

IN THE ISSUE:

В НОМЕРЕ:

- Concretes with nanoadditive of fired recycled concrete
- Бетоны с нанодобавкой из обожженного вторичного бетона
- The supramolecular impact mechanism of polycarboxylate superplasticizers on controlled hardening building nanocomposites
- Супрамолекулярный механизм влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на управляемое твердение строительных нанокompозитов
- Nanotechnologies: a review of inventions and utility models
- Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты
- The journal «Nanotechnologies in construction» has successfully passed the evaluation process and is indexed in the ICI Journals Master List database
- Журнал «Нанотехнологии в строительстве» успешно прошел многокритериальный процесс оценки и индексируется в базе ICI Journals Master List

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)

NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION

ISSN 2075-8545 (online)

NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ

«Nanotechnologies in construction» is a peer-reviewed journal.

The main aim of the Journal is to provide information support for the process of invention and practical application of science intensive technologies (mostly nanotechnological products) in construction, communal and housing services, joint areas (industry, power et al.).

The main tasks:

- 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.).
- 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 Journal has been published since 2009. Frequency: bimonthly.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; technologies aimed at studying nanomaterial properties; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original papers; reviews; discussing materials, comments, other information materials.

The language of publication: English; Russian.

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.

EDITORS

CHIEF EDITOR – Boris V. GUSEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of Department «Construction Materials and Technologies» Russian University of transport, President of the Russian Academy of Engineering and the International Academy of Engineering, Corresponding Member of the Russian Academy of Sciences, Laureate of the USSR and the Russian Federation State Prizes, Laureate of 5 Governmental Prizes of the Russian Federation in the field of science and education, Honored Scientist of Russian Federation, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

DEPUTY CHIEF EDITOR – Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitelstvo», Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

EXECUTIVE EDITOR – Yulia A. EVSTIGNEEVA, Member of Russian Association of Journalists, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

HEAD OF DESIGN DEPARTMENT – Andrey S. REZNICHENKO, Businessman, Moscow, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

CHIEF FOR FOREIGN RELATIONS – Svetlana R. MUMINOVA, Cand. Sci. (Eng.), Assistant Professor, Russian State University of Tourism and Service, Cherkizovo, Moscow region, Russian Federation

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru, muminova@list.ru

EDITORIAL BOARD

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

Yury M. BAZHENOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Scientific and Educational center «Nanomaterials and Nanotechnologies» Moscow, Russian Federation

Evgeny M. CHERNYSHOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Voronezh State Technical University, Voronezh, Russian Federation

Vyacheslav R. FALIKMAN, Dr. (Mater.), Scientific Research Center «Construction», Structural Concrete Association, International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures (RILEM), Technical Committee of American Concrete Institute ACI 241 «Nanotechnologies of Concrete», Moscow, Russian Federation

Oleg L. FIGOVSKY, Dr. Sci. (Eng.), Israel Polymate research center, Nanotech Industries, Inc., Daly City, California, USA; Migdal HaEmek, Israel

Zhengyi FU, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Wuhan University of Technology, State Key Lab of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan, China

Leonid A. IVANOV, Cand. Sci. (Eng.), Russian Academy of Engineering, International Academy of Engineering, Center for New Technologies «NanoStroitel'stvo», Moscow, Russian Federation

Sergei V. KALIUZHNIY, Dr. Sci. (Chem.), Prof., RUSNANO, Moscow, Russian Federation

Vadim G. KHOZIN, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Kazan State University of Architecture and Engineering, Department «Technology of Construction Materials, Products and Structures», Kazan, Russian Federation

Evgeniy V. KOROLEV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Scientific and Educational center «Nanomaterials and nanotechnologies» Moscow, Russian Federation

Leonid M. LYNKOV, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics, Department «Information Security», Minsk, Belarus

Polad MALKIN, Dr. Sci. (Phys.-Math.), Ben-Gurion University in the Negev, StartUpLab, Beer-Sheva, Israel

Viktor S. MECHTCHERINE, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Technical University of Dresden, Institute of Construction Materials, Dresden, Germany

Surendra P. SHAH, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Northwestern University, Evanston, Illinois, USA

Vladimir Y. SHEVCHENKO, Dr. Sci. (Chem.), Professor, Institute of Silicate Chemistry named after I.V. Grebenshchikov of Russian Academy of Sciences, 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, Saint-Petersburg, Russian Federation

Pawel SIKORA, Ph.D., Assistant Professor, West Pomeranian University of Technology, Department of Building Engineering, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Szczecin, Poland; Technical University of Berlin, Berlin, Germany

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

Valeriy I. TELICHENKO, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

Larisa A. URKHANOVA, Dr. Sci. (Eng.), Prof., East-Siberian State University of Technologies and Management, Department «Production of Building Materials and Wares», Ulan-Ude, Russian Federation

Li D. XU, Ph.D., Prof., Old Dominion University, of Information Technologies & Decision Sciences Department; Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), Norfolk, Virginia, USA

The Journal is registered as an independent mass media in the Ministry of Communication and Mass Media of the Russian Federation. (Registration Certificate Эп № ФЦ77 – 35813 of 31 March 2009 issued by the Federal Service on Supervision in the Sphere of Connection and Mass Communications).

Founder and Publisher – Center for New Technologies «Nanostroitel'stvo», Korolev, Moscow region, Russian Federation

Contacts: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

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

Contacts: e-mail: info@nanobuild.ru

Website: http://nanobuild.ru/

Release date of № 5 (Vol. 12) is 20.10.2020

ISSUED WITH SUPPORT OF



RUSSIAN ACADEMY OF ENGINEERING



**INTERNATIONAL ACADEMY
OF ENGINEERING**



**WUHAN UNIVERSITY
OF TECHNOLOGY (CHINA)**

CONTENTS

PUBLISHER INFORMATION	241
TO THE AUTHORS AND READERS	
The journal « Nanotechnologies in construction» has successfully passed the evaluation process and is indexed in the ICI Journals Master List database	244
TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION OF CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS	
<i>Gusev B.V., Kudryavtseva V.D., Potapova V.A.</i> Concretes with nanoadditive of fired recycled concrete	245
SYSTEM RESOLUTIONS TO TECHNOLOGICAL PROBLEMS	
<i>Khalikov R.M., Ivanova O.V., Korotkova L.N., Sinitsin D.A.</i> Supramolecular impact mechanism of polycarboxylate superplasticizers on controlled hardening building nanocomposites	250
INTERNATIONAL EXPERIENCE	
<i>Kudryavtsev P.G.</i> Main routes of the porous composite materials creation.....	256
INTERNATIONAL SCIENTIFIC AND TECHNICAL COOPERATION	
Wuhan University of Technology is one of the leading Chinese universities	270
REVIEW OF NANOTECHNOLOGICAL INVENTIONS	
<i>Ivanov L.A., Ishkov A.D., Pisarenko Zh.V., Wang Q., Prokopiev P.S.</i> Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part IV.	275
THE RESULTS OF THE SPECIALISTS' AND SCIENTISTS' RESEARCHES	
<i>Nazarov A.M., Tuktarova I.O., Kulagin A.A., Araslanova L.Kh., Archipenko V.A.</i> Adsorption treatment of sewage sludge from heavy metals.....	285
PUBLISHING ETHICS	292
AUTHOR GUIDELINES	296

НАНОТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ: НАУЧНЫЙ ИНТЕРНЕТ-ЖУРНАЛ
NANOTECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION
NANOTEKHNOLOGII V STROITEL'STVE

ISSN 2075-8545 (online)

«Нанотехнологии в строительстве» – рецензируемый научный журнал.

Основной целью журнала является информационное обеспечение процесса создания и внедрения в мире наукоёмких технологий (прежде всего – нанотехнологической продукции) в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).

Основные задачи:

- Предоставление ученым и специалистам из разных стран возможности публиковать результаты своих исследований и получать информацию о современных технологиях и материалах, высокоэффективном оборудовании в области строительства, жилищно-коммунального хозяйства, смежных отраслей (промышленности, энергетики и др.).
- 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.

Журнал издается с 2009 года. Периодичность – 6 номеров в год.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: оригинальные статьи; обзоры; дискуссионные материалы, комментарии, другие информационные материалы.

Язык издания: русский; английский.

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.

РЕДАКЦИЯ

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР – ГУСЕВ Борис Владимирович, докт. техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Строительные материалы и технологии» Российского университета транспорта, президент Российской инженерной академии и Международной инженерной академии, член-корреспондент РАН, лауреат Государственных премий СССР и РФ, 5-ти премий Правительства РФ в области науки и образования, заслуженный деятель науки РФ, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, info-rae@mail.ru

ЗАМЕСТИТЕЛЬ ГЛАВНОГО РЕДАКТОРА – ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, l.a.ivanov@mail.ru

ШЕФ-РЕДАКТОР – ЕВСТИГНЕЕВА Юлия Анатольевна, член Союза журналистов России, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, evstigneeva.ju@yandex.ru

НАЧАЛЬНИК ОТДЕЛА ДИЗАЙНА И ВЕРСТКИ – РЕЗНИЧЕНКО Андрей Сергеевич, индивидуальный предприниматель, г. Москва, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, ras77222@yandex.ru

РУКОВОДИТЕЛЬ ГРУППЫ ПО ВНЕШНИМ СВЯЗЯМ – МУМИНОВА Светлана Рашидовна, канд. техн. наук, доцент, Российский государственный университет туризма и сервиса, пос. Черкизово, Московская область, Российская Федерация

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru, muminova@list.ru

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Питер Дж. М. БАРТОШ, профессор, Королевский Университет Белфаста, Технический комитет по нанотехнологиям в строительных материалах РИЛЕМ (2002–2009 гг.), Шотландский центр по нанотехнологиям в строительных материалах (Университет Западной Шотландии), г. Белфаст, Великобритания

БАЖЕНОВ Юрий Михайлович, д-р техн. наук, профессор, Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии», г. Москва, Российская Федерация

ЧЕРНЫШОВ Евгений Михайлович, д-р техн. наук, профессор, Воронежский государственный технический университет, г. Воронеж, Российская Федерация

ФАЛИКМАН Вячеслав Рувимович, д-р материаловедения, Научно-исследовательский центр «Строительство», ассоциация «Железобетон», Международный союз экспертов и лабораторий по испытанию строительных материалов, систем и конструкций (РИЛЕМ), технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Москва, Российская Федерация

ФИГОВСКИЙ Олег Львович, д-р техн. наук, Израильский исследовательский центр Polymate, Nanotech Industries, Inc., г. Дейли-Сити, Калифорния, США; г. Мигдаль-ха-Эмек, Израиль

Фу ДЖЕНЬИ, д-р техн. наук, профессор, Уханьский технологический университет, Государственная главная лаборатория передовых технологий для синтеза и обработки материалов, г. Ухань, Китай

ИВАНОВ Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, Российская инженерная академия, Международная инженерная академия, Центр новых технологий «НаноСтроительство», г. Москва, Российская Федерация

КАЛЮЖНЫЙ Сергей Владимирович, д-р хим. наук, профессор, ОАО «РОСНАНО», г. Москва, Российская Федерация

ХОЗИН Вадим Григорьевич, д-р техн. наук, профессор, Казанский государственный архитектурно-строительный университет, кафедра «Технологии строительных материалов, изделий и конструкций», г. Казань, Российская Федерация

КОРОЛЁВ Евгений Валерьевич, д-р техн. наук, профессор, Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), Научно-образовательный центр «Наноматериалы и нанотехнологии», г. Москва, Российская Федерация

ЛЫНЬКОВ Леонид Михайлович, д-р техн. наук, профессор, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, кафедра «Защита информации», г. Минск, Беларусь

МАЛКИН Полад, д-р ф.-м. наук, Университет Бен-Гуриона в Неве, StartUpLab, г. Беэр-Шева, Израиль

МЕЩЕРИН Виктор Сергеевич, д-р техн. наук, профессор, Технический университет Дрездена, Институт строительных материалов, г. Дрезден, Германия

СУРЕНДРА П. Шах, д-р техн. наук, профессор, Северо-Западный Университет, г. Эванстон, Иллинойс, США

ШЕВЧЕНКО Владимир Ярославович, д-р хим. наук, профессор, Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Координационный совет по развитию нанотехнологий при Комитете Совета Федерации ФС РФ по науке, культуре, образованию, здравоохранению и экологии, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация

СИКОРА Павел, канд. тех. наук, Западно-Поморский технологический университет, кафедра строительной инженерии факультета гражданского строительства и архитектуры, г. Щецин, Польша; Технический университет Берлина, г. Берлин, Германия

СОБОЛЕВ Константин Геннадиевич, профессор, Университет Висконсин-Милуоки, технический комитет Американского института бетона ACI 241 «Нанотехнологии в бетоне», г. Милуоки, Висконсин, США

ТЕЛИЧЕНКО Валерий Иванович, д-р техн. наук, профессор, Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), г. Москва, Российская Федерация

УРХАНОВА Лариса Алексеевна, д-р техн. наук, профессор, Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, кафедра «Производство строительных материалов и изделий», г. Улан-Удэ, Российская Федерация

ШУ ЛИ ДА, д-р философии, профессор, Университет Олд Доминион, Отдел информационных технологий; Институт инженеров по электротехнике и электронике (IEEE), г. Норфолк, Вирджиния, США

Журнал зарегистрирован 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.).

Учредитель и издатель – ООО «Центр Новых Технологий «Наностроительство», г. Королев, Московская область, Российская Федерация

Контакты: e-mail: l.a.ivanov@mail.ru

Адрес редакции: Российская Федерация, 125009, г. Москва, Газетный пер., дом 9, стр. 4

Контакты: e-mail: info@nanobuild.ru; **Сайт:** http://nanobuild.ru/

Дата выхода в свет № 5, Том 12, 2020: 20.10.2020 г.

ИЗДАЕТСЯ ПРИ ПОДДЕРЖКЕ



РОССИЙСКОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ АКАДЕМИИ



МЕЖДУНАРОДНОЙ ИНЖЕНЕРНОЙ
АКАДЕМИИ



УХАНЬСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
ТЕХНОЛОГИЙ (КИТАЙ)

СОДЕРЖАНИЕ

ИЗДАТЕЛЬСКИЕ СВЕДЕНИЯ	241
К АВТОРАМ И ЧИТАТЕЛЯМ	
Журнал «Нанотехнологии в строительстве» успешно прошел многокритериальный процесс оценки и индексируется в базе ICI Journals Master List	244
ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ	
Гусев Б.В., Кудрявцева В.Д., Потапова В.А. Бетоны с нанодобавкой из обожженного вторичного бетона	245
СИСТЕМНЫЕ РЕШЕНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ	
Халиков Р.М., Иванова О.В., Короткова Л.Н., Синицин Д.А. Супрамолекулярный механизм влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на управляемое твердение строительных нанокompозитов	250
МЕЖДУНАРОДНЫЙ ОПЫТ	
Кудрявцев П.Г. Основные пути создания пористых композиционных материалов	256
МЕЖДУНАРОДНОЕ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЕ СОТРУДНИЧЕСТВО	
Уханьский университет технологий – один из ведущих китайских университетов	270
ОБЗОР ИЗОБРЕТЕНИЙ В ОБЛАСТИ НАНОТЕХНОЛОГИЙ	
Иванов Л.А., Ишков А.Д., Писаренко Ж.В., Ванг Ц., Прокопьев П.С. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты	275
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ УЧЕНЫХ И СПЕЦИАЛИСТОВ	
Назаров А.М., Туктарова И.О., Кулагин А.А., Арасланова Л.Х., Архипенко В.А. Сорбционная очистка осадков сточных вод от тяжелых металлов	285
ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА	292
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ	296

The journal «Nanotechnologies in construction» has successfully passed the evaluation process and is indexed in the ICI Journals Master List database



The journal «Nanotechnologies in construction» (ISSN: 2075-8545) has passed the evaluation process positively and is indexed in the **ICI Journals Master List database** (Poland). From now on, the Editorial Staff and Publisher may use this information in their external communication. Based on the information submitted in the evaluation and the analysis of the issues of the journal from 2019, Index Copernicus Experts calculated Index Copernicus Value (ICV) for 2019: **ICV 2019 = 94.02**. The ICV for 2019 is visible on the full list of indexed journals at **ICI Journals Master List 2019** – <https://journals.indexcopernicus.com/search/formjml> and in Journal's – Passport <https://journals.indexcopernicus.com/search/details?id=56658>.

ICI Journal Master List is an international indexing database of scientific journals within which submitted periodicals have been evaluated for almost 20 years. The condition for indexation is positive multidimensional evaluation which is based on over 100 criteria. Periodicals that fulfil both formal criteria and initial indexation conditions gets one-year valid ICV (*Index Copernicus Value*) index which reflects the level of journal development and its impact on the world of science. It should be emphasized that the ICI Journals Master List database is one of the few that carries out detailed assessment every year. It is the only Polish global brand in science. Due to annual evaluation Editorial offices that care about indexation continuity are able to control multiannual path and dynamic of journal development.

Index Copernicus Value is an evaluation standard for scientific journals. Its unique feature is determined by the fact that it provides annual list of scientific journals from all around the world within ICI Journals Master List. It also gives – in the extended version – specific guidelines in relation to journal's functional areas that have to be improved in order to increase citation rate. The ICV index has been recognized by public administration authorities, research institutes and other subject associated with science.

Журнал «Нанотехнологии в строительстве» успешно прошел многокритериальный процесс оценки и индексируется в базе ICI Journals Master List



Журнал «Нанотехнологии в строительстве» (ISSN: 2075-8545) успешно прошел многокритериальный процесс оценки и индексируется в базе **ICI Journals Master List** (Польша). На основе проверки информации из оценочной анкеты и анализа выпусков за 2019 год эксперты Index Copernicus установили значение показателя *Index Copernicus Value* (ICV): **ICV 2019 = 94.02**. Полученная оценка ICV за 2019 год отображается в списке **ICI Journals Master List 2019** – <https://journals.indexcopernicus.com/search/formjml>, а также в Паспорте журнала – <https://journals.indexcopernicus.com/search/details?id=56658>.

ICI Journals Master List – это международная база, в которой каждый год оцениваются периодические издания на протяжении почти 20 лет. Условием индексации является положительное прохождение многомерной параметрической оценки, основанной в настоящее время на более чем 100 критериях. Периодические издания, которые соответствуют как формальным, так и предварительным условиям индексации, получают действительный в течение 1 года индекс ICV (*Index Copernicus Value*), который отражает уровень развития журнала и его влияние на мир науки. Также стоит подчеркнуть, что база ICI Journals Master List – одна из немногих баз, которая проводит детальную оценку каждый год, это единственный польский мировой бренд в науке. Благодаря этому редакции, которые заботятся о непрерывности индексации, имеют возможность следовать многолетнему пути и динамике развития журнала.

Index Copernicus Value является показателем оценки научных изданий. Уникальный характер оценки ICV определяется тем фактом, что она позволяет ежегодно составлять список научных изданий со всего мира в пределах ICI Journals Master List и дает – в расширенной форме – конкретные указания относительно функциональных областей научного издания, которые должны быть улучшены для постоянного повышения уровня цитирования. Показатель ICV был оценен, среди прочего, институтами государственного управления, научными подразделениями и другими субъектами, связанными с наукой.



Concretes with nanoadditive of fired recycled concrete

B.V. Gusev* , V.D. Kudryavtseva , V.A. Potapova

Russian University of Transport, Moscow, Russia

* Corresponding author: e-mail: info-rae@mail.ru

ABSTRACT: The practice of using recycled concrete from the broken concrete of substandard reinforced concrete products can become widespread in practice. The undoubted relevance of this topic is explained by the program for the renovation of the housing stock in the city of Moscow, which provides for the demolition of 5-storey residential buildings until 2032. The problem of recycling and reuse of construction waste becomes obvious to improve the environmental situation, as well as to reduce the cost of materials in construction and preserve natural resources.

The article deals with the nanostructuring of cement systems by means of introduction of ultra- and nanodispersed mineral additives. In this case, additional grinding of mineral additives is carried out in cavitation units. Nanostructuring provides the compaction of concrete structures and an increase in the strength properties of concrete.

KEYWORDS: recycled concrete, broken concrete, X-ray phase analysis, physical and chemical analysis, mineral fillers, cavitation grinding, structure, nanostructuring, strength.

FOR CITATION: Gusev B.V., Kudryavtseva V.D., Potapova V.A. Concretes with nanoadditive of fired recycled concrete. *Nanotechnologies in Construction*. 2020;12(5): 245–249. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-245-249.

INTRODUCTION

In Russia, more than 15 million tons of construction waste is generated annually, 60% of which is classified as brick, concrete and reinforced concrete waste. The growth rate of these wastes is about 25% per year. According to the European Association for the Demolition of Buildings (EDA), established in 1976, about 2.5 billion tons of construction waste are generated annually on the planet, including 200 million tons in Europe. Construction waste of demolished dilapidated housing stock is accumulated with the waste received during the reconstruction of industrial and public buildings, engineering structures, as well as substandard products accumulated at the enterprises of the city's construction industry [1].

Previous studies [2, 3] have shown that materials obtained as a result of crushing can become a good alternative for natural materials for various purposes, including aggregates for concrete work. However, some unresolved issues related to the structural features of such a filler hinder its widespread use.

The issue of recycling and use of recycled concrete is also of great importance abroad. According to forecasts of the American Concrete Institute (ACI), the annual amount of waste in the country is expected to increase from 12 to 15 million tons over the next 10 years [4]. And in Belgium, due to the lack of natural resources, most of the natural materials must be imported from other countries. This leads to additional costs for transportation, strong impact on the environment and, as a result, high cost of the facilities being built.

MAIN FINDINGS

The cement industry annually increases the rate of production of high-quality cements. Indeed, it is not profitable to produce low-grade binders, since their production, as well as high-grade binders, is associated with high energy consumption for roasting and grinding of clinker, and is less cost-effective than the production of high-quality concretes M 400, 500, 600 [5]. This can be eliminated if costs for the production of a hydraulic binder

are drastically reduced, for example, the cost of raw materials. The raw material for such a binder can be concrete scrap and construction waste.

The results of studies [6] of the influence of the dust-like part of the screenings of crushing of concrete scrap and rocks on the strength of cement stone showed that with the same percentage of dust-like fraction, the strength of the cement stone decreases least of all when the dust of the screening of concrete scrap is added to the cement. This screening exhibits the properties of a low-quality binder.

In [7], the effect of fired cement stone on the process of hydration and hardening of cement was studied, the ability of the residues of the binder in a fine aggregate to ensure the quality of the newly obtained cement was revealed. Based on the data of differential thermal analysis, the cement stone was fired at a temperature of 700°C and isothermal holding for 1 and 3 hours. Table 1 shows the results of strength tests.

The best result in terms of bending strength was shown by a specimen subjected to firing at 700°C for 3 hours, and in terms of compressive strength – a specimen subjected to firing for 1 hour at the same temperature. At the next stage, it was decided to investigate the structure and determine the nature of the phases contained in the material under study.

Chemical and physical technologies, of course, are the main ones in the production of nanodispersed particles. According to the degree of dispersion, it was proposed to classify ultrafine-grained materials depending on the average grain size in nm as follows [8]:

- Fine dispersed materials – 10^4 – 10^3 nm (10^{-1} μm);
- Ultradispersed materials – 10^3 – 10^2 nm (1 – 10^{-1} μm);
- Nanomaterials – less than 102 nm ($<10^{-1}$ μm).

From the point of view of productivity and cost of the process of production of large-tonnage materials, a special place is occupied by the methods of mechanical and mechanochemical grinding, which, on an industrial scale, make it possible to obtain fine particles.

Work on the activation of cement suspensions was continued for other cavitators (rotary-pulsating devices, hydrodynamic emitters), which provided an increase in the strength of heavy concrete up to 40%. Fig. 1 shows the diagrams of equipment and pulse modes.

One of the promising technologies for the production of emulsions and dispersions is the cavitation technology of grinding. Cavitation is a physical phenomenon of the sequential formation, growth and collapse of microscopic bubbles in a liquid. The collapse of the bubble creates high localized temperatures and pressures. The cavitation effect can be achieved using acoustic and hydrodynamic cavitation.

Acoustic cavitation is induced by the passage of high frequency ultrasonic waves (16 kHz–100 MNts) through the liquid. When ultrasound passes through a liquid, zones of high and low pressure are formed, which leads to a rupture of the continuity of the liquid and the formation of cavitation. The conditions for the occurrence of cavitation depend on the intensity and frequency of ultrasound, the physical properties of the liquid, as well as the temperature and solubility of gases.

In conditions of hydrodynamic cavitation, a passive hydrodynamic disperser (hereinafter – PHD) is used for the formation and collapse of bubbles. Its design includes cavitation bodies, which are metal rods of a circular cross-section; when passing through the continuity of water, it breaks, and cavitation bubbles are formed. To ensure high fluid pressure, a vertical centrifugal pump is used, which provides pressure up to 6 atm [9, 10, 11].

METHODS AND MATERIALS

When performing the work, the following method of physical and chemical analysis was used – X-ray. The work was carried out on a DRON-3 device with a GUR-8 goniometer and a copper anti-cathode. The phases were

Table 1

Strength of cement stone PC M500 and cements with the addition of fired cement stone

Composition of the tested cement	Flexural strength, kgf/cm ²			Compressive strength, MPa		
	1 day	3 days	7 days	1 day	3 days	7 days
PC	24.9	47.9	53.1	21.0	48.2	51.1
PC + 10% CS-1	17.5	37.5	47.5	14.8	42.7	48.8
PC + 10% CS-2	15.0	37.3	43.6	10.5	39.9	51.0
PC + 10% CS-3	13.3	31.7	41.4	10.1	39.6	45.4

Notation:

CS-1 – cement stone at a firing temperature of 700°C, firing time 3 hours;

CS-2 – cement stone at a firing temperature of 700°C, firing time 1 hour;

CS-3 – cement stone without firing;

PC – ordinary Portland cement (M500).

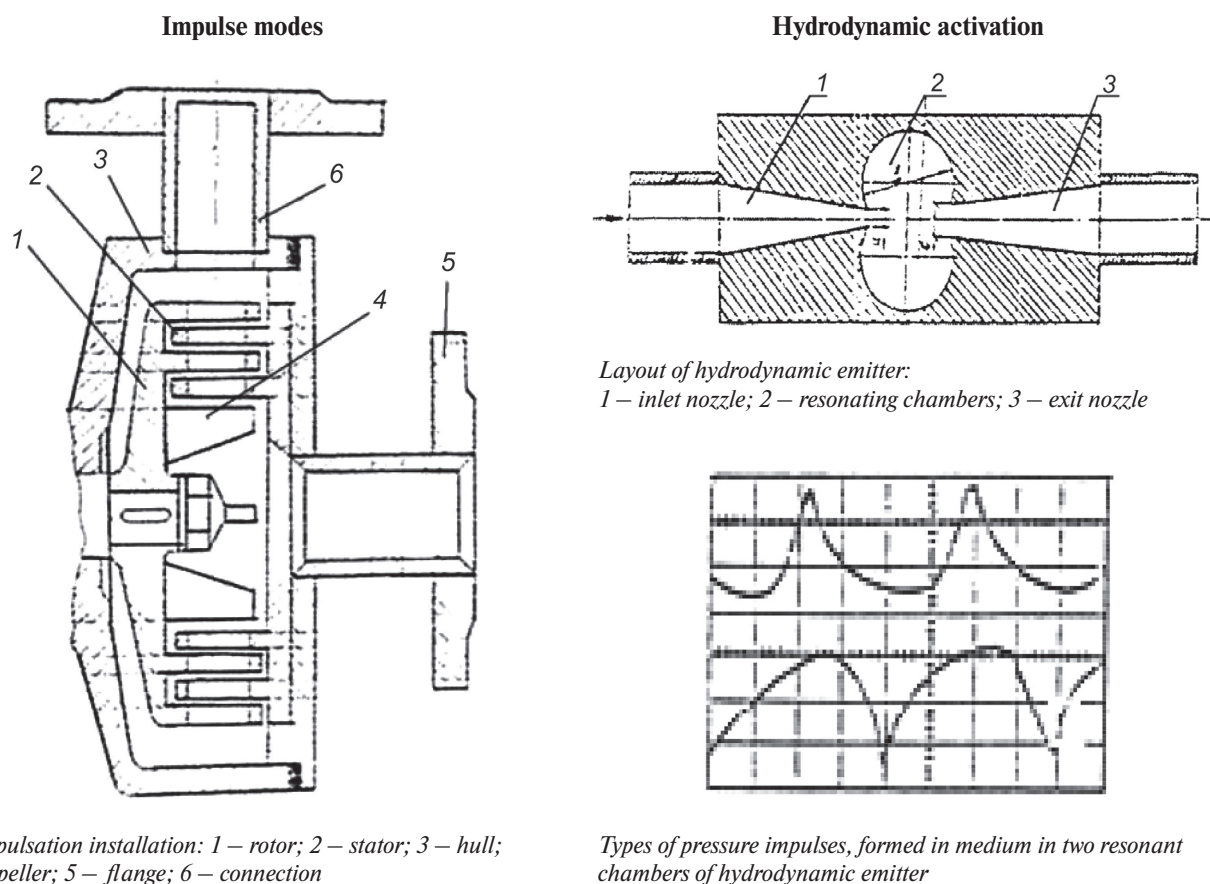


Fig. 1. Wave processes of activation

identified using the JCPDS international card index. The phase composition of the analyzed samples is determined from the position and intensity of the corresponding diffraction lines on the X-ray diffraction patterns. In the quantitative analysis, the integral intensity of the most pronounced diffraction peaks of the corresponding compounds was measured.

