinzyabaev F.S. Experimental study of viscosity properties of emulsion system with SiO_2 nanoparticles. Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 2, pp. 16–38. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-16-38.

THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES

16. Zeigman Yu.V., Belenkova N.G., Sergeev V.V. Experimental research of stability of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles. Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 36–52. DOI: dx.doi. org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52. (In Russian).
17. Sergeev V.V., Belenkova N.G., Zeigman Yu.V., Mukhametshin V.Sh. Physical properties of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles. Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 6, pp. 37–64. DOI: dx.doi. org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.
18. V. Sergeev, K. Tanimoto, and M. Abe. The Water-blocking Agent with Improved Properties for IOR Implementation. Conference Proceedings, IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery, Apr. 2019, Volume 2019, p. 1–11. European Association of Geoscientists & Engineers. Doi.org/10.3997/2214-4609.201900162.
19. Sergeev, V., Tanimoto, K., & Abe, M. (2019, November 11). Innovative Emulsion-Suspension Systems Based on Nanoparticles for Drilling and Well Workover Operation. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/197510-MS.
20. GOST R 51761-2013 (2014) National standard of the Russian Federation. Aluminosilicate proppants. Technical specifications. (In Russian).
21. GOST 8.417-2002 (2003) Interstate Standard. State system for ensuring uniformity of measurements. Units of quantities (entered into force by Resolution of the State Standard of the Russian Federation of 04.02.2003 No. 38-ct). (In Russian).
22. ISO 13503-5:2006 (2006) Petroleum and natural gas industries – Completion fluids and materials – Part 5: Procedures for measuring the long-term conductivity of proppants.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Vitaly V. Sergeev, Cand. Sci. (Eng.), Head of innovations, VI-ENERGY LLC, Skolkovo Foundation, Nobel st., 5, office 225, Skolkovo Innovation Center, Moscow, 121205, Russia, sergeev@vi-energy.ru

Rinat R. Sharapov, Head of laboratory of geomechanics research, RN-BashNIPIneft LLC, Lenin st., 86/1, Ufa, Bashkortostan Republic, 450006, Russia, sharapovrr@bashneft.ru

Alexey Y. Kudymov, Head of sector of rocks geomechanics research, Tyumen Oil Research Center LLC, Tyumen, Tyumen Region, 625048, Russia, aykudymov@tnnc.rosneft.ru

Jury V. Zeigman, Dr. Sci. (Eng), Professor, Head of oil-gas fields development department, Ufa State Petroleum Technological University, Kosmonavtov st., 1, Ufa, Bashkortostan Republic, 450062, Russia, jvzeigman@gmail.com

Vyacheslav S. Mukhametshin, Dr. Sci. (Eng), Professor, Ufa State Petroleum Technological University, Devonskaya St., 54A, Oktyabrsky, Bashkortostan Republic, 452600, Russia, vsh@of.ugntu.ru

Received: 11.03.2020.

Revised: 07.04.2020.

Accepted: 09.04.2020.



Экспериментальное исследование влияния коллоидных систем с наночастицами на фильтрационные характеристики трещин гидравлического разрыва пласта

В.В. Сергеев^{1*} , Р.Р. Шарапов², А.Ю. Кудымов³, Ю.В. Зейгман⁴, В.Ш. Мухаметшин⁵

¹ ООО «ВИ-ЭНЕРДЖИ», Фонд «Сколково», г. Москва, Россия;

² ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия;

³ ООО «ТННЦ», г. Тюмень, Тюменская область, Россия;

⁴ ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия;

⁵ Филиал ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Октябрьский, г. Октябрьский, Республика Башкортостан, Россия

* Контакты: e-mail: sergeev@vi-energy.ru

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: Коллоидные системы в виде эмульсий или суспензий нашли широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе в отрасли разработки нефтегазовых месторождений. Обратные эмульсии и суспензии активно применяются в процессах разработки месторождений, включая такие направления, как увеличение нефтеотдачи пластов, интенсификация добычи нефти, строительство и подземный ремонт скважин. В данной статье представлены результаты лабораторных экспериментов по исследованию физических свойств гетерогенных систем двух типов: эмульсионная система с наночастицами; эмульсионно-суспензионная система с наночастицами. Данные коллоидные системы обладают уникальными физико-химическими свойствами и могут быть эффективно применимы в процессах разработки месторождений в качестве водоограничивающего или блокирующего агентов обратного действия. В рамках проведенных лабораторных экспериментов произведена оценка влияния новых систем на фильтрационные характеристики моделей трещин гидравлического разрыва пласта. Эксперименты поставлены в соответствии с требованиями международных стандартов и выполнены в условиях, максимально приближенных к пластовым термобарическим условиям объектов С_{Тип} Абдуловского, С_{Баш} Югомашевского и ЮС-2, ЮС-4 Тортасинского месторождений. По результатам экспериментов рассчитаны коэффициенты проницаемости и проводимости моделей до и после фильтрации коллоидных систем нового типа. С целью оценки технологичности новых систем и возможности регулирования тампонирующих свойств проведен анализ влияния вида и количества твердых наноразмерных частиц на блокирующие свойства систем. Представлены оптимальные концентрации наночастиц в композициях для различных условий карбонатных и терригенных пластов нефтегазовых месторождений Российской Федерации.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: наночастицы, двуокись кремния, эмульсионная система, эмульсионно-суспензионная система, гидро-разрыв пласта.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Сергеев В.В., Шарапов Р.Р., Кудымов А.Ю., Зейгман Ю.В., Мухаметшин В.Ш. Экспериментальное исследование влияния коллоидных систем с наночастицами на фильтрационные характеристики трещин гидравлического разрыва пласта // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 100–107. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-100-107.

ВВЕДЕНИЕ

Современный мировой уровень развития экспериментальных методов моделирования фильтрации жидкостей в пористых средах позволяет исследовать процессы фильтрации с высокой

степенью приближенности к природным условиям залегания подземных пластов [1–9]. Постоянное совершенствование и развитие данного направления экспериментальных исследований обуславливается совершенствованием государственных стандартов в области промышленной безопасности и охраны

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

окружающей среды, а также поддерживается требованиями промышленных предприятий к качеству результатов лабораторных исследований и постоянно растущим спросом нефтегазодобывающей промышленности на разработку новых водоограничивающих составов и технологий их применения в скважинах с ГРП [10–14]. К примеру, на сегодняшний день, в Российской Федерации большинство предприятий нефтегазодобывающей промышленности установили локально-нормативные требования к перечню и методикам лабораторных испытаний новых химических продуктов. В рамках данных требований новая химическая продукция, предназначенная для закачки в подземные пласты, должна быть испытана на предмет совместимости с технологическими жидкостями, пластовыми флюидами, горными породами и расклинивающими материалами, а также оценена с точки зрения влияния на фильтрационно-емкостные характеристики трещин ГРП в условиях, максимально приближенных к пластовым.

Результаты исследований, представленные в статье, получены в рамках реализации опытно-промышленных проектов по внедрению водоограничивающего агента в виде эмульсионной системы с наночастицами [15–18], а также блокирующего агента в виде эмульсионно-сuspензионной системы с наночастицами [19] на ряде нефтегазовых месторождений Российской Федерации. Геолого-физические характеристики нефтегазоносных пластов рассматривае-

мых месторождений характеризуются значительной разницей в пластовых температурах от 22 до 98°C и давлениях от 8 до 39 МПа. С целью моделирования пластовых условий трещин гидравлического разрыва пласта (ГРП) в экспериментах применялся пропант марки CarboProp фракции 16/20 для объектов C_{Typ} Абдуловского и C_{Баш} Юgomашевского месторождений, CarboProp фракции 20/40 для пластов ЮС-2, ЮС-4 Тортасинского месторождения.

МЕТОДИЧЕСКАЯ И ПОДГОТОВИТЕЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На этапе подготовки материалов и технологических жидкостей к проведению экспериментов производили приготовление следующих лабораторных образцов коллоидных систем: эмульсионная система с наночастицами двуокиси кремния (ЭСН), применяемая в качестве водоограничивающего агента в технологиях интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи; эмульсионно-сuspензионная система с наночастицами двуокиси кремния (ЭСС), применяемая в качестве блокирующей пачки в процессах строительства и подземного ремонта нефтяных и газовых скважин. Информация по содержанию водной и твердой фаз в составах образцов приведена в табл. 1.

Краткая характеристика пластовых условий Юgomашевского, Абдуловского и Тортасинского нефтегазовых месторождений приведена в табл. 2.

Таблица 1
Содержание наночастиц двуокиси кремния и воды в составах лабораторных образцов коллоидных систем

Наименование образца	Содержание наночастиц двуокиси кремния, % об.	Содержание модели жидкости глущения, % об.
ЭСН-1	0,5	81,5
ЭСН-2	1,0	71
ЭСС-1	0,5	89,5
ЭСС-2	1,5	85,5

Таблица 2
Краткая характеристика пластовых условий Юgomашевского, Абдуловского и Тортасинского нефтегазовых месторождений

Месторождение	Объект/пласт	Горные породы	Пластовое давление, МПа	Температура, °C	Фракция пропанта
Абдуловское	C _{Typ}	Карбонатные	8,0	27	16/20
Юgomашевское	C _{Баш}	Карбонатные	8,0	22	16/20
Тортасинское	ЮС-2/ЮС-4	Терригенные	35,5/39,5	97,8/98	20/40

Методика определения насыпной плотности пропанта

Определение насыпной плотности пропанта проводили согласно ГОСТ Р 51761-2013 «Пропанты алюмосиликатные. Технические условия» [20]. Исследования и расчеты выполнялись с учетом ГОСТ 8.417-2002 «Межгосударственный стандарт. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин» [21].

Эксперименты по определению насыпной плотности пропанта проводили при комнатной температуре. В воронку, выходное отверстие которой было закрыто резиновым стопорным шариком, насыпали 150 см³ пробы для испытаний. Под центром выходного отверстия воронки помещали калиброванный цилиндр. Перемещая резиновый шарик влево или вправо, выпускали весь объем пропантов в цилиндр. Излишек пропанта в калиброванном цилиндре аккуратно снимали стеклянной пластиною по кромке цилиндра без встрахивания и трамбования. Взвешивали калиброванный цилиндр с пробой и стеклянной пластиною, записывали массу в граммах.

Насыпную плотность $\rho_{\text{нсп}}$ вычисляли по формуле (1):

$$\rho_{\text{нсп}} = \frac{m_{\text{o.p.}} - m_{\text{o.c.}}}{V}, \quad (1)$$

где $m_{\text{o.p.}}$ – общая масса цилиндра с пробой и пластиной, г;

$m_{\text{o.c.}}$ – общая масса сухого цилиндра и пластины, г;
 V – объем цилиндра, см³.

За результат определений принимали среднее арифметическое значение результатов двух параллельных испытаний.

По результатам исследований насыпная плотность пропантов марки CarboProp фракции 20/40 составила 1,52 г/см³, а фракции 16/20 – 1,39 г/см³.

Методика определения остаточной проводимости модели трещины ГРП

Эксперименты по определению проводимости модели трещины ГРП (пропантная упаковка) проводились согласно стандарту ISO 13503-5:2006 [22].

Перед проведением экспериментов производили подготовку пластин керна «Ohio» и рабочего раствора – 2% водный раствор хлорида калия.

Пластины помещали в специальную ячейку, заполняли пустотное пространство между стенками ячейки и пластинами керна двухкомпонентным герметиком. Далее вакуумировали ячейку в течение часа, затем помещали в термошкаф с температурой 75°C на 4 часа, для вулканизации состава. После из-

влечения пластин керна из термошкафа излишки состава удалялись, оставляя тонкий слой по торцам образца.

С целью снижения коррозионной активности рабочего раствора проводили вакуумирование 2% водного раствора хлорида калия в течение 3 часов, затем производили насыщение азотом в течение не менее 1 часа. Данную процедуру проводили не менее 3 раз.

После проведения подготовительных работ начинали проведение теста по определению остаточной проводимости модели трещины ГРП в указанном ниже порядке.

В ячейку для исследования проводимости пропантной упаковки помещали керн «Ohio», между пластинами засыпали пропант марки CarboProp соответствующей фракции с необходимой концентрацией пропанта. Расчет количества пропанта производили по формуле (2):

$$M_n = 6,452 \cdot C, \quad (2)$$

где M_n – масса пропанта, г;
 C – нагрузка на пропант, кг/м².

Ячейка с пропантом и керном помещалась в пресс, подсоединялись датчики деформации, трубы подачи флюида и датчики измерения перепада давления. Производили нагрев и стабилизацию всей системы до пластовой температуры. Схема модели трещины ГРП (пропантной упаковки) приведена на рис. 1.

Далее производили первоначальное нагружение системы до значений 6,9 МПа, проверку герметичности сборки с давлением прокачки 3,45 МПа. После проверки на герметичность насыщали пропантную пачку раствором хлорида калия. После выдержки в течение 12 часов проводили измерение ширины, проводимости и проницаемости пропантной упаковки при разных расходах прокачки рабочего флюида.

Фильтрационные характеристики пропантной упаковки определяли в течение 1 ч (до стабилизации перепада давления). Проводимость пропантной упаковки замеряли на скоростях потока, соответствующих перепаду давления от 0,01 до 0,03 кПа. Проводимость рассчитывали по формуле (3)

$$kW_y = 5,554 \cdot \mu \cdot Q \cdot L / \Delta P, \quad (3)$$

где kW_y – проводимость пропантной пачки, мкм²•см;

μ – вязкость испытательной жидкости при температуре испытания, сПз;

Q – расход, см³/мин;

ΔP – перепад давления, кПа;

L – длина между портами, см.

Проницаемость рассчитывалась по формуле (4):

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

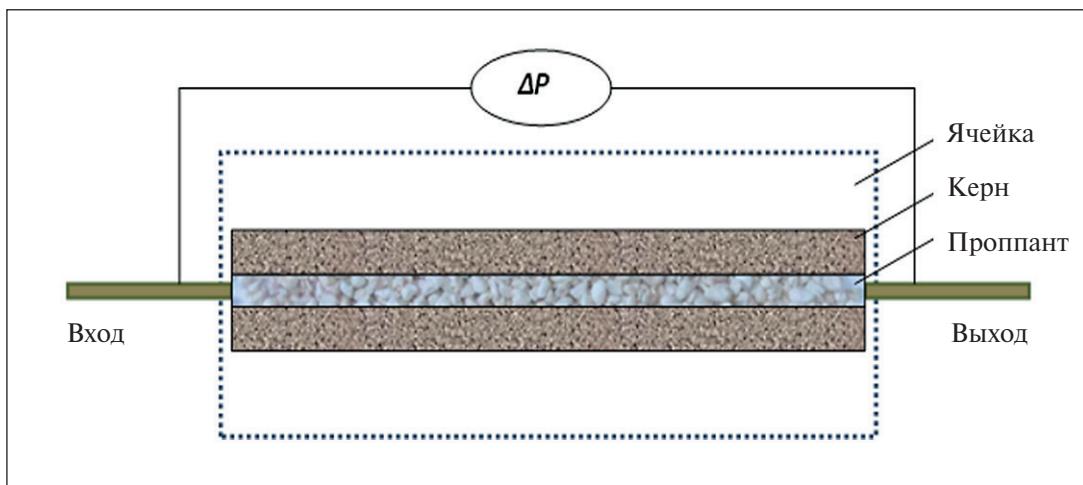


Рис. 1. Схематическое изображение модели трещины ГРП

$$k = 100 \cdot \mu \cdot Q \cdot L \cdot [w \cdot (\Delta P) \cdot W_y], \quad (4)$$

где k – проницаемость пропантной пачки, мкм^2 ;
 μ – вязкость испытательной жидкости при температуре испытания, сПз ;

Q – расход, $\text{см}^3/\text{мин}$;

ΔP – перепад давления, кПа;

L – длина между портами, см;

W_y – ширина пропантной пачки, см;

w – ширина ячейки, см.