The investigated old concrete (about three years of hardening) was crushed to a size of 5–25 mm, then it was fired at a temperature of 700°C, after which it was ground by hand in an iron mortar. Next, the test material was sieved through a 008 sieve.

Comparative analysis of X-ray diffraction patterns (Fig. 2, 3) of the studied secondary cement stone showed that the sets of the main diffraction maxima on the X-ray diffraction patterns correspond to the data of the international card index JCPDS, as well as tables on interplanar distances (d , Å) [8].

CONDUCTING THE EXPERIMENT

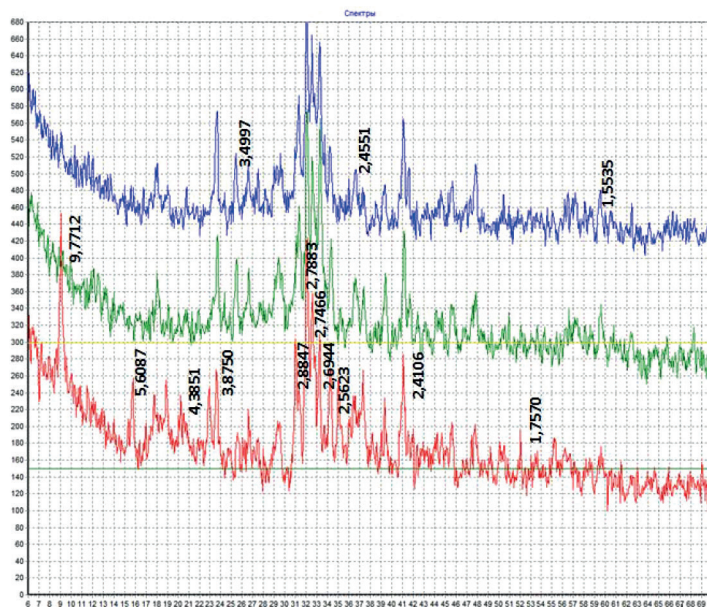
The X-ray diffraction pattern of the original secondary cement stone shows predominant diffraction maxima

with $d = 9.7712$; 5.6087 ; 3.8750 ; 4.3851 Å, indicating the presence in it of ettringite, tetracalcium thirteen-hydroaluminate with $d = 2.8847$ Å, tetra-calcium nineteen-hydroaluminate with $d = 2.7883$ Å; calcium hydrosilicate with $d = 2.5623$; 2.4106 ; 1.7570 Å, alite with $d = 2.7466$; 2.6944 Å.

After firing, decomposition of ettringite, partial decomposition of calcium hydrosilicate is observed. The X-ray diffraction pattern after heat treatment shows the appearance of calcium hydroxide with clinker residues.

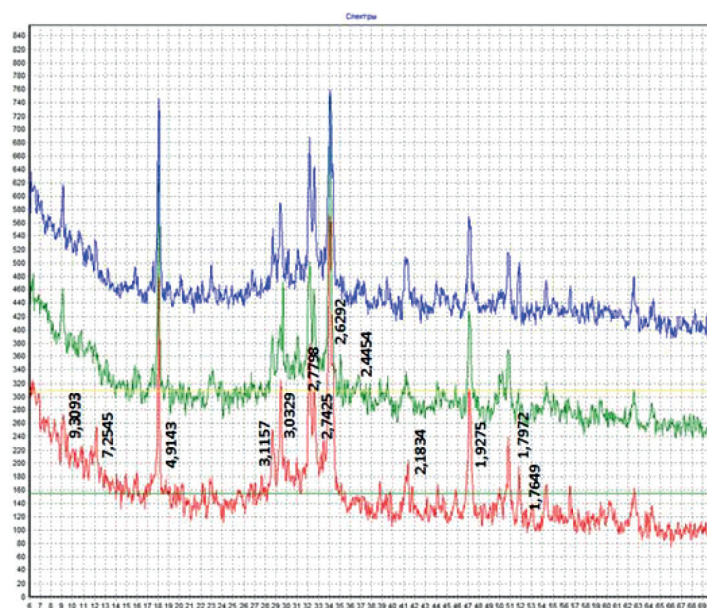
Then we compare the X-ray diffraction patterns of the samples obtained with the addition of 10% secondary filler with a control sample (PC 500).

According to the data presented in Figure 2 on the X-ray diffraction pattern of the control sample (PC 500) there are diffraction maxima of ettringite with $d = 9.3093$; 7.2545 ; 2.7798 ; 2.1834 ; 1.7972 Å, monobarium aluminate tetrahydrate with $d = 4.9143$; 1.9275 Å, portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ with $d = 3.1157$; 2.6292 Å, alite with $d = 2.7425$; 3.0329 ; 1.7649 Å. After the introduction of an additive of 10% secondary cement stone, the presence of hexagonal eight-water calcium hydroaluminate with $d = 2.4454$ Å is observed.



- Old concrete stone subjected to firing (700°C, 3 hours)
- Old concrete stone subjected to firing (700°C, 1 hour)
- Old cement stone (~3 years of hardening)

Fig. 2. Radiographs of the original and fired recycled cement stone



- PC+10% (3 hours of firing at 700°C)
- PC+10% (no firing)
- Control sample (PC 500)

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples with an additive (10%) after 90 days of hardening

CONCLUSION

The early 2000's are marked by the start of the works on the problem and features of nanostructured high-tonnage materials. In this case, nanostructures do not cover the entire volume of materials, but form some kind

of nanostructured layers in the total volume of the material. Therefore, one could expect obtaining additional structural bonds and an increase in the strength of massive materials and an improvement in technical properties by a factor of 2–2.5.

REFERENCES

1. Golovin N. G., Alimov L. N., Voronin V. V., Pulyaev S. M. Reuse – one of the directions of solving the ecological problem in the production of products and structures from concrete. *Concrete and reinforced concrete – development paths*. Vol. 5, p. Moscow: 2005. p. 194–203.
2. Gusev B.V., Kudryavtseva V.D. Crushing of reinforced concrete products and secondary use of concrete. *Technics and technology of silicates*. 2013;20(2): 25–28.
3. Gusev B.V., Kudryavtseva V.D. Crushing methods for reinforced concrete products and concrete recycling. In: *Concrete and reinforced concrete – a look into the future scientific papers of the III All-Russian (II International) conference on concrete and reinforced concrete: in 7 volumes*. 2014. p. 274–279.
4. Proceedings of the Durability and Sustainability of Concrete Structures Symposium (DSCS-2018).
5. Tyrtigin V.N., Skripnik V.P., Sobgaida N.A., Shaikhiev I.G., Getting binders and raw materials from concrete scrap. *Bulletin of the Technological University*. 2015;18(7): 203–208.
6. Saidumov M.S. Screenings of crushing of concrete scrap and rocks to obtain concrete composites [dissertation]. Grozny: 2012.
7. Gusev B.V., Krivoborodov Yu.R., Potapova V.A. Possibility of secondary use of concrete breaker. *Technique and technology of silicates*. 2020;27(1): 28–31.
8. Generalov M.B. *Cryochemical nanotechnology*. Moscow: Akademkniga; 2006.
9. Li G.Y., Wang P.M., Zhao X. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. *Carbon*. 2005; 43: 1239–1245.
10. Gusev B.V. Development of nanoscience and nanotechnology. International Scientific and Technical Conference “Composite Building Materials. Theory and practice”. Penza: Volga House of Knowledge; 2007; 70–73.
11. Gusev B.V. *Advanced technologies in the production of precast concrete*. Izhevsk; 2015.
12. Giller Ya.L. *Interplanar spacing tables*. Moscow: Nedra; 1966.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Boris V. Gusev, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Head of the Department of Building Materials and Technologies, Russian University of Transport, Moscow, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2718-9539>, e-mail: info-rae@mail.ru

Victoria D. Kudryavtseva, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor of the Department of Building Materials and Technologies, Russian University of Transport, Moscow, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5090-4839>, e-mail: ruslavik@rambler.ru

Victoria A. Potapova, Post-graduate student, Russian University of Transport, Moscow, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8538-9697>, e-mail: potapova-vika92@mail.ru

Authors declare the absence of any competing interests.

Received: 02.09.2020.

Revised: 06.10.2020.

Accepted: 08.10.2020.



Бетоны с нанодобавкой из обожженного вторичного бетона

Б.В. Гусев* , В.Д. Кудрявцева , В.А. Потапова

Российский университет транспорта, Москва, Россия

* Контакты: e-mail: info-rae@mail.ru

РЕЗЮМЕ: Практика применения вторичного бетона из бетонолома некондиционных железобетонных изделий может получить широкое распространение на практике. Несомненной актуальностью эта тема объясняется Программой реновации жилищного фонда в городе Москве, которая предусматривает снос 5-ти этажных жилых зданий до 2032 года. Проблема переработки и повторного использования строительных отходов становится очевидной для улучшения экологической обстановки, а так же для снижения стоимости материалов в строительстве и сохранения природных ресурсов. В статье рассматривается наноструктурирование цементных систем за счет введения ультра- и нанодисперсных минеральных добавок. При этом дополнительное измельчение минеральных добавок выполняется на кавитационных установках. Наноструктурирование обеспечивает уплотнение бетонных структур и повышение прочностных показателей бетона.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: вторичный бетон, бетонолом, рентгенофазовый анализ, физико-химический анализ, минеральные наполнители, кавитационное измельчение, структура, наноструктурирование, прочность.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Гусев Б.В., Кудрявцева В.Д., Потапова В.А. Бетоны с нанодобавкой из обожженного вторичного бетона // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 5. – С. 245–249. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-245-249.

ВВЕДЕНИЕ

В России ежегодно образуется более 15 млн тонн отходов строительного производства, 60% которых относят к кирпичным, бетонным и железобетонным отходам. Темпы роста указанных отходов составляют около 25% в год. По данным Европейской ассоциации по сносу зданий (EDA), созданной в 1976 г., ежегодно на планете образуют около 2,5 млрд т. строительных отходов, в том числе в Европе – 200 млн т. К строительным отходам, получаемым при сносе ветхого жилого фонда, добавляются отходы, получаемые при реконструкции производственных и общественных зданий, инженерных сооружений, а также некондиционная продукция, скопившаяся на предприятиях строительной индустрии города [1].

Предыдущие исследования [2, 3] показали, что материалы, полученные в результате дробления, могут стать хорошей альтернативой для природных материалов различного назначения, в том чис-

ле заполнителя при производстве бетонных работ. Однако ряд нерешенных вопросов, связанных со структурными особенностями такого заполнителя, сдерживает его широкое применение.

Вопрос об утилизации и использования вторичного бетона также остро стоит и за рубежом. По прогнозам Американского института бетона (ACI) ожидается, что ежегодное количество отходов в стране увеличится с 12 до 15 миллионов тонн в следующие 10 лет [4]. А в Бельгии из-за нехватки природных ресурсов большинство природных материалов необходимо импортировать из других стран. Это приводит к дополнительным затратам на транспортировку, сильному воздействию на окружающую среду и, как следствие, к высокой стоимости возводимых объектов.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Цементная промышленность ежегодно увеличивает темп производства высокомарочных цемента.

Действительно, выпускать низкомарочные вяжущие невыгодно, так как их получение так же, как и вяжущих высоких марок, связано с большими энергозатратами на обжиг и помол клинкера, и экономически менее эффективно, чем производство высокомарочных бетонов М 400, 500, 600 [5]. Это удастся ликвидировать, если на производство гидравлического вяжущего будут резко снижены затраты, например, затраты на сырье. Сырьем для такого вяжущего могут служить бетонный лом и отходы строительного производства.

Результаты исследований [6] влияния пылевидной части отсеков дробления бетонного лома и горных пород на прочность цементного камня показали, что при одном и том же процентном содержании пылевидной фракции прочность цементного камня меньше всего снижается при добавлении к цементу пыли отсева дробления бетонного лома. Данный отсев проявляет свойства низкомарочного вяжущего.

В работе [7] изучено влияние обожженного цементного камня на процесс гидратации и твердения цемента, выявлена способность остатков вяжущего в мелком заполнителе обеспечивать качество вновь получаемого цемента. На основании данных дифференциально-термического анализа был проведен обжиг цементного камня при температуре 700°C и изотермической выдержкой 1 и 3 часа. В табл. 1 приведены результаты испытаний на прочность.

Лучший результат по прочности при изгибе показал образец, подверженный обжигу при 700°C в течение 3 часов, а по прочности на сжатие — образец, подверженный обжигу в течение 1 часа при той же температуре. На следующем этапе было принято решение исследовать структуру и определить природу фаз, содержащихся в исследуемом материале.

Химические и физические технологии, безусловно, являются основными при получении наноди-

сперсных частиц. По степени дисперсности предложено классифицировать сверхмелкозернистые материалы в зависимости от среднего размера зерен в нм следующим образом [8]:

- тонкодисперсные материалы — 10^4 – 10^3 нм (10^{-1} мкм);
- ультрадисперсные материалы — 10^3 – 10^2 нм (1 – 10^{-1} мкм);
- наноматериалы — менее 10^2 нм ($<10^{-1}$ мкм).

С точки зрения производительности и себестоимости процесса производства многотоннажных материалов особое место занимают методы механического и механохимического измельчения, которые в промышленных масштабах позволяют получать тонкодисперсные частицы.

Работы по активации цементных суспензий были продолжены для других кавитаторов (роторно-пульсационные аппараты, гидродинамические излучатели), которые обеспечили повышение прочности тяжелого бетона до 40%. На рис. 1 представлены схемы оборудования и импульсных режимов.

Одной из перспективных технологий получения эмульсий и дисперсий является кавитационная технология измельчения. Кавитация — физическое явление последовательного образования, роста и коллапса микроскопических пузырьков в жидкости. Схлопывание пузырька создает высокие локализованные температуры и давление. Эффект кавитации можно достичь с помощью акустической и гидродинамической кавитации.

Акустическая кавитация индуцируется при прохождении через жидкость ультразвуковых волн высокой частоты (16 кГц — 100 МГц). При прохождении ультразвука через жидкость образуются зоны повышенного и пониженного давления, что приводит к разрыву сплошности жидкости и образованию кавитации. Условия возникновения кавитации зависят

Таблица 1

Прочность цементного камня ПЦ М500 и цементов с добавкой обожженного цементного камня

Состав испытываемого цемента	Прочность при изгибе, кгс/см ²			Прочность при сжатии, МПа		
	1 сут	3 сут	7сут	1 сут	3 сут	7сут
ПЦ	24,9	47,9	53,1	21,0	48,2	51,1
ПЦ + 10% ЦК-1	17,5	37,5	47,5	14,8	42,7	48,8
ПЦ + 10% ЦК-2	15,0	37,3	43,6	10,5	39,9	51,0
ПЦ + 10% ЦК-3	13,3	31,7	41,4	10,1	39,6	45,4

Условные обозначения: ЦК-1 — цементный камень при температуре обжига 700°C, время обжига 3 ч;

ЦК-2 — цементный камень при температуре обжига 700°C, время обжига 1 ч;

ЦК-3 — цементный камень без обжига;

ПЦ — обычный портландцемент (М500).

от интенсивности и частоты ультразвука, физических свойств жидкости, а также температуры и растворимости газов.

В условиях гидродинамической кавитации для образования и схлопывания пузырьков используется пассивный гидродинамический диспергатор (далее – ПГД). В его конструкцию включены кавитационные тела, представляющие собой металлические стержни круглого сечения, которые при прохождении через сплошность воды разрываются, и образуются кавитационные пузырьки. Для обеспечения высокого давления жидкости используется вертикальный центробежный насос, который обеспечивает давление до 6 атм [9, 10, 11].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

При выполнении работы применялся следующий метод физико-химического анализа – рентгенографический. Работу проводили на приборе ДРОН-3 с гониометром ГУР-8 и медным антикатодом. Идентификация фаз осуществлялась по международной картотеке JCPDS. Фазовый состав анализируемых

образцов определяется по положению и интенсивности соответствующих дифракционных линий на рентгенограммах. При количественном анализе измеряли интегральную интенсивность наиболее выраженных дифракционных пиков соответствующих соединений.

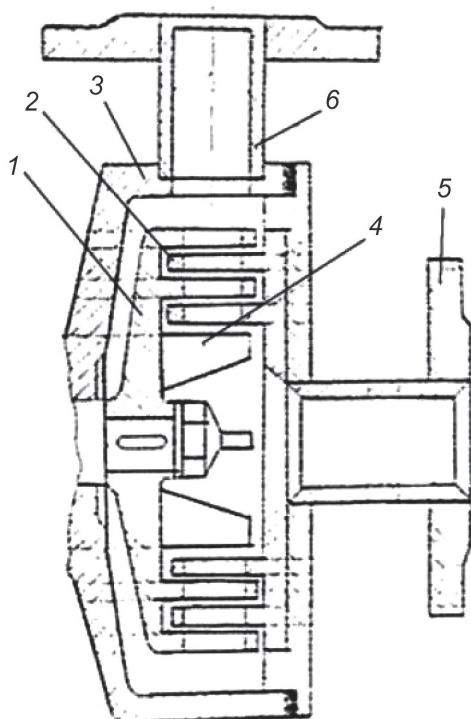
Исследуемый старый бетон (приблизительно три года твердения) был раздроблен до величины 5–25 мм, далее был подвергнут обжигу при температуре 700°C, после чего измельчался вручную в железной ступке. Далее испытуемый материал просеивали через сито 008.

Сравнительный анализ рентгенограмм (рис. 2, 3) исследуемого вторичного цементного камня показал, что наборы основных дифракционных максимумов на рентгенограммах соответствуют данным международной картотеки JCPDS, а также таблицам по межплоскостным расстояниям (d , Å) [8].

ПРОВЕДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рентгенограмме исходного вторичного цементного камня присутствуют преобладающие

Импульсные режимы



Роторно-пульсационный аппарат: 1 – ротор; 2 – статор; 3 – корпус; 4 – крыльчатка; 5 – фланец; 6 – штуцер

Гидродинамическая активация

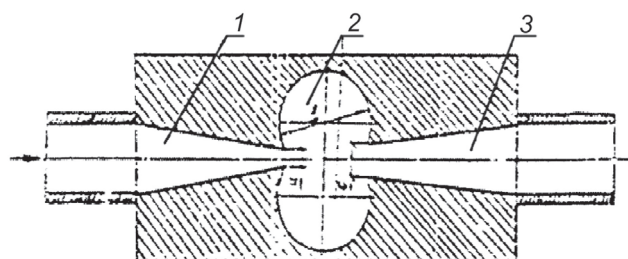
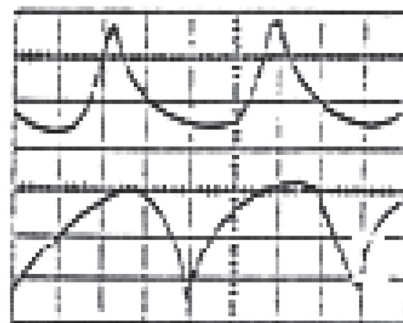
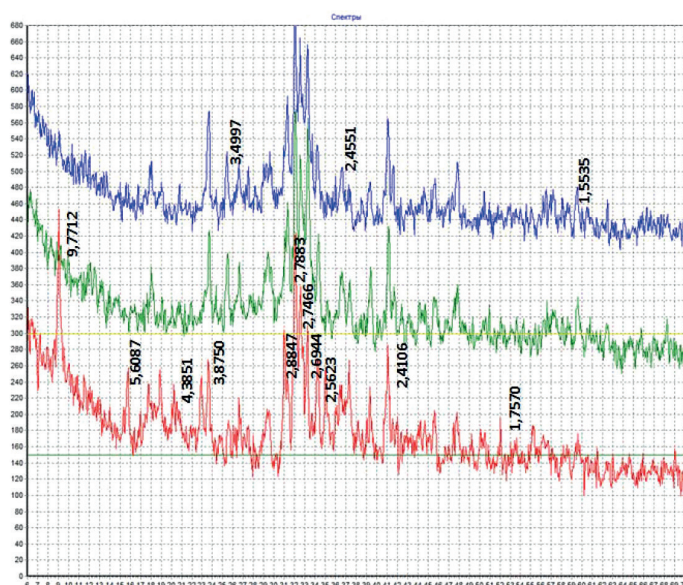


Схема гидродинамического излучателя ГДИ: 1 – входное сопло; 2 – резонаторные камеры; 3 – выходное сопло



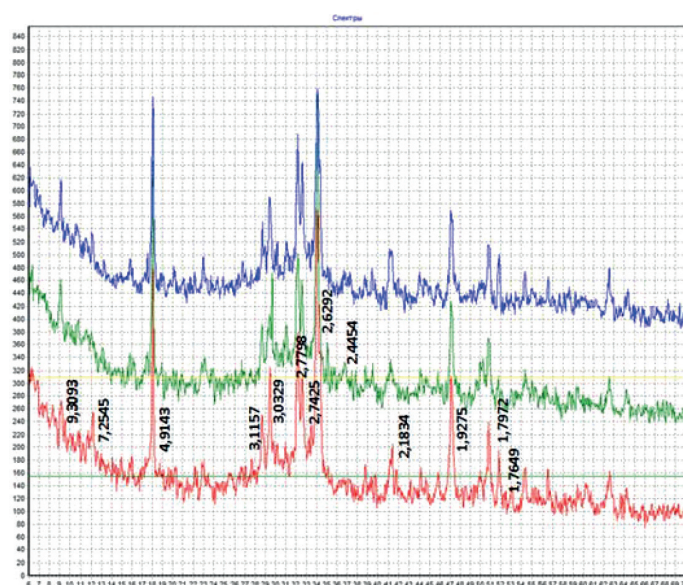
Вид импульсов давления, формируемых в среде в двух резонаторных камерах ГДИ

Рис. 1. Волновые процессы активации



- Старый цементный камень подверженный обжигу (700°C, 3 ч)
- Старый цементный камень подверженный обжигу (700°C, 1 ч)
- Старый цементный камень (~3 года твердения)

Рис. 2. Рентгенограммы исходного и обожженного вторичного цементного камня



- ПЦ+10% (обжиг 3 ч при t 700°C)
- ПЦ+10% (без обжига)
- Контрольный образец (ПЦ 500)

Рис. 3. Рентгенограммы образцов с добавкой (10%) после 90 суток твердения

дифракционные максимумы с $d = 9,7712; 5,6087; 3,8750; 4,3851 \text{ \AA}$, указывающие на присутствие в нем этtringита, четырехкальциевого тринадцативодного гидроалюмината с $d = 2,8847 \text{ \AA}$, четырехкальциевого девятнадцативодного гидроалюмината с $d = 2,7883 \text{ \AA}$; гидросиликата кальция с $d = 2,5623; 2,4106; 1,7570 \text{ \AA}$, алита с $d = 2,7466; 2,6944 \text{ \AA}$.

После обжига наблюдается разложение этtringита, частичное разложение гидросиликата кальция. На рентгенограмме после термообработки заметно появление гидроксида кальция с остатком клинкера.

Затем сравниваем рентгенограммы образцов, полученных с добавкой 10% вторичного заполнителя, с контрольным образцом (ПЦ 500).

По данным, представленным на рис. 2 на рентгенограмме контрольного образца (ПЦ 500), присутствуют дифракционные максимумы этtringита с $d = 9,3093; 7,2545; 2,7798; 2,1834; 1,7972 \text{ \AA}$, четырехводного гидрата монобазиевого алюмината с $d = 4,9143; 1,9275 \text{ \AA}$, портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с $d = 3,1157; 2,6292 \text{ \AA}$, алита с $d = 2,7425; 3,0329; 1,7649 \text{ \AA}$. После введения добавки 10% вторичного цементного камня наблю-

дается присутствие гексагонального восьмиводного гидроалюмината кальция с $d = 2,4454 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С начала 2000-х годов начаты работы по проблеме и особенностях наноструктурированных многотон-

нажных материалов. В этом случае наноструктуры охватывают не весь объем материалов, а как бы образуют наноструктурные слои в общем объеме материала. Поэтому можно было ожидать получение дополнительных структурных связей, повышение прочности массивных материалов и улучшение технических свойств в 2–2,5 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Головин Н.Г., Алимов Л.Н., Воронин В.В., Пуляев С.М. Повторное использование — одно из направлений решения экологической проблемы при производстве изделий и конструкций из бетона // Бетон и железобетон — пути развития. — М. — 2005. — Т. 5. — С. 194–203.
2. Гусев Б.В. Дробление железобетонных изделий и вторичное использование бетона / Б.В. Гусев, В.Д. Кудрявцева // Техника и технология силикатов. — 2013. — № 2, Т. 20. — С. 25–28.
3. Гусев Б.В., Кудрявцева В.Д. Методы дробления железобетонных изделий и вторичное использование бетона // Бетон и железобетон — взгляд в будущее: научные труды III Всероссийской (II Международной) конференции по бетону и железобетону в 7 томах. — 2014. — С. 274–279.
4. Материалы симпозиума Durability and Sustainability of Concrete Structures (DSCS-2018).
5. Тиртыгин В.Н., Скрипник В.П., Собгайда Н.А., Шайхиев И.Г. Получение вяжущих и сырьевой шихты из бетонного лома // Вестник технологического университета. — 2015. — Т. 18, в. 7. — С. 203–208.
6. Сайдумов М.С. Отсевы дробления бетонного лома и горных пород для получения бетонных композитов: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. — Грозный, 2012.
7. Гусев Б.В. Возможность вторичного применения бетонолома / Б.В. Гусев, Ю.Р. Кривобородов, В.А. Потапова // Техника и технология силикатов. — 2020. — № 1, Т. 27. — С. 28–31.
8. Генералов М.Б. Криохимическая нанотехнология. — М.: Академкнига, 2006. — 325 с.
9. G.Y. Li, P.M. Wang, X. Zhao. Mechanical behavior and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes. Carbon. — 2005. — Vol. 43. P. 1239–1245.
10. Гусев Б.В. Развитие нанонауки и нанотехнологий // Международная научно-техническая конференция «Композиционные строительные материалы. Теория и практика». — Пенза: Поволжский дом знаний, 2007. — С. 70–73.
11. Гусев Б.В. Перспективные технологии при производстве сборного железобетона. Монография. — 2-е издание. — Ижевск. — 2015. — 206 с.
12. Гиллер Я.Л. Таблицы межплоскостных расстояний. — М: Недра, 1966. — 360 с.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Гусев Борис Владимирович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедры «Строительные материалы и технологии», Российский университет транспорта, Москва, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2718-9539>, e-mail: info-rae@mail.ru

Кудрявцева Виктория Давидтбеговна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные материалы и технологии», Российский университет транспорта, Москва, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5090-4839>, e-mail: ruslavik@rambler.ru

Потапова Виктория Аркадьевна, аспирант, Российский университет транспорта, Москва, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8538-9697>, e-mail: potapova-vika92@mail.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 02.09.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 06.10.2020.

Статья принята к публикации: 08.10.2020.



The supramolecular impact mechanism of polycarboxylate superplasticizers on controlled hardening construction of nanocomposites

R.M. Khalikov* , O.V. Ivanova , L.N. Korotkova , D.A. Sinitsin

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

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

ABSTRACT: Introduction. The use of modifying nano-additives in the production of binding building materials is one of the most effective ways to control the technological parameters of concrete by conducting good control of the rheological characteristics reliability. Plasticizing additives increase the water-holding capacity of building compositions, which leads to the dispersed nanosystems stability. This article is focused on examining the physical and chemical mechanisms of the supramolecular effects of polycarboxylate ethers on technological and rheological characteristics of cement nanobinders. **Methods and materials.** This study describes controlled hardening processes of concrete nanocompositions with demanded technological characteristics in the presence of highly effective plasticizers. Moreover, this paper carries out the analysis of the innovative trends in regulating the consistency of building nanocomposites with the use of new comb-like polycarboxylate esters, which as superplasticizers allow to purposefully influence the kinetics of structure formation of cement nanocomposites. **Results.** Electrostatic and steric repulsion mechanisms, as well as the dispersing effects of innovative and traditional plasticizing nanoparticles, affect the adsorption and diffusion layers of the hydrated cement nanobinders ultrastructure. The most effective plasticizing properties are shown by comb-like polycarboxylate esters (CPE) with a linear chain molecular weight of ≈ 12000 g/mol and a length of side branches which correspond to a molecular weight of ≈ 750 g/mol. The supramolecular mechanism of nanosteric van der Waals repulsive forces begins to be detected at a distance of ≈ 11 nm, and the elasticity of the lateral branches of innovative CPE is ≈ 5 nm. Individual segments of CPE macromolecules enter the diffuse layer of dispersed nanosystems due to lateral interactions of anions of functional groups, hydrophobic fragments, etc.; they enhance the plasticizing effect of cement binders in concrete nanocompositions. **Discussion.** When using superplasticizing CPE, the density of concrete nanocomposites can be increased by reducing the amount of water mass to the cement mass ratio to the optimal 0.3; at the same time, technological pumpability and reliability control of the joint hardening kinetics with fillers are preserved within the framework of the technological problems system solutions concept. Supramolecular interaction of «anchoring» functional groups of polyacrylic acid containing solid phase cations of cement microparticles, fractal clusters of calcium hydrosilicates and simultaneous steric stabilization of polyethylene glycol radicals give the necessary rheological characteristics to construction nanocompositions and allow the construction of high-strength 55–80 MPa building materials. **Conclusions.** The branched comb-like nanostructure of polycarboxylate esters exhibits effective technological characteristics of superplasticizers for concrete, building mortars and dry building mixes.

KEYWORDS: cement nanobinders, superplasticizers, polycarboxylates, reliability management, concrete structure formation.

FOR CITATION: Khalikov R.M., Ivanova O.V., Korotkova L.N., Sinitsin D.A. Supramolecular impact mechanism of polycarboxylate superplasticizers on controlled hardening building nanocomposites. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(5): 250–255. Available from: doi:10.15828/2075-8545-2020-12-5-250-255.

INTRODUCTION

The use of modifying nano-additives in the production of binding building materials is one of the most effective ways to control the technological parameters of concrete by conducting good control of the rheo-

logical characteristics reliability. Plasticizing additives increase the water-holding capacity of building compositions, which leads to the dispersed nanosystems stability. In the production of self-compacting concrete, high-performance superplasticizers are used, which are based on comb-like polycarboxylate ethers (CPE) system

hardening that can significantly increase the technological saving time of concrete nanocomposites and strength of building structures by 1.5–2 times [1, 2].

This article is focused on examining the physical and chemical mechanisms of the supramolecular effects of polycarboxylate ethers on technological and rheological characteristics of cement nanobinders.

METHODS AND MATERIALS

Currently, traditional plasticizers based on lignosulfonates and sulfated melamine and naphthalene formaldehyde polymers are used to reduce energy consumption and labor intensity in the production of concrete mixtures. The inclusion of conventional plasticizers in the concrete mix allows to increase mobility and workability while maintaining the necessary rheological characteristics, i.e., to reduce the consumption volume of the mixing water. Electrostatic and steric mechanisms of repulsion, as well as dispersing effects (water reduction, reduction of hydration time, etc.) of nanoplasticizing additives affect the adsorption and diffusion layers of cement nanobinders. However, the plasticizing effect of using traditional nano-additives is limited in time due to rapid adsorption of cement microparticles, surface screening and reduced hydration processes, and as a result, their dispersing efficiency decreases.

Therefore, the component composition of lignosulfonate, synthetic melamine- and naphthalene-formaldehyde macromolecular traditional plasticizers are mixed with regulators of technological parameters: setting inhibitors, in particular, to preserve the rheology (viscosity, thixotropy) of modified concrete mixtures. This process leads to some difficulties: the use of complex plasticizers based on sulfated melamine and naphthalene formaldehyde macromolecules with setting inhibitors slows down the kinetics of concrete strength gain, increases the period of formwork turnover, etc. [3–7].

Plasticizing compositions based on innovative CPE are supramolecular complexes made of a macromolecular matrix and various nano-additives that correct the setting and hardening time of calcium hydrosilicates, enhance the speed of strength gain and the ability to conduct concrete work at low sub-zero temperatures [8]. Linear polycarboxylate macromolecules are synthesized by radical polymerization of acrylic acid in an aqueous solution, with comb-like analogues of polycarboxylate esters being technologically obtained by esterification with methoxylated polyethylene glycol of various molecular weights (350–1000 g/mol).

Along with the size of the main chain of the CPE macromolecule, the length of the side chains (ridges) and their frequency play an important role as a superplasticizer (hyperplasticizer) [9, 10]. The most effective plasticizing properties are shown by CPE with the molecular

weight of the linear part of ≈ 12000 g/mol and the length of side chains corresponding to the molecular weight of ≈ 750 g/mol. The van der Waals forces of nanosteric repulsion begin to manifest at a distance of ≈ 11 nm, and the elasticity of the side branches of the CPE is ≈ 5 nm.

RESULTS

Due to the interaction of delocalized negative charges of carboxyl groups of CPE macromolecules with immobilized and partially neutralized calcium cations of cement nanobinders, surface adsorption of the hyperplasticizer is carried out at the initial stage of interaction. As a result, after adsorption of CPE on the surface of hydrated cement microgranules (with size of ≈ 20 –30 microns), microparticles of calcium hydrosilicates begin to repel each other and disperse more strongly. The supramolecular mechanism of action of CPE is based on the physical and chemical “pushing” of a part of water molecules from the adsorption layer on the surface of cement nanobinders to the diffuse layer, which in turn increases the mobility of concrete building material.

Individual segments of CPE macromolecules “come out” and a diffuse layer of dispersed nanosystems enhances the plasticizing effect of cement nanobinders due to lateral interactions (anions of functional groups, hydrophobic fragments, etc.) (Fig. 1). A structured hydrate nanolayer (size ≈ 70 nm) is formed on the calcium hydrosilicates fractal clusters surface (aquacomplexes of tetrahedral polysilicates) of cement microparticles, and the range of mobility retention of concrete building materials increases to 4–5 hours.

The mechanism of plasticizing supramolecular nano-additives CPE action is based on the chemisorption of macromolecules on the surface of cement clinker microparticles and strengthening of electrostatic repulsion. In this case, a double electric layer is formed, which leads to a shift of the ζ -potential values to a more electronegative region, and it contributes to the dispersion of nanobinders due to spatial repulsion [11]. Supramolecular interaction of the CPE “anchor” functional groups with cations of the cement microparticles solid phase and simultaneous steric stabilization by polyethylene glycol radicals gives the necessary rheological characteristics to construction nanocompositions. Voluminous CPE macromolecules are adsorbed on the surface of cement microparticles and enhance dispersion due to steric repulsion (Fig. 2).

Depending on the synthesis conditions, it is possible to obtain CPE macromolecules of different structures of the main and side polyester chains, and this allows us to design effective superplasticizers with a different ratio of the steric factor and the density of the anion charge in the macromolecule, taking into account the composition of the nano-binding building material. The presence

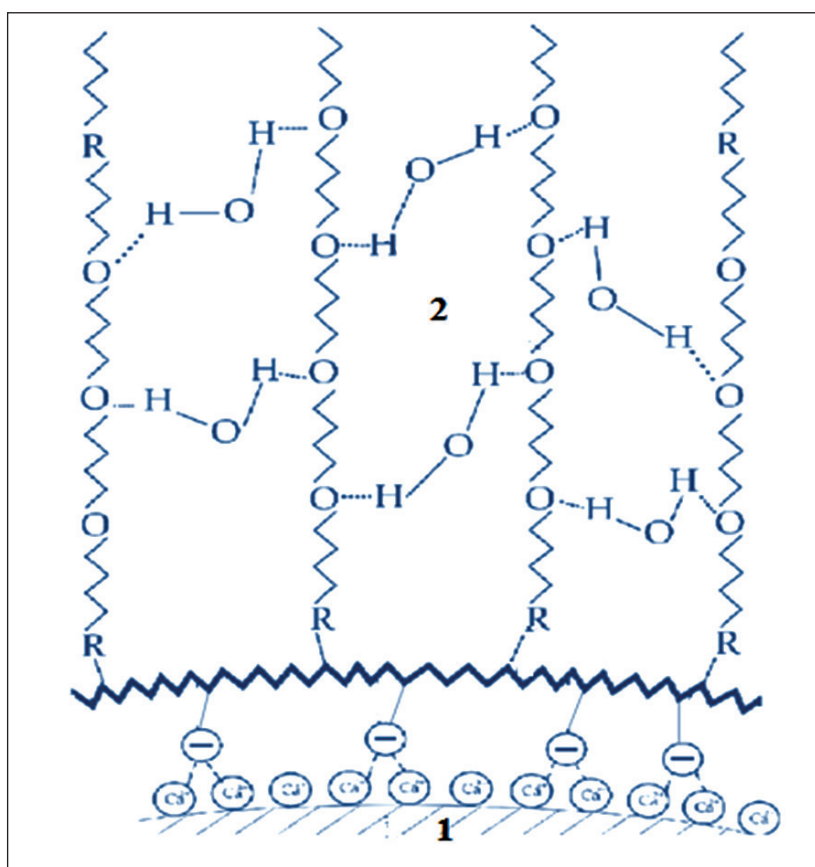


Fig. 1. Scheme of formation of microparticles of calcium hydrosilicates (1) on the surface of fractal clusters of cement binders of a comb-like polycarboxylate esters adsorption nanolayer (2)

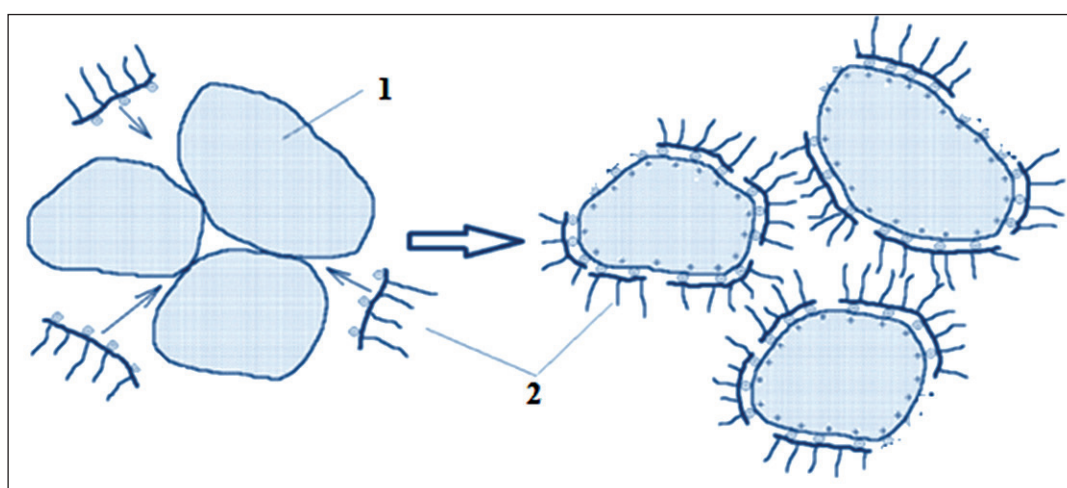


Fig. 2. Supramolecular mechanism of action on cement nanobinders (1) macromolecules of comb-like polycarboxylate esters (2)

of ion charges of the main chain of CPE macromolecules provides the formation of an electrostatic effect, while the side ridges cause spatial repulsion, which increases

the dispersing effect of the supramolecular mechanism: the interphase energy of adhesion of cement nanobinders decreases, the degree of disaggregation increases.

DISCUSSION

The economic use of plasticizing nano-additives in concrete production is technologically feasible, since it allows managing the reliability of the strength set of construction nanocomposites based on fractal clusters of calcium hydrosilicates of cement binders. Using superplasticizing CPE, it is possible to increase the density of concrete nanocomposites by reducing the amount of water mass to the cement mass ratio (water/Portland cement) to an optimal 0.3, while maintaining good pumpability and managing the reliability of uniformity. A comparative study of the effect of innovative compatible CPE in the amount of 0.1 to 0.9% on the mobility of the concrete composition, which was determined by measuring the cone sediment (Fig. 3) on the physical and chemical kinetics of hardening of cement nanobinders showed that they are superior in technological parameters to traditional lignosulfonate, melamine and naphthalene formaldehyde polymers.

To date, there is no universal plasticizing nano-additive that demonstrates the same high efficiency regardless of the characteristics of the feedstock and the production technology of cement binders. The main drawback of using superplasticizers is air extraction (5% or more), and this problem is solved by adding defoamers or air-removing nano-additives. For each specific case of a cement nanobinder, it is necessary to select a superplasticizer component in accordance with the operational parameters of the technology for producing concrete composites of controlled hardening with fillers.

Supramolecular CPE with an increased electrostatic effect interact faster with hydrated cement nanowires and are able to exert an intensifying effect on the hydration processes. As a result, this leads to accelerated growth of fractal nanoparticles [12] on the surface of clinker particles and increases the strength of the concrete nanocomposite for 8–12 hours. Despite the higher price of CPE in a comprehensive assessment, which takes into account the factors of quality, technological parameters, savings of cement binders, etc., the cost of concrete nanocomposites using polycarboxylate hyperplasticizers [13, 14] is lower than using cheaper lignosulfonates based on sulfated melamine and naphthalene formaldehyde macromolecules.

At minimum dosages, compatible CPE allows ensuring the non-layability and workability [15, 16] of concrete compositions and their high performance characteristics, including increased corrosion resistance. This is important from both the economic point of view and from the point of view of controlled increase in the technological characteristics of concrete or other building mixes (such as gypsum [17], cement, etc.), in particular, reducing their creep and shrinkage deformations, as well as the possibility of obtaining high-strength (55–80 MPa) building materials by controlled hardening.

New effective plasticizing nano-additives [18–22] are increasingly used in the construction industry, for example, to control the rheological behavior of dispersed systems in the process of 3D printing; in the production of self-compacting concrete nanocompositions: the du-

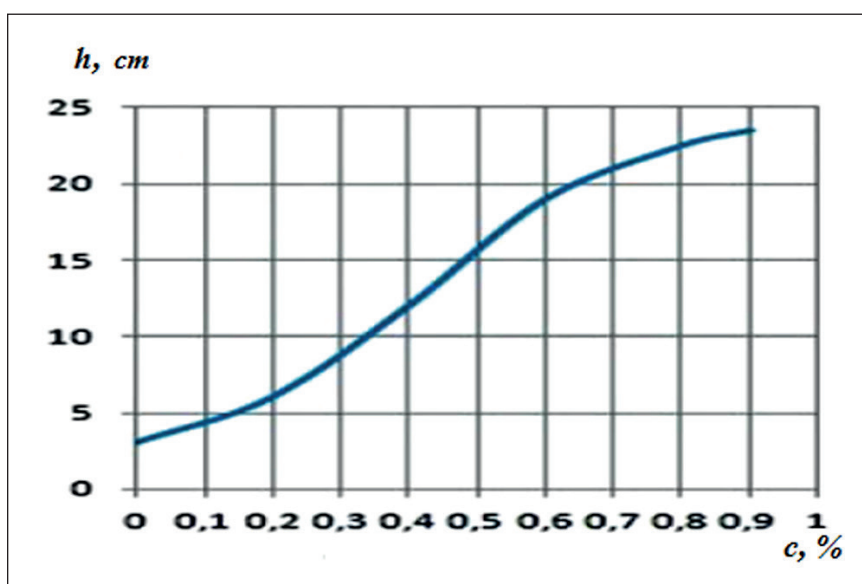


Fig. 3. The effect of superplasticizer concentration (c) on mobility (cone sediment – h) of a concrete nanocomposition with a water / cement ratio = 0.3

rability of building structures is enhanced, and the initial disadvantages of CPE, such as air entrainment, slowing down of hydration (hardening) and high cost, have now been successfully overcome. The main functional purpose of modern hyperplasticizers is to reduce the viscosity of the concrete mix to a highly mobile consistency, which ensures controlled pumpability. It should also be noted that the innovative CPE in demand is effectively used in the modern resource-saving construction industry for the disposal of man-made waste, including waste ash [23–25].

CONCLUSION

In conclusion, it should be stated that the branched comb-like nanostructure of polycarboxylate esters exhibits effective technological characteristics of superplasticizers for concrete, building mortars and dry building mixes. The use of cost-effective CPE makes it possible to purposefully regulate the processes of structure formation (control the reliability of hardening) due to electrostatic and steric mechanisms of influence and create high-quality composite building materials for various purposes.

REFERENCES

1. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanomodification of cement-based composites in the technological life cycle. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12 (3): 130–139. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139).
2. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. et al. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*. 2011; 41(12): 1208–1223. Available from: [doi: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.09.011).
3. Gasiev A.A., Beppaev Z.U., Khasauov Yu.M. Research of dynamics and level of strength set of concrete laid in steel fixed formwork. *Construction mechanics of engineering structures*. 2015; 6: 70–76. (In Russian).
4. Afanasiev G. A. Preservation of technological and rheological properties of concrete mixtures during transportation, feeding and laying in formwork systems. *Technologies of concrete*. 2018; 5–6: 32–35. (In Russian).
5. Zhuravleva M.I., Ivanova O.V., Khalikov R.M. Management of technological characteristics of binding materials with polycarboxylate superplasticizers. In: *Comp. XII International Conf. “Actual problems of science and technology-2019”*. Vol. 2. Ufa: Publishing house «USPTU», 2019. p. 111–113. (In Russian).
6. Paul S.C., Rooyen A.S., Gideon P.A. et al. Properties of cement – based composites using nanoparticles: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*. 2018; 189: 1019–1034. Available from: [doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062).
7. Alenichev M.K., Drozhzhennikova E.B., Levin A.D., Nagaev A.I. Patent 2714751 RU IPC C1. Method for evaluating the aggregation of nanoparticles in colloidal solutions. 2020. No. 5. (In Russian).
8. Minakov Yu.A., Kononova O.V., Anisimov S.N., Gryazina M.V. Control of concrete hardening kinetics at negative temperatures. *Fundamental research*. 2013; 4–2: 307–311. (In Russian).
9. Bogdanov R.R., Pashaev A.V., Zhuravlev M.V. Influence of plasticizing additives based on polycarboxylate ether and polyaryl on the physical and technical properties of cement compositions. *Bulletin of the technological University*. 2018; 21(11): 45–49. (In Russian).
10. Sivtsov E.V., Gostev A.I., Rodionova V.D. et al. Synthesis and properties of superplasticizers of cement mixtures based on acrylic acid copolymers with methoxypolyethylene glycol methacrylates. *Izvestia of the Saint Petersburg State technological Institute (Technical University)*. 2018; 47: 50–56. (In Russian).
11. Yamada K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers. *Cement and Concrete Research*. 2011; 41: 793–798.
12. Sinitin D.A., Khalikov R.M., Bulatov B.G. et al. Technological approaches to directed structure formation of construction nanocomposites with increased corrosion resistance. *Nanotechnologies in Construction*. 2019; 11(2): 153–164. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164).
13. Dalas F., Pourchet S., Rinald D. et al. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C_3A – $CaSO_4$ hydration. *Cement and Concrete Research*. 2015; 69: 105–113. Available from: [doi: 10.1016/j.cemconres.2014.12.007](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.12.007).
14. Ivanov L.A., Kapustin I.A., Borisova O.N., Pisarenko Zh.V. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part II. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(2): 71–76. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76).

15. Skripkyunas G., Yakovlev G.I., Karpova E.A. et al. Changes in the rheological properties of nanomodified cement systems over time. *Industrial and civil construction*. 2017; 2: 43–50. (In Russian).
16. Samchenko S.V., Zemskova O.V., Kozlova I.V. Model and mechanism of stabilization of carbon nanotubes with a polycarboxylate-based plasticizer. *Vestnik MSBU*. 2017; 12(7): 724–752. (In Russian).
17. Khalikov R.M., Sinitsina E.A., Silantyeva E.I. et al. Modifying intensification of the hardening of extruded construction gypsum nanocomposites. *Nanotechnologies in Construction*. 2019; 11(5): 549–560. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2019-11-5-549-560](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-5-549-560).
18. Mikhailova N.N., Krasko S.A., Bogomazova A.A., Shavshukova S.Yu. Basic heterocyclic and bioorganic compounds. Ufa: USPTU, 2013. 98 p. (In Russian).
19. Zotkin A.G. Criteria for the effectiveness of superplasticizers in concrete. *Technologies of concrete*. 2017; 3–4: 31–35. (In Russian).
20. Slavcheva G.S., Artamonova O.V. The rheological behavior of disperse systems for 3D printing in construction: the problem of control and possibility of «nano» tools application. *Nanotechnologies in Construction*. 2018; 10(3): 107–122. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122). (In Russian).
21. Ivanova O.V., Korotkova L.N., Khalikov R.M. Innovative approaches to quality management of plasticizing additives creation. *Comp. 10th All-Russian Conf. “Modern innovations in science and technology”*. Kursk: SWSU, 2020. p. 131–134. (In Russian).
22. Sinitsin D.A., Babkov V.V., Sahib Gareev R.R. et al. Application of self-compacting concrete mixes in the construction practice of the Republic of Bashkortostan. *Construction Materials*. 2019; 12: 45–51. Available from: [doi: 10.31659/0585-430X-2019-777-12-45-51](https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-777-12-45-51). (In Russian).
23. Khalikov R.M., Ivanova O.V. Technological schemes for solving environmental problems of regional production of materials. *Nauka-Rastudent.ru*. 2014; 3(03): 10. (In Russian).
24. Chernishov E.M., Artamonova O.V., Slavcheva G.S. Nanotechnological applied tasks of the increase in the efficiency of the hardening processes of cement concrete. *Nanotechnologies in Construction*. 2017; 9(1): 25–41. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41). (In Russian).
25. Gusev B.V. Concrete with fillers of various dispersion and their nanomodification. *Nanotechnologies in Construction*. 2019; 11(4): 384–393. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393).

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Rauf M. Khalikov, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor at the Building Constructions Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7584-5516>, e-mail: rauf_khalikov@mail.ru

Olga V. Ivanova, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Management and service in technical systems Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8366-2004>, e-mail: olgachemist@mail.ru

Lyudmila N. Korotkova, Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor at the Environmental protection and rational use of natural resources Department, Ufa, State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1402-7610>, e-mail: korotkova-lyuda76@mail.ru

Dmitry A. Sinitsin, Cand. Sci. (Eng.), Associate Professor at the Building Constructions Department, Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia, e-mail: d4013438@yandex.ru

Authors declare the absence of any competing interests.

Received: 26.08.2020.

Revised: 23.09.2020.

Accepted: 25.09.2020.



Супрамолекулярный механизм влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на управляемое твердение строительных нанокомпозитов

Р.М. Халиков* , О.В. Иванова , Л.Н. Короткова , Д.А. Синицин

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

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

РЕЗЮМЕ: Введение. Использование модифицирующих нанодобавок при производстве вяжущих стройматериалов является одним из наиболее эффективных способов управления технологическими параметрами бетонов с помощью качественного управления надежностью реологических характеристик. Пластифицирующие добавки повышают водоудерживающую способность строительных композиций, что ведет к устойчивости дисперсных наносистем. Данная статья нацелена на рассмотрение физико-химических механизмов супрамолекулярного воздействия поликарбоксилатных эфиров на технологические и реологические характеристики цементных нановяжущих. **Методы и материалы.** Рассмотрены процессы управляемого твердения бетонных наноконструкций с востребованными технологическими характеристиками в присутствии высокоэффективных пластификаторов. Проанализированы инновационные тренды регулирования консистенции строительных наноконструкций с использованием новых гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров, которые в качестве суперпластификаторов позволяют целенаправленно воздействовать на кинетику структурообразования цементных нановяжущих. **Результаты.** Электростатические и стерические механизмы отталкивания, а также диспергирующие эффекты инновационных и традиционных пластифицирующих нанодобавок влияют на адсорбционные и диффузионные слои ультраструктуры гидратированных цементных нановяжущих. Наиболее эффективные пластифицирующие свойства проявляют гребнеобразные поликарбоксилатные эфиры (ГПЭ) с молекулярной массой линейной цепи ≈ 12000 г/моль и длиной боковых ответвлений (соответствующих молекулярной массе ≈ 750 г/моль). Супрамолекулярный механизм наностерических Ван-дер-Ваальсовых сил отталкивания начинают обнаруживаться на расстоянии ≈ 11 нм, а эластичность боковых ответвлений инновационных ГПЭ – ≈ 5 нм. Отдельные сегменты макромолекул ГПЭ выходят в диффузный слой дисперсных наносистем; за счет латеральных взаимодействий анионов функциональных групп, гидрофобных фрагментов и т.п. усиливают пластифицирующий эффект цементных вяжущих в бетонных наноконструкциях. **Обсуждение.** При использовании суперпластификаторов ГПЭ за счет уменьшения количества массы воды к соотношению массы цемента до оптимального 0,3 можно увеличить плотность бетонных наноконструкций; при этом сохраняется технологичная перекачиваемость и управление надежностью кинетики совместного твердения с наполнителями в рамках концепции системных решений технологических проблем. Супрамолекулярное взаимодействие «якорных» функциональных групп полиакриловой кислоты с катионами твердой фазы цементных микрочастиц, фрактальных кластеров гидросиликатов кальция и одновременная стерическая стабилизация полиэтиленгликольными радикалами придают необходимые реологические характеристики строительным наноконструкциям и позволяют конструировать высокопрочные 55–80 МПа стройматериалы. **Заключение.** Разветвленная гребнеобразная наноструктура поликарбоксилатных эфиров проявляет эффективные технологические характеристики суперпластификаторов для бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: цементные нановяжущие, суперпластификаторы, поликарбоксилаты, управление надежностью, структурообразование бетонов.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Халиков Р.М., Иванова О.В., Короткова Л.Н., Синицин Д.А. Супрамолекулярный механизм влияния поликарбоксилатных суперпластификаторов на управляемое твердение строительных наноконструкций // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 5. – С. 250–255. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-250-255.

ВВЕДЕНИЕ

Использование модифицирующих нанодобавок при производстве вяжущих строительных материалов является одним из наиболее эффективных способов управления технологическими параметрами бетонов с помощью качественного управления надежностью реологических характеристик. Пластифицирующие добавки повышают водоудерживающую способность строительных композиций, что ведет к устойчивости дисперсных наносистем. Для производства самоуплотняющихся бетонов употребляются высокоэффективные суперпластификаторы на базе гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров (ГПЭ), наномодифицирование которыми позволяет значительно увеличить время технологического сохранения консистенции бетонных наноконпозиций и прочность строительных конструкций в 1,5–2 раза [1, 2].

Данная статья нацелена на рассмотрение физико-химических механизмов супрамолекулярного воздействия поликарбоксилатных эфиров на технологические и реологические характеристики цементных нановяжущих.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время для снижения энергозатрат и трудоемкости в производстве бетонных смесей используют традиционные пластификаторы на основе лигносульфонатов, сульфированных меламин- и нафталинформальдегидных полимеров. Включение обычных пластификаторов в бетонную смесь позволяет увеличить подвижность и удобоукладываемость при сохранении необходимых реологических характеристик, т.е. уменьшить расходный объем воды затворения. Электростатический и стерический механизмы отталкивания, а также диспергирующие эффекты: водоредуцирование, замедление гидратации и др. нанопластифицирующих добавок влияют на адсорбционные и диффузионные слои цементных нановяжущих. Тем не менее, пластифицирующий эффект от употребления традиционных нанодобавок ограничен во времени вследствие быстрой адсорбции на цементных микрочастицах, экранирования поверхности и снижения гидратационных процессов, а в результате уменьшается их диспергирующая эффективность.

Поэтому в компонентный состав лигносульфонатных, синтетических меламин- и нафталинформальдегидных макромолекулярных традиционных пластификаторов дополнительно вводят регуляторы технологических параметров: в частности, замедлители схватывания для сохранения реологии (вязкости, тиксотропии) модифицированных бетонных смесей. При этом возникают побочные трудности:

использование комплексных пластификаторов на основе сульфированных меламин- и нафталинформальдегидных макромолекул с регуляторами схватывания замедляет кинетику набора прочности бетона, увеличивает период оборачиваемости опалубки и т.д. [3–7].

Пластифицирующие композиции на базе инновационных ГПЭ представляют собой супрамолекулярные комплексы из макромолекулярной матрицы и разнообразных нанодобавок, корректирующих сроки схватывания и твердения гидросиликатов кальция, усиливающие скорость набора прочности и способность проведения бетонных работ при низких минусовых температурах [8]. Линейные поликарбоксилатные макромолекулы синтезируют путем радикальной полимеризации акриловой кислоты в водном растворе, а гребнеобразные аналоги поликарбоксилатных эфиров технологически получают методом этерификации с метоксилированным полиэтиленгликолем различной молекулярной массы (350–1000 г/моль).

Наряду с размером основной цепи макромолекулы ГПЭ, важную роль в качестве суперпластификатора (гиперпластификатора) играют длины боковых цепочек (гребней) и их частота [9, 10]. Наиболее эффективные пластифицирующие свойства проявляют ГПЭ с молекулярной массой линейной части ≈ 12000 г/моль и длиной боковых цепочек, соответствующих молекулярной массе ≈ 750 г/моль. Ван-дер-Ваальсовы силы наностерического отталкивания начинают проявляться на расстоянии ≈ 11 нм, а эластичность боковых ответвлений ГПЭ – ≈ 5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

За счет взаимодействия делокализованных отрицательных зарядов карбоксильных групп макромолекул ГПЭ с иммобилизованными и частично нейтрализованными катионами кальция цементных нановяжущих в начальной стадии взаимодействия осуществляется поверхностная адсорбция гиперпластификатора. В результате после адсорбции ГПЭ на поверхности гидратированных цементных микрогранул (размером ≈ 20 – 30 мкм) микрочастицы гидросиликатов кальция начинают отталкиваться друг от друга и сильнее диспергируются. Супрамолекулярный механизм действия ГПЭ основан на физико-химическом «выталкивании» части молекул воды из адсорбционного слоя на поверхности цементных нановяжущих в диффузный слой, а это увеличивает подвижность бетонного строительного материала.

Отдельные сегменты макромолекул ГПЭ «выходят» в диффузный слой дисперсных наносистем: за счет латеральных взаимодействий (анионов функ-

циональных групп, гидрофобных фрагментов и т.п.) усиливают пластифицирующий эффект цементных нановяжущих. На поверхности фрактальных кластеров гидросиликатов кальция (более корректно аквакомплексов тетраэдрических полисиликатов) цементных микрочастиц (рис. 1) формируется структурированный гидратный нанослой (размером ≈ 70 нм), и диапазон сохраняемости подвижности бетонных стройматериалов увеличивается до 4–5 часов.