Далее производили подъем давления смыкания трещины до величины эффективного напряжения смыкания, равного 20 МПа, с последующей выдержкой в течение 48 часов. Измеряли ширину, проводимость и проницаемость пропантной упаковки при разных расходах прокачки рабочего флюида. Рассчитывали проводимость и проницаемость пропантной пачки по формулам (3) и (4).

Далее прокачивали блокирующий состав в объеме 200 см³. Производили технический отстой в течение 2 часов и процедуру промывки пропантной упаковки путем фильтрации рабочего раствора в объеме 1000 см³ при расходе 5 см³/мин при постепенном наращивании давления на входе в трещину до максимального или давления прорыва воды с фиксацией динамики процесса.

Проводили измерение проводимости и проницаемости пропантной упаковки при разных расходах прокачки рабочего флюида. Фильтрационные характеристики пропантной упаковки определялись в течение 1 ч (до установления перепада давления). Рассчитывали проводимость и проницаемость пропантной пачки по формулам (3) и (4).

После замера проводимости и проницаемости пропантной упаковки система переводилась в атмосферные условия, производили разборку и очистку ячейки.

По полученным результатам проводимости и проницаемости до и после фильтрации блокирующего состава производился расчет коэффициентов восстановления проводимости и проницаемости пропантной упаковки по формулам (5) и (6):

$$K_{B_{kW_y}} = kW_{y_2} / kW_{y_1}, \quad (5)$$

$$K_{B_k} = k_2 / k_1, \quad (6)$$

где $K_{B_{kW_y}}$ – коэффициент восстановления проводимости, %;

K_{B_k} – коэффициент восстановления проницаемости, %;

kW_{y_1} – проводимость модели трещины ГРП до прокачки блокирующего состава, $\text{мкм}^2 \cdot \text{см}$;

kW_{y_2} – проводимость модели трещины ГРП после прокачки блокирующего состава, $\text{мкм}^2 \cdot \text{см}$;

k_1 – проницаемость модели трещины ГРП до прокачки блокирующего состава, мкм^2 ;

k_2 – проницаемость модели трещины ГРП после прокачки блокирующего состава, мкм^2 .

Фильтрационные эксперименты выполнялись на программно-измерительном комплексе ПИК-API-RP-61, предназначенном для измерения следующих фильтрационных характеристик пропантной упаковки в термобарических условиях:

- измерение долговременной проводимости;
- измерение остаточной проводимости;
- измерение остаточной проницаемости;
- испытания блокирующих составов и деструкторов в условиях, моделирующих пластовые;
- сопротивление раздавливанию.

Установка позволяла проводить испытания при давлении смыкания до 100 тонн, максимальном давлении прокачки 10 МПа и температуре 150°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

РЕЗУЛЬТАТЫ И НАБЛЮДЕНИЯ

С целью исследования водоограничивающих свойств ЭСН, применяемой в технологиях интенсификации добычи нефти и увеличения нефтеотдачи пластов, было проведено два эксперимента по определению остаточной проводимости моделей трещин ГРП Югомашевского и Абдуловского нефтегазовых месторождений. В данных экспериментах поровое

давление составляло 3,45 МПа. Условия проведения экспериментов и концентрация наночастиц в системах ЭСН-1 и ЭСН-2 приведены в табл. 1 и 2. Фотографии моделей трещин ГРП после разбора представлены на рис. 2.

Результаты экспериментов по исследованию влияния водоограничивающего агента ЭСН на фильтрационные характеристики моделей трещин ГРП приведены в табл. 3 и на рис. 3.

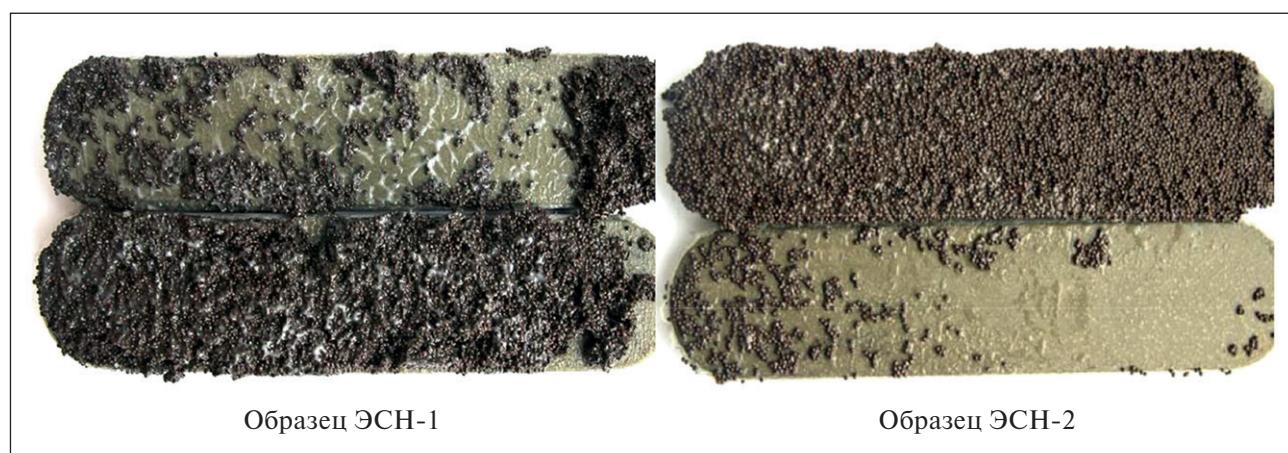


Рис. 2. Внешний ЭСН-1 и ЭСН-2 в моделях трещин ГРП после разбора

Таблица 3

Оценка влияния ЭСН на фильтрационные характеристики моделей трещин ГРП Югомашевского и Абдуловского нефтегазовых месторождений

Наименование образца	Фракция пропанта	Давление в трещине, МПа	Проводимость, мД·м		Проницаемость, Дарси		Снижение проницаемости, раз
			До	После	До	После	
ЭСН-1	16/20	8	76738	3331	1131	49	23
ЭСН-2	16/20	8	86307	4809	1365	77	18

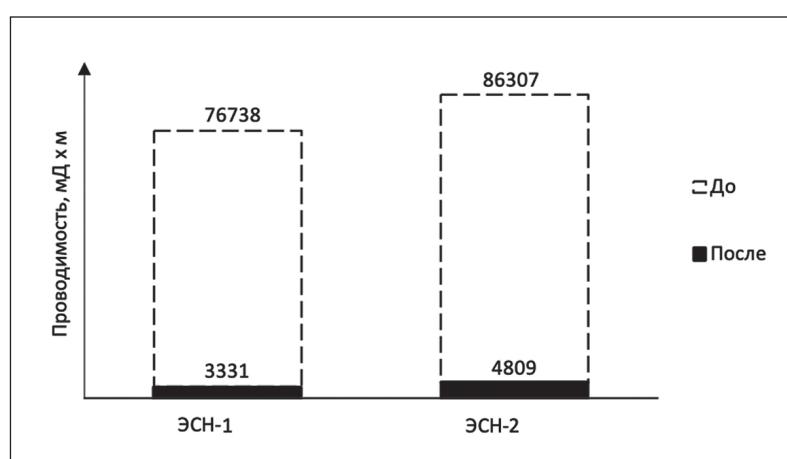


Рис. 3. Оценка влияния ЭСН на проводимость моделей трещин ГРП Абдуловского и Югомашевского нефтегазовых месторождений (CarboProp 16/20)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

По результатам проведения фильтрационных экспериментов определено, что системы ЭСН значительно ограничивают фильтрацию воды в высокопроницаемых моделях трещин ГРП, закрепленных пропантом CarboProp фракции 16/20 (рис. 3). Снижение проводимости и проницаемости моделей трещин ГРП составило: для ЭСН-1 в 23 раза; для ЭСН-2 в 18 раз.

С целью исследования блокирующих свойств ЭСС, применяемой в процессах строительства и подземного ремонта нефтяных и газовых скважин, было проведено два эксперимента по определению остаточ-

ной проводимости моделей трещин ГРП Тортасинского нефтегазового месторождения. В данных экспериментах поровое давление составляло 3,45 МПа. Условия проведения экспериментов и концентрация наночастиц в системах ЭСС-1 и ЭСС-2 приведены в табл. 1 и 2. Фотографии моделей трещин ГРП после разбора представлены на рис. 4.

Результаты экспериментов по исследованию влияния блокирующего агента ЭСС на фильтрационные характеристики моделей трещин ГРП Тортасинского нефтегазового месторождения приведены в табл. 4 и на рис. 5.



Образец ЭСС-1



Образец ЭСС-2

Рис. 4. Внешний ЭСС-1 и ЭСС-2 в моделях трещин ГРП после разбора

Таблица 4

Оценка влияния ЭСС на фильтрационные характеристики моделей трещин ГРП Тортасинского нефтегазового месторождения

Наимено- вание об- разца	Фракция пропанта	Давление в трещине, МПа	Проводимость, мД·м		Проницаемость, Дарси		Снижение проница- емости, раз
			До	После	До	После	
ЭСС-1	20/40	19.9	2430	36	397	6	66
ЭСС-2	20/40	19.9	2480	10	389	2	237

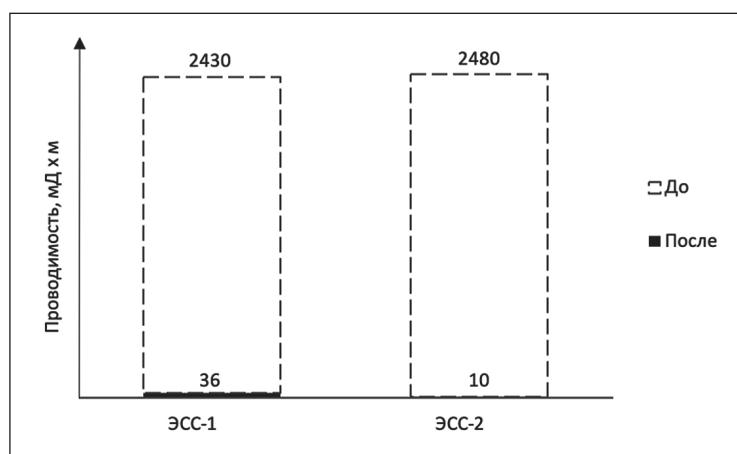


Рис. 5. Оценка влияния ЭСС на проводимость моделей трещин ГРП Тортасинского нефтегазового месторождения (CarboProp 20/40)

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

По результатам проведения фильтрационных экспериментов определено, что системы ЭСС эффективно блокируют фильтрацию воды в высокопроницаемых моделях трещин ГРП, закрепленных пропантом CarboProp фракции 20/40 (рис. 5). Снижение проводимости и проницаемости моделей трещин ГРП составляет: для ЭСС-1 в 68 и 66 раз; для ЭСС-2 в 238 и 237 раз соответственно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты комплекса проведенных фильтрационных экспериментов позволили исследовать и оценить блокирующие свойства коллоидных систем, представленных эмульсионными и эмульсионно-сuspензионными системами с содержанием твердых наноразмерных частиц до 1,5% об. Определено, что фильтрация систем ЭСН и ЭСС в моделях сверхпроводимых трещин ГРП с проницаемостью от 397 Дарси при пропанте CarboProp фракции 20/40 для Тортасинского месторождения до 1365 Дарси при пропанте CarboProp фракции 16/20 для Абдуловского и Югома-

шевского месторождений приводит к существенному снижению фильтрационных параметров пропантной упаковки по водному раствору хлорида калия. Так, снижение проводимости моделей трещин ГРП для пропанта фракции 16/20 составляет 23 раза для образца ЭСН-1 и 18 раз для образца ЭСН-2, а для пропанта фракции 20/40 66 раз для образца ЭСС-1 и 237 раз для образца ЭСС-2. Данные результаты свидетельствуют о потенциально высокой технологической эффективности применения разработанных систем ЭСН и ЭСС в таких процессах разработки месторождений как интенсификация добычи нефти, увеличение нефтеотдачи, строительство и подземный ремонт нефтяных и газовых скважин. В зависимости от цели применения систем, решаемых задач и пластовых условий оптимальная концентрация наночастиц для ЭСН может находиться в интервале от 0,5 до 1,0% об., а для ЭСС в интервале от 0,5 до 1,5% об. Однако оптимальные концентрации как твердой, так и жидких фаз данных систем должны быть уточнены по результатам опытно-промышленных испытаний и промышленного масштабирования новых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nguyen, D., Wang, D., Oladapo, A., Zhang, J., Sickorez, J., Butler, R., & Mueller, B. (2014, April 12). Evaluation of Surfactants for Oil Recovery Potential in Shale Reservoirs. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/169085-MS.
2. Alvarez, J. O., & Schechter, D. S. (2016, April 11). Altering Wettability in Bakken Shale by Surfactant Additives and Potential of Improving Oil Recovery During Injection of Completion Fluids. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/179688-MS.
3. Taheri, M., Bonto, M., Eftekhari, A. A., & M. Nick, H. (2019, March 15). Towards Identifying the Mechanisms of the Modified-Salinity Waterflooding by a Novel Combination of Core flooding and Mathematical Modeling. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/195110-MS.
4. Downs, J., & Fleming, N. (2018, February 7). Evaluating Formation Damage Predictions Drawn from HPHT Core Flooding Tests on Brent Group Sandstone Reservoir Cores with Heavy Formate Drill-in Fluids: A Case Study from the Huldra Field. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/189530-MS.
5. Al-Saeedi, H.N., Al-Jaberi, S.K., Al-Bazzaz, W., & Flori, R.E. (2019, October 21). Experimental Study of Flooding both Low Salinity Water and Foam in Sandstone Reservoirs Bearing Heavy Crude Oil. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/198675-MS.
6. Sergeev, V., Kim, I., Zeigman, J., & Yakubov, R. (2018, November 12). Innovative Water-Blocking Agent Based on High Stable Emulsion with Nanoparticles for IOR Implementation. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/192742-MS.
7. Sergeev V.V., Russkikh K.G., Zeigman Y.V., Yakubov R.N. Experimental research of the impact of filtration processes on the dispersity of emulsion systems with nanoparticles. Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2019, Vol. 11, no. 1, pp. 31–41. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-31-41.
8. Sergeev V.V., Zainullin I.I., Zeigman Y.V., Yakubov R.N. Research for the selective- ness of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles. Nanotekhnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2018, Vol. 10, no. 6, pp. 18–44. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-18-44.
9. Shah, S.Y., As Syukri, H., Wolf, K.-H., Pilus, R.M., & Rossen, W.R. (2020, February 1). Foam Generation in Flow Across a Sharp Permeability Transition: Effect of Velocity and Fractional Flow. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/195517-PA.
10. Коровин К.В., Печерин Т.Н. Опыт и перспективы применения химических технологий повышения нефтеотдачи на территории Ханты-Мансийского Автономного Округа – ЮГРЫ // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 12-5. – С. 993–997.
11. Крянев Д.Ю. Методы увеличения нефтеотдачи: опыт и перспективы применения / Крянев Д.Ю., Жданов С.А. // Нефтегазовая вертикаль. – 2011. – № 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ

12. Земцов Ю.В. Обзор физико-химических МУН, применяемых в Западной Сибири, и эффективности их использования в различных геолого-физических условиях / Земцов Ю.В., Баранов А.В., Гордеев А.О. // Нефть. Газ. Новации. – 2015. – № 7. – С. 11–122.
13. Overview of the Russian oilfield services market – 2019. Deloitte CIS Research Center Moscow. 2019. 36 p.
14. Ключевые тенденции на рынке научно-исследовательских и проектных работ в нефтегазовой отрасли России – 2014 Deloitte CIS Research Center Moscow. – 2014. – 16 p.
15. Zeigman Y.V., Mukhametshin V.Sh., Sergeev V.V., Kinzyabaev F.S. Experimental study of viscosity properties of emulsion system with SiO_2 nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 2, pp. 16–38. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-16-38.
16. Zeigman Yu.V., Belenkova N.G., Sergeev V.V. Experimental research of stability of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 5, pp. 36–52. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-5-36-52.
17. Sergeev V.V., Belenkova N.G., Zeigman Yu.V., Mukhametshin V.Sh. Physical properties of emulsion systems with SiO_2 nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2017, Vol. 9, no. 6, pp. 37–64. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-6-37-64.
18. V Sergeev, K Tanimoto, and M Abe. The Water-blocking Agent with Improved Properties for IOR Implementation. Conference Proceedings, IOR 2019 – 20th European Symposium on Improved Oil Recovery, Apr. 2019, Volume 2019, p. 1–11. European Association of Geoscientists & Engineers. Doi.org/10.3997/2214-4609.201900162.
19. Sergeev, V., Tanimoto, K., & Abe, M. (2019, November 11). Innovative Emulsion-Suspension Systems Based on Nanoparticles for Drilling and Well Workover Operation. Society of Petroleum Engineers. doi:10.2118/197510-MS.
20. ГОСТ Р 51761-2013 (2014) Национальный стандарт Российской Федерации. Пропанты алюмосиликатные. Технические условия.
21. ГОСТ 8.417-2002 (2003) Межгосударственный стандарт. Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы величин (введен в действие Постановлением Госстандарта РФ от 04.02.2003 № 38-ст).
22. ISO 13503-5:2006 (2006) Промышленность нефтяная и газовая. Растворы и материалы для вскрытия продуктивного пласта. Часть 5. Методики измерения долгосрочной удельной проводимости расклинивающих наполнителей.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сергеев Виталий Вячеславович, кандидат технических наук, директор по инновациям ООО «ВИ-ЭНЕРДЖИ», Фонд «Сколково», г. Москва, 121205, Россия, sergeev@vi-energy.ru

Шарапов Ринат Расихович, заведующий лабораторией геомеханических исследований, ООО «РН-БашНИПИнефть», г. Уфа, Республика Башкортостан, 450006, Россия, sharapovrr@bashneft.ru

Кудымов Алексей Юрьевич, начальник отдела геомеханических исследований горных пород ООО «ТННЦ», г. Тюмень, Тюменская область, 625048, Россия, aykudymov@tnnc.rosneft.ru

Зейгман Юрий Вениаминович, доктор технических наук, профессор, зав. каф. «Разработка и эксплуатация нефтяных и газонефтяных месторождений» ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Республика Башкортостан, 450062, Россия, jvzeigman@gmail.com

Мухаметшин Вячеслав Шарифуллович, доктор технических наук, профессор, директор филиала ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» в г. Октябрьский, г. Октябрьский, Республика Башкортостан, 452600, Россия, vsh@of.ugntu.ru

Статья поступила в редакцию: 11.03.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 07.04.2020.

Статья принята к публикации: 09.04.2020.



The microstructural and thermal characteristics of silica nanoparticle-modified cement mortars after exposure to high temperatures. Part I

P. Sikora 

West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Poland;
Technische Universität Berlin, Germany

* Corresponding author: e-mail: pawel.sikora@zut.edu.pl

© P. Sikora, 2020

ABSTRACT: This study presents an investigation of the effects of high temperature on the thermal and microstructural properties of cement mortars modified with nanosilica. In the first stage of the research, the effects of nanosilica (NS) and silica fume (SF) on the hydration and compressive strength of cementitious composites were compared. In the second stage, four different types of cement mortars, containing an optimal dosage of NS, were produced. Two of them contained a normal weight aggregate (quartz or limestone), whilst two contained a heavy weight aggregate (barite or magnetite). Specimens without NS were produced for control purposes. The specimens were exposed to 300, 450, 600 and 800°C, with their post-heating properties – including thermal conductivity, specific heat, solvent absorption and cracking behavior – analyzed. The results show that NS exhibits significantly higher reactivity with cement than SF. NS accelerates the cement hydration process and contributes more significantly to the 28 and 365 day compressive strength of mortar, as compared to SF. The incorporation of NS in a composite substantially decreases the amount of CH in the mixture and leads to the production of additional C–S–H gel phase, which improves microstructure. The study also shows that NS contributes to a decrement in the thermal conductivity and density of mortar, both prior to and after heating. The incorporation of NS has a beneficial effect on decreasing the deterioration rate of mortars after heating, by decreasing absorption rate and the amount of cracks in them.

KEYWORDS: cement mortar, nanosilica, elevated temperature, thermal properties, cracking.

ACKNOWLEDGMENTS: Supported by the Foundation for Polish Science (FNP).

FOR CITATION: Sikora P. The microstructural and thermal characteristics of silica nanoparticle-modified cement mortars after exposure to high temperatures. Part I. Nanotechnologies in Construction. 2020, Vol. 12, no. 2, pp. 108–115. DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-108-115.

INTRODUCTION

Concrete and cement mortars are versatile materials which are applied for various construction purposes. Their popularity can be attributed to their satisfactory durability and their stable mechanical performance, over the course of a structure's life. However, inadequate protection of concrete elements, their exposure to corrosion or unexpected, extreme conditions – such as the high temperatures encountered during fires – can lead to their serious damage and even structural collapse. Historically, much research has been undertaken to assess the effects of elevated temperatures on the properties of cementitious

composites and to develop ones which are durable and heat resistant. In actual fact, alterations in the properties of cementitious composites start at the very beginning of an element's heating process, with even temperatures of around 100°C (the standard concrete drying temperature in laboratory tests) causing noticeable microstructural alterations. In general, three main temperature ranges (zones), having significant effects on the performance of composites, can be distinguished: (1) low (< 300°C), where the mechanical performance of a composite remains quite stable or even improves, (2) intermediate (300–600°C), where moderate deterioration in mechanical and microstructural properties has been reported and;

(3) high ($> 600^{\circ}\text{C}$), where drastic deterioration of composite properties, even leading to a breaking up of specimens into pieces, has been reported [1].

To efficiently analyze concrete's fire-resistance, various parameters, besides the mechanical, should be taken in account; including thermal and deformation properties, as well as fire-induced spalling [2]. Among the thermal parameters, thermal conductivity, specific heat and thermal expansion are all of high importance, as they enable the development of composites' temperature profiles. Kodur et al. [2], for instance, has reported that a 10% increase in thermal conductivity leads to higher cross-sectional temperatures, which result in a lowering of fire resistance by approximately 5%. Moreover, in order to effectively assess the further performance of a composite after an accident, it is important to take into account post-fire properties, such as transport properties and the durability of related parameters.

There are many ways to improve the performance of cementitious composites, including adjusting the cement type, using proper aggregates and incorporating various fibers and admixtures. Modifying cement composition with additives and admixtures has been shown to have a significant impact on decreasing composite deterioration rates. Among the conventional supplementary cementitious materials (SCMs), the inclusion of slag or fly ash in concrete compositions has shown superior property retention after thermal exposure [3, 4]. However, while silica fume (SF) is an excellent pozzolanic additive and shows excellent effects on concrete performance in ambient conditions, its use often has negative effects when a composite is exposed to elevated temperatures [5]. This negative effect is attributable to the significant densification and compaction of concrete microstructure, which leads to severe cracking and increased strength loss after exposure to temperature.

It is therefore very important to choose a mixture composition in which the constituents are stable and compatible, not only in ambient conditions, but also during heating. Furthermore, it is also crucial to evaluate the properties of composites after exposure to temperature (post-heating properties), as their constituents undergo certain physical and chemical changes along with temperature rises.

In recent years, it has been found that nanosized admixtures can be used to improve the thermal resistance of cementitious composites. The progress of recent years has resulted in the availability of many such commercial products, as well as in a significant increase in the amount of patents put forward with the commercialization of these material in mind [6]. Due to their ultrafine size and spectacular surface activity, even a small dose can enable significant modification of composite properties. Among the materials which have been of particular interest to researchers working towards improving the heat resistance

of cement-based composites, are silica nanoparticles (NS), carbon nanotubes and iron oxides [4]. Depending on the type of nanoparticles used, in some cases positive effects are a result of chemical interaction between the cement and the nanoparticles; at other times, the positives result mainly from physical interactions, acting as fillers or fibers and thus improving microstructure [4].

The effects of nanomaterials on the thermal resistance of cementitious composites has recently been reviewed by Sikora et al [4]. According to this review, it can be concluded that, to date, most work has focused on analyzing the mechanical characteristics of such composites, with the microstructural, thermal and durability-related properties, after exposure to elevated temperatures, remaining overlooked. However, studies on the effects of NS on the heat resistance of cementitious composites, generally show a trend opposite to the one reported for silica fume. Due to the superior chemical activity of NS, as compared to silica fume and as a result of the reduced dosages of it needed, its use does not have the negative effects of SF. However, research regarding the effects of NS on the thermal and transport properties of cementitious composites is limited and thus requires further investigation.

As a result, this study aims to fill the above-mentioned gap in knowledge and to assess the thermal and microstructural properties of NS-modified cementitious mortars exposed to elevated temperatures. The first part of the experiment, where the effects of nanosilica (NS) and silica fume (SF) on cement hydration were evaluated, showed that there are distinct differences between the effects of NS and SF on the cement hydration process, even in mortars with comparable chemical compositions; and that NS has a significant effect on the mechanical performance of mortars. In the second part of the study, cement mortars with four different types of aggregates, both with and without nanosilica, were produced and exposed to temperatures of 300, 450, 600 and 800°C ; their post-heating properties were determined and compared, with the results discussed below.

1. Materials and methods

1.1. Materials

CEM I 42.5 R, produced by Heidelberg Cement (Germany) and silica fume (SF) obtained from Sika (Germany) were used. Commercially available silica nanoparticles (NS), with an average size of 10–140 nm and a solid content of 50 wt.-%, were used (Table 1). Details of the nanosilica used in this study can be found in the work of Sikora et al. [7]. Four types of aggregates, including normal-weight aggregates (quartz and limestone) and heavy-weight aggregates (barite and magnetite), were used. The density of the quartz, limestone,

Table 1
Properties of colloidal silica

Particle size*	Solid content	Density	Viscosity	pH
10–140 nm	50 wt.-%	1.4 g/cm ³	8 cP	9.5

* based on TEM analysis

Table 2
Particle size distribution of aggregates used in this study

Mesh size [mm]	2.00	1.60	0.50	0.16	0.08
Cumulative sieve residue [%]	0	7 ± 5	33 ± 5	67 ± 5	99 ± 1

magnetite and barite aggregates were 2.64, 2.73, 4.77 and 4.20 g/cm³, respectively. In order to facilitate a comparable particle size distribution for the aggregates used in this study, the aggregates were initially sieved to conform to the specifications of EN 196-1 (Table 2). Standard tap water was used as the mixing water. Due to the initially higher water absorption of the barite aggregate, as compared to the other aggregates, PCE superplasticizer was used, at a dosage of 0.7 % by weight of cement (bwoc), to produce a workable barite aggregate mortar.

1.2. Mixture design proportions

Standard mortar mixture designs, with a water-cement ratio (w/c = 0.5) conforming to EN 196-1, were used. Accordingly, the cement mortars produced in this study had a cement:water:aggregate ratio of 1:0.5:3. NS was used in its liquid form, with 50 wt.-% of solid mass with the liquid phase of the silica suspension therefore considered as a part of the mixing water. Prior to mixing with the nanosilica, the tap water and plasticizer (if used) were mixed together. An optimal NS dosage of 3% bwoc was chosen, based on previous studies [7]. The mortars were mixed in a laboratory mixer, following the standard procedure outlined in EN 196-1. After mixing, they were poured into oiled steel moulds to form 20×20×20 mm³ cubes for compressive strength evaluation and 40×40×40 mm³ cubes for thermal and absorption property tests. Moreover, 40×40×160 mm³ bars were also produced and then cut into smaller pieces for visual inspection. The specimens were designated according to a letter representing the type of aggregate used (Q – quartz, LS – limestone, B – barite, M – magnetite), with a digit (0 or 3) representing the dosage of NS, in percentage by weight of cement (bwoc). M3, for instance, refers to mortar produced with magnetite aggregate, containing 3 % bwoc of NS.

1.3. Testing methods

An isothermal conduction calorimeter (TAM Air 3 calorimeter) was used to evaluate the hydration heat of the cement pastes. 10 g of cement and 5 g of water was mixed with NS or SF (if applicable) and then mixed for 60 s. The specimens were immediately placed in calorimeter cells after mixing and then measured for 5 days.

The compressive strength of the mortars was tested on 20×20×20 mm³ specimens, with the use of a Toni Technik testing machine, according to EN 197-1.

Determination of the thermal conductivity and specific heat of the specimens was performed with the transient plane source method (TPS), in accordance with ISO 22007-2. A Hot Disk measuring device with a Kapton-insulated sensor was used for this purpose. After each heating procedure, the specimens were placed in a sealed box containing silica gel, until they cooled, to remove any moisture from them before measurement. Next, the Kapton-insulated sensor was sandwiched between two identical 40×40×40 mm³ specimens. Three specimens were used to test each mortar, with the mean value adopted in each case.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed under a nitrogen atmosphere and at a flow rate of 250 ml/min, using a TG 209 Tarsus F3 (Netzsch). After 28 days of curing, the specimens were ground and immersed in isopropanol to stop any hydration reactions and then dried in freeze-dryer. In the TG procedure, the sample was first held at 25°C for 20 min and then heated from 25°C to 1000°C at 10.00 K/min.

To evaluate the effects of NS on the pore structure characteristics of the cement matrix, the mercury intrusion porosimetry (MIP) technique was applied. Measurement was performed on small-cored samples after 28 days of curing, with the use of Pascal 140 and 240 series (Ther-

mo Scientific) mercury intrusion porosimeters. Mercury density was measured at 13.5450 g/mL, the surface tension was taken as 0.48 N/m, while the selected contact angle was 140°. Prior to measurement, the specimens were immersed in isopropanol and then freeze-dried.

The determination of water absorption is a common, indirect testing method which gives good insight into the microstructural changes occurring in cementitious composites, after various durability-related tests are performed. This method is also often applied to characterize the post-fire rate of microstructural deterioration, after exposure to elevated temperatures [8–10]. However, saturating samples in water can cause degradation of the fragile cement matrix microstructure and increase the amount of cracks, thus increasing the water absorption value obtained. To counter this problem, it has been found that replacing water with a solvent such as acetone [8] or ethanol [9] helps to avoid the rehydration of portlandite and the calcium-silicate-hydrate (C–S–H) phase, therefore making it possible to estimate absorption much more accurately. Accordingly, to determine water absorption, six 40×40×40 mm³ samples were prepared and subsequently saturated in acetone, for each testing temperature.

The solvent absorption can be calculated according to the following equation (Eq. 1):

$$W(\%) = \frac{W_{\text{sat}} - W_{\text{dry}}}{W_{\text{dry}}} \times 100, \quad (1)$$

where W(%) is solvent absorption and W_{sat} and W_{dry} are the weights of the samples in their saturated and dry states, respectively.

2. Comparison of the effects of NS and SF on the cement hydration process and compressive strength

2.1. Isothermal calorimetry

In the first stage of the research, the results of the calorimetry measurements of specimens containing 3, 5 and 10% bwoc of nanosilica and silica fume, were compared. Both NS and SF are known to be highly reactive pozzolanic materials, because of their high surface areas and very high amorphous silicon dioxide contents. Therefore, when Portland cement reacts chemically with water, it produces calcium hydroxide which then reacts with the NS or SF, to form additional calcium silicate hydrate (C–S–H) gel [11–14]. Moreover, the fine particles of NS and SF both provide nucleation sites where the products of cement hydration can precipitate. However, this effect is much more pronounced in the case of NS, as a result of its overly fine particle size, its dispersion state as well as its much higher surface area. Many studies have confirmed that the surface activity of NS with cement, during the hydration process, is much higher than that of SF and cement, as a result of which the consumption rate of CH is much higher in the case of NS. Moreover, the volume fraction of the high-stiffness C–S–H gel increases significantly in NS-modified specimens, as compared to SF-modified ones [15–17].

A noticeable difference in the hydration kinetics of specimens containing NS or SF can be seen in Fig. 1. An increment in the NS dosage resulted in an acceler-

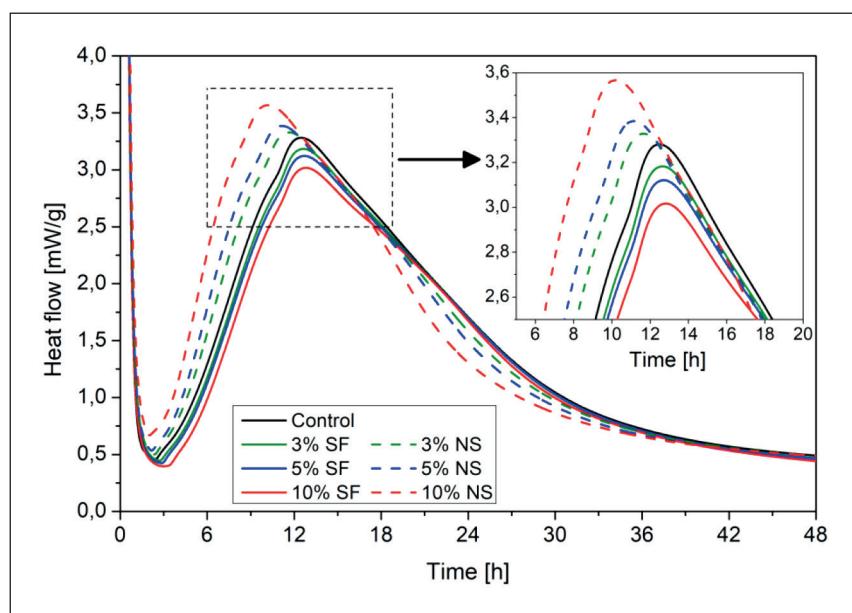


Fig. 1. Comparison of the heat flow of cement pastes with different NS and SF dosages

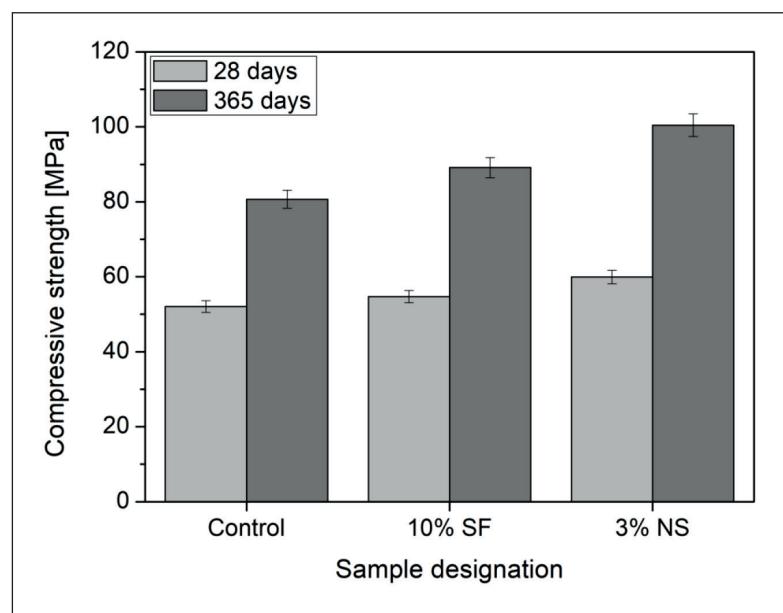


Fig. 2. Comparison of 28 and 365 days compressive strength of control mortar, mortars containing 10% bwoc of SF and 3% bwoc (determined on $40 \times 40 \times 40$ mm³ specimens)

ated rate of cement hydration. Conversely, SF-modified specimens exhibited lower exothermic peak values [18, 19]. In addition, the presence of NS contributed to an acceleration in the appearance of the exothermic peak. The differences between the NS and SF interactions can be attributed to the activity of the particles as well as to their agglomeration. SF is usually incorporated into a mixture in dry, powdered form and mainly in high dosages (10% bwoc). However, the incorporation of nano-silica is usually prolonged with ultrasound dispersion, or as in this case, it is incorporated in a stable suspension, thus facilitating proper particle dispersion. Even though the incorporation of 10% of NS is beneficial in accelerating the cement hydration process, numerous studies have confirmed that, despite beneficial effects in early cement hydration, an excessive NS dosage, later leads to a decrease in its positive effects because of the formation of agglomerations, problems with workability and the development of voids in the composites [7]. Therefore, based on previous studies as well as on the available literature, 3% bwoc of NS was chosen as an optimal dosage for the production of cement mortars in this study. Fig. 2 presents a comparison of the 28 and 365 day compressive strength values of pristine mortar and mortars containing the optimal NS dosage (3% bwoc), or the commonly used SF dosage (10% bwoc). It can be clearly seen that mortars containing NS exhibited much higher improvement rates, both in terms of short term and long term performance.

3. Results and discussion

3.1. Compressive strength after 28 days

The compressive strengths of mortars, determined on $20 \times 20 \times 20$ mm³ cubes, are presented in Fig. 3. The values are higher than those presented in Fig. 2, due to the so-called *scale effect* associated with a change in specimen sizes. Nevertheless, both the specimen sizes used in this study were appropriate for strength evaluations and there was good correlation between the values. The specimens containing the quartz and magnetite aggregates exhibited higher and relatively comparable compressive strength values, while the limestone and barite based mortars exhibited slightly lower strengths. In all cases nanosilica contributed to strength improvement, ranging from 13% to 23%, depending on type of aggregate used. It was found that specimens containing the barite and limestone aggregates had better improvements than the ones with quartz or magnetite aggregates. Nevertheless, a clear improvement in compressive strength, as a result of the presence of NS, was confirmed.

3.2. Thermogravimetric analysis (TGA)

The results of TGA studies of the cement pastes, after 28 days of curing, are presented in Fig. 4. DTG data in a range of temperatures up to 600°C, has also been presented, for the purposes of evaluation. Two clear peaks can

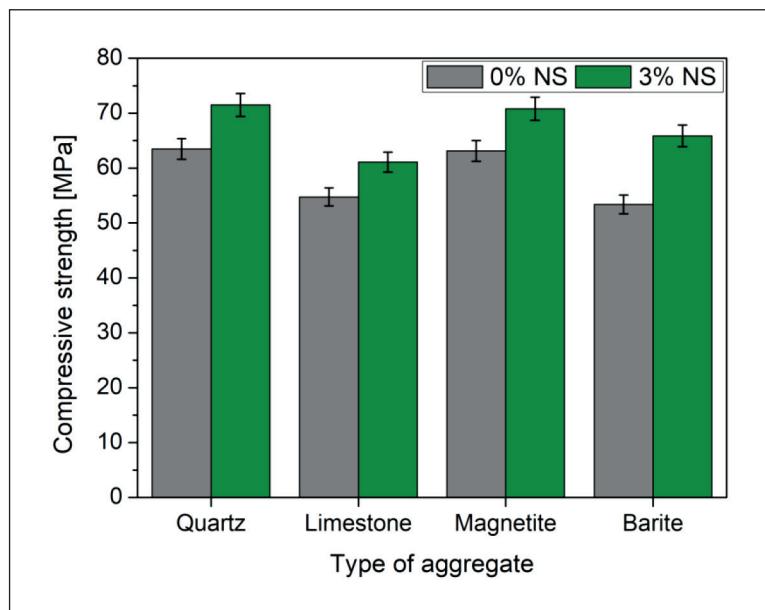


Fig. 3. Compressive strengths of mortars containing different aggregates, after 28 days of curing (determined on $20 \times 20 \times 20$ mm³ specimens)

be distinguished within this range; according to the literature, the one in the range of 120–300°C corresponds to the dehydration of hydrates such as C–S–H and ettringite, thus giving a general indication of the C–S–H volume. The second peak, between 400–500°C, is attributable to the de-hydration of CH (calcium hydroxide) [20, 21]. It can be clearly seen, that specimens containing NS exhibited a higher mass loss in the first temperature range, thus confirming that more C–S–H was produced in the NS-modified specimen. In addition, a significantly lower peak is visible in the second range, indicating a sub-

stantially lower CH content in the NS-modified specimen, thereby confirming that CH was consumed by NS in the pozzolanic reaction and that more C–S–H gel was produced.

3.3. Mercury intrusion porosimetry (MIP)

As evidenced by Fig. 5, which shows the pore size distributions of cement pastes with and without NS, the results of this study clearly show that NS alters the pore structures of pastes. Total cement paste porosity decreased

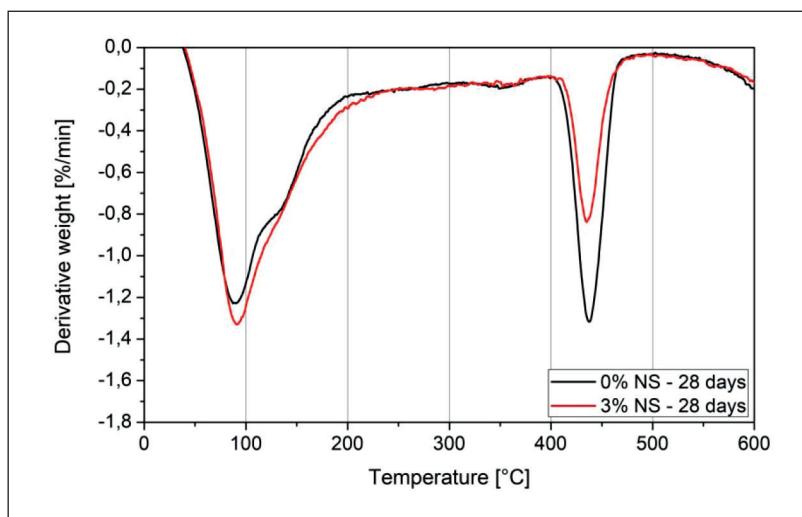


Fig. 4. DTG of pristine and NS-modified cement pastes after 28 days of curing

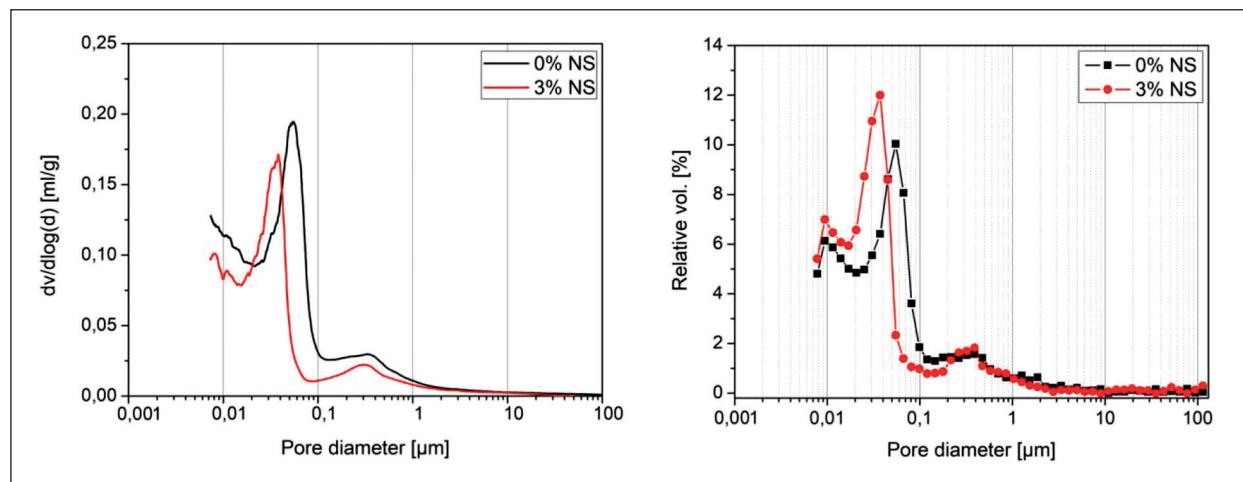


Fig. 5. Pore size distributions of specimens obtained with MIP studies

from 24.2% to 19.3%, when NS was incorporated in it. In addition, a substantial reduction of pore diameter was reported in NS-modified specimens. According to different studies, the harmfulness of pores can be classified according to their diameters. Mehta and Monteiro [22] classifies pores in the following way: $d > 0.10 \mu\text{m}$ (more harmful pore), $d = 0.05–0.10 \mu\text{m}$ (harmful pore), $d = 0.0045–0.05 \mu\text{m}$ (less harmful pore), $d < 0.0045 \mu\text{m}$ (harmless pore). Conversely, Wu and Lian [23] classify pores into four types: $d < 0.02 \mu\text{m}$ (harmless pore), $d = 0.02–0.05 \mu\text{m}$ (less harmful pore), $d = 0.05–0.20 \mu\text{m}$

(harmful pore), $d > 0.20 \mu\text{m}$ (more harmful pore). In regard to these pore categorizations, it can be clearly seen that NS has a beneficial effect in reducing pore diameters, as well as in increasing the volume of smaller diameter pores, thus improving microstructure. Together with the TGA results above, these observations confirm that the presence of NS in a mixture results in the production of more C–S–H gel, thus producing a more compacted and refined cement matrix. This itself might be responsible for the compressive strength improvements reported above, in section 3.1.

REFERENCES

- Matesová D., Bonen D., Shah SP. Factors affecting the resistance of cementitious materials at high temperatures and medium[0] heating rates. *Materials and Structures* 2006, vol. 39, no. 455. <https://doi.org/10.1007/s11527-005-9041-4>.
- Kodur V., Khaliq W. Effect of temperature on thermal properties of different types of high-strength concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering*. 2011, vol. 23, no. 6, pp. 793–801. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000225.
- Mendes A., Sanjayan J.G., Collins F. Long-term progressive deterioration following fire exposure of OPC versus slag blended cement pastes. *Materials and Structures*. 2009, vol. 42, no. 1, pp. 95–101. DOI: 10.1617/s11527-008-9369-7.
- Sikora P., Abd Elrahman M., Stephan D. The influence of nanomaterials on the thermal resistance of cement-based composites-A review. *Nanomaterials*. 2018, vol. 8, no. 7. DOI: 10.3390/nano8070465.
- Behnood A., Ziari H. Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures. *Cement and Concrete Composites*. 2008, vol. 30, no. 2, pp. 106–112. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2007.06.003.
- Ivanov L.A., Prokopiev P.S. The inventions in nanotechnologies as practical solutions. Part IV. Nanotechnologies in Construction. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 447–457. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-447-457.
- Sikora P., Cendrowski K., Abd Elrahman M., Chung S-Y., Mijowska E., Stephan D. The effects of seawater on the hydration, microstructure and strength development of Portland cement pastes incorporating colloidal silica. *Applied Nanoscience*. 2019. DOI: 10.1007/s13204-019-00993-
- Mendes A., Sanjayan J.G., Gates W.P., Collins F. The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event. *Cement and Concrete Composites*. 2012, vol. 34, no. 9, pp. 1067–1074. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.06.007.