Механизм действия пластифицирующих супрамолекулярных нанодобавок ГПЭ основывается на хемосорбции макромолекул на поверхности микрочастиц цементного клинкера и усилении электростатического отталкивания. При этом формируется двойной электрический слой, что приводит к смещению значений ζ -потенциала в более электроотрицательную область и способствует диспергированию нановяжущих за счет пространственного отталкивания [11]. Супрамолекулярное взаимодействие «якорных» функциональных групп ГПЭ с катионами твердой фазы цементных микрочастиц и одновременная стерическая (трехмерная пространственная) стабилизация полиэтиленгликольными радикалами придает необходимые реологические характеристики строительным нанокомпозициям. Объемные макромолекулы ГПЭ адсорбируются на поверхности микрочастиц цемента и усиливают диспергирование за счет стерического отталкивания (рис. 2).

В зависимости от условий синтеза можно получить макромолекулы ГПЭ различной структуры основной и боковых полиэфирных цепей, а это позволяет конструировать эффективные суперпластификаторы с разным соотношением стерического фактора и плотности анионного заряда в макромолекуле с учетом состава нановяжущего строймате-

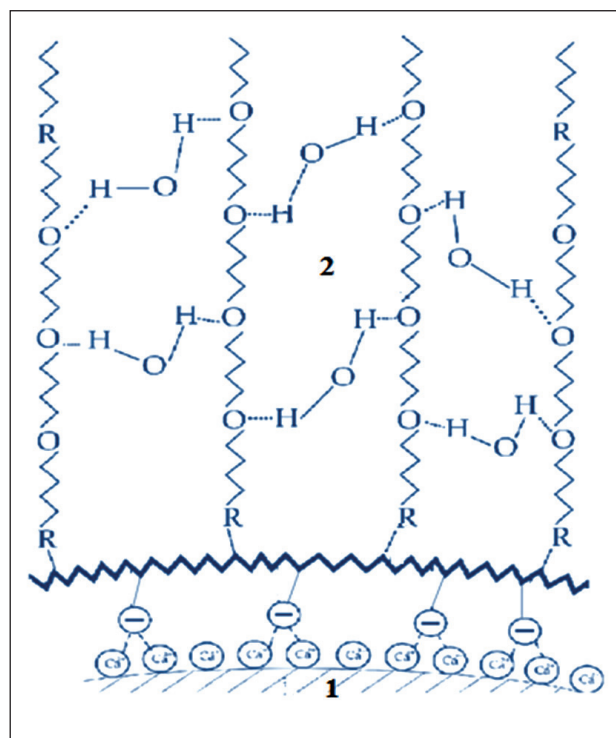


Рис. 1. Схема формирования на поверхности фрактальных кластеров микрочастиц гидросиликатов кальция (1) цементных вяжущих адсорбционного нанослоя гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров (2)

риала. Присутствие ионных зарядов основной цепи макромолекул ГПЭ обеспечивает формирование электростатического эффекта, тогда как боковые гребни вызывают пространственное отталкивание, что усиливает диспергирующее воздействие супра-

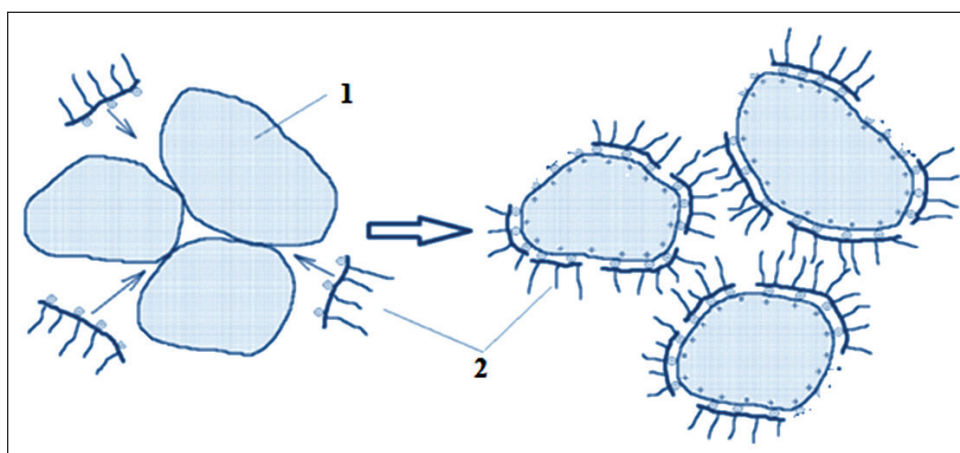


Рис. 2. Супрамолекулярный механизм воздействия на цементные нановяжущие (1) макромолекул гребнеобразных поликарбоксилатных эфиров (2)

молекулярного механизма: межфазовая энергия сцепления цементных нановязущих уменьшается, степень дезагрегации увеличивается.

ОБСУЖДЕНИЕ

Экономическое использование пластифицирующих нанодобавок в бетонном производстве технологично, т.к. позволяет управлять надежностью набора прочности строительных нанокомпозитов на базе фрактальных кластеров гидросиликатов кальция цементных вяжущих. При помощи суперпластифирующих ГПЭ можно увеличить плотность бетонных нанокомпозитов за счет уменьшения количества массы воды к соотношению массы цемента (вода/портландцемент) до оптимального 0,3; при этом сохранить хорошую перекачиваемость и управлять надежностью однородности. Сравнительное исследование влияния инновационных совместимых ГПЭ в количестве от 0,1 до 0,9% на подвижность бетонной композиции, которую определяли измерением осадка конуса (рис. 3) на физико-химическую кинетику твердения цементных нановязущих, показало, что они превосходят по технологическим показателям традиционные лигносульфонатные, меламина- и нафталинформальдегидные полимеры.

На сегодняшний день еще не существует универсальной пластифицирующей нанодобавки, которая демонстрирует одинаково высокую эффективность независимо от характеристик исходного сырья и технологии производства цементных вяжущих. Главный недостаток использования суперпластификаторов – воздухововлечение (5% и более), а эта проблема решается добавлением пеногасителей или воздухоу-

даляющих нанодобавок. Для каждого конкретного случая цементного нановязущего приходится подбирать суперпластификаторный компонент в соответствии с эксплуатационными параметрами технологии получения бетонных композитов управляемого твердения с наполнителями (заполнителями).

Супрамолекулярные ГПЭ с повышенным электростатическим эффектом быстрее взаимодействуют с гидратированными цементными нановязущими и способны оказывать интенсифицирующее действие на процессы гидратации. В качестве результата это приводит к ускоренному росту фрактальных наночастиц [12] на поверхности частиц клинкера и повышению прочности бетонного нанокомпозита в течение 8–12 часов. Несмотря на более высокую цену ГПЭ при комплексной оценке, которая учитывает факторы: качество, технологические параметры, экономию цементных вяжущих и др., себестоимость бетонных нанокомпозитов с использованием поликарбоксилатных гиперпластификаторов [13, 14] получается ниже, чем с использованием более дешевых на базе лигносульфонатов, сульфированных меламина- и нафталинформальдегидных макромолекул.

При минимальных дозировках совместимые ГПЭ позволяют обеспечивать нерасслаиваемость и удобоукладываемость [15, 16] бетонных композиций и их высокие эксплуатационные характеристики, в том числе и повышенную коррозионную устойчивость. Это важно как с экономической точки зрения, так и с точки зрения управляемого повышения технологических характеристик бетонов или других строительных смесей, таких как гипсовые [17], цементные и т.д., в частности, снижения их ползучести и усадочных деформаций, а также возможности получе-

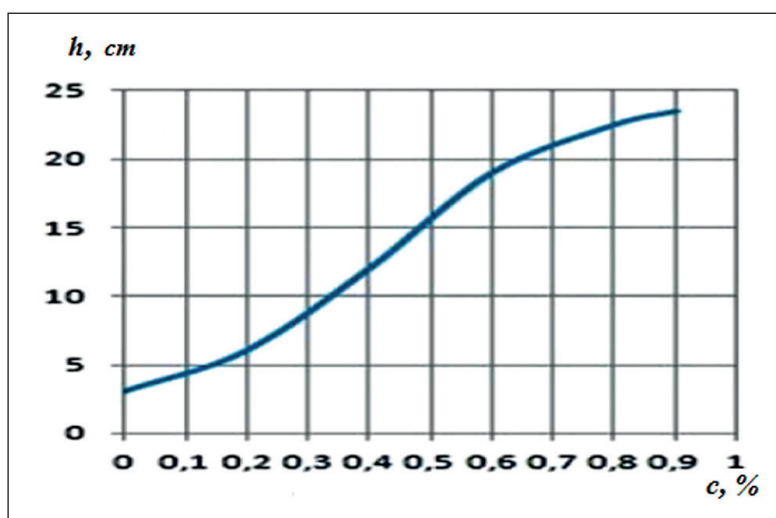


Рис. 3. Влияние концентрации суперпластификатора (с) на подвижность (осадка конуса — h) бетонной нанокомпозиции при соотношении вода/цемент = 0,3

ния высокопрочных (55÷80 МПа) стройматериалов управляемым твердением.

Новые эффективные пластифицирующие нанодобавки [18–22] все шире используются в стройиндустрии, например, для управления реологическим поведением дисперсных систем в процессе 3D-печати; в производстве самоуплотняющихся бетонных нанокомпозиций: при этом усиливается долговечность строительных конструкций, а первоначальные недостатки ГПЭ: вовлечение воздуха, замедление гидратации (твердения) и высокая стоимость — были в настоящее время успешно преодолены. Основное функциональное назначение современных гиперпластификаторов — снижение вязкости бетонной смеси до высокоподвижной консистенции, что обеспечивает управляемую перекачиваемость насосами. Следует также отметить, что востребованные инновационные ГПЭ результативно

используются в современной ресурсосберегающей стройиндустрии для утилизации техногенных отходов, в т.ч. отвальных зол [23–25].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

В заключение можно сделать вывод, что разветвленная гребнеобразная наноструктура поликарбоксилатных эфиров проявляет эффективные технологические характеристики суперпластификаторов для бетона, строительных растворов и сухих строительных смесей. Использование экономичных ГПЭ позволяет целенаправленно управлять надежностью твердения и регулировать процессами структурообразования за счет электростатических и стерических механизмов воздействия и создавать высококачественные композиционные стройматериалы различного назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Наномодифицирование цементных композитов на технологической стадии жизненного цикла // Нанотехнологии в строительстве. — 2020. — Том 12, № 3. — С. 130–139. — DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-3-130-139.
2. Bullard J.W., Jennings H.M., Livingston R.A. et al. Mechanisms of cement hydration // Cement and Concrete Research. — 2011. — V. 41. — No. 12. — P. 1208–1223. DOI: 10.1016/j.cemconres.2010.09.011.
3. Гасиев А.А., Беппаев З.У., Хасауов Ю.М. Исследование динамики и уровня набора прочности бетона, уложенного в стальную несъемную опалубку // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. — 2015. — № 6. — С. 70–76.
4. Афанасьев Г.А. Сохранение технологических и реологических свойств бетонных смесей при транспортировке, подаче и укладке в опалубочные системы // Технологии бетонов. — 2018. — № 5–6. — С. 32–35.
5. Журавлева М.И., Иванова О.В., Халиков Р.М. Управление технологическими характеристиками вяжущих материалов поликарбоксилатными суперпластификаторами // Сб. XII Междунар. конф. «Актуальные проблемы науки и техники-2019». — Уфа: Изд-во «УГНТУ», 2019. — Т. 2. — С. 111–113.
6. Paul S.C., Rooyen A.S., Gideon P.A. et al. Properties of cement — based composites using nanoparticles: A comprehensive review // Construction and Building Materials. — 2018. — V. 189. — P. 1019–1034. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.062.
7. Аленичев М.К., Дрожденникова Е.Б., Левин А.Д., Нараев А.И. Патент 2714751 РФ МПК С1. Способ оценки агрегации наночастиц в коллоидных растворах / 2020. Бюл. № 5.
8. Минаков Ю.А., Кононова О.В., Анисимов С.Н., Грязина М.В. Управление кинетикой твердения бетона при отрицательных температурах // Фундаментальные исследования. — 2013. — № 4–2. — С. 307–311.
9. Богданов Р.Р., Пашаев А.В., Журавлев М.В. Влияние пластифицирующих добавок на основе эфира поликарбоксилата и полиарила на физико-технические свойства цементных композиций // Вестник технологического университета. — 2018. — Т. 21, № 11. — С. 45–49.
10. Сивцов Е.В., Гостев А.И., Родионова В.Д. и др. Синтез и свойства суперпластификаторов цементных смесей на основе сополимеров акриловой кислоты с метоксиполиэтиленгликоль метакрилатами // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). — 2018. — № 47. — С. 50–56.
11. Yamada K. Basics of analytical methods used for the investigation of interaction mechanism between cements and superplasticizers // Cement and Concrete Research. — 2011. — V. 41. — P. 793–798.
12. Синицин Д.А., Халиков Р.М., Булатов Б.Г. и др. Технологические подходы направленного структурообразования нанокомпозитов строительного назначения с повышенной коррозионной устойчивостью // Нанотехнологии в строительстве. — 2019. — Том 11, № 2. — С. 153–164. — DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-2-153-164.
13. Dalas F., Pourchet S., Rinald D. et al. Modification of the rate of formation and surface area of ettringite by polycarboxylate ether superplasticizers during early C_3A – $CaSO_4$ hydration // Cement and Concrete Research. — 2015. — V. 69. — P. 105–113. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.12.007.

14. Иванов Л.А., Капустин И.А., Борисова О.Н. и др. 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](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-2-71-76).
15. Скрипкюнас Г., Яковлев Г.И., Карпова Е.А. и др. Изменение реологических свойств наномодифицированных цементных систем во времени // Промышленное и гражданское строительство. – 2017. – № 2. – С. 43–50.
16. Самченко С.В., Земскова О.В., Козлова И.В. Модель и механизм стабилизации углеродных нанотрубок пластификатором на поликарбоксилатной основе // Вестник МГСУ. – 2017. – Т. 12, № 7. – С. 724–752.
17. Халиков Р.М., Синицина Е.А., Силантьева Е.И. и др. Модифицирующее усиление твердения прессованных строительных гипсовых нанокомпозитов // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 5. – С. 549–560. – DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-5-549-560](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-5-549-560).
18. Михайлова Н.Н., Красько С.А., Богомазова А.А., Шавшукова С.Ю. Базовые гетероциклические и биоорганические соединения. – Уфа: УГНТУ, 2013. – 98 с.
19. Зоткин А.Г. Критерии эффективности суперпластификаторов в бетоне // Технологии бетонов. – 2017. – № 3–4. – С. 31–35.
20. Славчева Г.С., Артамонова О.В. Реологическое поведение дисперсных систем для строительной 3D-печати: проблема управления и возможности арсенала «нано» // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 107–122. – DOI: [10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-107-122).
21. Иванова О.В., Короткова Л.Н., Халиков Р.М. Инновационные подходы управления качеством создания пластифицирующих добавок // Сб. 10-й Всерос. конф. «Совр. инновации в науке и технике». – Курск: ЮЗГУ, 2020. – С. 131–134.
22. Синицин Д.А., Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р. и др. Применение самоуплотняющихся бетонных смесей в практике строительства Республики Башкортостан // Строительные материалы. – 2019. – № 12. – С. 45–51. – DOI: [10.31659/0585-430X-2019-777-12-45-51](https://doi.org/10.31659/0585-430X-2019-777-12-45-51).
23. Халиков Р.М., Иванова О.В. Технологические схемы решения экологических проблем регионального производства материалов // Nauka-Rastudent.ru. – 2014. – № 3(03). – С. 10.
24. Чернышов Е.М., Артамонова О.В., Славчева Г.С. Прикладные нанотехнологические задачи повышения эффективности процессов твердения цементных бетонов // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – Том 9, № 1. – С. 25–41. – DOI: [10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-1-25-41).
25. Гусев Б.В. Бетоны с наполнителями различной дисперсности и их наномодификация // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 4. – С. 384–393. – DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-4-384-393).

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Халиков Рауф Музагитович, кандидат химических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», архитектурно-строительный институт, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7584-5516>, e-mail: rauf_khalikov@mail.ru

Иванова Ольга Владимировна, кандидат технических наук, доцент кафедры «Управление и сервис в технических системах», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8366-2004>, e-mail: olgachemist@mail.ru

Короткова Людмила Николаевна, кандидат химических наук, доцент кафедры «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1402-7610>, e-mail: korotkova-lyuda76@mail.ru

Синицин Дмитрий Александрович, кандидат технических наук, доцент кафедры «Строительные конструкции», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Россия, e-mail: d4013438@yandex.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 26.08.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 23.09.2020.

Статья принята к публикации: 25.09.2020.



Main routes of the porous composite materials creation

P.G. Kudryavtsev

KUD Industries PN Ltd – Israel Nanotechnology Technology Research Center, Haifa, Israel

Corresponding author: e-mail: pgkudr89@gmail.com

ABSTRACT: This paper is devoted to an overview of the main ways of creating porous composite materials. Porous materials are solids containing free space in the form of cavities, channels, or pores, which determine the presence of an internal interfacial surface. The analysis of the general methods of obtaining porous materials. A deposition is one of the most common methods for producing porous materials. Thermal decomposition, as a method used to obtain porous oxide materials by thermal decomposition of various compounds. Hydrothermal synthesis is widely used to produce zeolites. Selective dissolution of individual components of a substance using chemical reactions is also one of the effective methods for creating or increasing porosity. The paper discusses the methods of forming highly porous refractory materials. There are two main ways of forming refractory ceramic products. The first way is the direct sintering of dispersions of ceramic fibers. The second method is the use of a binder, which can significantly reduce the temperature of obtaining a porous product. The possibilities of obtaining porous nanocomposites based on aerogels are shown. Composite materials are usually obtained by combining two different materials. In general, the creation of composites is used to take advantage of each type of material and to minimize their disadvantages. Aerogels are fragile substances. But with the introduction of another component into their structure, it is possible to increase the strength of the material. Such materials have the desired optical properties, high surface area, and low density like silica aerogel. A review of methods for obtaining porous materials using the phenomenon of spinodal decomposition has been carried out. Materials whose structure is formed in microphase separation during polymerization or polycondensation have high permeability and a sufficiently large specific surface. A significant advantage of such materials is high porosity, which can reach 80% or more.

KEYWORDS: Porous composite material, Bulk porosity, Specific surface area, Precipitation, Thermal decomposition, Hydrothermal synthesis, Selective dissolution, Burning out, Fibers, Aerogels, Spinodal decay.

FOR CITATION: Kudryavtsev P.G. Main routes of the porous composite materials creation. *Nanotechnologies in Construction*. 2020;12(5): 256–269. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-256-269.

INTRODUCTION

The porous material is a solid body containing in its volume free space in the form of cavities, channels, or pores, which determine the presence of an internal interfacial surface. Of note is the difference between the porous material and hollow containers. First, this difference lies in the fact that in porous materials, the average pore sizes $\langle D_{\text{nop}} \rangle$ much smaller than the geometrical dimensions of the solid body:

$$\langle D_{\text{nop}} \rangle = \iiint_V D(x, y, z) \varphi(x, y, z) dV \ll \sqrt{\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2}, \quad (1)$$

where $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ – average body size V , along the axes.

$D(x, y, z)$ – pore size at a given point in the body V .

$\varphi(x, y, z)$ – three-dimensional probability distribution of the presence of pores at a given point in the body V .

Pores can be filled with gas or liquid. According to the classification of dispersed systems according to the state of aggregation of phases, porous bodies belong to dispersed systems with a solid dispersion medium and gaseous or liquid dispersed phases. Unlike porous materials, free-dispersed systems with a solid dispersed phase are peculiar reversed systems. If in the case of porous materials, a solid is a dispersion medium, in the second case, it is a dispersed phase.

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) has recommended the classification of porous materials according to average pore sizes. At the same time, they are divided into micro-, meso- and macroporous materials [1]. In the same way, with increasing dispersion, porous bodies are transferred from macroporous bodies to meso- and microporous bodies, in which the pore sizes are comparable with the sizes of molecules.

In the latter case, and the asymptotic limit, the idea of the inner surface begins to lose its physical meaning, by analogy with true solutions [2].

Macroporous materials are materials in which there are pores with a diameter of more than 50 nm. Mesoporous materials are materials in which the structure is characterized by cavities or channels with a diameter in the range of 2–50 nm. Microporous materials have pores with a diameter of less than 2 nm. Sometimes micropores are conventionally divided into thinner ultramicropores with a diameter of less than 0.7 nm. Such pores are characteristic of zeolites [3], various adsorbents [4], and ion-sieve inorganic sorbents and some other sorption materials [5]. The asymptotic variant of such pores can be considered defects of the crystal lattices of solids, such as solid solutions of substitution. Substitution solid solutions are formed based on chemical compounds in the crystal structure of which there are lattice sites that are not occupied by atoms of one of the components, i.e., vacancies are formed [6].

In the production of membranes and the implementation of the processes of membrane transfer of substances using a different classification. Membranes with a pore diameter of < 500 nm are considered microporous, and macroporous > 500 nm are microporous. This classification is due to differences in the mechanisms of transfer of molecules. In materials with a pore diameter much smaller than the mean free path of molecules, a hydrodynamic process, called the Knudsen flow, is realized. Under these conditions, the probability of molecules colliding with each other is less than the probability of their collision and reflection from the pore walls. In macroporous membranes, the transfer occurs through a viscous flow of liquid or gas.

Porous bodies in their structure are divided into corpuscular and spongy. The corpuscular porous bodies (for example, silica gels) consist of fused particles of different shapes and sizes, and the pores are the gaps between these particles and their ensembles. In spongy bodies (for example, porous glasses), it is impossible to isolate individual primary particles. The pores in them are a network of channels and cavities of various shapes and variable cross-sections. In most cases, the porous structure is set during synthesis and depends on the conditions of its implementation. For porous oxide bodies, the role is played by the type of solvent, the pH of the system, the calcination temperature, etc. It is possible to modify the materials even after their synthesis, leading to changes in the pore system. The main characteristics of porous bodies are porosity, pore size distribution, specific surface area. There are also open and closed porosity. The system of closed pores inside the body, in contrast to the open, does not communicate with the external environment.

This article is the completion of a series of articles on porous nanomaterials published in the journal “Nanotechnology in Construction” [39–43].

1. General Methods for Obtaining Porous Materials

The deposition is one of the most common methods for producing porous materials, usually accompanied by transitions: sol-gel-xerogel. Each of these transitions, be it a sol-gel, gel-xerogel, regardless of the mechanism of its action, makes a certain contribution to the overall process of pore formation. These transitions, as shown in [7], are very sensitive to external influences: the pH of the medium, the nature of the intermicellar fluid, the presence of surface-active substances, which dramatically affects the aggregation of particles with the formation of loose openwork spatial structures or paid formations. Therefore, reasonably acting on the flow of these processes, adjusting their depth and direction, you can control the structure formation, obtaining materials with a predetermined porosity and mechanical stability.

The preparation of the deposition of adsorbents, catalysts, inorganic ion exchangers has been studied in detail. To obtain them, the most used solutions of salts of mineral and carboxylic acids. The deposition can be carried out with aqueous solutions of ammonia, alkali, or soluble carbonates. The concentration, temperature, and deposition rate can be changed within the widest limits established empirically. Freshly precipitated hydroxides are usually amorphous (gels MnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5), and only some of them (gels Al_2O_3 , MgO , TiO_2) crystallize with time, turning into cut particles [5]. The aging of the gel leads to a redistribution of the substance, because of which the particles approach each other and, in some cases, become larger, and their contacts grow together. This leads to the hardening of the skeleton of the gel, reducing its dispersion and, accordingly, reducing shrinkage during drying. Gels and xerogels can be divided by the type and shape of the particles that make them up. Their constituent particles are globular (silica gel and aluminum gel), rod-like (tungsten oxide gel), spindle-shaped (barium sulfate), rod-shaped and filiform (vanadium pentoxide), etc. In practice, often used mixed materials, which in most cases have a synergistic effect [5].

Thermal decomposition, as a method used to obtain porous oxide materials by thermal decomposition of various compounds: hydroxides, carbonates, oxalates, hydrides, etc.

The resulting products are highly dispersed substances with a widely developed system of capillaries, sometimes quite definite in size and shape. Cases of the topotactic mechanism of decomposition are not uncommon when the structures obtained to retain the external dimensions and shape of the initial crystals with a strictly defined set of pores. The nature of the structure of such materials depends on the nature of the starting products and the reaction temperature. Also, this method is widely used to obtain active carbons. An extensive network of pores strongly depends on the degree of burnout of the carbon

matrix, and with its increase, the volume of large pores increases [8].

By thermal decomposition of some polymers, coals with a very finely porous structure can be obtained. Examples include coal-based polyfuryl, formaldehyde, phenol-formaldehyde resins, polyvinylidene chloride, etc. [4].

Hydrothermal synthesis – is widely used to produce zeolites. To do this, a mixture of aluminum and sodium silicate is heated in an autoclave at a certain temperature. The porosity of the resulting materials depends entirely on the temperature and composition of the solutions. This method is widely used to modify the porous structure of gels, xerogels, and some natural aluminosilicates in the direction of large porosity [9].

The method of selective dissolution of substances. Selective dissolution of individual components of a substance using chemical reactions is one of the effective methods for creating or increasing porosity. This method is used to obtain a porous nickel catalyst (Raney nickel). For this purpose, an alloy of nickel with aluminum, containing approximately 50% of each component, is processed during cooling with a concentrated solution of sodium hydroxide, which dissolves aluminum. Similarly, Raney cobalt, Raney iron, etc., as well as porous glasses, can be obtained by treating two-component alkali-silicate or alkali-borate glasses [10].

Method of burning one of the components. The burning of the explosive component of hydrogels of various hydroxides is used to form the porosity of some sorption materials. This creates the possibility of creating a porous structure of a strictly defined size. Thus, porous silica gels with a unimodal micropore size distribution were obtained. The porous structure of this material, ASKM grade silica gel, was formed at the stage of burning carbon black from sodium silicate hydrogel at elevated temperature [11].

There are cases of using non-equilibrium plasma to create porous materials by burning off the organic matrix from the initial mixture. This technology is used to prepare for the analysis of biological samples, when necessary to remove organic matter, without changing the structure of inorganic components. The ability to remove carbon from the analyzed material without changing its remaining components (inorganic compounds) is used in chemical and crystallographic studies of the mineral components of coal.

The development of this method of synthesis of materials in modern conditions is template synthesis. Template synthesis refers to the synthesis of materials in the presence of agents controlling the structure. Template synthesis is a promising method for obtaining materials with a pre-defined, porous structure. The porous structure of the future porous material is set by selecting the appropriate template. The term “template” or a controlling agent structure is understood to mean additionally the materials or substances introduced during the syn-

thesis that control the structure of the target material. A template is a central element surrounded by particles of a material; the removal of such a template creates a cavity with morphological and/or stereochemical functions like a template [12].

The possibility of preserving the structure (skeleton) at the macro and micro levels of inorganic material is remarkably interesting. It is enough 10–20% of mineral substances in the studied material to obtain a three-dimensional skeleton because of its oxidation in a non-equilibrium plasma [13].

2. Methods of Forming Highly Porous Refractory Material

There are two main ways of forming refractory ceramic products. The first way is the direct sintering of dispersions of ceramic fibers. This way is realized only with the use of high temperatures $T = 0.7 \cdot T_m$. Here, the T_m – melting temperature of the material. In this case, in the temperature range $T = (0.7 \div 0.9) \cdot T_m$, rapid sintering is realized due to the evaporation of dislocations. Under these conditions, intense compaction of the material is observed due to the passage of the processes preceding melting. The processes associated with using a binder occur at significantly lower temperatures, corresponding to the transformation of components into stable chemical forms.

An example of obtaining material sintering methods is developed by NASA's Ames Research Center (USA); the process of obtaining the FRCI material is schematically depicted in Figure 1.

Initially, each type of fiber is subjected to conditioning. To ensure this process, micro-quartz fibers are placed in a plastic container with deionized water and hydrochloric acid, after which high purity nitrogen is blown in for 2 hours to remove soluble contaminants and non-fibrous inclusions. Then the micro-quartz fibers are washed three times for 5 minutes with deionized water.

For conditioning, Nextel-312 alumina-boron-silicate fibers are calcined at 1090°C for 90 minutes, which promotes the crystallization of their structure and reduces dispersity. The washed fibers of micro quartz and Nextel-312 are placed in a mixer, 2% silicon carbide, and enough deionized water is added by weight. Then for a certain time, depending on the desired composition of the FRCI material and the desired density value, the dispersion is mixed in the mixer [16].

After mixing, the resulting dispersion of fibers is poured into a press, and the excess water is removed by the pressing method. As a result, receive a wet fibrous felt. Then the felt is slowly heated to 150 and maintained at a temperature of 18 hours. The felt obtained by the female is sintered at 1300°C for 90 minutes and cut to obtain the required parts.