9. Yermak N., Pliya P., Beaucour A-L., Simon A., Noumowé A. Influence of steel and/or polypropylene fibres on the behaviour of concrete at high temperature: Spalling, transfer and mechanical properties. *Construction and Building Materials.* 2017, vol. 132, pp. 240–250. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.120.
10. Guelmine L., Hadjab H., Benazzouk A. Effect of elevated temperatures on physical and mechanical properties of recycled rubber mortar. *Construction and Building Materials.* 2016, vol. 126, pp. 77–85. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.018.
11. Ye Q., Zhang Z., Sheng L., Chen R. A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2006, vol. 21, pp. 153–157. DOI: 10.1007/BF02840907.
12. Krivenko P.V., Sanytsky M., Kropyvnytska T. The effect of nanosilica on the early strength of alkali-activated portland composite cements. *Solid State Phenomena.* 2019, vol. 296, pp. 21–26. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.296.21.
13. Hou P., Qian J., Cheng X., Shah S.P. Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials. *Cement and Concrete Composites.* 2015, vol. 55, pp. 250–258. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.014.
14. Potapov V.V., Efimenko Y.V., Gorev D.S. Determination of the amount of Ca(OH)₂ bound by additive nano-SiO₂ in cement matrices. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction.* 2019, vol. 11, no. 4, pp. 415–432. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-415-432.
15. Mondal P., Shah S.P., Marks L.D., Gaitero J.J. Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete. *Transportation Research Record.* 2010 vol. 2141, no. 1, pp. 6–9. DOI: 10.3141/2141-02.
16. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Rucinska T., Rykhlytska O. Development of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes based on composite Portland cements. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies.* 2019, vol. 6(6), no. 102, pp. 38–48. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.185111.
17. Biricik H., Sarier N. Comparative study of the characteristics of nano silica - silica fume - and fly ash - incorporated cement mortars. *Materials Research.* 2014, vol. 17, no. 3, pp. 570–582. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000054.
18. Vance K., Aguayo M., Dakhane A., Ravikumar D., Jain J., Neithalath N. Microstructural, mechanical, and durability related similarities in concretes based on OPC and alkali-activated slag binders. *International Journal of Concrete Structures and Materials.* 2014, vol. 8, no. 4, pp. 289–299. DOI: 10.1007/s40069-014-0082-3.
19. Shi C., Wang D., Wu L., Wu Z. The hydration and microstructure of ultra high-strength concrete with cement–silica fume–slag binder. *Cement and Concrete Composites.* 2015, vol. 61, pp. 44–52. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.04.013.
20. Kim T., Hong S., Seo K-Y., Kang C. Characteristics of ordinary portland cement using the new colloidal nano-silica mixing method. *Applied Sciences.* 2019, vol. 9, no. 20, pp. 4358. DOI: 10.3390/app9204358.
21. Singh L.P., Goel A., Bhattacharyya S.K., Ahlawat S., Sharma U., Mishra G. Effect of morphology and dispersibility of silica nanoparticles on the mechanical behaviour of cement mortar. *International Journal of Concrete Structures and Materials.* 2015, vol. 9, no. 2, pp. 207–217. DOI: 10.1007/s40069-015-0099-2.
22. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials.* New York, USA, McGraw-Hill, 2006.
23. Wu Z., Lian H. *High Performance Concrete.* Beijing, China, China Railroad Publishing Company, 1999.

The editorial Board plans to publish the continuation of the article and the list of references in the electronic edition «NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION: A Scientific Internet-Journal» 2020, Vol. 12, no. 3.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Pawel Sikora, PhD, Assistant Professor, Department of Building Engineering, Faculty of Civil Engineering and Architecture, West Pomeranian University of Technology, Szczecin, Al. Piastow 50, 70-311 Szczecin, Poland and Postdoctoral researcher at Building Materials and Construction Chemistry, Technische Universität Berlin, Berlin, Gustav-Meyer-Allee 25, 13355 Berlin, Germany; pawel.sikora@zut.edu.pl

Received: 15.03.2020.
Revised: 10.04.2020.
Accepted: 10.04.2020.



Исследование микроструктурных и термических характеристик модифицированных наночастицами кремнезема цементных растворов после воздействия высоких температур. Часть I

П. Сикора

Западно-Поморский технологический университет, Щецин, Польша;
Технический университет, Берлин, Германия

Контакты: e-mail: pawel.sikora@zut.edu.pl

© P.Sikora, 2020

РЕЗЮМЕ: В данной работе представлено исследование влияния высокой температуры на термические и микроструктурные свойства цементных растворов, модифицированных нанокремнеземом. На первом этапе исследования было проведено сравнение влияния нанокремнезема (НС) и диоксида кремния (СФ) на гидратацию и прочность на сжатие цементных композитов. На втором этапе были получены четыре различных вида цементных растворов, содержащих оптимальную дозировку НС. Два из них содержали обычный весовой агрегат (кварц или известняк), в то время как два содержали тяжелый весовой агрегат (барит или магнетит). Образцы без NS были произведены для целей контроля. Образцы подвергались воздействию температур 300, 450, 600 и 800°C, а их постнагревательные свойства – включая теплопроводность, удельную теплоемкость, поглощение растворителя и поведение при растрескивании – анализировались. Полученные результаты показывают, что NS проявляет значительно более высокую реакционную способность с цементом, чем SF. NS ускоряет процесс гидратации цемента и вносит более значительный вклад в 28- и 365-дневную прочность раствора на сжатие по сравнению с SF. Включение NS в композит существенно уменьшает количество СН в смеси и приводит к образованию дополнительной гелевой фазы C-S-H, что улучшает микроструктуру. Исследование также показывает, что НС способствует снижению теплопроводности и плотности раствора как до, так и после нагрева. Включение НС оказывает благоприятное влияние на снижение скорости изнашивания растворов после нагрева, снижая скорость поглощения и количество трещин в них.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементный раствор, нанокремнезем, повышенная температура, термические свойства, растрескивание.

БЛАГОДАРНОСТИ: При поддержке Фонда польской науки (FNP).

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Сикора П. Исследование микроструктурных и термических характеристик модифицированных наночастицами кремнезема цементных растворов после воздействия высоких температур. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 2. – С. 108–115. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-108-115.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matesová D., Bonen D., Shah SP. Factors affecting the resistance of cementitious materials at high temperatures and medium[0] heating rates. Materials and Structures 2006, vol. 39, no. 455. <https://doi.org/10.1007/s11527-005-9041-4>.
2. Kodur V., Khaliq W. Effect of temperature on thermal properties of different types of high-strength concrete. Journal of Materials in Civil Engineering. 2011, vol. 23, no. 6, pp. 793–801. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000225.
3. Mendes A., Sanjayan J.G., Collins F. Long-term progressive deterioration following fire exposure of OPC versus slag blended cement pastes. Materials and Structures. 2009, vol. 42, no. 1, pp. 95–101. DOI: 10.1617/s11527-008-9369-7.
4. Sikora P., Abd Elrahman M., Stephan D. The influence of nanomaterials on the thermal resistance of cement-based composites-A review. Nanomaterials. 2018, vol. 8, no. 7. DOI: 10.3390/nano8070465.
5. Behnood A., Ziari H. Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures. Cement and Concrete Composites. 2008, vol. 30, no. 2, pp. 106–112. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2007.06.003.
6. Ivanov L.A., Prokopiev P.S. The inventions in nanotechnologies as practical solutions. Part IV. Nanotechnologies in Construction. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 447–457. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-447-457.

МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОПЫТ

7. Sikora P., Cendrowski K., Abd Elrahman M., Chung S-Y., Mijowska E., Stephan D. The effects of seawater on the hydration, microstructure and strength development of Portland cement pastes incorporating colloidal silica. *Applied Nanoscience*. 2019. DOI: 10.1007/s13204-019-00993-
8. Mendes A., Sanjayan J.G., Gates W.P., Collins F. The influence of water absorption and porosity on the deterioration of cement paste and concrete exposed to elevated temperatures, as in a fire event. *Cement and Concrete Composites*. 2012, vol. 34, no. 9, pp. 1067–1074. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2012.06.007.
9. Yermak N., Pliya P., Beaucour A-L., Simon A., Noumowé A. Influence of steel and/or polypropylene fibres on the behaviour of concrete at high temperature: Spalling, transfer and mechanical properties. *Construction and Building Materials*. 2017, vol. 132, pp. 240–250. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.11.120.
10. Guelmine L., Hadjab H., Benazzouk A. Effect of elevated temperatures on physical and mechanical properties of recycled rubber mortar. *Construction and Building Materials*. 2016, vol. 126, pp. 77–85. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.018.
11. Ye Q., Zhang Z., Sheng L., Chen R. A comparative study on the pozzolanic activity between nano-SiO₂ and silica fume. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2006, vol. 21, pp. 153–157. DOI: 10.1007/BF02840907.
12. Krivenko P.V., Sanytsky M., Kropyvnytska T. The effect of nanosilica on the early strength of alkali-activated portland composite cements. *Solid State Phenomena*. 2019, vol. 296, pp. 21–26. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.296.21.
13. Hou P., Qian J., Cheng X., Shah S.P. Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*. 2015, vol. 55, pp. 250–258. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2014.09.014.
14. Potapov V.V., Efimenko Y.V., Gorev D.S. Determination of the amount of Ca(OH)₂ bound by additive nano-SiO₂ in cement matrices. *Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction*. 2019, vol. 11, no. 4, pp. 415–432. DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-415-432.
15. Mondal P., Shah S.P., Marks L.D., Gaitero J.J. Comparative study of the effects of microsilica and nanosilica in concrete. *Transportation Research Record*. 2010 vol. 2141, no. 1, pp. 6–9. DOI: 10.3141/2141-02.
16. Kropyvnytska T., Sanytsky M., Rucinska T., Rykhlytska O. Development of nanomodified rapid hardening clinker-efficient concretes based on composite Portland cements. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2019, vol. 6(6), no. 102, pp. 38–48. DOI: 10.15587/1729-4061.2019.185111.
17. Biricik H., Sarier N. Comparative study of the characteristics of nano silica - silica fume - and fly ash - incorporated cement mortars. *Materials Research*. 2014, vol. 17, no. 3, pp. 570–582. DOI: 10.1590/S1516-14392014005000054.
18. Vance K., Aguayo M., Dakhane A., Ravikumar D., Jain J., Neithalath N. Microstructural, mechanical, and durability related similarities in concretes based on OPC and alkali-activated slag binders. *International Journal of Concrete Structures and Materials*. 2014, vol. 8, no. 4, pp. 289–299. DOI: 10.1007/s40069-014-0082-3.
19. Shi C., Wang D., Wu L., Wu Z. The hydration and microstructure of ultra high-strength concrete with cement–silica fume–slag binder. *Cement and Concrete Composites*. 2015, vol. 61, pp. 44–52. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2015.04.013.
20. Kim T., Hong S., Seo K-Y., Kang C. Characteristics of ordinary portland cement using the new colloidal nano-silica mixing method. *Applied Sciences*. 2019, vol. 9, no. 20, pp. 4358. DOI: 10.3390/app9204358.
21. Singh L.P., Goel A., Bhattacharya S.K., Ahalawat S., Sharma U., Mishra G. Effect of morphology and dispersibility of silica nanoparticles on the mechanical behaviour of cement mortar. *International Journal of Concrete Structures and Materials*. 2015, vol. 9, no. 2, pp. 207–217. DOI: 10.1007/s40069-015-0099-2.
22. Mehta P.K., Monteiro P.J.M. *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*. New York, USA, McGraw-Hill, 2006.
23. Wu Z., Lian H. *High Performance Concrete*. Beijing, China, China Railroad Publishing Company, 1999.

Публикацию продолжения статьи и списка литературы редакция планирует в электронном издании «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» 2020, Том 12, № 3.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сикора Павел, канд. тех. наук, доцент кафедры строительной инженерии факультета гражданского строительства и архитектуры Западно-Поморского технологического университета, Щецин, Ал. Пястов 50, 70-311 Щецин, Польша; магистр-исследователь в области строительных материалов и строительной химии, технический университет Берлина, Берлин, Густав-Мейер-Аллея 25, 13355 Берлин, Германия; pawel.sikora@zut.edu.pl

Статья поступила в редакцию: 15.03.2020.
Статья поступила в редакцию после рецензирования: 10.04.2020.
Статья принята к публикации: 10.04.2020.



ON THE OBSERVANCE OF CODE OF ETHICS OF ELECTRONIC EDITION «NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION: A SCIENTIFIC INTERNET-JOURNAL» AND ON THE PROCEDURE IN CASE OF ABUSIVE PRACTICE (INFRINGEMENTS).

ON THE USE OF THE CONTENT IN ACCORDANCE WITH CREATIVE COMMONS CC-BY «ATTRIBUTION».

DECLARATION OF THE OPEN ACCESS JOURNAL

General statements

Code of Ethics of the electronic edition "Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal" (further – the edition) is a collection of rules that set basic principles and values for all participants of research and publishing process. The Code regulates behavior and relations between the publisher, the editor-in-chief, editorial staff, members of international editorial council and international editorial board, authors, reviewers and readers of the edition.

These rules are obligatory to comply as that improves quality of the edition and bolsters credibility of the international scientific community as well as society to it.

These are the common principles on which the editors base their activities:

- operativeness;
- privacy;
- neutrality;
- competence;
- professionalism;
- honesty;
- courtesy;
- fairness.

These principles are specific and are performed by each side of research and publishing process in a particular way.

These are the principle ethical regulations which are observed by the editors of electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal»:

1. Editorial Council, Editorial Board and the editorial staff follow the politics aimed at observance of ethical publishing principles and admit that controlling observance of ethical publishing principles is one of the main tasks in reviewing and publishing activities.

2. No plagiarism is allowed. That concerns the case when the author submits published or unpublished paper by other authors under his name as well as the case when the author misappropriates one's ideas. If the author uses the fragments borrowed from other sources in his paper, he should make a reference to these sources. The examples of the references are given in the section «For the authors».

3. The editors publish the papers of the authors from all countries and of all nationalities who deal with the problem determined by the editorial policy.

4. The editors don't cooperate with the authors who have ever been caught in plagiarism in his papers submitted to the electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» or other editions if this fact will be revealed.

5. The editors use software to reveal plagiarism related to the papers available in Internet.

6. The editors will be grateful to the readers for any information concerning revealed elements of plagiarism and breaking of ethical rules by the authors. This information will be published in the edition.

7. The editors undertake obligations not to publish papers appealing for terrorism and containing xenophobia and offences of other authors or citizenry.

8. At least three experts evaluate quality of the paper. External blind paper review is performed by two invited experts with corresponding specialty and Doctor degree. The editors send paper to the experts without author's



information and the review form to fill. The papers are reviewed for free and voluntary. In case of positive external review the paper is sent to a member of Editorial Council or Editorial Board for further evaluation. The paper is recommended for publication in case of three positive review.

9. Among the requirements to be met by the reviewers there is plagiarism elements disclosure. The reviewers' duties are given in the section «For the reviewers».

10. Unreviewed papers or editorial materials are marked by proper references.

11. The journal allows authors to keep author's rights and their rights on publication without restrictions.

12. The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution». This kind of license allows other people to distribute, edit, correct and base on the work of the authors, even with commercial purpose, while the authors mention them as co-authors. The license is recommended to distribute widely and use licensed materials. More details about the license Creative Commons CC-BY are available here <http://creativecommons.ru/>.

13. Declaration of the Open Access journal. The editors follow the politics of «open access» for the published materials. According to the Budapest Open Access Initiative (BOAI) the editors consider free access to the published materials in Internet and the right of each user to read, download, copy, distribute, print, search or link to the full text papers, search with indexer robot, enter them as data in software or use them for other legal purpose without financial, law or technical obstacles excluding those that regulate access to the Internet itself. The only restriction for reproduction and distribution and the only condition of copyright in this area must be the author's right to control the entity of his work and obligatory links to his name when his work is used and cited.