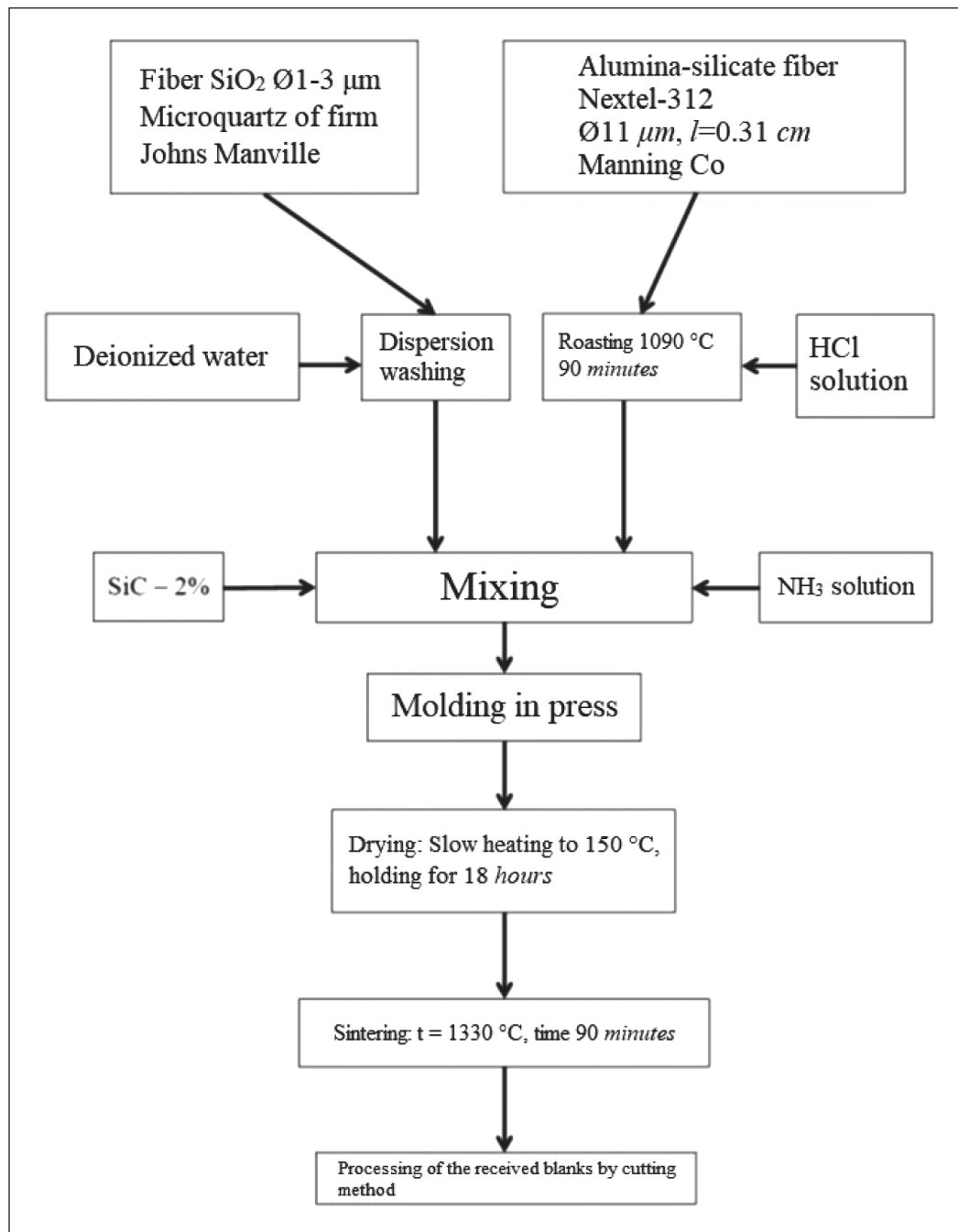


Fig. 1. The technological process of production of the material FRCI [16]

The second method is the use of a binder, which can significantly reduce the temperature of obtaining a porous product. The most technologically advanced and practical in the manufacture of fibrous material is the “wet method”, i.e., the method of preparation of the suspension with a binder with the subsequent operation of formation.

According to [6], there are three basic binder dislocations within the fiber structure: segmental, agglomerate,

and point. It seems that this classification can also be extended to compositions with an inorganic binder.

Segment structure corresponds to the placement of the binder in the fiber-based material in the cells formed by the mutual intersection of the fibers. An agglomerate structure is a random aggregation of a binder of various shapes. Some agglomerates do not participate in the work of the material since they are located between the sites of accumulation of fibers. Materials with an agglomer-

ate structure are characterized by increased rigidity. The point structure corresponds to the distribution of the main amount of binder in the fibrous structure of the material in the form of individual points located at the intersections of the fibers. This structure corresponds to the most rational distribution of the binder with the maximum degree of its use.

The best-known binders in fibrous refractory ceramic materials are hydrated oxides of silicon and aluminum [14].

The technology for producing fibrous materials consists of the following operations: preparing an aqueous suspension of fibers, introducing a solution of a binder into the suspension in an amount necessary to bind the fibers into a strong frame, precipitate a binder in the form of an aluminum hydroxide dispersed phase with an ammonia solution to obtain a uniform suspension concentration, dehydrating it with prepressing to a given volumetric weight and drying the material, followed by firing.

However, the processes of precipitation of aluminum hydroxide with the help of precipitating agents lead to the formation of an uneven solid hydroxide phase, which complicates its uniform distribution in the volume of the suspension of fibers. A known method for the homogeneous production of hydrated alumina by the temperature hydrolysis of certain substances of precipitating agents [15]. Such substances include hexamethylenetetramine, biuret, urea. The most common of these is urea $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. The processes of homogeneous precipitation of hydrated alumina are widely used to produce sorbents and supports for catalysts. This method is well studied and may be of interest to introducing a binder in the preparation of fibrous materials.

A method of obtaining a heat-shielding material by applying hydro mass on specific areas of the product. Similar material was developed based on alumina fibers and aluminosilicate fibers with an inorganic binder. The material has a high enough heat resistance – $1470 \div 1870$ K (depending on the type of fibers), good physical and mechanical characteristics with an apparent density of $0.30 \div 0.34 \text{ g/cm}^3$.

3. Porous Aerogels Based Nanocomposites

Composite materials are usually obtained by combining two different materials. In a general sense, the creation of composites is used to take advantage of each type of material and to minimize their disadvantages. For example, silica aerogels are fragile substances. Simultaneously, another component in the resulting material can increase the strength of the material, which, in turn, has the desired optical properties, high surface area, and low density as in silica aerogel.

In addition to these synthesis and processing methods, it is necessary to emphasize that the flexibility of the sol-

gel process allows us to increase the choice of aerogels other than silicon dioxide, aerogels based on other materials that are currently available. The architecture of massive materials can be adapted using template methods. The chemistry of the gel can be changed by grafting, either during the gelling process or after gelling [17].

Composites and nanocomposites can be created by impregnating foams or fiber networks, dispersing particles, powders, or polymers, or by synthesizing silica-based mixed oxides, or oxides of other metals. Organic hybrids of silica can also be made by many methods, such as co-gelling and cross-linking or by interacting with functionalized particles [5, 18].

In recent years, a large amount of research has been carried out to obtain energy materials. There are works on using materials based on aerogels and sol-gel derivatives to obtain nanostructured energy composites (for example, explosives, rocket fuel, and pyrotechnic compositions). Their characteristics have been studied. Aerogels have a unique density, composition, porosity, and particle size, as well as low temperature and mild conditions of chemical synthesis methods, all of which make them attractive as candidates for creating energy nanomaterials [19].

The use of these materials and methods in this field of technology has led to three main types of sol-gel energy materials [20]:

1. Pyrotechnics – inorganic sol-gel oxidants / metallic fuel (thermite composites).
2. Sol-gel derivatives of porous pyrophoric metal powders and films.
3. Organic sol-gel fuel / inorganic nanocomposite oxidizers (composite solid rocket fuels and explosives).

The behavior of all sol-gel nanostructured energetic materials largely depends on several factors, including surface area, the degree of mixing between phases, the type of mixing (sol-gel or physical mixing of solids), the method of loading solids, and the presence of impurities. Sol-gel methods are attractive for the field of obtaining nanostructured energy materials. These methods offer many variations in the shape of the materials produced, such as monoliths, powders, and films, and have a wide compositional versatility. These attributes, combined with the rigor of the synthetic control of the microstructural properties of the sol-gel matrix, provide the preparation of energy nanocomposites with re-tunable characteristics.

For the past two decades, the field of nano research has been one of the most active areas of research in various scientific disciplines, and energetic materials were no exception to this [21]. Using nanomaterials and advanced manufacturing techniques, energy nanocomposites have been synthesized, which have promising opportunities. Energy nanocomposites are defined as mixtures of an oxidizer and fuel whose particles have dimensions or at least one critical size less than 100 nm. Reducing the size increases the contact surface area between the phases of the

reactants. This has been achieved using various methods, including methods of vapor condensation, micellar synthesis, chemical reduction, ultrasonic mixing, and mechanical methods of mixing. Particularly good results were obtained. For example, for pyrotechnic nanocomposites Al/MoO_3 , burning rates were recorded by almost three orders of magnitude greater than those of conventional mixtures. Also, properties of energetic materials, such as sensitivity to impacts, depending on the size of the particles. Energy materials with smaller particle sizes may be less sensitive to ignition and have better safety properties [23]. These two important examples provide a powerful incentive for the application of nanomaterials and technologies in the energy field. Aerogels and other gel-like materials derived from sols have been investigated in the last decade as nanostructured energy materials.

Along with good miscibility, energy nanocomposites have extremely high interfacial areas; the sol-gel method for producing these materials allows for even larger interfacial contact zones. All these favorable attributes have led to active research on applying sol-gel chemistry to the research and development of energy materials.

Organic-mineral nanocomposites, based on silica aerogels, possess a complex of unique optical properties. The refractive index of an aerogel modified with trimethylsilyl groups may be in the range of $1.008 \div 1.060$,

depending on their densities. Figure 2 shows the relationship between the density and the refractive index of an aerogel based on silicon oxide modified with trimethylsilyl groups. The relative value of the refractive index n is almost proportional to the density of the aerogel material in the high porosity range. This result is consistent with the theory, namely the Maxwell-Garnet ratio, applied to nanocomposites composed of organically modified silica and air [24].

Since the modified aerogels have excellent optical properties, transparency, extremely low index of refractive index, and moisture resistance, they were often used as a medium in Cherenkov counters. When a charged particle passes through a transparent medium at speed faster than the speed of light in the material, Cherenkov luminescence occurs.

Although the monolithic aerogel blocks of silicon dioxide, produced by supercritical drying methods, are rather expensive for industrial applications, they have contributed to the progress in such scientific fields as high-energy physics. The progress of science has always contributed to the improvement of research and development in the industrial world, so we can expect that aerogel can become a pioneer of technologies such as nanocomposites, optics, space research, energy devices, and so on [20, 26].

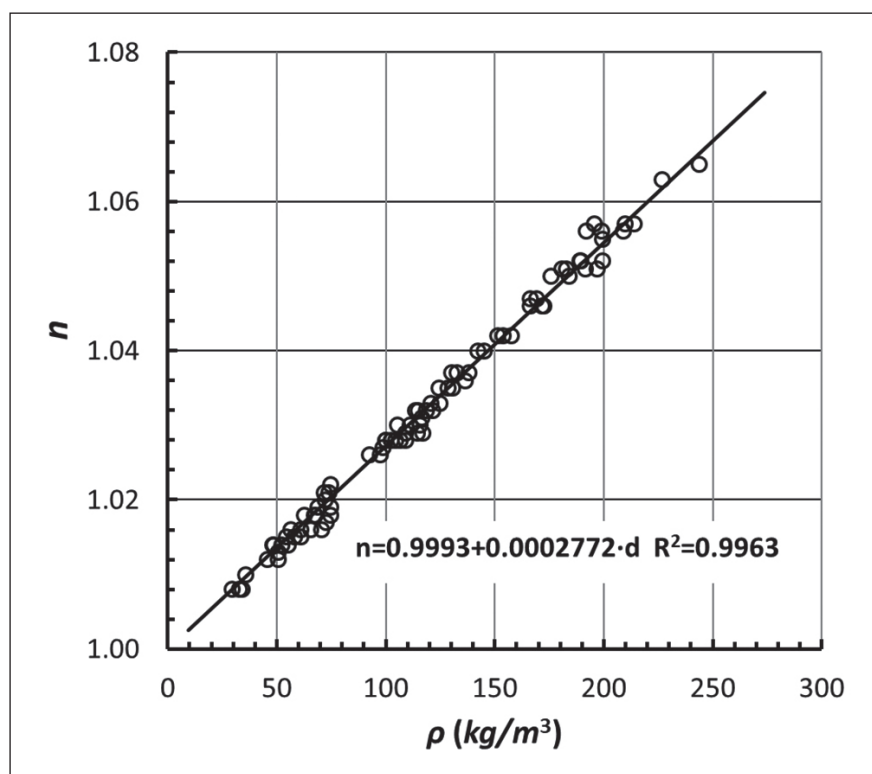


Fig. 2. Correlation between density and refractive indices of silica hydrophobic aerogels [25]: n – refractive index; ρ – silica aerogel density (kg/m^3)

Active work is underway in nanoscale engineering of silica-based composites to create various sensors. In work [27], they have described “silica composites – modified silica” prepared after modifying the silica gel during gelation, catalyzed by the base, with another silica sol, this time obtained using acid catalysis. This base-catalyzed acid-modified gel is then treated using carbon dioxide supercritical extraction to obtain an aerogel. The aerogel monoliths obtained because of this process have bulk properties of silica aerogel obtained in the main catalytic process, including good transparency. In contrast, the surface properties are more typical of the aerogel obtained by acid catalysis. Consequently, it is possible to capture various types of highly polar molecules, including acid-base indicators, and use them as an interface of inappropriate sensors.

In [27], reported on composite aerogels of silicon dioxide containing metallic colloidal particles (gold or platinum) and that had optical transparency of silica aerogels in combination with the surface and optical properties of a metallic colloid. Metallic colloidal particles are evenly distributed throughout the entire volume of the mixture and, therefore, are isolated from each other. Simultaneously, the porosity of the silica matrix makes these metallic colloid particles available to particles that pass through the matrix. The surface of the metal colloid

can be modified either before or after gelation, to adapt it to the optical properties of the material.

Preliminary results are described in [28], which demonstrate the inclusion of polyaniline nanofibers in silica aerogel prepared based on tetraethoxysilane, and carbon dioxide supercritical extraction leads to an increase in the strength of materials. In this case, it becomes possible to use them to detect gaseous acids and bases potentially. It was found that including the introduction of only about 6% polyaniline by weight of the material, the strength of the aerogel was increased three times, upon receipt of the same low density (0.088 g/cm^3). When using gold electrodes on the surface of a composite aerogel, a sharp decrease in resistance was observed when the aerogel was exposed to HCl vapor.

After carrying out the entire stages of the synthesis process, the aerogel is a solid, amorphous, but extremely porous (75–99% porosity) material. The last step in the transformation is its compaction by heat treatment. It is often necessary to transform the material by sintering the aerogel into solid glass devoid of porosity, with a relative density of 1. Relative density – the ratio between the bulk density of aerogel and the density of silica glass (2.2 g/cm^3). Figure 3 shows a typical evolution of relative density and specific surface area during sintering by heat treatment [20, 27]. These curves strongly depend

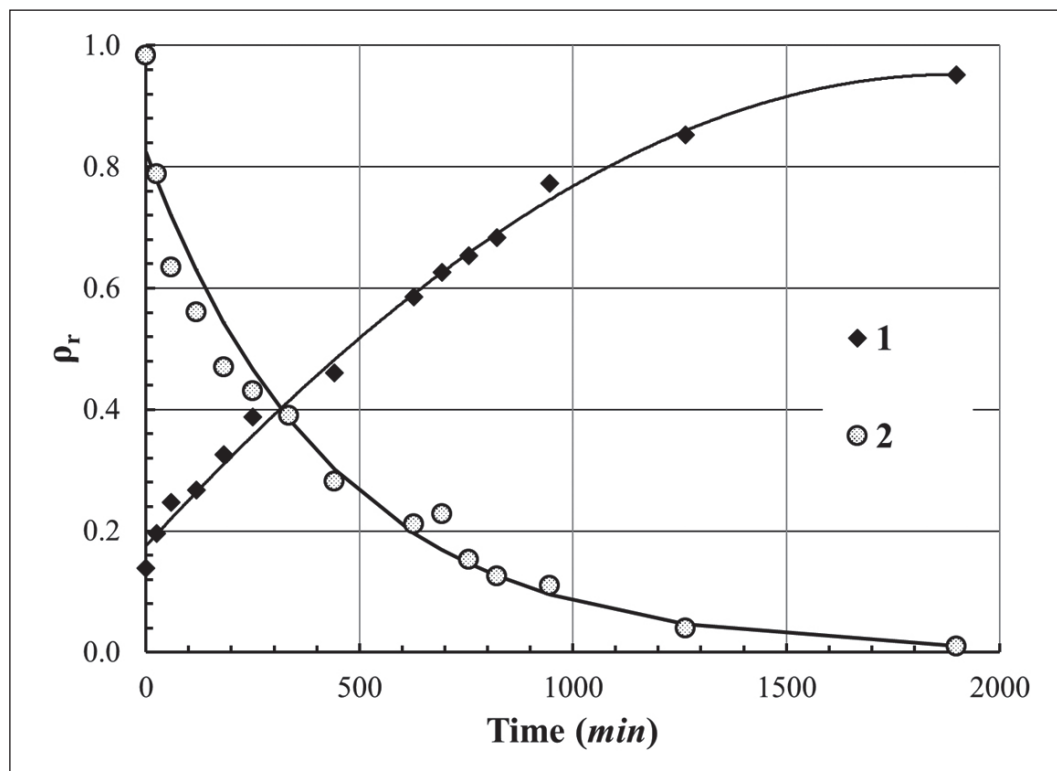


Fig. 3. The evolution of aerogel relative density ρ_r (1) and specific surface S (2) as a function of sintering time at 1000°C [25]

on the heat treatment temperature and on the content of hydroxyl groups in the aerogel structure, which affects the viscosity of the aerogel [27].

Gels that are initially non-crystalline may crystallize during the subsequent heat treatment. The successful formation of glass results from competition between phenomena that lead to compaction and those that contribute to crystallization.

These data follow such an important use of nanocomposites based on aerogels of silicon oxide, which is the sealing of radioactive waste from nuclear power plants [29]. Actinides and other radionuclides generated in the nuclear fuel cycle, when reprocessing spent fuel, are represented as salts in aqueous solutions. Using the fully open porous structure of the aerogel, it is possible to fill the entire volume of the aerogel with solutions of these salts. Then the liquid phase is removed by evaporation, and the porous composite material (aerogel + salt) is completely sintered, which leads to the synthesis of a multi-component material. The porous structure of the aerogel is used as a receiving volume. Following the small pore size of the aerogel, the preparation of such a nanocomposite is an amazingly simple process. The size of the domains will depend on the size of the pores in the aerogel and on the content of actinides in the solution.

However, if trying to fill an aerogel with a liquid such as water, capillary forces may destroy aerogel [30]. Due to the complexity of the texture of the aerogel, it is difficult to make a detailed calculation of local stresses when it is filled with liquid; it depends on the surface energy of the liquid-vapor and the size of the pores. This phenomenon is called decrepitation. This term originated in the mining industry as a selective rock opening based on the ability of individual minerals to break down along the cleavage planes when heated. It then rapidly cooled or only when heated. The process of decryption destruction is explained by the presence of crystallization water, gas-liquid inclusions, low thermal conductivity, and thermal expansion coefficients of individual minerals, pronounced cleavage. Heterogeneous thermal properties of the components of the mineral during heating also lead to the appearance of many sources of internal stresses. The increase in internal stresses is achieved by a sharp cooling of the surface of the pieces of the mineral, which leads either to its destruction or to a weakening of the bonds between the minerals. A similar phenomenon is observed in microporous materials when removing the liquid phase from the pores. In this case, because of the action of capillary forces, high internal stresses arise. If these stresses exceed the strength of the framework of the porous material itself, then its destruction occurs.

Thus, to avoid cracking the material during filling, various strategies can be proposed:

1. Aerogel synthesis with large pores that will reduce the magnitude of the capillary forces.

2. Improving the mechanical strength of the aerogel due to its partial aging and sintering.

3. Surface functionalization by grafting chelating groups to the aerogel surface.

4. Production of Porous Materials Using the Phenomenon of Spinodal Decomposition

Special materials, the structure of which is formed in the process of microphase separation during polymerization or polycondensation, have high permeability and a sufficiently large specific surface. A significant advantage of such materials is high porosity, which can reach 80% or more. Historically, the first materials of this type were ion exchange resins. The size of the spherical particles of the resin is a few micrometers, and the pore diameter is $10\div 120\text{ nm}$. Recently, many publications on the synthesis of polymer macroporous monoliths, which are used in various fields of chromatography, have appeared. The basic theoretical positions are formulated, and the techniques are developed, allowing them to change and control their structure over a wide range. However, the low chemical resistance and a heat resistance of polymers somewhat narrow the range of their application. The most detailed review of the methods of synthesis of such materials is made in [30].

Macroporous oxide materials obtained by the sol-gel method are distinguished by high heat resistance [30]. By changing the composition of the reaction mixture, it is possible to form both spongy and particulate oxide blocks of large size containing macropores with sizes ranging from 0.05 to $100\text{ }\mu\text{m}$. Thus, monolithic materials based on oxides of silicon, aluminum, zirconium, and titanium, resistant to water vapor and high temperatures, were synthesized.

Phase separation processes in polymerizing systems are extremely sensitive to minor changes in the synthesis conditions. This effect is due to the non-equilibrium of these processes. The non-equilibrium of processes often leads to the non-reproducibility of the results obtained and the wide distribution of pores in size. Such defects are deprived of template synthesis of macroporous systems. The formation of sol with the subsequent formation of a gel, in this case, occurs in the free pore space of the template. Polymeric microspheres, natural materials, and even ice microcrystals can be used as templates [31]. Materials synthesized using templates have a highly ordered structure, which leads to the emergence of new properties and expands their field of application.

Compared with organic polymers, inorganic oxide materials have higher strength, thermal stability, and chemical resistance, which significantly expands the scope of their application. High-purity and homogeneous oxide materials can be obtained using sol-gel synthesis, which controls the structure of products at all stages of the pro-

cess [32]. Sol-gel processes occur in polar solvents on a both aqueous and organic basis. Solutions of various salts and alkoxides of metals can be used as precursors. When using alkoxides, the final material can be obtained in a purer form without impurities of alkali metal ions.

In the sol-gel transition process, the growth of metal oxide oligomers occurs, which form the network of the gel. After drying and heat treatment of the gel, it is possible to obtain amorphous and crystalline oxide materials in the form of films, fibers, or powders. A feature of the sol-gel method is the formation of pores in the gel phase, filled with solvent. Therefore, bulk samples of gels during drying can crack under the action of capillary pressure forces. To obtain monolithic blocks, it is necessary to carry out this operation in liquids with low surface tension or under supercritical conditions. This produces nanoporous materials, called aerogels, whose porosity can reach 90%.

The idea of using sol-gel technology to obtain macroporous oxide materials was born in the early 90s of the last century. During the synthesis of macroporous monoliths based on zirconium and titanium oxides, problems arose since the hydrolysis reactions of titanium and zirconium alkoxides proceed at high rates. As a result, the phase decomposition in the system proceeds via the nucleation mechanism, which results in the production of dispersed oxides, sometimes of a spherical shape. At present, methods have been developed to synthesize macroporous block materials based on oxides of titanium, aluminum, and zirconium [33].

The successive stages of the synthesis of macroporous monoliths and the processes occurring at each stage can be considered using the example of the hydrolysis of silicon alkoxides. The hydrolysis of alkoxides is carried out in a solvent (usually water), a catalyst, and additives, such as water-soluble polymers. An open porous structure is formed by passing phase separation in a system containing alkoxide oligomers, a solvent, and a pore former, which in most cases, is a water-soluble polymer. The synthesis of monolithic macroporous samples requires that the system formed because of phase separation contains two spatially continuous phases: the gel phase and the pore-forming phase. Only in this case, after removing the blowing agent, the formation of open macropores, penetrating the entire volume of the monolith, is possible.

Consider the mechanism of phase separation processes during sol-gel synthesis. The change in the free energy of a binary system containing at least one type of polymer molecule can be described by the Flory-Huggins equation [30, 34]:

$$\Delta G \propto RT((\Phi_1/P_1)\ln\Phi_1 + (\Phi_2/P_2)\ln\Phi_2 + \chi_{12}\Phi_1\Phi_2), \quad (2)$$

where Φ_i and P_i ($i = 1, 2$) — respectively, the volume fraction and degree of polymerization of each component;

χ_{12} — the interaction parameter between the components. The first two terms in brackets express the entropy contribution to the free energy, and the last is enthalpy.

With a decrease in the absolute value of the negative entropy component, the system destabilizes, i.e., an increase in the degree of polymerization of any of the components makes the mixture less compatible. The magnitude of the enthalpy component also depends on the molecular weight of the inorganic polymer. Because of the polycondensation of an inorganic polymer, the amount of hydroxyl groups in its polymer particle decreases. This, in turn, causes a decrease in the interaction of the inorganic polymer with water molecules or a blowing agent. Thus, the initial single-phase system, with an increase in the molecular weight of the polymerizable component, becomes less stable. As a result, microphase separation occurs.

By analogy with the processes that occur with decreasing temperature in chemically non-reacting systems, the process of polycondensation, leading to a decrease in the mobility of monomer molecules during the formation of chemical bonds between them, as defined in as “chemical freezing”. This circumstance makes it possible to use the classical thermodynamic approach developed by Gibbs and study microphase separation in cured polymer-oligomeric systems concerning sol-gel systems [34].

On the concentration dependence of the free energy $G(\Phi)$, there are inflection points at which the sign of the second derivative changes $\partial^2 G/\partial\Phi^2$. If $\partial^2 G/\partial\Phi^2 > 0$, the diffusion fluxes of the components are directed towards the reduction of composition fluctuations, whereas as $\partial^2 G/\partial\Phi^2 < 0$ the circulation of diffusion flows occurs and the so-called “ascending diffusion” arises. If the intensity of fluctuations increases, then the single-phase system becomes unstable and should spontaneously disintegrate into regions having an equilibrium composition. The region of the instability of a single-phase system is limited in the phase diagram of a spinodal (Figure 4). On the “outer” side, a region of metastable states adjoins the spinodal, bounded by the binodal, on which the first derivative $\partial G/\partial\Phi = 0$. On the ordinate axis, a conditional value equivalent to the temperature and the inverse of the molecular weight of the siloxane oligomers is plotted.

In the region between the binodal and spinodal, the diffusion fluxes of the components in the system are directed towards a decrease in the composition fluctuations. In this case, an energetically unfavorable effect of forming an interface between the phases leads to the fact that the system is unstable only concerning fluctuations whose dimensions are larger than the critical value. The fluctuations in the composition are close to the new phase. Such fluctuations are called critical germs. The resulting critical nuclei increase in size, and

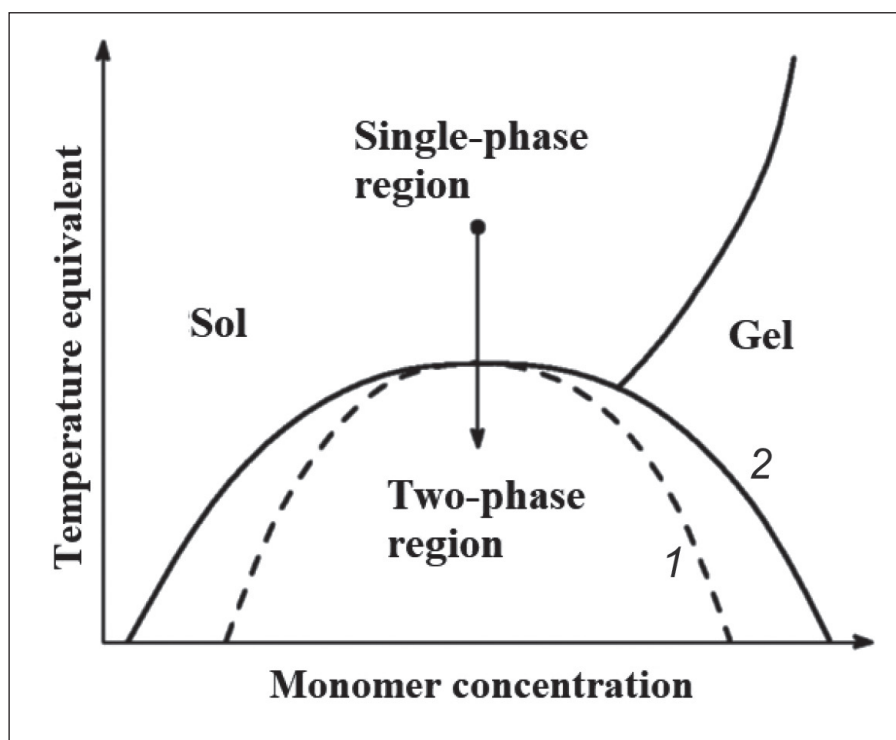


Fig. 4. Phase diagram of the gel-forming system [94,106]: 1 – spinodal, 2 – binodal

the separation of the phases is carried out according to the nucleation and growth mechanism.

Sol-gel systems, the phase decomposition of which is carried out by such a mechanism, are dispersed in one of the components, making it impossible to obtain macroporous blocks and monoliths on their basis. Near the critical point of two-phase equilibrium, the region of metastable states narrows, contracting to a point. This circumstance creates favorable prerequisites for achieving unstable states of the system using the near-critical transition through the binodal and spinodal, which in Figure 4 is depicted by the arrow.

Caught in an unstable state, the system quickly loses spatial homogeneity, and relaxing is a particularly modulated structure. By spinodal decay, we understand the development of a continuous inhomogeneous structure, which is a consequence of thermodynamic instability. A similar model structure is depicted in Figure 5 [34]. Spinodal decomposition occurs in areas of high concentrations of both components. A sign of phase separation by a spinodal mechanism is the appearance of diffraction maxima on the small-angle X-ray scattering curves.