Articles from the journal (article metadata) are available in open access:

- on the website of the electronic publication «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Online-Journal», link – http://nanobuild.ru/en_EN/archieve-of-issues/;
- in the full-text database of open-access scientific journals Open Academic Journals Index (OAJI), link – <http://oaji.net/journal-detail.html?number=6931>;
- on the website of the scientific electronic library, link – <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1568760>;
- in the database of scientific journals Directory of Open Access Journals (DOAJ), link – <https://doaj.org/>, next – the journal is searched «Nanotehnologii v Stroitel'stve»;
- in the database of scientific journals ResearchBib, link – <http://journalseeker.researchbib.com/view/issn/2075-8545>;
- on the Internet resource of scientists of all scientific disciplines ResearchGate, link – https://www.researchgate.net/journal/2075-8545_Nanotechnologies_in_Construction;
- in the international scientific base Readera – <https://readera.ru/nanobuild>;
- in other citation systems (databases).

That allows scientists and specialists all over the world to study journal's materials and to use them in their work as well as to cite them.

Every paper must contain the following information: place of work (university (institute), enterprise and other types of organizations, city, and country), position, academic degree, academic title, full postal address and email that allows scientists and specialists from different countries to contact authors.

Each paper is assigned UDC, DOI and metadata of the paper contains machine-readable information on CC-licenses (HTML-code), other identifiers of the materials.

14. The detailed information about publication ethics, the material reviewing procedure, license principles, declaration of Open Access journal, observance of author and joint rights to follow is presented in international standards, laws of the Russian Federation, professional codes, and guidelines. One of them is International standards of the Committee on Publication Ethics (COPE), licenses Creative Commons, Budapest Open Access Initiative, the guidelines for Elsevier's reviewers, Civil Code of Russian Federation (item IV), the law of RF «On mass media», the law of RF «On the advertisement», Code of the journalist professional ethics, Code of scientific publication ethics etc.

15. On the procedure in case of abusive practice (infringement).

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff or international editorial council, member of international editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Code of Ethics and is obliged to report any known facts concerning committed infringement of Code's requirements or laws, rules or statements in force.

The journal's editors immediately launch investigation on all messages that state abusive practice (infringements). If the information is confirmed, the measures to eliminate claimed abusive practice (infringements) will be taken. According to legislation, all materials, if it is necessary, are referred to proper state bodies.

In response to all author's claims the editors give full and substantiated replies and make great efforts to resolve any conflicts.

For the editor-in-chief

Decision on Paper Publication. The editor-in-chief of electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» is responsible for making a decision which of submitted papers are to be published in the journal. This decision always must be based on the examination of paper reliability and its importance for scientists and readers. The editor-in-chief may be guided by methodical recommendation elaborated by the editorial council and the editorial board of the journal. He also may take into account legal requirements, such as exclusion of libel, infringement of copyright and plagiarism. When making decision on the publication, the editor-in-chief may consult with the members of editorial council, editorial board or reviewers.

Justice. The editor-in-chief evaluates submitted papers by the intellectual content, regardless of the race, sex, sexual preference, religion, ethnic origins, citizenship and political views of the author.

Confidentiality. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial council must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, the editorial council's consultants, and the publisher.

Disclosure and Conflict of Interests. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the editorial council or editorial board without author's written permission. Confidential information or ideas obtained during review must be kept in secret and must not be used for self-profit.

The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, cooperation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.

The editor-in-chief should ask all authors to present information on the certain competitive interests and publish corrections if the conflict of the interests has been revealed after the publication. If necessary another appropriate action such as publication of disproof or expression of a concern can be performed.

Examination of complaints of ethnic character. The editor-in-chief should take reasoned and prompt measures if he gets complaints of ethnic character in respect to the submitted manuscript or issued paper, contacting with the editors and publisher.

For the reviewers

Review of the paper (review) assists the editor-in-chief to take decisions on the publication of it, and the reviewers' criticism can help the author to improve his paper (review). The editors of electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» appoint reviewers from the members of the editorial council, editorial board or engage outside experts. Review is aimed at evaluation of scientific importance and novelty of the submitted manuscript. The authors of the submitted manuscripts recognize expediency and necessity of the review. Having agreed to do review, the future reviewer undertakes the following obligations.

Promptness. The persons addressed by the members of the editorial staff through the editor-in-chief in respect to the review of scientific papers, have ethical obligations concerning the efficiency of review. If it is not possible to present the review within the given period, one must inform the editor-in-chief about that and new reviewer is appointed.

Confidentiality. Each manuscript submitted to the review is to be reviewed as a confidential document. It is not to be examined and discussed with the third persons, except for those appointed by the editor-in-chief.

Neutrality. The reviews must be done impartially. No personal accusations for the author are allowed. The reviewer should express his point of view in a clear and reasoned way.

The reference evaluation. The fact that there are no references in the manuscript should be marked and considered by the reviewer. If the manuscript partially or completely coincides with the publications known by the reviewer and the references to these publications are absent, that must be pointed out by the reviewer. The examples of the bibliographic references are given in the section «For the authors».

Plagiarism disclosure. In the case of suspicion of paper duplication or plagiarism the reviewer should point out this fact in his review.

Ethical rules. Confidential information and ideas of reviewed paper must not be disclosed. Materials of the reviewed paper must not be used for reviewer's self-profit. The reviewer follows the rule according to which he doesn't use ideas and statements obtained from the reviewed paper in his own work and publications without written permission of the author.

The reviewer should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, cooperation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.

On request the editors may forward reviews to the Higher Certification Committee of the RF, as well as to the international citation systems (databases) to evaluate the quality of the papers and review procedure in general.

In particular, the editors confirm their permit to transfer and publish the following materials on website of Scientific electronic library eLIBRARY.RU together with License materials of the journal:

- texts of reviews for library's users;
- surnames and information on reviewers for library's users.

For the authors

1. The authors submit to the editors:

- electronic manuscript (by email info@nanobuild.ru) performed according to the paper format guidelines for text and graphical materials given in **Appendix 1**. The topics of published materials must correspond to the topics stated by the editors of the electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» in **Appendix 2**. The format of submitted papers must be done according to the structure given in **Appendix 3**.
- accompanying letter (the editors send the sample of the letter to the authors on demand).

The authors of the materials published in the journal permit using their content according to the license Creative Commons CC-BY «Attribution»; agree that each paper is assigned UDC, DOI and that metadata of the paper contains machine-readable information on CC-licenses (HTML-code) and another identifiers of the materials; agree to publish full texts (parts or metadata) of the paper in free access in Internet at the official website of the edition (www.nanobuild.ru), Scientific electronic library eLIBRARY.RU, citation systems (data bases): ISSN, Russian Index of Scientific Citation, Ulrich's Periodicals Directory, DOAJ, CA(pt), Compendex, Scopus, Web of Science, EBSCO Publishing, ResearchBib, CrossRef, ProQuest et al.

All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons CC-BY are available here <http://creativecommons.org/>.

2. The paper should reflect the results of original research and its relation to the previous research performed by the author himself or other scientists. The relation to other research can be presented directly in the body of the paper as well as in the form of the references to the previous sources. If the author uses the material from other publications, the paper must contain the references to these materials. The references follow the body of the paper. The examples of the references are given in **Appendix 4**.

When writing a paper, one should follow the principles of professional ethics, be competent, objective and answerable.

3. The editors, the editorial council or the editorial board may ask the authors to present all firstprimary sources and materials relating to the submitted paper. Materials must be kept for 1 year after the paper has been published.

4. Every paper published in the journal is peer-reviewed to confirm its originality and correspondence to paper format guidelines. The use of other scientists' results and thoughts must be done in a proper form. No plagiarism is allowed. The authors must confirm the fact that the paper is published for the first time or they ask to publish it for the second time.

5. The information obtained in informal way, for example, in private discussion or correspondence, cannot be presented in the paper without written permission of the source of information. The information which source is a private activity, in particularly, reviewing of manuscripts or grant applications, cannot be used in the paper without written permission of the authors.

6. Republication of the paper on the editorial council's (or editorial council's) own initiative is made in agreement with the authors, editors and holder of the intellectual property right on the paper. In the case of the paper republication the publisher is to make a statement on that.

To submit a paper with co-authors is possible if all persons indicated as co-authors made their contribution to development of the concept, design, performance or interpretation of the described research.

If the contribution of a person who cooperated on the research described in the paper is not enough significant to regard him as a co-author, he should be acknowledged in the paper.

The paper publication for post-graduates is free of charge.

7. The contact author must provide reading and approval of the final version of the paper by all co-authors, as well as their approval to the publication.

8. In the case of conflict of interests including potential one the author or co-authors must inform the editors as soon as possible. When a principle mistake or inaccuracies have been revealed in the issued paper by the author himself, he must urgently inform the executive editor and render editor-in-chief efficient assistance to publish dis-

proof or correction. If the editor-in-chief gets the information on the serious mistake contained in the paper from the third person, the author must present urgent disproof of that at the same time producing proofs of his rightfulness to the executive editor (or to the editor-in-chief) and provide necessary changes.

9. The authors should be aware of the fact that the editors, the editorial council and the editorial board of the electronic edition «Nanotechnologies in Construction: A Scientific Internet-Journal» take the responsibility for the assistance to scientific community to observe all aspects of publishing ethics, particularly in the cases of paper duplication or plagiarism.

10. The authors of the published materials are responsible for the reliability of the given information and the use of the data which are not to be issued in public. The editors have the right to make corrections. The editors' opinion can be different from the authors' opinion; the materials are published to discuss the problems of current importance. The editors are not responsible for any information contained in advertisement.

11. Having reviewed the submitted materials, the editors notify the authors of their decision by email. If the paper has been rejected, the editors send reasoned refusal to the author.

12. Any full or partial reprinting of the materials is allowed only by the written permission of the editors.

**Dear authors,
we kindly ask you to adhere strictly
to format guidelines when formatting your paper.**

Appendix 1

The paper format guidelines

The papers are submitted by email (info@nanobuild.ru) and formatted in the following way.

1. The body of the paper

- The number of pages in the paper – more than 3 but less than 10 pages in A4 format.
- Margins: left and right – 2 cm, bottom and upper – 2,5 cm.
- The body of the paper is performed in Word.
- The font of the body – Times New Roman.
- The font size of the text is 14 pt, the factor of line-to-line spacing – 1,15.
- To keep the style uniform, don't use font effects (italics, underlined etc).
- Indention – 1 cm.
- Complex formulas are performed by the means of MS Equation 3.0. contained in WinWord.
- Formulas are placed in the center of the column (page) without indentation, their numbers are given in round brackets and are placed in the column (page) with right justification. If there is only one formula in the paper, it is not numbered. Above and at the bottom of the text formulas are not separated by additional space.
- To make the reference to the formula in the text use round brackets (1), to make reference to the bibliographical source use square brackets [1].
- The size of the references is 12 pt.

2. Graphical design of the paper

- Illustrations are stored in vector format eps or in any other design applications of MS Office 97, 98 or 2000.
- After the first mentioning of the diagrams, pictures and photos in the text, they are inserted in the form which is suitable for the authors.
- The legends (12 pt, normal) are placed under the figures in the center after reduced word Fig. and number (12 pt, bold) of the figure. If there is only one figure, it is not numbered.
- Between the legend and the following text – one line-to-line spacing.
- All pictures and photos must be contrast and the resolution of the pictures and photos must be no less than 300 dpi. Illustrations are desirable to be coloured.
- The lines of the diagrams must not be thin (the line width – no less than 0,2 mm).
- Copies and figures scanned from the books and journals of a low quality and resolution are not accepted.
- The word Table and the number of the table are placed with right justification. The heading of table is on the next line (center adjustment without indentation). Between table and the text – one line-to-line spacing. If there is only one table, it is not numbered.

3. The format of the modules

- Modules must be contrast and the resolution of the modules must be no less than 300 dpi (format .jpg).
- The size of the modules, mm:
1/1 – 210 (width) x 297 (height);
1/2 – 170 (width) x 115 (height).

Appendix 2

The Topics of Published Materials

- Nanostructured systems strength and penetrability formation theory development.
- Mathematical quantum and other types of models for nanomaterials characteristic research.
- The problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials.
- Technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis).
- Creation of new functional materials in construction.
- Development of transition principles «disorder-order» when creating composites with the use of synergetic and other approaches.
- Study of different technological principles when creating nanosystems in industrial production.
- Diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials.
- The problems of obtaining of high-density and high-durability building materials (concretes, ceramics etc.).
- Technologies of mineral particles grinding to nanodimensional levels.
- Technology of blending mixtures with nanodispersed particles and methods to activate them.
- Hydrodynamic methods and other methods of aqueous suspensions and solutions activation.
- Modification of aqueous solution of different nanodimensional additives used in construction.
- Research in the area of powder nanomaterials toxicity.
- Metal reinforcement modified by nanodimensional materials in production process.
- Carbonic, basalt and aramid fibers and other types of fibers of small diameters with nanodimensional structural characteristics.
- Cement and other binders with mineral and organic additives.
- Concretes and solutions modified by nanodimensional additives.
- Mineral particles suspensions used for laques, paints as well as for modifiers for concretes and solutions; properties, fabrication method and durability.
- Organic materials dispersions used in laques and paints production as well as to manufacture additives for concretes and solutions; activation methods and durability of these dispersions.
- Use of nanopowder of different nature to modify building materials properties.
- New characteristics of building materials based on nanosystems.
- Modification of building materials with nanofibers.
- Disperse composite materials with nanocoating.
- Formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering.
- Development of the methods aimed at studying materials nanostructure on the basis of disperse systems, including studying of vacuum nanoobjects in porous systems.
- Technologies aimed at studying nanomaterial properties.
- The systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies.

The topics can be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

Appendix 3

The structure of the paper

SECTION (In English)

DOI

Title (In English)

Author(s):

Place of employment for each author (university (institute), enterprise or other companies, city, country (In English)
(it is necessary to link author's profile on ORCID website orcid.org)

*Corresponding author: e-mail:

© Authors, 2020

ABSTRACT: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, contain main results of research, structured, compact – 200–250 words) (In English)

KEYWORDS: (In English)

ACKNOWLEDGMENTS: (if available) (In English)

FOR CITATION: (In English)

For citation: (In English)

- INTRODUCTION
- MAIN PART
- CONCLUSION

REFERENCES (In English)

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR(S) (In English)

Name, patronymic name (if available), last name, academic degree, academic status, position, employment, contacts: address, city, postcode, country, e-mail

Received:

Revised:

Accepted:

SECTION (In Russian)

DOI

UDC

Title (In Russian)

Author(s):

Place of employment for each author (university (institute), enterprise or other companies, city, country (In Russian)
(it is necessary to link author's profile on ORCID website orcid.org)

*Corresponding author: e-mail:

© Authors, 2020

ABSTRACT: the source of information, which is independent on the paper and which allows Russian and foreign specialists to make conclusion about the quality of the content of the paper (extended abstracts must be informative, original, contain main results of research, structured, compact – 200–250 words) (In Russian)

KEYWORDS: (In Russian)

ACKNOWLEDGMENTS: (if available) (In Russian)

FOR CITATION: (In Russian)

For citation: (In Russian)

- INTRODUCTION
- MAIN PART
- CONCLUSION

REFERENCES (In Russian)

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR(S) (In Russian)

Name, patronymic name (if available), last name, academic degree, academic status, position, employment, contacts: address, city, postcode, country, e-mail

Received:

Revised:

Accepted:

Appendix 4

Reference Formats (according to guidelines of VINITI RAN)

References are given after the text of the paper. The references in the list must be numbered.

Description of a Paper from Electronic Journal:

Falikman V.R., Vainer A.Y. Photocatalytic Cementitious Composites Containing Mesoporous Titanium Dioxide Nanoparticles. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 1, pp. 14–26. Available at: http://nanobuild.ru/en_EN/ (Accessed _____.). (In Russian).