The transverse size of individual domains at the initial stage of spinodal decomposition depends on the rate of transition of the system to an unstable state and does not exceed 100 nm. Subsequently, inhomogeneities can be enlarged without losing spatial continuity and reaching

a size of 1 μm or more or disintegrate into separate formations. Studies of the spinodal decay kinetics [35] make it possible to trace the process of formation, enrichment, and in some cases, the coalescence of microregions of the emerging structure.

Spinodal decomposition in a system containing siloxane oligomers leads to the formation of two spatially continuous phases enriched with oligomers, and the other is depleted of them. In parallel with the phase separation in the system, the formation of gel crosslinks occurs, leading to a decrease in the mobility of the components. This allows you to fix the bicontinuous structure and provides the possibility of obtaining on its basis of open-cell monolithic materials. The final morphology of the material is determined by the kinetics of coalescence of microregions formed in the process of spinodal decomposition, and the kinetics of the sol-gel transition. The structural parameters of porous monoliths are monitored during synthesis using small-angle X-ray scattering, scanning electron microscopy, and laser scanning confocal microscopy [36].

The maturation of the gel should be carried out in a sealed vessel at a constant temperature. In the process of maturation, continue the reaction of hydrolysis and polycondensation. The course of these reactions in the gel is slower and leads to additional crosslinks in the gel network. The time required for the gel to mature is usually several times longer than the gel time. The sign of its end

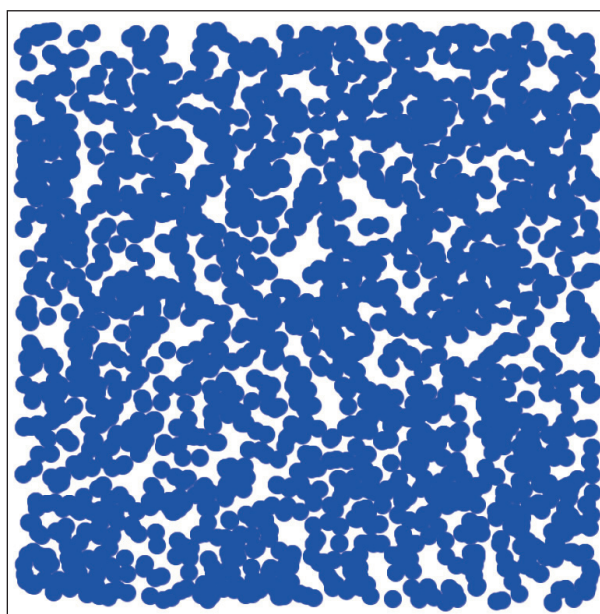


Fig. 5. A cross-sectional view of the structure formed by the mechanism of spinodal decomposition [30, 34]. The dark area is gel, the light area is sol

is the shrinkage of the material and the release of a separate solvent phase. To obtain pores with a narrow size distribution, the wet gel must be well matured.

After the gel has matured, the solvent replacement process begins. This is the next stage of the formation of macroporous blocks. This replaces the solvent, which is carried out when the gel is still wet. The essence of this process consists of immersing the gel in an external solvent, which differs from that added in the synthesis process. An aqueous solution of ammonia is often used as an external solvent since the alkaline medium helps to accelerate the polycondensation reaction, increase the strength, and modify the meso- and microporous structure of the gel. The structure of the gel can change in the process of dissolution under the influence of an external solvent, in which amorphous silica has substantial solubility. In this case, the redeposition of silicon oxide on the surface of the gel network can occur. Therefore, increasing the pH of the external solvent is the easiest way to increase the average pore size while maintaining the same width of the pore size distribution [37].

Instead of replacing the solvent with aqueous ammonia, hydrothermal treatment is sometimes used. In the process of hydrothermal treatment at elevated temperatures and high pH values, substance transfer and overgrowth of the contact points of gel particles occur, which makes the structure more durable and avoids cracking of the samples during drying under normal conditions. A variant is possible with the introduction of urea at the initial stage of sol-gel synthesis, followed by heating

the material obtained to a temperature above 80°C after its maturation. At this temperature, urea decomposes with the release of ammonia.

Drying of wet gel samples is carried out in an oven with air circulation, while volatile components slowly evaporate. The required temperature varies from 40 to 80°C, depending on the solvent used.

To obtain monolithic bulk samples, drying is a critical step. The Young-Laplace equation expresses the dependence of the capillary pressure (P) in a cylindrical pore on the surface tension (γ) at the liquid-vapor interface, wetting angle (θ), and pore radius (r):

$$P = (2\gamma \cos\theta)/r. \quad (3)$$

In small pores, the capillary pressure is high; therefore, drying of gels with pores measuring at the level of nanometers is recommended under supercritical conditions, when there is no liquid-vapor interface. The capillary pressure in the macropores is much less, and with slow evaporation of the solvent, the macroporous gels withstand drying under normal conditions. It should be noted that the violation of the integrity of the sample during the drying process is caused not so much by the presence of capillary pressure, as by the appearance of a pressure gradient, and with an increase in the linear dimensions of the gel, the risk of cracking increases significantly. High molecular weight pore-forming agents remaining in the pores even after the solvent replacement procedure provide some additional elasticity of the gel and con-

tribute to preserving its integrity. Linear shrinkage of the samples during ripening and drying is $50\div 70\%$. In this case, the pore size is proportionally reduced.

The final stage of the preparation of monoliths is heat treatment, which ensures the decomposition of organic components. Heating of materials to temperatures above 1000°C and their cooling is carried out at a rate of $\sim 100\text{ deg/h}$. In the process of heat treatment and the removal of organic components, the final modification of the structure occurs. Heating materials to a temperature of 600°C causes evaporation of nanoscale pores and decreases the proportion of mesopores. When heated above 1000°C , the mesopores disappear, and porous glasses are obtained.

For sol-gel technology, in contrast to the technology for producing macroporous polymers, there are no general regularities relating to the influence of the synthesis conditions and the concentration of one or another component on the final gel structure. Since acid-base interactions in the system cause hydrolysis and polycondensation, the pore-forming agent is not an inert substance in the full sense of the word. It can exchange ions with a solution, which is typical, for example, of sodium polystyrene sulfonate or polyacrylic acid, and adsorb on the surface of siloxane oligomers, like polyethylene oxide, or undergo hydrolysis, like formamide. Therefore, the concentration dependences of the size of macropores appear peaks associated with changes in the structural characteristics of the monolith, the formation of spherical particles in macropores, etc. To date, the systems in which polyethylene oxide with a molecular weight $10^4\div 10^5$. It was shown [38] that for polyethylene oxide with a molecular weight equal to $3.5 \cdot 10^4$, an increase in the system of molar ratio polyethylene oxide: SiO_2 in the system from 0.5 to 0.7 leads to a decrease in pore size from 10 to $0.2\text{ }\mu\text{m}$. An increase in the molecular weight of the polymer also leads to a decrease in pore size.

CONCLUSION

Porous materials are solids, containing in their volume free space in the form of cavities, channels, or pores, which determine the presence of an internal interfacial surface.

A review of the main methods of obtaining porous materials. The deposition is one of the most common

methods for producing porous materials. Thermal decomposition of various compounds is also used as a method to obtain porous oxide materials. Hydrothermal synthesis — is widely used to produce zeolites. The method of selectively dissolving substances using chemical reactions is also one of the effective methods for creating and increasing the porosity of materials. The burning of the explosive component in the hydrogel phase of various hydroxides is also used to form the porosity of some sorption materials.

The paper presents an overview of the methods for forming highly porous refractory materials. There are two main ways of forming refractory ceramic products. The first way is the direct sintering of dispersions of ceramic fibers. The second method is the use of a binder, which can significantly reduce the temperature of obtaining a porous product.

The analysis of methods for obtaining porous nanocomposites based on aerogels is presented. Typically, composite materials are obtained by combining two different materials. In general, the creation of composites is used to take advantage of each type of material and to minimize their disadvantages. For example, aerogels are fragile substances. Simultaneously, another component in the resulting material can increase the strength of the material, which, in turn, has the desired optical properties, high surface area, and low density as in silica aerogel.

A new method for obtaining porous materials is the use of the phenomenon of spinodal decomposition. High permeability and a sufficiently large specific surface are possessed by materials whose structure is formed in microphase separation during polymerization or polycondensation. A significant advantage of such materials is high porosity, which can reach 80% or more.

Spinodal decomposition in a system containing siloxane oligomers leads to the formation of two spatially continuous phases enriched with oligomers, and the other is depleted of them. Parallel to the phase separation in the system, the formation of gel crosslinks occurs, leading to a decrease in the mobility of the components, which makes it possible to fix the bicontinuous structure and makes it possible to obtain on its basis open-cell monolithic materials. The final morphology of the material is determined by the kinetics of coalescence of microregions formed in the process of spinodal decomposition, and the kinetics of the sol-gel transition.

REFERENCES

1. Everett D.H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part 1: Colloid and surface chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1972;31: 577—638.

2. Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces. Chapter 7. In: Birdi K.S.(eds.). *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. CRC Press; 2008. Available from: <https://doi.org/10.1201/9781420007206>.
3. Breck D. *Zeolite molecular sieves*. Moscow: Mir; 1976.
4. Komarov B.C. *Adsorbents and their properties*. Minsk: Science and Technology; 1977.
5. Kudryavtsev P.G. Alkoxides of chemical elements – promising class of chemical compounds which are raw materials for Hi-Tech industries. *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2014;16(2): 147–170.
6. Gusev E., Garfunkel E., Dideikin A. (Eds.) *Advanced Materials and Technologies for Micro/Nano-Devices, Sensors and Actuators*. Series: NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer; 2010.
7. Ermolenko N.F., Efros M.D. *Regulation of the porous structure of oxide sorbents and catalysts*. Minsk: 1971.
8. Belikova S.E. *Water treatment: Handbook*. Moscow: Aqua-Term; 2007.
9. Neimark I.E., Sheinfine R.Yu. *Silica gel, its properties and production*. Kiev: 1973.
10. Kerber M.L. *Polymer composite materials. Structure. Properties. Technology*. SPb.: Professiya; 2008.
11. Penzin R.A., Shinelov Yu.G., Kireev M.V., Kustova G.L., Linkind V.A., Strelko V.V., Filipov E.A., Laskorin B.N. Development of technology for industrial synthesis of bimodal structured silica gel of the ASKM brand. *Chemistry and technology of inorganic sorbents*. Ashgabat: 1982.
12. Gorbunova O.V. Formation of micro- and mesoporous silica materials under conditions of sol-gel synthesis in the presence of polyethylene glycol [dissertation]. Omsk: 2014, 129 p.
13. Tumanov Yu.N. *Plasma, high-frequency, microwave, and laser technologies in chemical and metallurgical processes*. Moscow: FIZMATLIT, 2010.
14. Avsineeva N.K., Kalinchev V.A., Kulikov Yu.U. The use of plastics in mechanical engineering. *Sat. tr. MVTU them. Bauman no. 19*. Moscow: 1982. p. 6–9. (In Russian).
15. Kudryavtsev P.G., Kavalerova O.B., Pilipenko V.G., Kazakova I.L., Vorobiev O.A., Kropacheva M.V. A.S. USSR Patent No. 1787890. A method of obtaining a refractory heat-shielding material. 15.01.1993.
16. Banas R.P., Gzowski E.R., and Larsen W.T. Processing Aspects of the Space Shuttle Orbiter's Ceramic Reusable Surface Insulation. In: *Ceram. Eng. and Sci. Proc.* 1983;4(78): 591–610.
17. Pomogailo A.D., Rosenberg A.S., Uflyand I.E. *Metal nanoparticles in polymers*. Moscow: Chemistry; 2000.
18. Santos A., Ajbary M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. Reactivity of CO₂ traps in aerogel-wollastonite composite. *J. Sol-GelSci. Technol.* 2008;48: 224–230.
19. Kudryavtsev P.G., Volkhin V.V. Sol-gel process and some of its technological applications, Sol-gel processes for obtaining inorganic materials. In: collection of articles. report seminar. Perm: 1991. P. 3–5. (In Russian).
20. Aegerter M.A. Leventis N. Koebel M.M. *Aerogels handbook*. Springer; 2011.
21. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. Direct preparation of nanostructured energetic materials using sol-gel methods. In: Miziolek, AW, Karna Sp, Mauro JM, Vaia Ra (Eds.) *Defense applications of nanomaterials*. Washington DC: American Chemical Society; 2002.
22. Umbrajkar S.M., Schoenitz M., Dreizin E.L. Structural refinement in Al-MoO₃ nanocomposites prepared by arrested reactive milling. *Materials Research Society Symposium Proceedings. Vol. 896; Multifunctional Energetic Materials*. Warrendale PA (USA): Material Research Society; 2005.
23. Son S.F., Yetter Y.A., Yang V. Introduction: Nanoscale energetic materials. *Journal of Power and Propulsion and Power*. 2007;23(4): 643–644.
24. Maxwell Garnett J.C. Colors in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions Royal Society of London*. 1904;A203: 385–420.
25. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanocomposite Organomineral Hybrid Materials. *Scientific Israel – Technological Advantages*. 2015;17(3): 7–60.
26. Carlson P. Aerogel Cherenkov counters: construction principles and applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* 1986;A248: 110–117.
27. Anderson M.L., Rolison D.R., Merzbacher C.I. Composite aerogels for sensing applications. *Proc. SPIE*. 1999;3790: 38–42.
28. Boday D.J. Loy D.A. Poly aniline nanofiber/silica aerogel composites with improved strength and sensor applications. *Polymer Preprints*. 2009;50: 282.
29. Woignier T., Reynes J., Phalippou J., Dussossoy J.L., Jacquet-Francillon N. Sintered silica aerogel: a host matrix for long live nuclear wastes. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998;225: 353–357.
30. Izaak T.I., Vodyankina O.V. Macroporous monolithic materials: synthesis, properties, application. *Uspekhi khimii*. 2009;78(1): 80–92.

31. Yue W., R.J.Park, A.N.Kulak, F.C.Meldrum. Macroporous inorganic solids from a biomineral template. *Journal of Crystal Growth*. 2006;294(1): 69–77. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.028>.
32. Shabanova N.A., Popov V.V., Sarkisov P.D. *Chemistry, and technology of nanodispersed oxides*. Moscow: Akademkniga, 2007.
33. Tokudome Y., Fujita K., Nakanishi K., Miura K., Hirao K. Synthesis of Monolithic Al₂O₃ with Well-Defined Macropores and Mesosstructured Skeletons via the Sol–Gel Process Accompanied by Phase Separation. *Chem. Mater.* 2007;19(14): 3393–3398. Available from: [doi: 10.1021/cm063051p](https://doi.org/10.1021/cm063051p).
34. Rosenberg B.A. Microphase separation in hardening multicomponent polymer-oligomeric systems. *Rus. chem. zhurn.* 2001;45(5-6): 23–31.
35. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *The Journal of Chemical Physics*. 1958;28(2): 258–267. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.1744102>.
36. Saito H., Kanamori K., Nakanishi K., Hirao K., Nishikawa Y., Jinnai H. Three-dimensional observation of macroporous silica gels and the study on structural formation mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007;300(1-2): 245–252. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.075>.
37. Brinker C.J., Scherer G.W. *In Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites*. Eds L.L. Hench, D.R. Ulrich. New York: Wiley, 1984.
38. Nakanishi K., Soga N. First Synthesis and Reactivities of Isolable Dithiiranes and Their 1-Oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1997;70(3): 509–523. Available from: <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.509>.
39. Kudryavtsev P. Composition and structure of porous heat-resistant inorganic composite materials. *Nanotechnologies in Construction*. 2018;10(4): 75–100. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100.
40. Kudryavtsev P.G. Structure of pores in solid porous bodies. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2018;10(5): 80–103. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2018-10-5-80-103.
41. Kudryavtsev P.G. Structure of pores in solid porous bodies. Part II. *Nanotechnologies in Construction*. 2018;10(6): 80–111. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2018-10-6-80-111.
42. Kudryavtsev P.G. Properties of porous heat-resistant composition materials. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2019;11(6): 623–639. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2019-11-6-623-639.
43. Kudryavtsev P.G. Properties of porous heat-resistant composition materials. Part II. *Nanotechnologies in Construction*. 2020;12(1): 15–20. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2020-12-1-15-20.

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR

Pavel G. Kudryavtsev, PhD in Chemistry, Professor, Deputy Director for Research and Development KUD Industries PN Ltd – Israel Nanotechnology Technology Research Center, Haifa, Israel, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0729-0958>, e-mail: pgkudr89@gmail.com

Authors declare the absence of any competing interests.

Received: 12.09.2020.

Revised: 05.10.2020.

Accepted: 07.10.2020.



Основные пути создания пористых композиционных материалов

П.Г. Кудрявцев

KUD Industries PN Ltd – Israel Nanotechnology Technology Research Center, Хайфа, Израиль

Контакты: e-mail: pgkudr89@gmail.com

РЕЗЮМЕ: Настоящая работа посвящена обзору основных путей создания пористых композиционных материалов. Пористый материал представляет собой твердое тело, содержащее в своем объеме свободное пространство в виде полостей, каналов или пор, которые обуславливают наличие внутренней межфазной поверхности. Проведен анализ общих методов получения пористых материалов. Осаждение является одним из наиболее распространенных методов получения пористых материалов. Термическое разложение как метод применяется для получения оксидных пористых материалов путем термического разложения различных соединений. Гидротермальный синтез широко используется для получения цеолитов. Селективное растворение отдельных компонентов вещества с помощью химических реакций также является одним из эффективных методов создания или увеличения пористости. Выжигание горючей составляющей гидрогелей различных гидроксидов также используется для формирования пористости некоторых сорбционных материалов. В работе рассмотрены методы формования высокопористых огнеупорных материалов. Существуют два основных пути формования огнеупорных керамических изделий. Первый путь – прямое спекание дисперсий керамических волокон. Вторым методом является применение связующего, которое позволяет значительно снизить температуру процесса получения пористого продукта. Показаны возможности получения пористых нанокмпозитов на основе аэрогелей. Композитные материалы получают путем объединения двух различных материалов. В общем, создание композитов используется для того, чтобы использовать преимущества каждого типа материала и минимизировать их недостатки. Так, аэрогели являются хрупкими субстанциями. Но при введении в их структуру другого компонента можно увеличивать прочность материала. Такие материалы имеют желаемые оптические свойства, высокую площадь поверхности и низкую плотность, как у аэрогеля кремнезема. Проведен обзор методов получения пористых материалов с применением явления спинодального распада. Материалы, структура которых формируется в процессе микрофазового расслоения при полимеризации или поликонденсации, обладают высокой проницаемостью и достаточно большой удельной поверхностью. Существенным преимуществом таких материалов является высокая пористость, которая может достигать 80% и более.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: пористые композиционные материалы; объемная пористость; удельная поверхность; осаждение; термическое разложение; термическое разложение; гидротермальный синтез; избирательное растворение; выжигание; полые микросферы; волокна; аэрогели; спинодальный распад.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Кудрявцев П.Г. Основные пути создания пористых композиционных материалов // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 5. – С. 256–269. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-256-269.

ВВЕДЕНИЕ

Пористый материал – твердое тело, содержащее в своем объеме свободное пространство в виде полостей, каналов или пор, которые обуславливают наличие внутренней межфазной поверхности. Следует особо отметить различие между пористыми материалами и полыми емкостями. Прежде всего, это различие заключается в том, что в пористых материалах средние размеры пор $\langle D_{\text{пор}} \rangle$ много

меньше геометрических размеров самого твердого тела:

$$\langle D_{\text{пор}} \rangle = \iiint_V D(x, y, z) \varphi(x, y, z) dV \ll \sqrt{\bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2}, \quad (1)$$

где $\bar{x}$, $\bar{y}$, $\bar{z}$ – средние размеры тела V , вдоль осей координат;

$D(x, y, z)$ – размер поры в заданной точке в теле V ;

$\varphi(x, y, z)$ – трехмерная плотность распределения вероятностей наличия пор в заданной точке в теле V .

Поры могут быть заполнены газом или жидкостью. По классификации дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз пористые тела относятся к дисперсным системам с твердой дисперсионной средой и газообразной или жидкой дисперсными фазами. В отличие от пористых материалов свободнодисперсные системы с твердой дисперсной фазой являются своеобразными обращенными системами. Если в случае пористых материалов твердым телом является дисперсионная среда, то во втором случае она представляет собой дисперсную фазу.

Международным союзом по чистой и прикладной химии (IUPAC) рекомендована классификация пористых материалов по средним размерам пор. При этом они делятся на микро-, мезо- и макропористые материалы [1]. Таким же образом пористые тела с ростом дисперсности переходят от макропористых тел в мезо- и микропористые тела, в которых размеры пор соизмеримы с размерами молекул. В последнем случае и в асимптотическом пределе представление о внутренней поверхности начинает терять физический смысл, по аналогии с истинными растворами [2].

Макропористыми материалами являются материалы, в которых существуют поры диаметром более 50 нм. Мезопористые материалы — это материалы, в которых структура характеризуется наличием полостей или каналов с диаметром в интервале $2 \div 50$ нм. Микропористые материалы имеют поры диаметром менее 2 нм. Иногда микропоры условно подразделяют на более тонкие ультрамикропоры с диаметром менее 0,7 нм. Такие поры характерны для цеолитов [3], различных адсорбентов [4], ионно-ситовых неорганических сорбентов и некоторых других сорбционных материалов [5]. Асимптотическим вариантом таких пор можно рассматривать дефекты кристаллических решеток твердых тел типа твердых растворов вычитания. Они образуются на базе химических соединений, в кристаллической структуре которых имеются узлы кристаллической решетки, не занятые атомами одного из компонентов, т. е. образуются вакансии [6].

При производстве мембран и при реализации процессов мембранного переноса вещества используют иную классификацию. К микропористым относят мембраны с диаметром пор < 500 нм, к макропористым > 500 нм. Такое разделение обусловлено механизмом переноса молекул. В материалах с диаметром пор много меньше длины свободного пробега молекул реализуется гидродинамический процесс, именуемый течением Кнудсена. В этих условиях вероятность столкновения молекул друг с другом меньше вероятности их столкновения и отражения от стенок поры. В макропористых мембранах перенос происходит посредством вязкого течения жидкости или газа.

Пористые тела по своей структуре делятся на корпускулярные и губчатые. Корпускулярные пористые тела (например, силикагели) состоят из сросшихся частиц разной формы и размера, а порами являются промежутки между этими частицами и их ансамблями. В губчатых телах (например, пористых стеклах) невозможно выделить отдельные первичные частицы, и поры в них представляют собой сеть каналов и полостей различной формы и переменного сечения. В большинстве случаев пористая (поровая) структура задается при синтезе и зависит от условий его проведения (для оксидных пористых тел играет роль тип растворителя, pH системы, температура прокаливания и т. д.). Возможно модифицирование материалов и после их синтеза, приводящее к изменениям системы пор. Основными характеристиками пористых тел служат пористость, распределение пор по размеру, удельная поверхность. Различают также открытую и закрытую пористость. Система закрытых пор внутри тела, в отличие от открытых, не сообщается с внешней средой.

Данная статья является завершением серии наших статей, посвященных пористым наноматериалам, опубликованным в журнале «Нанотехнологии в строительстве» [39–43].

1. Общие методы получения пористых материалов

Осаждение — один из самых наиболее распространенных методов получения пористых материалов, сопровождающийся, как правило, переходами: золь-гель-ксерогель. Каждый из этих переходов, будь то золь-гель, гель-ксерогель, независимо от механизма его действия, вносит определенный вклад в общий процесс порообразования. Эти переходы, как показано в работе [7], очень чувствительны к внешним воздействиям: pH среда, природа интермицеллярной жидкости, присутствие поверхностно-активных веществ, что резко сказывается на агрегации частиц с образованием рыхлых ажурных пространственных структур или плотных образований. Поэтому разумно действуя на протекание указанных процессов, регулируя их глубину и направление, можно управлять структурообразованием, получая материалы с заранее заданной пористостью и механической стойкостью.

Подробно изучено получение методом осаждения адсорбентов, катализаторов, неорганических ионитов. Для их получения чаще всего используются растворы солей минеральных и карбоновых кислот. Осаждение можно проводить водными растворами аммиака, щелочей или растворимых карбонатов. Его можно проводить на холоде или при нагревании, из концентрированных или разбавленных растворов. Концентрацию, температуру и скорость осаждения можно менять в самых широких пределах, устанавли-

ваемых эмпирически. Свежеосажденные гидроокиси, как правило, аморфны (гели MnO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5) и лишь некоторые из них (гели Al_2O_3 , MgO , TiO_2) со временем кристаллизуются, превращаясь в ограненные частицы [5]. Старение геля приводит к перераспределению вещества, в результате чего частицы сближаются и в ряде случаев укрупняются, а их контакты срастаются. Это приводит к упрочнению скелета геля, уменьшению его дисперсности и соответственно к уменьшению усадка во время сушки. Гели и ксерогели можно подразделить по типу и форме частиц, которые их составляют. Составляющие их частицы бывают глобулярные (силикагель и алюмогель), стержнеобразные (гель оксида вольфрама), веретенообразные (сульфат бария), палочкообразные и нитевидные (пентаоксид ванадия) и др. На практике часто используются смешанные материалы, которые в большинстве случаев обладают синергетическим эффектом [5].

Термическое разложение как метод применяется для получения оксидных пористых материалов путем термического разложения различных соединений: гидроксидов, карбонатов, оксалатов, гидридов и т. д.

Получающиеся продукты — высокодисперсные вещества с широко развитой системой капилляров, иногда вполне определенных по размеру и форме. Нередки случаи топотаксического механизма протекания процессов разложения, когда получаемые структуры сохраняют внешние размеры и форму исходных кристаллов со строго определенным набором пор. Характер структуры таких материалов зависит от природы исходных продуктов и температуры реакции. Кроме того, настоящий метод широко используется для получения активных углей. Разветвленная сеть пор сильно зависит от степени выгорания углеродной матрицы, и с ее возрастанием возрастает объем крупных пор [8].

Термическим разложением некоторых полимеров могут быть получены угли с весьма тонкопористой структурой. В качестве примеров можно привести угли на основе полифуриловой, формальдегидной и фенолформальдегидной смол, поливинилиден хлорида и т.д. [4].

Гидротермальный синтез — широко используется для получения цеолитов. Для этого смесь алюминия и силиката натрия нагревают в автоклаве при определенной температуре. Пористость получаемых материалов целиком зависит от температуры и состава растворов. Этот метод широко используется для модифицирования пористой структуры гелей, ксерогелей и некоторых природных алюмосиликатов в направлении формирования крупной пористости [9].

Метод избирательного растворения веществ. Селективное растворение отдельных компонентов вещества с помощью химических реакций — один

из эффективных методов создания пористости или ее увеличения. Данный метод используется для получения пористого никелевого катализатора (никель Ренея), для чего сплав никеля с алюминием, содержащий приблизительно 50% каждого компонента, обрабатывают при охлаждении концентрированным раствором едкого натра, который растворяет алюминий. Таким же способом можно получить кобальт Ренея, железо Ренея и т. д., а также пористые стекла при обработке двухкомпонентных щелочно-силикатных или щелочно-боратных стекол [10].

Метод выжигания одного из компонентов. Выжигание горючей составляющей гидрогелей различных гидроксидов используется для формирования пористости некоторых сорбционных материалов. При этом создается возможность создания пористой структуры строго определенного размера. Таким образом, были получены пористые силикагели с унимодалным распределением микропор по размерам. Пористая структура данного материала — силикагеля марки АСКМ — сформована на стадии выжигания сажи из гидрогеля силиката натрия при повышенной температуре [11].

Известны случаи применения неравновесной плазмы для создания пористых материалов путем выжигания органической матрицы из исходной смеси. Подобная технология применяется для подготовки к анализу биологических образцов, когда необходимо удалить органические вещества, не изменяя структуру неорганических составляющих. Возможность удаления углерода из анализируемого материала без изменения остальных его компонентов (неорганических соединений) используется при химических и кристаллографических исследованиях минеральных компонентов углей.

Развитием данного метода синтеза материалов в современных условиях является темплатный синтез. Темплатным синтезом называют синтез материалов в присутствии управляющих структурой агентов. Темплатный синтез — это перспективный метод получения материалов с заранее задаваемой пористой структурой. Пористая структура будущего пористого материала задается путем выбора соответствующего темплата. Под термином «темплат» или «управляющий структурой агент» понимают дополнительно вводимые при синтезе материалы или вещества, управляющие формированием структуры целевого материала. Темплат — это центральный элемент, который окружен частицами материала, удаление такого шаблона создает полость с морфологическими и/или стереохимическими функциями, сходными с темплатом [12].

Весьма интересным является возможность сохранения структуры (скелета) на макро и микроуровне из неорганического материала. Достаточно 10–20%

минеральных веществ в исследуемом материале для того, чтобы в результате его окисления в неравновесной плазме получить трехмерный скелет [13].

2. Методы формования высокопористых огнеупорных материалов

Существуют два основных пути формования огнеупорных керамических изделий. Первый путь — прямое спекание дисперсий керамических волокон. Данный путь реализуется только с применением высоких температур $T = 0,7 \cdot T_{пл}$. Здесь $T_{пл}$ — температура плавления материала. При этом в диапазоне температур $T = (0,7 \div 0,9) \cdot T_{пл}$ реализуется быстрое спекание, обусловленное испарением дислокаций. В этих условиях наблюдается интенсивное уплотнение материала вследствие прохождения процессов, предшествующих плавлению. Процессы, связанные с применением связующего, протекают при значительно более низких температурах, соответствующих превращению компонентов в стабильные химические формы.

Примером процесса получения материала методом спекания является разработанный Научно-исследовательским центром им. Эймса (США) процесс получения материала FRCI, схематично изображен на рис. 1.