Note: Volume 1 – 2009; Volume 2 – 2010; Volume 3 – 2011; Volume 4 – 2012; Volume 5 – 2013; Volume 6 – 2014; Volume 7 – 2015; Volume 8 – 2016 etc.

Description of a Paper from Journal:

Zagurenko A.G., Korotovskikh V.A., Kolesnikov A.A., Timonov A.V., Kardymon D.V. Technical and economic optimization of hydrofracturing design. Neftyanoe khozyaistvo – Oil Industry, 2008, no. 11, pp. 54–57. (In Russian).

Description of a Paper from Ongoing Edition (Proceedings):

Astakhov M.V., Tagantsev T.V. Eksperimental'noe issledovanie prochnosti soedinenii «stal'-kompozit» [Experimental study of the strength of joints «steel-composite»]. Trudy MGTU «Matematicheskoe modelirovanie slozhnykh tekhnicheskikh sistem» [Proc. of the Bauman MSTU «Mathematical Modeling of Complex Technical Systems»], 2006, no. 593, pp. 125–130.

Description of a Paper with DOI:

Korolev E.V., Smirnov V.A., Evstigneev A.V. Nanostructure of matrices for sulfur constructional composites: methodolody, methods and research tools. Nanotehnologii v stroitel'stve = Nanotechnologies in Construction. 2014, Vol. 6, no. 6, pp. 106–148. DOI: 10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148.

Description of Conference Proceedings:

Usmanov T.S., Gusmanov A.A., Mullagalim I.Z., Muhametshina R.Ju., Chervyakova A.N., Sveshnikov A.V. Features of the design of field development with the use of hydraulic fracturing. Trudy 6 Mezhdunarodnogo Simpoziuma «Novye resursosberegayushchie tekhnologii nedropol'zovaniya i povysheniya neftegazootdachi» [Proc. 6th Int. Symp. «New energy saving subsoil technologies and the increasing of the oil and gas impact»]. Moscow, 2007, pp. 267–272. (In Russian).

Description of Book (Monograph, Collection):

Lindorf L.S., Mamikonants L.G., eds. Ekspluatatsiya turbogeneratorov s neposredstvennym okhlazhdeniem [Operation of turbine generators with direct cooling]. Moscow, Energija Publ., 1972, 352 p. (In Russian).

Kanevskaya R.D. Matematicheskoe modelirovanie gidrodinamicheskikh protsessov razrabotki mestorozhdenii uglevodorodov [Mathematical modeling of hydrodynamic processes of hydrocarbon deposit development]. Izhevsk, 2002. 140 p.

Description of Translated Book:

Timoshenko S.P., Young D.H., Weaver W. Vibration problems in engineering. 4th ed. New York, Wiley, 1974. 521 p. (Russ. ed.: Timoshenko S.P., Iang D.Kh., Uiver U. Kolebaniia v inzhenernom dele. Moscow, Mashinostroenie Publ., 1985. 472 p.).

Brooking A., Jones P., Cox F. Expert systems. Principles and case studies. Chapman and Hall, 1984. 231 p. (Russ. ed.: Bruking A., Dzhons P., Koks F. Ekspertnye sistemy. Printsipy raboty i primery. Moscow, Radio i sviaz' Publ., 1987. 224 p.).

Description of Internet Source:

APA Style (2011). Available at: <http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx> (accessed 5 February 2013).

Pravila Tsitirovaniya Istochnikov (Rules for the Citing of Sources)

Available at:

<http://www.scribd.com/doc/1034528/> (accessed 7 February 2013).

Description of Thesis or Abstract of Thesis:

Semenov V.I. Matematicheskoe modelirovanie plazmy v sisteme kompaktnyi tor. Dokt, Diss. [Mathematical modeling of the plasma in the compact torus. Doct. Diss.]. Moscow, 2003. 272 p.

Description of State Standard (GOST):

State Standard 8.586.5–2005. Method of measurement. Measurement of flow rate and volume of liquids and gases by means of orifice devices. Moscow, Standartinform Publ., 2007. 10 p. (In Russian).

Description of Patent:

Ponomarev A.N., Seredokho V.A., Sofronov A.Yu. Construction structural element. RF Patent 2683836 C1. 2019. Bulletin № 10.

Description of Unpublished Document:

Pressure generator GD-2M. Technical description and user manual. Zagorsk, Res. Inst. of Appl. Chem. Publ., 1975. 15 p. (In Russian, unpublished).



О СОБЛЮДЕНИИ ЭТИЧЕСКОГО КОДЕКСА ЭЛЕКТРОННОГО ИЗДАНИЯ «НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ» И ПРОЦЕДУРЫ В СЛУЧАЕ ЗЛОУПОТРЕБЛЕНИЙ (НАРУШЕНИЙ).

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ КОНТЕНТА В СООТВЕТСТВИИ С ЛИЦЕНЗИЕЙ CREATIVE COMMONS CC-BY «ATTRIBUTION».

ДЕКЛАРАЦИЯ OPEN ACCESS ЖУРНАЛА

Общие положения

Этический кодекс электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» (далее – журнал) – это свод правил, устанавливающий основные принципы и ценностные ориентиры для всех участников научно-публикационного процесса. С его помощью регулируются поведение и взаимоотношения издателя, главного редактора, сотрудников редакции, членов международного редакционного совета и международной редакционной коллегии, авторов, рецензентов и читателей журнала.

Соблюдение этих правил носит обязывающий характер, так как способствует повышению качества издания, поддерживает доверие к нему как международного научного сообщества, так и общества в целом.

Общими принципами, на которых базируется деятельность редакции журнала, являются:

- оперативность;
- конфиденциальность;
- объективность;
- компетентность;
- профессионализм;
- честность;
- вежливость;
- добросовестность.

Эти принципы имеют свои особенности и специфически реализуются каждой стороной научно-публикационного процесса.

Основные этические нормы, которые соблюдает редакция электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал»:

1. Редакционный совет, редакционная коллегия, коллектив редакции поддерживают политику, направленную на соблюдение принципов издательской этики, и признают, что отслеживание соблюдения принципов издательской (редакционной) этики является одной из главных составляющих рецензирования и издания.

2. Недопустимым является плагиат, в какой бы то ни было форме. Это касается как представления к публикации под своим именем прежде опубликованных или неопубликованных работ других авторов, так и присвоения чужих идей. В случае заимствования фрагментов чужих работ автор должен указать источник. Примеры библиографических ссылок приведены в разделе «Авторам».

3. Редакция публикует статьи авторов всех стран и национальностей, которые исследуют проблематику, определенную редакционной политикой.

4. Редакция не сотрудничает с авторами, которые когда-либо допустили случаи плагиата в статьях, представленных в электронное издание «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» или других изданиях, если таковое станет известным.

5. Редакция использует программные средства и обеспечение для выявления плагиата из работ, имеющихся в Интернете.

6. Редакция будет с признательностью принимать информацию от читателей относительно выявленных ими элементов плагиата и нарушения авторами моральных норм и публиковать ее на страницах журнала.



7. Редакция берет на себя обязательства не публиковать статьи, которые содержат призывы к терроризму, проявления ксенофобии, оскорблении других авторов или граждан.

8. В редакции в оценке качества содержания статьи участвуют, как минимум, 3 эксперта. Проводится внешнее слепое рецензирование статей, для рецензирования каждой статьи привлекаются 2 эксперта. Рецензирование статей осуществляется специалистом соответствующего профиля, имеющим ученую степень не ниже доктора наук. Редакция направляет рецензенту статью без указания сведений об авторе(ах) и форму для подготовки рецензии. Рецензирование статей выполняется на добровольной и безвозмездной основе. В случае положительного внешнего рецензирования статья направляется для оценки одному из членов редсовета или редколлегии. При положительном решении трех экспертов статья рекомендуется к публикации.

9. Среди требований, предъявляемых к рецензентам, есть определение наличия элементов плагиата. Обязанности рецензентов приведены в разделе «Рецензентам».

10. Структура научных статей приведена в **Приложении 3**.

11. Журнал позволяет сохранять авторам авторские права без ограничений, а также сохранять авторам права на публикации без ограничений.

12. Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»). Эта лицензия позволяет другим распространять, редактировать, поправлять и брать за основу произведение авторов, даже коммерчески, до тех пор, пока они указывают ваше авторство. Лицензия рекомендована для максимального распространения и использования лицензированных материалов. Подробно о лицензии Creative Commons CC-BY смотрите здесь <http://creativecommons.ru/>.

13. Декларация Open Access журнала. Редакция издания придерживается политики «открытого доступа» к публикуемым материалам. Под «открытым доступом» в соответствии с Будапештской инициативой «Открытый доступ» (БИОД) редакция подразумевает свободный доступ к публикуемым в журнале материалам через публичный Интернет и право каждого пользователя читать, загружать, копировать, распространять, распечатывать, искать или делать ссылки на полнотекстовые статьи, проводить поиск роботами-индексаторами, вводить их как данные в программное обеспечение или использовать для других законных целей при отсутствии финансовых, правовых и технических преград, за исключением тех, которые регулируют доступ к собственно Интернету. Единственным ограничением на воспроизведение и распространение и единственным условием копирайта в этой области должно быть право автора контролировать целостность своей работы и обязательные ссылки на его имя при использовании работы и ее цитировании.

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в «открытом доступе»:

- на сайте электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный интернет-журнал», ссылка – http://nanobuild.ru/ru_RU/, далее – раздел «Архив номеров»;
- в полнотекстовой базе данных научных журналов открытого доступа OpenAcademicJournalsIndex (OAJI), ссылка – <http://oaji.net/journal-detail.html?number=6931>;
- на сайте Научной электронной библиотеки, ссылка – <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1568760>;
- в базе научных журналов Directory of Open Access Journals (DOAJ), ссылка – <https://doaj.org/>, далее – осуществляется поиск журнала «Nanotehnologii v Stroitel'stve»;
- в базе данных научных журналов ResearchBib, ссылка – <http://journalseeker.researchbib.com/view/issn/2075-8545>;
- на интернет-ресурсе учёных всех научных дисциплин ResearchGate, ссылка – https://www.researchgate.net/journal/2075-8545_Nanotechnologies_in_Construction;
- в научной международной базе Readera – <https://readera.ru/nanobuild>;
- в других системах цитирования (базах данных).

Это позволяет ученым и специалистам во всем мире свободно знакомиться с материалами журнала и использовать их в своей деятельности, в т.ч. цитировать в своих статьях.

В каждой научной статье у авторов обязательно указываются: место работы (университет (институт), предприятие и другие организации, город, страна), должность, ученая степень, ученое звание, полный почтовый адрес и электронный адрес, что обеспечивает возможность непосредственно общаться ученым и специалистам из разных стран с авторами.

Каждой статье присваивается UDC, DOI, в метаданных статьях размещается машиночитаемая информация о СС-лицензии (HTML-код), другие идентификаторы материалов.

14. Более подробная информация о соблюдении издательской этики, порядке рецензирования материалов, принципах лицензирования, декларации Open Access журнала, соблюдении авторского и смежных пра-

вах, которыми нужно руководствоваться, содержится в международных стандартах, законах Российской Федерации, профессиональных кодексах, руководствах. Среди них – Международные стандарты Комитета по этике публикаций (Committee on Publication Ethics – COPE), Лицензии Creative Commons, Будапештская инициатива «Открытый доступ», Руководство для рецензентов издательства Elsevier, Гражданский кодекс РФ ч. IV, Закон РФ «О средствах массовой информации», Закон РФ «О рекламе», Кодекс профессиональной этики журналиста, Кодекс этики научных публикаций и др.

15. О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений).

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член международного редакционного совета, член международной редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязан соблюдать Этический кодекс журнала, и обязуется сообщать о любых известных ему случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения) требований Кодекса или действующего законодательства, правил и положений.

Редакцией журнала незамедлительно проводится расследование по всем сообщениям о злоупотреблениях (нарушениях) и, если информация подтверждается, принимаются меры по устранению злоупотреблений (нарушений). Если это требуется в соответствии с законодательством, материалы передаются в соответствующие государственные органы.

На все претензии авторов редакция предоставляет развернутые и обоснованные ответы, прилагая все усилия для разрешения конфликтных ситуаций.

Главному редактору

Решение по опубликованию статьи. Главный редактор электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал», отвечает за принятие решения о том, какие из представленных в редакцию журнала работ следует опубликовать. Это решение всегда должно приниматься на основе проверки достоверности работы и ее важности для исследователей и читателей. Главный редактор может руководствоваться методическими рекомендациями, разработанными редсоветом и редколлегией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и plagiarisma. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлегии или рецензентами.

Справедливость. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, секулярную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.

Конфиденциальность. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редсовета и редсовета не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, консультантов редакционного совета, а также издателя.

Разглашение сведений и конфликт интересов. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлегии без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.

Главному редактору следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.

Главному редактору следует требовать от всех авторов журнала предоставлять сведения о соответствующих конкурирующих интересах и публиковать исправления, если конфликт интересов был разоблачен после публикации. В случае необходимости, может выполняться другое подходящее случаю действие, такое как публикация опровержения или выражения озабоченности.

Изучение жалоб этического характера. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Рецензентам

Рецензирование помогает главному редактору при принятии решения об опубликовании работы статьи (обзора), а благодаря замечаниям и предложениям рецензентов может также помочь автору улучшить его работу. Редакция электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» привлекает рецензентов из числа внешних экспертов. Рецензирование должно обеспечить оценку научной зна-



чимости и оригинальности представленной рукописи. Авторы рукописей, представленных к опубликованию, признают целесообразность и необходимость рецензирования. Соглашаясь на рецензирование, будущий рецензент берет на себя следующие обязательства.

Оперативность. Лица, к которым обратились члены редакции через главного редактора относительно рецензирования рукописей научных работ, имеют моральные обязательства относительно ее оперативной оценки. При невозможности представления рецензии в установленный срок, об этом информируют главного редактора и назначают нового рецензента.

Конфиденциальность. Каждая полученная для рецензирования рукопись должна рассматриваться как конфиденциальный документ. Ее не просматривают и не обсуждают с другими лицами, кроме лиц, уполномоченных главным редактором.

Объективность. Рецензии должны выполняться объективно. Недопустимы личностные нападки на автора. Рецензенту следует выражать свою точку зрения ясно и обоснованно.

Оценка ссылок. Факт отсутствия ссылок в рукописи, представленной для опубликования, должен быть отмечен и оценен рецензентом. В случае сходства или частичного совпадения рукописи с известными рецензенту публикациями, на которые отсутствуют ссылки, это должно быть также указано рецензентом. Примеры библиографических ссылок приведены в разделе «Авторам».

Выявление плагиата. Рецензент, в случаях подозрения по поводу дублирования статьи или плагиата, должен указать об этом в рецензии.

Этические нормы. Конфиденциальная информация и идеи рецензированной статьи не должны разглашаться. Материалы рецензированной статьи не должны использоваться для получения личной выгоды рецензента. Рецензент соблюдает норму, согласно которой он не использует в собственной работе и публикациях идеи и положения рецензированной им статьи без письменного согласия ее автора.

Рецензенту следует отказаться от своего участия в рецензировании в случае, если присутствует конфликт интересов, проистекающий из конкуренции, сотрудничества или других отношений с кем-либо из авторов, компаний или учреждений, имеющих отношение к статье.

Редакция может, по запросу, направлять рецензии в ВАК РФ, а также в международные системы цитирования (базы данных) для оценки качества публикуемых статей и процесса рецензирования в целом.

В частности, редакция подтверждает свое согласие на передачу и размещение на сайте Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU вместе с Лицензионным материалам журналам следующих материалов:

- тексты рецензий для пользователей библиотеки;
- фамилии и данные о рецензентах для пользователей библиотеки.