Первоначально волокна каждого типа подвергают кондиционированию. Для обеспечения этого процесса волокна микрокварц помещают в пластмассовый контейнер с деминерализованной водой и соляной кислотой, через который в течение 2 часов продувают азот высокой чистоты для удаления растворимых загрязняющих примесей и не волокнистых включений. Затем волокна микрокварц промывают 3 раза по 5 минут деионизированной водой.

Для кондиционирования алюмоборсиликатных волокон Некстель-312 их обжигают при 1090°C в течение 90 минут, что способствует кристаллизации их структуры и уменьшает дисперсность. Промытые волокна микрокварц и Некстель-312 помещают в смеситель, добавляют по весу 2% карбида кремния и достаточное количество деионизированной воды. Затем в течение определенного времени, зависящего от требуемого состава материала FRCI и нужного значения плотности, осуществляют перемешивание дисперсии в смесителе [16].

После смешения образующуюся дисперсию волокон заливают в пресс и прессованием удаляют излишнюю воду, в результате чего получают влажный волокнистый фетр. Затем фетр медленно подогревают до 150°C и выдерживают при температуре 18 часов. Полученный сухой фетр спекают при 1300°C в течение 90 минут и разрезают для получения требуемых деталей.

Вторым методом является применение связующего, которое позволяет значительно снизить температуру процесса получения пористого продукта. Наиболее технологичным и практичным в изготовлении волокнистого материала является «мокрый способ», т. е. способ приготовления суспензии со связующим с последующей операцией формования.

Согласно [6] существуют 3 основных типа дислокаций связующего внутри структуры волоконитов: сегментная, агломератная и точечная. Такую классификацию, по-видимому, правомерно распространить и на композиции с неорганическим связующим.

Сегментной структуре отвечает размещение связующего в волокнистой основе материала в ячейках, образованных при взаимном пересечении волокон. Агломератная структура — это случайные скопления связующего различной формы. Некоторые агломераты вообще не участвуют в работе материала, так как располагаются между участками скопления волокон. Материалы с агломератной структурой характеризуются повышенной жесткостью. Точечная структура соответствует распределению основного количества связующего в волокнистой структуре материала в виде отдельных точек, находящихся в местах пересечения волокон. Такая структура отвечает наиболее рациональному распределению связующего с максимальной степенью его использования.

Наиболее известными связующими в производстве волокнистых огнеупорных керамических материалов являются гидратированные оксиды кремния и алюминия [14].

Технология получения волокнистых материалов состоит из следующих операций: подготовки водной суспензии волокон, введения в суспензию раствора вяжущего в количестве, необходимом для связывания волокон в прочный каркас, осаждения связующего в виде дисперсной фазы гидроксида алюминия раствором аммиака с получением равномерной по концентрации суспензии, обезвоживанием ее с подпрессовкой до заданного объемного веса и сушкой материала с последующим обжигом.

Однако процессы осаждения гидроксида алюминия с помощью осадителей приводят к образованию неравномерной твердой фазы гидроксида, что затрудняет его равномерное распределение в объеме суспензии волокон. Известен способ гомогенного получения гидратированного оксида алюминия путем температурного гидролиза некоторых веществ осадителей [15]. К таким веществам относятся: уротропин, биурет, мочевины. Наиболее распространенным из них является мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Процессы гомогенного осаждения гидратированного оксида алюминия широко используются для производства сорбентов и носителей для катализаторов. Этот метод достаточно хорошо изучен и может представлять

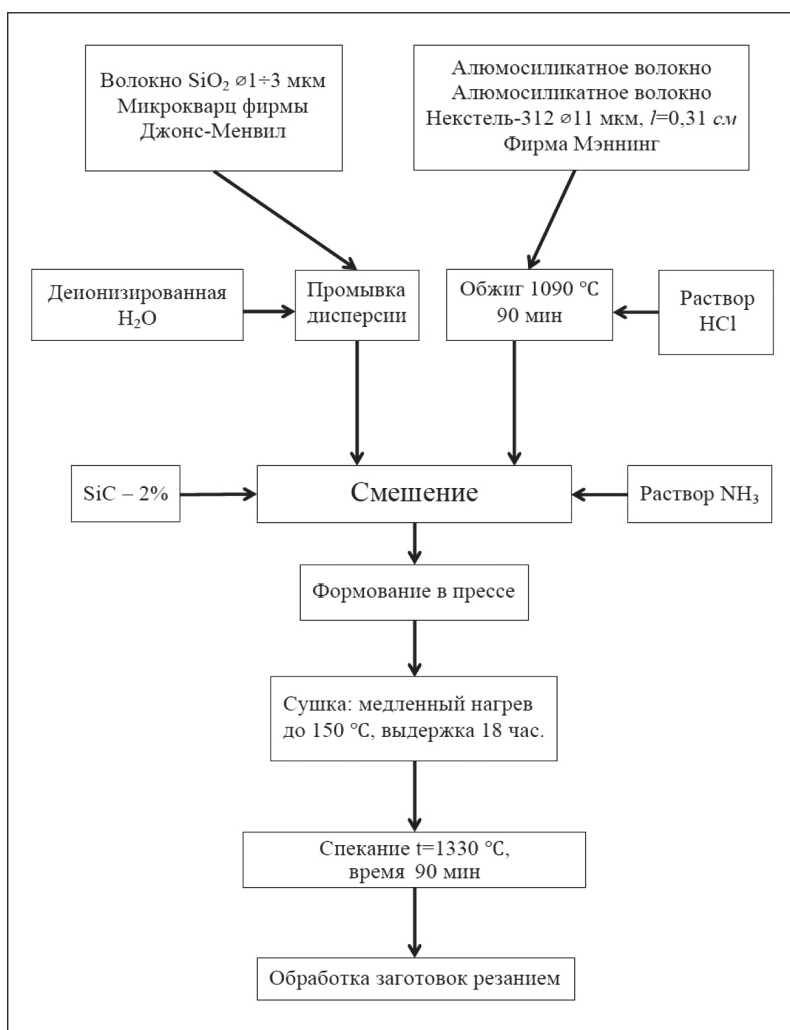


Рис. 1. Технологический процесс производства материала FRCI [16]

интерес для введения связующего при получении волокнистых материалов.

Известен способ получения теплозащитного материала путем нанесения гидромассы на конкретные участки изделия. Подобный материал был разработан на основе волокон оксида алюминия и алюмосиликатных волокон с неорганическим связующим. Материал обладает достаточно высокой термостойкостью — 1470÷1870 К (в зависимости от типа волокон), неплохими физико-механическими характеристиками при кажущейся плотности 0,30÷0,34 г/см³.

3. Пористые нанокompозиты на основе аэрогелей

Композитные материалы получают путем объединения двух различных материалов. В общем, создание композитов используется для того, чтобы использовать преимущества каждого типа материала и минимизировать их недостатки. Например, аэро-

гели кремнезема являются хрупкими субстанциями. При этом другой компонент в полученном материале может увеличивать прочность материала, который, в свою очередь, имеет желаемые оптические свойства, высокую площадь поверхности и низкую плотность, как у аэрогеля кремнезема.

Помимо этих синтеза и методов обработки, необходимо подчеркнуть, что гибкость золь-гель процессов позволяет увеличить выбор аэрогелей, кроме диоксида кремния, аэрогелей на основе материалов, которые в настоящее время доступны. Архитектура массивных материалов может быть адаптирована с использованием темплатных методов. Химия геля может быть изменена путем прививки либо в процессе гелирования, либо после гелирования [17].

Композиты и нанокompозиты могут быть созданы путем пропитки пен или волокнистых сеток, диспергирования частиц, порошков, или полимеров, или путем синтеза смешанных оксидов на основе

диоксида кремния, или оксидов других металлов. Органические гибриды кремнезема также могут быть изготовлены путем многих методов, таких как совместное гелирование и сшивка или взаимодействием с функционализированными частицами [5, 18].

За последние годы был проведен большой объем исследований в области получения энергетических материалов. Были работы по применению материалов на основе аэрогелей и золь-гель-производных для получения наноструктурированных энергетических композитов (например, взрывчатых веществ, ракетного топлива и пиротехнических составов), а также изучены их характеристики. Аэрогели имеют уникальную плотность, состав, пористость и размеры частиц, а также низкую температуру и мягкие условия химических методов синтеза, все это делает их привлекательными в качестве кандидатов для создания энергетических наноматериалов [19].

Применение этих материалов и методов в этой области технологии привело к трем основным типам золь-гель энергетических материалов [20]:

1. Пиротехника — неорганические золь-гель окислители/металлическое топливо (термитные композиты).

2. Золь-гель производные пористых пирофорных металлических порошков и пленок.

3. Органическое золь-гель топливо/неорганические нанокompозитные окислители (композитное твердое ракетное топливо и взрывчатые вещества).

Поведение всех золь-гель наноструктурных энергетических материалов в значительной степени зависит от нескольких факторов, в том числе площади поверхности, степени смешения между фазами, типа перемешивания (золь-гель или физического смешивания твердых веществ), способа загрузки твердых частиц и присутствия примесей. Золь-гель методы привлекательны для области получения наноструктурированных энергетических материалов. Эти методы предлагают много вариантов формы получаемых материалов, таких как монолиты, порошки и пленки, а также имеют широкую композиционную универсальность. Эти атрибуты в сочетании со строгостью синтетического контроля микроструктурных свойств золь-гель матрицы обеспечивают подготовку энергетических нанокompозитов с перенастраиваемыми характеристиками.

По крайней мере, два прошедших десятилетия область наноисследований была одним из самых активных направлений исследований в различных научных дисциплинах, и энергетические материалы не были исключением из этого [21]. Благодаря использованию наноматериалов и передовых технологий изготовления синтезированы наноэнергетические композиты, которые имеют перспективные возможности. Энергетические нанокompозиты опре-

деляются как смеси окислителя и топлива, частицы которых имеют размеры или, по крайней мере, один критический размер менее 100 нм. Уменьшение размера увеличивает площадь поверхности контакта между фазами реагентов. Это было достигнуто с использованием различных методов, включая методы конденсации пара, мицеллярного синтеза, химическим восстановлением, ультразвуковым смешением, а также механическими методами смешения [22]. Были получены очень хорошие результаты. В качестве примера, для пиротехнических нанокompозитов Al/MoO₃ были зафиксированы скорости горения почти на три порядка больше, чем у обычных смесей. Кроме того, такие свойства энергетических материалов, как чувствительность к воздействиям, зависят от размера частиц. Энергетические материалы с меньшими размерами частиц могут быть менее чувствительны к зажиганию и, таким образом, обладают лучшими свойствами с точки зрения безопасности [23]. Эти два важных примера дают мощный стимул для применения наноматериалов и технологий в энергетических областях. Имея это в виду, аэрогели и другие гелеобразные материалы, полученные из золь-гелей, были исследованы в последнее десятилетие в качестве наноструктурированных энергетических материалов.

Наряду с хорошей смешиваемостью энергетические нанокompозиты имеют чрезвычайно высокие площади поверхности раздела фаз, золь-гель метод получения этих материалов позволяет обеспечить еще большие межфазные зоны контакта. Все эти благоприятные атрибуты привели к активным исследованиям по применению золь-гель химии, к исследованиям и разработкам энергетических материалов.

Органоминеральные нанокompозиты на основе аэрогелей кремнезема обладают комплексом уникальных оптических свойств. Показатель преломления аэрогеля, модифицированного триметилсилильными группами, может находиться в диапазоне $1,008 \div 1,060$, в зависимости от их плотностей. На рис. 2 показана зависимость между плотностью и показателем преломления аэрогеля на основе оксида кремния, модифицированного триметилсилильными группами.

Относительное значение показателя преломления n почти пропорционально плотности материала аэрогеля в диапазоне высокой пористости. Этот результат соответствует теории, а именно соотношению Максвелла—Граната, в применении к нанокompозитам, составленным органически модифицированным оксидом кремния и воздухом [24].

Так как модифицированные аэрогели обладают превосходными оптическими свойствами, прозрачностью, экстремально низким индексом показателя преломления и влагостойкостью, они часто исполь-

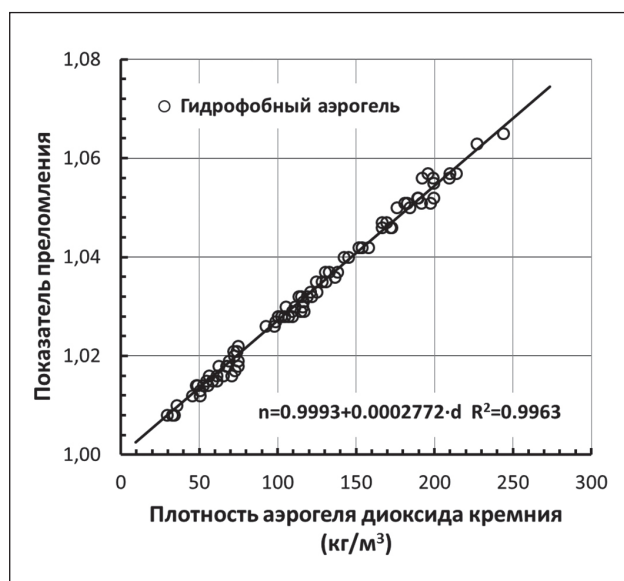


Рис. 2. Корреляция между плотностью и индексом преломления гидрофобных аэрогелей кремнезема [25]: n — показатель преломления, ρ — плотность аэрогеля диоксида кремния (кг/м^3)

зуются в качестве среды в счетчиках Черенкова. Когда заряженная частица проходит через прозрачную среду со скоростью быстрее, чем скорость света в материале, возникает свечение Черенкова.

Хотя монолитные блоки аэрогеля, диоксида кремния, производимые методами сверхкритических способов сушки, довольно дороги для промышленного применения, они внесли большой вклад в прогресс таких научных областей, как физика высоких энергий. Прогресс науки всегда способствовал улучшению научных исследований и разработок в промышленном мире, поэтому можно ожидать, что аэрогель может стать пионером новых технологий, таких как нанокompозиты, оптика, космические исследования, энергетические устройства и так далее [20, 26].

Активные работы ведутся в области наноразмерной инженерии композитов на основе кремнезема для создания различных сенсоров. В работе [27] они описаны как «композиты кремнезем — модифицированный кремнезем», подготовленный после модификации геля кремнезема при гелеобразовании, катализируемого основанием, с другим золь диоксида кремния, на этот раз полученным с использованием катализа кислоты. Этот катализируемый основанием кислотной модифицированный гель затем обрабатывают с помощью метода углекислотной суперкритической экстракции для получения аэрогеля. Монолиты аэрогеля, полученные в результате такого процесса, имеют объемные свойства аэрогелей диоксида

кремния, полученных в основном каталитическом процессе, в том числе с хорошей прозрачностью, при этом с поверхностными свойствами оказываются более типичными для аэрогеля, полученного методом кислотного катализа. Следовательно, можно улавливать различные виды сильнополярных молекул, в том числе кислотно-основных индикаторов, и использовать их в качестве интерфейса в соответствующих сенсорах.

В работе [27] сообщается о композитных аэрогелях диоксида кремния, содержащих металлические коллоидные частицы (золота или платины) и которые имели оптическую прозрачность аэрогелей кремнезема в сочетании с поверхностными и оптическими свойствами металлического коллоида. Металлические коллоидные частицы равномерно распределены по всему объему смеси и, следовательно, изолированы друг от друга. В то же время пористость матрицы кремнезема делает эти металлические частицы коллоидов доступными для частиц, которые проходят через матрицу. Поверхность металлического коллоида может быть изменена либо до, либо после гелеобразования, чтобы адаптировать ее к оптическим свойствам материала.

В работе [28] описаны предварительные результаты, которые демонстрируют, что включение нановолокон полианилина в аэрогеле диоксида кремния, полученном на основе ТМОС и углекислотной суперкритической экстракции, приводит к увеличению прочности материалов. При этом появляется возможность их потенциального применения для обнаружения газообразных кислот и оснований. Было обнаружено, что в том числе при введении всего около 6% полианилина от веса материала была увеличена прочность аэрогеля в три раза при получении материала такой же низкой плотности ($0,088 \text{ г/см}^3$). При использовании золотых электродов на поверхности композитного аэрогеля было обнаружено резкое снижение сопротивления, когда аэрогель подвергали воздействию паров HCl.

После проведения всей стадии процесса синтеза аэрогель является твердым, аморфным, но чрезвычайно пористым (75–99% пористости) материалом. Последним шагом в трансформации является его уплотнение путем тепловой обработки. Часто бывает необходимо преобразовать материал путем спекания аэрогеля в твердое стекло, лишенное пористости, то есть с относительной плотностью, равной 1. Относительная плотность — отношение между объемной плотностью аэрогеля и плотностью кварцевого стекла ($2,2 \text{ г/см}^3$). На рис. 3 показана типичная эволюция относительной плотности и удельной площади поверхности во время спекания путем термообработки [20, 27]. Эти кривые сильно зависят от температуры термообработки и от содержания гидроксильных

групп, находящихся в структуре аэрогеля, которые влияют на вязкость аэрогеля [27].

Гели, которые изначально некристаллические, могут кристаллизоваться во время последующей термообработки. Успешное образование стекла является результатом конкуренции между явлениями, которые приводят к уплотнению и теми, которые способствуют кристаллизации.

Из этих данных следует такое важное применение нанокмппозитов на основе аэрогелей оксида кремния, каким является герметизация радиоактивных отходов атомных электростанций [29]. Актиниды и другие радионуклиды, генерируемые в ядерном топливном цикле, при переработке отработанного топлива представлены в виде солей в водных растворах. Пользуясь полностью открытой пористой структурой аэрогеля, можно заполнить растворами этих солей весь объем аэрогеля. Затем жидкую фазу удаляют испарением, а пористый композиционный материал (аэрогель + соль) полностью спекают, что приводит к синтезу многокомпонентного материала. Пористая структура аэрогеля используется в качестве принимающего объема. В соответствии с малым размером пор аэрогеля подготовка такого нанокмппозита является очень простым процессом. Размер доменов будет зависеть от размера пор в аэрогеле и от содержания актинидов в жидкости.

Тем не менее, если попытаться заполнить аэрогель с жидкостью, такой, как вода, капиллярные силы могут вызвать разрушение аэрогеля [30]. Благодаря сложности текстуры аэрогеля, подробный расчет локальных напряжений при заполнении его жидкостью произвести трудно, он зависит от поверхностной энергии жидкость-пар и размера пор. Это явление носит название декрепитация. Этот термин возник в горнодобывающей промышленности как избирательное раскрытие породы, основанное на способности отдельных минералов разрушаться по плоскостям спайности при нагревании и последующем быстром охлаждении или только при нагревании. Процесс декрепитационного разрушения объясняется наличием кристаллизационной воды, газовой-жидких включений, низкой теплопроводностью и коэффициентами термического расширения отдельных минералов, ярко выраженных спайностью. Неоднородные тепловые свойства компонентов полезного ископаемого при нагреве также приводят к появлению множества очагов внутренних напряжений. Увеличение внутренних

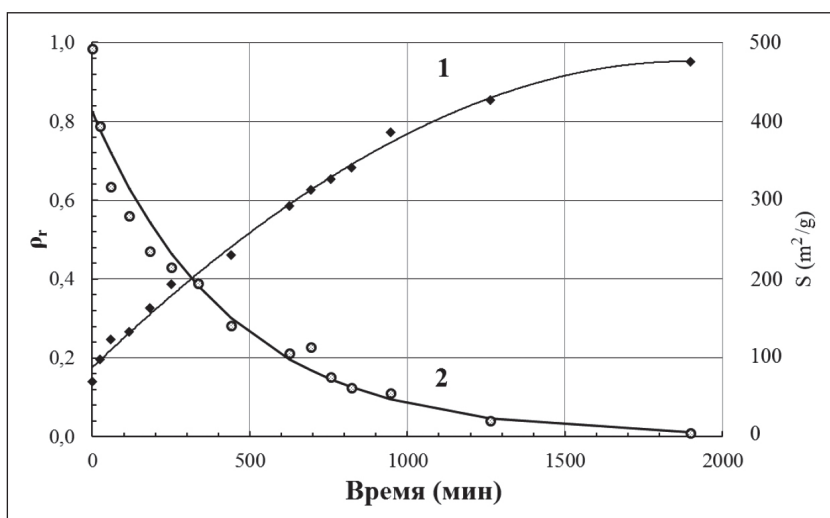


Рис. 3. Эволюция аэрогеля относительной плотности ρ_r (1) и удельной поверхности S (2) в зависимости от времени спекания при 1000°C [25]

напряжений достигается резким охлаждением поверхности кусков полезного ископаемого, что приводит или к его разрушению, или к ослаблению связей между минералами. Подобное явление наблюдается и в микропористых материалах при удалении жидкой фазы из пор. При этом в результате действия капиллярных сил возникают высокие внутренние напряжения. Если эти напряжения превышают прочность самого каркаса пористого материала, то происходит его разрушение.

Таким образом, чтобы избежать растрескивание материала во время заполнения, могут быть предложены различные стратегии:

1. Синтез аэрогеля с большими порами, которые уменьшают величину капиллярных сил.
2. Улучшение механической прочности аэрогеля за счет его частичного старения и спекания.
3. Поверхностная функционализация за счет привития к поверхности аэрогеля хелатообразующих группировок.

4. Получение пористых материалов с применением явления спинодального распада

Высокой проницаемостью и достаточно большой удельной поверхностью обладают материалы, структура которых формируется в процессе микрофазового расслоения при полимеризации или поликонденсации. Существенным преимуществом таких материалов является высокая пористость, которая может достигать 80% и более. Исторически первыми материалами подобного типа были ионообменные смолы. Размер сферических частиц ионита составляет несколько микрометров, а диаметр пор —

10÷120 нм. В последнее время появилось большое количество публикаций, посвященных синтезу полимерных макропористых монолитов, которые используются в различных областях хроматографии. Сформулированы основные теоретические положения и разработаны методики, позволяющие изменять и контролировать их структуру в широких пределах. Однако низкие химическая стойкость и термостойкость полимеров несколько сужают диапазон их применения. Наиболее подробный обзор методов синтеза подобных материалов сделан в работе [30].

Повышенной термостойкостью отличаются макропористые оксидные материалы, получаемые золь-гель методом [30]. Варьируя состав реакционной смеси, можно формировать как губчатые, так и корпускулярные оксидные блоки большого размера, содержащие макропоры размером от 0,05 до 100 мкм. Таким образом были синтезированы монолитные материалы на основе оксидов кремния, алюминия, циркония и титана, стойкие к воздействию водяных паров и высоких температур.

Процессы фазового расслоения в полимеризующихся системах чрезвычайно чувствительны к незначительному изменению условий синтеза. Это обусловлено неравновесностью данных процессов. Неравновесность процессов часто приводит к невоспроизводимости получаемых результатов и широкому распределению пор по размерам. Таких недостатков лишен темплатный синтез макропористых систем. Образование золя с последующим формированием геля в данном случае происходит в свободном поровом пространстве темплата. В качестве темплатов могут использоваться полимерные микросферы, природные материалы и даже микрокристаллы льда [31]. Материалы, синтезированные с использованием темплатов, обладают высокоупорядоченной структурой, что приводит к появлению новых свойств и расширяет область их применения.

По сравнению с полимерами неорганические оксидные материалы обладают более высокой прочностью, термической стабильностью и химической стойкостью, что существенно расширяет область их применения. Высокочистые и однородные оксидные материалы могут быть получены с помощью золь-гель синтеза, позволяющего управлять структурой продуктов на всех стадиях процесса [32]. Золь-гель процессы протекают в полярных растворителях как на водной, так и органической основе. В качестве прекурсоров могут использоваться растворы различных солей и алкоксидов металлов. При использовании алкоксидов конечный материал может быть получен в более чистом виде без примесей ионов щелочных металлов.

В процессе золь-гель перехода происходит рост металлоксидных олигомеров, которые формируют

сетку геля. После сушки и термообработки геля можно получить аморфные и кристаллические оксидные материалы в виде пленок, волокон или порошков. Особенностью золь-гель метода является формирование пор в фазе геля, которые заполнены растворителем. Поэтому объемные образцы гелей при сушке могут растрескиваться под действием сил капиллярного давления. Для получения монолитных блоков необходимо проводить эту операцию в присутствии жидкостей с низким поверхностным натяжением или в сверхкритических условиях. При этом получают нанопористые материалы, называемые аэрогелями, величина пористости которых может достигать 90%.

Идея использования золь-гель технологии для получения макропористых оксидных материалов родилась в начале 90-х годов прошлого века. При синтезе макропористых монолитов на основе оксидов циркония и титана возникли проблемы, связанные с тем, что реакции гидролиза алкоксидов титана и циркония протекают с высокими скоростями. В результате этого фазовый распад в системе проходит по механизму зародышеобразования, что приводит к получению дисперсных оксидов, иногда сферической формы. В настоящее время разработаны методики синтеза макропористых блочных материалов на основе оксидов титана, алюминия и циркония [33].

Последовательные стадии синтеза макропористых монолитов и процессы, происходящие на каждой из стадий, можно рассмотреть на примере гидролиза алкоксидов кремния. Гидролиз алкоксидов проводится в присутствии растворителя (как правило, воды), катализатора и добавок, таких как растворимые в воде полимеры. Открытая пористая структура формируется при прохождении фазового расслоения в системе, содержащей алкоксидные олигомеры, растворитель и порообразователь, которым в большинстве случаев служит водорастворимый полимер. Для синтеза монолитных макропористых образцов требуется, чтобы система, сформировавшаяся в результате фазового разделения, содержала две пространственно-непрерывные фазы: фазу геля и фазу порообразователя. Только в этом случае после удаления порообразователя возможно формирование открытых макропор, пронизывающих весь объем монолита.

Рассмотрим механизм процессов разделения фаз в ходе золь-гель синтеза. Изменение свободной энергии бинарной системы, содержащей по крайней мере один вид полимерных молекул, может быть описано уравнением Флори–Хаггинса [30, 34]:

$$\Delta G \propto RT((\Phi_1/P_1)\ln\Phi_1 + (\Phi_2/P_2)\ln\Phi_2 + \chi_{12}\Phi_1\Phi_2), \quad (2)$$

где Φ_i и P_i ($i = 1, 2$) — соответственно объемная доля и степень полимеризации каждого компонента,

χ_{12} — параметр взаимодействия между компонентами. Первые два слагаемых в скобках выражают энтропийный вклад в величину свободной энергии, а последнее — вклад энтальпии.

С уменьшением абсолютной величины отрицательной энтропийной составляющей система дестабилизируется, т.е. увеличение степени полимеризации любого из компонентов делает смесь менее совместимой. Величина энтальпийной составляющей также зависит от молекулярной массы неорганического полимера. В результате поликонденсации неорганического полимера уменьшается количество гидроксильных групп в его полимерной частице. Это, в свою очередь, обуславливает уменьшение взаимодействия неорганического полимера с молекулами воды или порообразователя. Таким образом, исходная однофазная система с увеличением молекулярной массы полимеризующегося компонента становится менее стабильной. В результате происходит микрофазное расслоение.

По аналогии с процессами, проходящими при понижении температуры в химически не реагирующих системах, процесс поликонденсации, приводящий к уменьшению подвижности молекул мономеров при образовании между ними химических связей, определен как «химическое замерзание». Данное обстоятельство позволяет использовать по отношению к золь-гель-системам классический термодинамический подход, развитый Гиббсом и используемый для изучения микрофазового разделения в отверждающихся полимер-олигомерных системах [34].

На концентрационной зависимости свободной энергии $G(\Phi)$ имеются точки перегиба, в которых меняется знак второй производной $\partial^2 G/\partial \Phi^2$. Если $\partial^2 G/\partial \Phi^2 > 0$, то диффузионные потоки компонентов направлены в сторону уменьшения флуктуаций состава, тогда как при $\partial^2 G/\partial \Phi^2 < 0$ происходит обращение потоков диффузии и возникает так называемая «восходящая диффузия». Если интенсивность флуктуаций усиливается, то однофазная система становится неустойчивой и должна самопроизвольно распадаться на области, имеющие равновесный состав. Область неустойчивости однофазной системы ограничена на фазовой диаграмме кривой, называемой спинодалью (рис. 4). С «внешней» стороны к спинодали примыкает область метастабильных состояний, ограниченная бинодалью, на которой первая производная $\partial G/\partial \Phi = 0$. По оси ординат отложена условная величина, эквивалентная температуре и обратная молекулярной массе силоксановых олигомеров.

В области между бинодалью и спинодалью диффузионные потоки компонентов в системе направлены в сторону уменьшения флуктуаций состава. При этом наличие энергетически невыгодного эффекта образования поверхности раздела фаз приводит

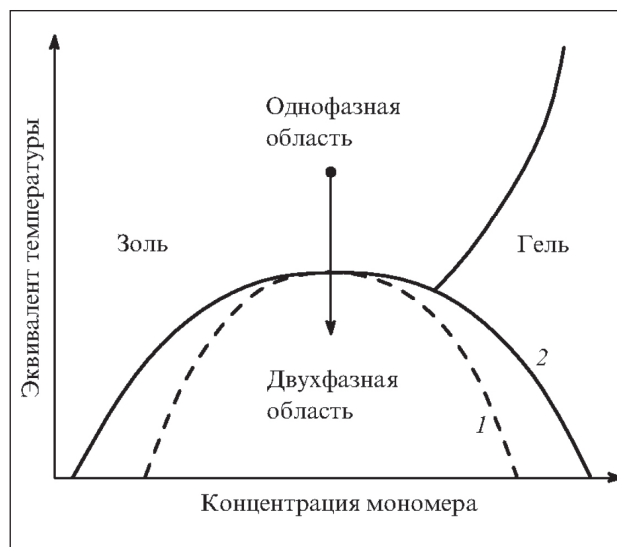


Рис. 4. Фазовая диаграмма гелеобразующей системы [30, 34]: 1 – спинодаль, 2 – бинодаль

к тому, что система оказывается неустойчивой только по отношению к флуктуациям, размеры которых больше критической величины, а сами флуктуации по составу близки к новой фазе. Такие флуктуации называются критическими зародышами. Образовавшиеся критические зародыши увеличиваются в размере, и разделение фаз осуществляется по механизму нуклеации и роста.