Авторам

1. Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде (по электронной почте info@nanobuild.ru) в соответствии с правилами оформления текстовых и графических материалов, приведенными в **Приложении 1**. Тематика публикуемых материалов должна соответствовать заявленной редакцией электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» в **Приложении 2**. Представляемые статьи должны соответствовать структуре, приведенной в **Приложении 3**.
- сопроводительное письмо (редакция высыпает авторам образец по их предварительному запросу).

Авторы публикуемых в журнале материалов допускают использование контента в соответствии с лицензией Creative Commons CC-BY «Attribution» («Атрибуция»); согласны с присвоением каждой статье UDC, DOI, с размещением машиночитаемой информации о CC-лицензии (HTML-код) в метаданных статьях, других идентификаторов материалов; согласны с размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), Научной электронной библиотеки eLIBRARY.RU, в системах цитирования (базах данных): ISSN, Российский индекс научного цитирования, Ulrich's Periodicals Directory, DOAJ, CA(pt), Compendex, Scopus, Web of Science, EBSCO Publishing, ResearchBib, CrossRef и др. Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons CC-BY смотрите здесь <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

2. В статье должны содержаться результаты оригинальных исследований и прослеживаться связь с предыдущими исследованиями, выполненные лично автором и другими учеными. Последнее должно быть представлено как в основном тексте, так и в форме ссылок на предыдущие источники. В случае использования материалов из работ других авторов статья должна содержать соответствующие ссылки. Библиография

фический список приводится после текста статьи. Примеры оформления библиографических ссылок даны в **Приложении 4**.

При написании статьи следует соблюдать принципы профессиональной этики, проявлять компетентность, объективность и ответственность.

3. Редакция, редакционный совет или редакционная коллегия могут попросить авторов предоставить все первоисточники и материалы, имеющие отношение к написанию публикуемой статьи. Материалы должны храниться в течение 1 года после публикации.

4. Каждая статья, публикуемая в журнале, рецензируется экспертами на предмет оригинальности и соответствие правилам оформления. Использование трудов или мыслей других ученых должно быть оформлено надлежащим образом. Недопустим плагиат в любой форме. Авторы должны подтвердить, что публикуют свою статью впервые или просят осуществить ее повторную публикацию.

5. Информация, полученная неофициально, например, в частном обсуждении или переписке, не может быть представлена в статье без письменного разрешения со стороны источника информации. Информация, источником которой является конфиденциальная деятельность, в частности рецензирование рукописей или заявок на получение грантов, не может быть использована в статье без письменного согласия авторов.

6. Переиздание статьи по инициативе редакционного совета (редакционной коллегии) журнала осуществляется с согласия авторов, редакции и обладателя права интеллектуальной собственности на статью. В случае повторной публикации статьи издатель делает соответствующее сообщение об этом.

Представление статьи в соавторстве возможно, если все лица, указанные как соавторы, сделали значительный вклад в разработку концепции, планирование, выполнение или интерпретацию описываемого исследования. В случае если вклад лица, определенным образом содействовавшего освещенному в статье исследованию, не настолько существенен, чтобы把他 включить в соавторы, ему должна быть высказана признательность. Плата с аспирантов за публикацию статей не взимается.

7. Автор-корреспондент должен обеспечить прочтение и одобрение всеми соавторами окончательной версии статьи, а также их согласие на публикацию.

8. При наличии конфликта интересов, в том числе и потенциального, автор или соавторы должны информировать издателя как можно раньше. При выявлении принципиальных ошибок или неточностей в своей уже опубликованной работе автор обязан срочно сообщить об этом шеф-редактору и оказать максимальное содействие главному редактору журнала для публикации опровержения либо исправлений. В случае получения главным редактором информации от третьих лиц о содержащейся в опубликованной работе существенной ошибке автор обязан представить срочное опровержение с предоставлением главному редактору (шеф-редактору) доказательств своей правоты или необходимые исправления.

9. Авторы должны осознавать, что редакция, редакционный совет и редакционная коллегия электронного издания «Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал» берут на себя обязательства помочь научному сообществу в соблюдении всех аспектов издательской этики, особенно в случаях подозрения по поводу дублирования статьи или плагиата.

10. Авторы опубликованных материалов несут ответственность за достоверность приведенных сведений и использование данных, не подлежащих открытой публикации. Редакция оставляет за собой право внесения редакторской правки. Мнение редакции может не совпадать с мнением авторов: материалы публикуются с целью обсуждения актуальных вопросов. Редакция не несет ответственности за содержание рекламы и объявлений.

11. После рассмотрения материалов редакция уведомляет авторов о своем решении электронным письмом. В случае если статья не подлежит публикации, редакция направляет автору мотивированный отказ.

12. Любая перепечатка материалов полностью или частично возможна только с письменного разрешения редакции.

Уважаемые авторы!
Просьба в целях экономии времени
следовать правилам оформления статей в журнале.

Приложение 1

Правила оформления материалов

**Статьи представляются по электронной почте
(e-mail: info@nanobuild.ru) и оформляются следующим образом.**

1. Текст статьи.

- Объем статьи – не менее 3 и не более 10 страниц формата А4.
- Поля: слева и справа – по 2 см, снизу и сверху – по 2,5 см.
- Основной текст статьи набирается в редакторе Word.
- Шрифт основного текста – Times New Roman.
- Текст набирается 14 кг, межстрочный интервал – множитель 1,15.
- Для однородности стиля не используйте шрифтовые выделения (курсив, подчеркивания и др.).
- Отступ первой строки абзаца – 1 см.
- Сложные формулы выполняются при помощи встроенного в WinWord редактора формул MS Equation 3.0.
- Формулы располагаются по центру колонки без отступа, их порядковый номер указывается в круглых скобках и размещается в колонке (странице) с выключкой вправо. Единственная в статье формула не нумеруется. Сверху и снизу формулы не отделяются от текста дополнительным интервалом.
- Для ссылок на формулы в тексте используются круглые скобки – (1), на литературные источники – квадратные скобки [1].
- Библиографический список приводится 12 кг.

2. Графическое оформление статьи.

- Иллюстрации выполняются в векторном формате eps либо в любом из графических приложений MS Office 97, 98 или 2000.
- Графики, рисунки и фотографии вставляются в текст после первого упоминания о них в удобном для автора виде.
- Подрисуночные подписи (12 кг, обычный) даются под иллюстрациями по центру после сокращенного слова Рис. с порядковым номером (12 кг, полужирный). Единственный рисунок в тексте не нумеруется.
- Между подписью к рисунку и последующим текстом – один межстрочный интервал.
- Все рисунки и фотографии должны быть контрастными и иметь разрешение не менее 300 dpi. Иллюстративный материал желательно представлять в цветном изображении.
- Графики нельзя выполнять тонкими линиями (толщина линий – не менее 0,2 мм).
- Ксерокопированные, а также плохо отсканированные рисунки из книг и журналов не принимаются.
- Слово Таблица с порядковым номером располагается с выключкой вправо. На следующей строке приводится заголовок к таблице (выравнивание по центру без отступа). Между таблицей и текстом – один межстрочный интервал. Единственная таблица в статье не нумеруется.

3. Оформление модулей.

- Модули должны быть контрастными и иметь разрешение не менее 300 dpi (в формате jpg).
- Размеры модулей, мм:
1/1 – 210 (ширина) x 297 (высота);
1/2 – 170 (ширина) x 115 (высота).

Приложение 2

Тематика публикуемых материалов

- Разработка теории формирования прочности и непроницаемостиnanoструктурированных систем.
- Математические квантовые и другие виды моделей для исследования свойств наноматериалов.
- Проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах.
- Технологические принципы создания nanoструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.).
- Создание новых функциональных материалов в строительстве.
- Разработка принципов перехода «беспорядок-порядок» при создании композитов с использованием синергетики.
- Изучение различных технологических принципов при создании наносистем в промышленном производстве.
- Диагностика nanoструктур и наноматериалов строительных систем.
- Проблемы получения высокоплотных и высокопрочных строительных материалов (бетоны, керамика и др.).
- Технологии измельчения минеральных частиц до наноразмерных уровней.
- Технология перемешивания смесей с нанодисперсными частицами и методы их активации.
- Гидродинамические и другие методы активации водных суспензий и растворов.
- Модификация водных растворов различных наноразмерных добавок, используемых в строительстве.
- Исследование в области токсичности порошковых наноматериалов.
- Металлическая арматура, модифицированная в процессе изготовления наноразмерными материалами.
- Волокна углеродные, базальтовые, арамидные и другие волокна малых диаметров с наноразмерными структурными характеристиками.
- Цементные и другие вяжущие с минеральными и органическими добавками.
- Бетоны и растворы, модифицированные наноразмерными добавками.
- Суспензии минеральных и органических добавок, используемые для лаков, красок, а также модификаторов к бетонам и растворам; свойства, технология их приготовления и живучесть.
- Применение нанопорошков различной природы для модификации свойств строительных материалов.
- Новые свойства строительных материалов на основе наносистем.
- Модифицирование строительных материалов нановолокнами.
- Дисперсные композиционные материалы с нанопокрытием.
- Формирование nanoструктурных покрытий лазерным напылением.
- Разработка методов исследования nanoструктуры материалов на основе дисперсных систем, в том числе исследования нанообъектов пустоты в пористых системах.
- Технологии исследования свойств наноматериалов.
- Системы преподавания основ нанотехнологий.

Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Приложение 3

Структура статьи

РУБРИКА (на английском языке)

DOI

Заглавие (на английском языке)

Автор(ы) (на английском языке):

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна
(необходимо указывать ORCID авторов – зеленый значок рядом с фамилией с указанной под ним гиперссылкой на страницу ORCID на orcid.org)

***Corresponding author:** e-mail:

© Authors, 2020

ABSTRACT: независимый от статьи источник информации, который позволяет российским и зарубежным специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать основные результаты исследований, структурированными, компактными – укладываться в 200–250 слов)
(на английском языке)

KEYWORDS: (на английском языке)

ACKNOWLEDGMENTS: (при наличии)
(на английском языке)

FOR CITATION: (на английском языке)

Текст статьи (на английском языке)

- **INTRODUCTION**
- **MAIN PART**
- **CONCLUSION**

REFERENCES (на английском языке)

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR(S) (на английском языке)

Имя, отчество (при наличии), фамилия, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, контакты: адрес, город, почтовый индекс, страна, e-mail

Received:

Revised:

Accepted:

РУБРИКА (на русском языке)

DOI

УДК

Заглавие (на русском языке)

Автор(ы) (на русском языке):

обязательное указание места работы каждого автора, город, страна (на русском языке)
(необходимо указывать ORCID авторов – зеленый значок рядом с фамилией с указанной под ним гиперссылкой на страницу ORCID на orcid.org)

***Контакты:** e-mail:

© Коллектив авторов, 2020

РЕЗЮМЕ: независимый от статьи источник информации, который позволяет российским и зарубежным специалистам сделать вывод о качестве и содержании статьи (резюме должны быть информационными, оригинальными, содержать основные результаты исследований, структурированными, компактными – укладываться в 200–250 слов)
(на русском языке)

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: (на русском языке)

БЛАГОДАРНОСТИ: (при наличии) (на русском языке)
ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: (на русском языке)

Текст статьи (на русском языке)

- **ВВОДНАЯ ЧАСТЬ (ВВЕДЕНИЕ)**
- **ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ**
- **ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ: (на русском языке)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ(АХ): (на русском языке)

Имя, отчество (при наличии), фамилия, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, контакты: адрес, город, почтовый индекс, страна, e-mail

Статья поступила в редакцию:

*Статья поступила в редакцию
после рецензирования:*

Статья принята к публикации:

Приложение 4

Оформление библиографических ссылок (в соответствии с ГОСТ Р 7.0.5–2008 и ГОСТ Р 7.0.7–2009)

Библиографический список приводится после текста статьи. Все ссылки в списке последовательно нумеруются.

Описание статьи из электронного журнала:

Фаликман В.Р., Вайнер А.Я. Фотокаталитические цементные композиты, содержащие мезопористые наночастицы диоксида титана // Нанотехнологии в строительстве. 2014. – Том 6, № 1. – С. 14–26. URL: http://nanobuild.ru/ru_RU (дата обращения: _____).

Справочно: Том 1 – 2009 год; Том 2 – 2010 год; Том 3 – 2011 год; Том 4 – 2012 год; Том 5 – 2013 год; Том 6 – 2014 год; Том 7 – 2015 год; Том 8 – 2016 год и т.д.

Описание статьи из журналов:

Загуренко А.Г., Коротовских В.А., Колесников А.А., Тимонов А.В., Кардымон Д.В. Технико-экономическая оптимизация дизайна гидроразрыва пласта // Нефтяное хозяйство. – 2008. – № 11. – С. 54–57.

Описание статьи из продолжающегося издания (сборника трудов):

Астахов М.В., Таганцев Т.В. Экспериментальное исследование прочности соединения «сталь-композит» // Труды МГТУ «Математическое моделирование сложных технических систем». – 2006. – № 593. – С. 125–130.

Описание статьи с DOI:

Королев Е.В., Смирнов В.А., Евстигнеев А.В. Наноструктура матриц серных строительных композитов: методология, методы, инструментарий // Нанотехнологии в строительстве. – 2014. – Том 6, № 6. – С. 106–148. DOI: 10.15828/2075-8545-2014-6-6-106-148

Описание материалов конференций:

Усманов Т.С., Гусманов А.А., Муллагин И.З., Мухаметшина Р.Ю., Червякова А.Н., Свешников А.В. Особенности разработки месторождения с помощью гидравлического разрыва пласта // Труды 6 Международного симпозиума «Новые ресурсосберегающие технологии недропользования и повышения нефтегазоотдачи». – Москва, 2007. – С. 267–272.

Описание книги (монографии, сборники):

Линдорф Л.С., Мамиконянц Л.Г. Эксплуатация турбогенераторов с непосредственным охлаждением. – Москва: Изд. Энергия, 1972. – 352 с.

Каневская Р.Д. Математическое моделирование гидродинамических процессов разработки месторождений углеводородов. – Ижевск, 2002.

Описание переводной книги:

Тимошенко С.П., Янг Д.Х., Уэвер У. Колебания в инженерном деле. – 4-е изд. – Нью-Йорк: Уайли, 1974. – 521 с. (Рус. изд.: Тимошенко С.П., Янг Д.Х., Уэвер У. Колебания в инженерном деле. – Москва: Изд. Машиностроение, 1985. – 472 с.).

Брукинг А., Джонс П., Кокс Ф. Экспертные системы. Принципы работы и примеры. – Чапман и Холл, 1984. – 231 с. (Рус. изд.: Брукинг А., Джонс П., Кокс Ф. Экспертные системы. Принципы работы и примеры. – Москва: Изд. Радио и связь, 1987. – 224 с.).

Описание Интернет-ресурса:

Стиль APA (2011) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.apastyle.org/apa-style-help.aspx> (дата обращения: 5.02.13).

Правила цитирования источников [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.scribd.com/doc/1034528/> (дата обращения: 7.02.13)

Описание диссертации или автореферата диссертации:

Семенов В.И. Математическое моделирование плазмы в системе «Компактный тор»: дис. ... д-ра физико-математич. наук. – Москва, 2003. – 272 с.

Описание ГОСТа:

ГОСТ 8.586.5–2005. Измерение расхода и количества жидкостей и газов с помощью стандартных сужающих устройств. Методика выполнения измерений. – Москва: Изд. Стандартинформ, 2007. – 10 с.

Описание патента:

Пономарев А.Н., Середохо В.А., Софронов А.Ю. Строительный конструкционный элемент // Патент 2683836 РФ МПК C1. 2019. Бюл. № 10.

Описание неопубликованного документа:

Генератор давления GD-2M. Описание технических характеристик и руководство пользователя. – Загорск: Издательство НИИ Прикладной Химии, 1975. – 15 с. (не опубликовано).