Золь-гель-системы, фазовый распад в которых осуществляется по такому механизму, являются дисперсными по одному из компонентов, что делает невозможным получение на их основе макропористых блоков и монолитов.

Вблизи критической точки двухфазного равновесия область метастабильных состояний сужается, стягиваясь в точку. Это обстоятельство создает благоприятные предпосылки для достижения неустойчивых состояний системы с использованием околокритического перехода через бинодаль и спинодаль, который на рис. 4 изображен стрелкой.

Оказавшись в неустойчивом состоянии, система быстро теряет пространственную однородность и, релаксируя, приобретает особую, модулированную структуру. Под спинодальным распадом понимают развитие непрерывной неоднородной структуры, которая является следствием термодинамической неустойчивости. Подобная модельная структура изображена на рис. 5 [34]. Спинодальный распад происходит в области высоких концентраций обоих компонентов. Признаком разделения фаз по спинодальному механизму служит появление дифракционных максимумов на кривых малоуглового рентгеновского рассеяния.

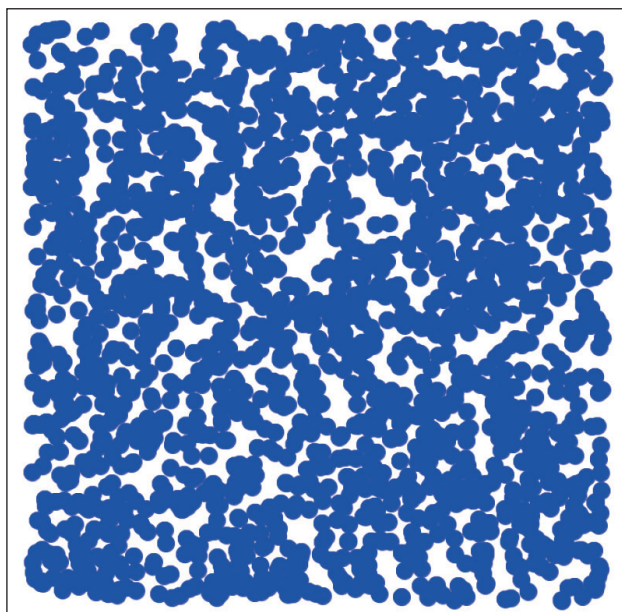


Рис. 5. Вид структуры в сечении, сформировавшемся по механизму спиноподального распада [30, 34]: темная область — гель, светлая область золь

Поперечный размер отдельных доменов на начальной стадии спиноподального распада зависит от скорости перехода системы в нестабильное состояние и не превышает 100 нм. Впоследствии неоднородности могут укрупняться, не теряя пространственной непрерывности и достигая размера 1 мкм и более, либо распадаться на отдельные образования. Исследования кинетики спиноподального распада [35] дают возможность проследить во времени процесс возникновения, обогащения, а в отдельных случаях и коалесценции микрообластей возникающей структуры.

Спиноподальный распад в системе, содержащей силоксановые олигомеры, приводит к формированию двух пространственно непрерывных фаз, одна из которых обогащена олигомерами, а другая — обеднена ими. Параллельно фазовому разделению в системе происходит образование гелевых сшивок, приводящее к уменьшению подвижности компонентов, что позволяет зафиксировать биконтинуальную структуру и обеспечивает возможность получения на ее основе открытопористых монолитных материалов. Окончательная морфология материала определяется кинетикой коалесценции микрообластей, сформировавшихся в процессе спиноподального распада, и кинетикой золь-гель-перехода. Контроль структурных параметров пористых монолитов в процессе синтеза осуществляется с помощью малоуглового рассеяния рентгеновских лучей, сканирующей электронной микроскопии и лазерной сканирующей конфокальной микроскопии [36].

Созревание геля необходимо проводить в герметичном сосуде при постоянной температуре. В процессе созревания продолжаются реакции гидролиза и поликонденсации. Протекание этих реакций в геле происходит медленнее и приводит к появлению дополнительных сшивок в сетке геля. Время, необходимое для созревания геля, обычно в несколько раз больше, чем время гелеобразования. Признаком его окончания являются усадка материала и выделение отдельной фазы растворителя. Этот процесс носит название синерезиса. Для получения пор с узким распределением по размерам влажный гель должен быть хорошо созревшим.

После созревания геля начинают процесс замены растворителя. Это следующая стадия формирования макропористых блоков. При этом осуществляется замена растворителя, которая проводится, когда гель еще находится во влажном состоянии.

Сущность этого процесса заключается в погружении геля во внешний растворитель, который отличается от добавленного в процессе синтеза. В качестве внешнего растворителя часто используют водный раствор аммиака, так как щелочная среда способствует ускорению реакции поликонденсации, увеличению прочности и модифицированию мезо- и микропористой структуры геля. Структура геля может изменяться в процессе растворения под воздействием внешнего растворителя, в котором аморфный диоксид кремния имеет существенную растворимость. При этом может происходить пересадка оксида кремния на поверхности сетки геля. Поэтому увеличение pH внешнего растворителя — наиболее простой способ увеличения среднего размера пор при сохранении неизменной ширины распределения пор по размерам [37].

Вместо замены растворителя на водный аммиак иногда используется гидротермальная обработка. В процессе гидротермальной обработки при повышенной температуре и высоких значениях pH происходят перенос вещества и зарастание мест контакта частиц геля, что делает структуру более прочной и позволяет избежать растрескивания образцов при сушке в обычных условиях. Возможен вариант с введением мочевины на начальной стадии золь-гель-синтеза с последующим нагревом полученного материала до температуры выше 80°C после его созревания. При этой температуре мочевина разлагается с выделением аммиака.

Сушка влажных образцов геля осуществляется в печи с циркуляцией воздуха, при этом медленно испаряются летучие компоненты. Необходимая температура варьируется от 40 до 80°C в зависимости от используемого растворителя.

Для получения монолитных объемных образцов сушка является критическим этапом. Уравнение

Юнга—Лапласа выражает зависимость величины капиллярного давления (P) в цилиндрической поре от поверхностного натяжения (γ) на границе раздела жидкость—пар, угла смачивания (θ) и радиуса поры (r):

$$P = (2\gamma \cos\theta)/r. \quad (3)$$

В малых порах величина капиллярного давления высока, поэтому сушку гелей с порами, имеющими размеры на уровне нанометров, рекомендуется проводить в сверхкритических условиях, когда отсутствует граница раздела жидкость—пар. Капиллярное давление в макропорах намного меньше, и при медленном испарении растворителя макропористые гели выдерживают сушку в обычных условиях. Следует отметить, что нарушение целостности образца в процессе сушки обусловлено не столько наличием капиллярного давления, сколько возникновением градиента давления, и с увеличением линейных размеров геля риск растрескивания существенно увеличивается. Высокомолекулярные порообразователи, остающиеся в порах даже после процедуры замены растворителя, обеспечивают некоторую дополнительную эластичность геля и способствуют сохранению его целостности. Линейная усадка образцов в процессе созревания и сушки составляет 50÷70%. При этом пропорционально уменьшается размер пор.

Завершающей стадией приготовления монолитов является термообработка, которая обеспечивает разложение органических компонентов. Нагрев материалов до температуры выше 1000°C и их охлаждение осуществляются со скоростью ~100 град/ч. В процессе термообработки помимо удаления органических компонентов происходит окончательное модифицирование структуры. Нагрев материалов до температуры 600°C вызывает испарение наноразмерных пор и уменьшение доли мезопор. При нагревании выше 1000°C мезопоры исчезают и получаются пористые стекла.

Для золь-гель-технологии, в отличие от технологии получения макропористых полимеров, не существует общих закономерностей, связывающих влияние условия синтеза и концентрации того или иного компонента на конечную структуру геля. Поскольку гидролиз и поликонденсация вызываются кислотнo-основными взаимодействиями в системе, порообразователь не является в полном смысле слова инертным веществом. Он может обмениваться ионами с раствором, что характерно, например, для полистирол-сульфоната натрия или полиакриловой кислоты, а также адсорбироваться на поверхности силоксановых олигомеров, как полиэтиленоксид, либо подвергаться гидролизу, как формамид. По-

этому на концентрационных зависимостях размера макропор появляются максимумы, связанные с изменением структурных характеристик монолита, образованием сферических частиц в макропорах и т.д. К настоящему времени наиболее исследованы системы, в которых порообразователем служит полиэтиленоксид с молекулярной массой $10^4 \div 10^5$. Показано [38], что для полиэтиленоксида с молекулярной массой, равной $3,5 \cdot 10^4$, увеличение в системе молярного отношения полиэтиленоксид/SiO₂ от 0,5 до 0,7 приводит к уменьшению размера пор от 10 до 0,2 мкм. Увеличение молекулярной массы полимера также приводит к уменьшению размера пор.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Пористые материалы представляют собой твердые тела, содержащие в своем объеме свободное пространство в виде полостей, каналов или пор, которые обуславливают наличие внутренней межфазной поверхности.

Проведен обзор основных методов получения пористых материалов. Осаждение является одним из самых распространенных методов получения пористых материалов. Термическое разложение как метод применяется для получения оксидных пористых материалов путем термического разложения различных соединений. Гидротермальный синтез широко используется для получения цеолитов. Метод избирательного растворения веществ с помощью химических реакций также является одним из эффективных методов создания и увеличения пористости материалов. Метод выжигания горючей составляющей в фазе гидрогелей различных гидроксидов также используется для формирования пористости некоторых сорбционных материалов.

В работе представлен обзор методов формирования высокопористых огнеупорных материалов. Существуют два основных пути формирования огнеупорных керамических изделий. Первый путь — прямое спекание дисперсий керамических волокон. Вторым методом является применение связующего, которое позволяет значительно снизить температуру процесса получения пористого продукта.

Представлен анализ методов получения пористых нанокомпозитов на основе аэрогелей. Обычно композитные материалы получают путем объединения двух различных материалов. В общем, создание композитов применяют для того, чтобы использовать преимущества каждого типа материала и минимизировать их недостатки. Например, аэрогели являются хрупкими субстанциями. При этом другой компонент в полученном материале может увеличивать прочность материала, который, в свою очередь, имеет желаемые оптические свойства, вы-

сокую площадь поверхности и низкую плотность, как у аэрогеля кремнезема.

Новым методом при получении пористых материалов является применение явления спиноподального распада. Высокой проницаемостью и достаточно большой удельной поверхностью обладают материалы, структура которых формируется в процессе микрофазового расслоения при полимеризации или поликонденсации. Существенным преимуществом таких материалов является высокая пористость, которая может достигать 80% и более.

Спиноподальный распад в системе, содержащей силосановые олигомеры, приводит к формиро-

ванию двух пространственно непрерывных фаз, одна из которых обогащена олигомерами, а другая — обеднена ими. Параллельно фазовому разделению в системе происходит образование гелевых сшивков, приводящее к уменьшению подвижности компонентов, что позволяет зафиксировать биконтинуальную структуру и обеспечивает возможность получения на ее основе открытопористых монокристаллических материалов. Окончательная морфология материала определяется кинетикой коалесценции микрообластей, сформировавшихся в процессе спиноподального распада, и кинетикой золь-гель-перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Everett D.H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units: Appendix II: Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry. Part 1: Colloid and surface chemistry // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. P. 577–638.
2. Kralchevsky P.A., Danov K.D., Denkov N.D. Chemical Physics of Colloid Systems and Interfaces, Chapter 7. Handbook of Surface and Colloid Chemistry, Third Edition, Edited by K.S. Birdi, CRC Press, 2008, ISBN: 978-0-8493-7327-5, <https://doi.org/10.1201/9781420007206>.
3. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. — М.: Мир, 1976. — 781 с.
4. Комаров В.С. Адсорбенты и их свойства. — Минск: Наука и техника, 1977. — 248 с.
5. Kudryavtsev P.G. Alkoxides of chemical elements - promising class of chemical compounds which are raw materials for Hi-Tech industries; Journal «Scientific Israel – Technological Advantages», Vol. 16, No. 2, 2014, p. 147–170.
6. Gusev E., Garfunkel E., Dideikin A. (Eds.) Advanced Materials and Technologies for Micro/Nano-Devices, Sensors and Actuators. Series: NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, 2010, 314 p.
7. Ермоленко Н.Ф., Эфрос М.Д. Регулирование пористой структуры оксидных сорбентов и катализаторов. — Минск, 1971.
8. Водоподготовка: Справочник. Под ред. С.Е. Беликова. — М.: Аква-Терм, 2007. — 240 с.
9. Неймарк И.Е., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его свойства и получение. — Киев, 1973. — С. 63.
10. Кербер М. Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. — СПб.: Профессия, 2008. — 560 с.
11. Пензин Р.А., Шинелов Ю.Г., Киреев М.В., Кустова Г.Л., Линкин В.А., Стрелко В.В., Филипов Е.А., Ласкорин Б.Н. Разработка технологии промышленного синтеза модального структурированного силикагеля марки АСКМ // Химия и технология неорганических сорбентов. — Ашхабад, 1982. — С. 19.
12. Горбунова О.В. Формирование микро- и мезопористых кремнеземных материалов в условиях золь-гель синтеза в присутствии полиэтиленгликоля // Дисс. к.х.н. — Омск, 2014. — 129 с.
13. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 968 с. — ISBN 9786-5-9221-1211-6.
14. Авсинеева Н.К., Калинин В.А., Куликов Ю.У. Применение пластмасс в машиностроении // Сб. тр. МВТУ им. Баумана. — М. — 1982. — Вып. 19. — С. 6–9.
15. Кудрявцев П.Г., Кавалерова О.Б., Пилипенко В.Г., Казакова И.Л., Воробьев О.А., Кропачева М.В. Способ получения огнеупорного теплозащитного материала // А.С. СССР № 1787890. — заяв. № 4900496/33 от 8.01.91. , опубл. БИ №2 от 15.01.93.
16. Banas R.P., Gzowski E.R., and Larsen W.T. Processing Aspects of the Space Shuttle Orbiter's Ceramic Reusable Surface Insulation. Ceram. Eng. and Sci. Proc., 1983. V. 4, No. 78, p. 591–610.
17. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. — М.: Химия, 2000.
18. Santos A., Ajbar M., Toldeo-Fernandez J.A., Morales-Florez V., Kherbeche A., Esquivias L. Reactivity of CO₂ traps in aerogel-wollastonite composite. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2008, 48, p. 224–230.
19. Кудрявцев П.Г., Вольхин В.В. Золь-гель процесс и некоторые его технологические приложения. Золь-гель процессы получения неорганических материалов // сб. докл. Семинара. — Пермь. — 1991. — С. 3–5.
20. Aegerter M.A., Leventis N., Koebe M.M. eds. Aerogels handbook, Springer, (2011), 965 p.
21. Gash A.E., Satcher J.H., Simpson R.L. Direct preparation of nanostructured energetic materials using sol-gel methods. In Miziolek, A.W., Karna S.P., Mauro J.M., Vaia R.A. (Eds.) Defense applications of nanomaterials. Washington DC: American Chemical Society, (2002).
22. Umbrajkar S.M., Schoenitz M., Dreizin E.L. Structural refinement in Al-MoO₃ nanocomposites prepared by arrested reactive milling. Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 896; Multifunctional Energetic Materials. Warrendale PA (USA): Material Research Society (2005).

23. Son S.F., Yetter Y.A., Yang V. Introduction: Nanoscale energetic materials. *Journal of Power and Propulsion*, (2007), 23, 4, pp.643–644.
24. Maxwell Garnett J.C. Colors in metal glasses and in metallic films. *Philosophical Transactions Royal Society of London*, (1904), A203, pp. 385–420.
25. Kudryavtsev P., Figovsky O. Nanocomposite Organomineral Hybrid Materials. *Journal «Scientific Israel – Technological Advantages»*, Vol. 17, № 3, 2015, p. 7–60, ISSN: 1565-1533.
26. Carlson P. Aerogel Cherenkov counters: construction principles and applications. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, (1986), Sect A248, pp. 110–117.
27. Anderson M.L., Rolison D.R., Merzbacher C.I. Composite aerogels for sensing applications. *Proc. SPIE*. (1999), 3790, pp. 38–42.
28. Boday D.J., Loy D.A. Poly aniline nanofiber/silica aerogel composites with improved strength and sensor applications. *Polymer Preprints*, (2009), 50, p. 282.
29. Woignier T., Reynes J., Phalippou J., Dussossoy J.L., Jacquet-Francillon N. Sintered silica aerogel: a host matrix for long live nuclear wastes. *J. Non-Cryst. Solids*, (1998), 225, pp. 353–357.
30. Изаак Т.И., Водянкина О.В. Макропористые монокристаллические материалы: синтез, свойства, применение // *Успехи химии*. – 2009. – Т. 78, № 1. – С. 80–92.
31. Yue W., R.J.Park, A.N.Kulak, F.C.Meldrum. Macroporous inorganic solids from a biomineral template, *Journal of Crystal Growth*, 2006, Vol. 294, 1, pp. 69–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2006.05.028>
32. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия нанотехнологий. Академкнига, Москва, 2007
33. Tokudome Y., Fujita K., Nakanishi K., Miura K., Hirao K. Synthesis of Monolithic Al₂O₃ with Well-Defined Macropores and Mesoporous Skeletons via the Sol–Gel Process Accompanied by Phase Separation, *Chem. Mater.* 2007, Vol. 19, 14, pp. 3393–3398. DOI: 10.1021/cm063051p.
34. Розенберг Б.А. Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах // *Рос. хим. журн.* – 2001. – Т. 45, № 5–6. – С. 23–31.
35. Cahn J.W., Hilliard J.E. Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy. *The Journal of Chemical Physics*, 1958, Vol. 28, 2, pp. 258–267. <https://doi.org/10.1063/1.1744102>.
36. Saito H., Kanamori K., Nakanishi K., Hirao K., Nishikawa Y., Jinnai H. Three-dimensional observation of macroporous silica gels and the study on structural formation mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, Vol. 300, 1–2, pp. 245–252. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.075>.
37. Brinker C.J., Scherer G.W. In *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glass and Composites*. (Eds L.L.Hench, D.R.Ulrich). Wiley, New York, 1984. P. 43
38. Nakanishi K., Soga N. First Synthesis and Reactivities of Isolable Dithiiranes and Their 1-Oxides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, Vol. 70, 3, pp. 509–523. <https://doi.org/10.1246/bcsj.70.509>.
39. Кудрявцев П.Г. Состав и структура пористых термостойких неорганических композиционных материалов // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2018. – Том 10, № 4. – С. 75–100. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-4-75-100.
40. Кудрявцев П.Г. Структура пор в твердых пористых телах. Часть I // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2018. – Том 10, № 5. – С. 80–103. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-80-103.
41. Кудрявцев П.Г. Структура пор в твердых пористых телах. Часть II // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2018. – Том 10, № 6. – С. 124–155. – DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-6-124-155.
42. Кудрявцев П.Г. Свойства пористых термостойких композиционных материалов. Часть I // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2019. – Том 11, № 6. – С. 623–639. – DOI: 10.15828/2075-8545-2019-11-6-623-639.
43. Кудрявцев П.Г. Свойства пористых термостойких композиционных материалов. Часть II // *Нанотехнологии в строительстве*. – 2020. – Том 12, № 1. – С. 15–20. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-1-15-20.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ

Кудрявцев Павел Геннадьевич, к.х.н., проф., зам. директора по научно-исследовательской работе
KUD Industries PN Ltd – Israel Nanotechnology Technology Research Center, Хайфа, Израиль,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0729-0958>, e-mail: pgkudr89@gmail.com

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 12.09.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 05.10.2020.

Статья принята к публикации: 07.10.2020.



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 *ShanghaiRank'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 the 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 автомобильно-строительного 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

академии керамики. Кроме того, Университет привлёк 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 государственных ключевых лаборатории, 8 государственных ключевых специальностей, 77 образовательных программ аспирантуры и докторантуры, 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 государственную инженерную лабораторию, один национальный инженеринговый 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 экологических строительных материалов. Кроме того, университетом были основаны: Международная совместная лаборатория перспективных технологий для синтеза и обработки материалов, База международного научно-технического сотрудничества в области экологических 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 Сейнт 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* and *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 высококвалифици-

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 плотных 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 A+ (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 промышленности для обеспечения политики государства; ГКЛ проводит нестандартные и системные исследования мирового опыта в трансформативных технологиях и новейших материалов, а также в междисциплинарных областях, выполняя международные разработки некоторых ключевых новей-

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, разномасштабную и многоуровневую теорию проектирования материалов. Она станет важным руководством для разработки технологии градиентных композитных материалов, технологии композитных сборных материалов, технологии нанокompозитов 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, нанокompозитные 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, нанокompозитные 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 Ченг 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 основал 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 нанолaborаторию 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
Supporting Institution: Wuhan University of Technology
Tel: 86-27-87884448; Fax: 86-27-87879466
E-mail: sklwt@whut.edu.cn
Contacts: Zhao Xiang, Zhou Lihua

R



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

L.A. Ivanov^{1*}, A.D. Ishkov², Zh.V. Pisarenko³, Q. Wang⁴, P.S. Prokopiev⁵

¹ Russian Academy of Engineering, Moscow, Russia

² Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia

³ Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia

⁴ China University of Petroleum, Qingdao, China

⁵ Financial University Under the Government of the Russian Federation, Moscow, Russia

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

ABSTRACT: The article provides an abstract review of patents. The results of creative activity of scientists, engineers and specialists, including inventions in the field of nanotechnology and nanomaterials, being implemented, allow achieving a significant effect in construction, housing and community services, and related sectors of the economy. For example, the invention “Heat-insulating material based on air gel” can be used to obtain heat-insulating materials for a wide range of applications. The required technical result, which consists in improving the thermal insulation properties of the material in a wide temperature range, increasing the absorbing properties of electromagnetic radiation in the IR spectrum, increasing the mechanical strength and flexibility, as well as reducing crumbling, is achieved in an air gel-based material containing a fibrous substrate with a density of 0.001–0.1 g/cm³, consisting of silica and/or glass and/or basalt fibers with a diameter of 0.1–5 microns, which is impregnated with an air gel obtained on the basis of silicon dioxide from alkoxy silane with the introduction of a gelling agent and followed by supercritical drying. The introduction of nanomaterials gives an additional reinforcing effect, which increases the mechanical strength of the final material and significantly reduces the crumbling of the air gel. The final material can be provided with an additional layer of fibrous substrate to increase its vibration resistance. This is especially true when using the proposed material for civil and industrial construction in seismically active zones, as well as in aircraft and rocketry.

The specialists can also be interested in the following inventions in the area of nanotechnologies: nano-coating protection method for electrical connectors, preparation method of nanometric size metal oxide additives that reduce the temperature of sintering, raw material mixture for the manufacture of fine-grained polymer concrete (modified with microsilica), installation for the synthesis of carbon-containing nanomaterials, a method for producing silver nanoparticles, a method for producing nanocrystalline cubic tungsten carbide, a composition with carbon nanotubes for obtaining a carbon blank for high-density SiC/C/Si ceramics and a method for producing articles from SiC/C/Si ceramics, composite membrane for drying natural and technological gas mixtures based on graphene oxide intercalated with hydroxylated fullerene derivatives, compositions containing nanometric copper, carbon-ceramic fiber-reinforced composite material and a method for its production, a method for producing nanoparticles of aluminum oxide et al.

KEYWORDS: nanotechnologies in construction, nano-coating, nanomaterial, carbon nanotubes, nanoparticles of aluminum oxide, nanometric copper.

FOR CITATION: Ivanov L.A., Ishkov A.D., Pisarenko Zh.V., Wang Q., Prokopiev P.S. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part IV. *Nanotechnologies in Construction*. 2020;12(5): 275–284. Available from: doi: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-275-284.

INTRODUCTION

Advanced technologies impress people’s imagination demonstrating the latest achievements (materials,

methods, systems, technologies, devices etc.) that dramatically change the world. This, first of all, concerns nanotechnological inventions designed by scientists, engineers and specialists from different countries.

MAIN PART

Heat-insulating material based on air gel with the possibility of introducing nanomaterials into the final product (RU 2731479 C1)

The invention relates to technologies with the use of air gel and can be used to obtain heat-insulating materials for wide application [1]. The required technical result, which consists in improving the thermal insulation properties of the material in a wide temperature range, increasing the absorbing properties of electromagnetic radiation in the IR spectrum, increasing the mechanical strength and flexibility, as well as reducing crumbling, is achieved in an air gel-based material containing a fibrous substrate with a density of $0.001\text{--}0.1\text{ g/cm}^3$, consisting of silica and / or glass and / or basalt fibers with a diameter of $0.1\text{--}5$ microns, which is impregnated with an air gel obtained on the basis of silicon dioxide from alkoxysilane with the introduction of a gelling agent and followed by supercritical drying.

The use of a fibrous substrate with a density of $0.001\text{--}0.1\text{ g/cm}^3$, which consists of silica and or glass and/or basalt fibers of a given diameter of $0.1\text{--}5$ microns and is characterized by a narrow distribution of fibers along the diameter. The fibrous substrate has a thermal conductivity of $0.020\text{--}0.025\text{ W/(mK)}$. The use of the specified fibrous substrate makes it possible to obtain a material based on an air gel with an extremely low thermal conductivity coefficient of $0.014\text{--}0.016\text{ W/(mK)}$. The use of fibers with a diameter of $0.1\text{--}5$ microns with a narrow distribution along the diameter allows, on the one hand, to reduce its effect on the thermal conductivity of the final material, and on the other hand, to increase the efficiency of the reinforcing effect, and significantly reduce the crumbling of the air gel.

Possible introduction of nanomaterials into the final product: carbon nitrided nanoflakes, carbon nanofibers, carbon nanotubes, multilayer carbon nanotubes. These nanomaterials have the following properties: specific surface area $300\text{--}600\text{ m}^2/\text{g}$, bulk density $0.05\text{--}0.25\text{ g/cm}^3$, characteristic size $10\text{--}100\text{ nm}$. Their introduction into the composition is carried out at the stage of obtaining a gel; various surfactants can be used to disperse nanomaterials.

The use of these materials gives the final material the following advantages:

- the absorption of electromagnetic radiation in the infrared range increases, due to which the thermal conductivity of the final material at high temperatures decreases;
- the introduction of nanomaterials of a given size makes it possible to correct the distribution of airgel pores in size, due to which the thermal conductivity of the

airgel is advantageously reduced to values of $0.012\text{--}0.014\text{ W/(m} \cdot \text{K)}$;

- the use of nano materials gives an additional reinforcing effect, which increases the mechanical strength of the final material and significantly reduces the crumbling of the airgel.

The final material can be provided with an additional layer of fibrous substrate to increase its vibration resistance. This is especially true when using the proposed material for civil and industrial construction in seismically active zones, as well as in aircraft and rocket construction.

A method of manufacturing shaped products with a base of foamed polymers (RU 2731930 C1)

A method of manufacturing a profile product used as a load-bearing and self-supporting structure for door and window frames, transoms, and other structures requiring a combination of sufficient strength properties and low heat capacity is proposed [2]. A profile product is made by molding in a mold layer by layer, using a denser foamable or non-foamable layer as the shell of the product and a foamable base from at least one layer or with a combination of layers with different densities, which provides the required combination of strength and low heat capacity. Expandable polymer, composite materials, or non-foamable polymer and composite materials in combination with forming additives – microspheres are used as the base material. The strength characteristics of the product are ensured by the presence of modifying components introduced into the polymer media – nanoadditives, carbon microadditives, aluminosilicate microadditives, providing enhanced bonds with conglomerates of polymer macromolecules, as well as processing of polymer components by a high-frequency electromagnetic field immediately before their introduction into the mold.

The processing of components by a microwave field increases the bond energy of the monomers of the polymer composition during polymerization, both among themselves, and contributes to a significantly better distribution of micro- and nano-additives in the volume of the medium, which significantly increases the strength of the product, the density distribution in the mass, and significantly accelerates the polymerization process, providing the efficiency of the process and its industrial application. As a protective layer, it is permissible to use a non-foaming polymer composition applied by spraying onto the inner surface of the mold, any materials and decoration elements built into the mold before the start of pouring polymer media that form the base of the product, or additionally applied to the surface of the product. The product, obtained from polymers in this way, complies

with environmental standards, has a long service life, is resistant to weathering and ultraviolet light.

The structure of the technological process of the method for manufacturing a shaped product with a base of foamed polymers is shown in Fig. 1, which schematically shows:

- 1 – preparation of reagents - components of a polymer or polymer-composite mixture;
- 2 – adding modifying and non-modifying additives to the components of the mixture;
- 3 – component mixing device;
- 4 – a waveguide and a device for pumping the mixture for adjusting the time of processing the microwave with an electromagnetic field;
- 5 – mold;
- 6 – an internal overlay in the mold, which forms the external decorative coating of the product;
- 7 – an external fastening element integrated into the product, fixed in a mold;
- 8 – sprayer of polymer composition (medium).

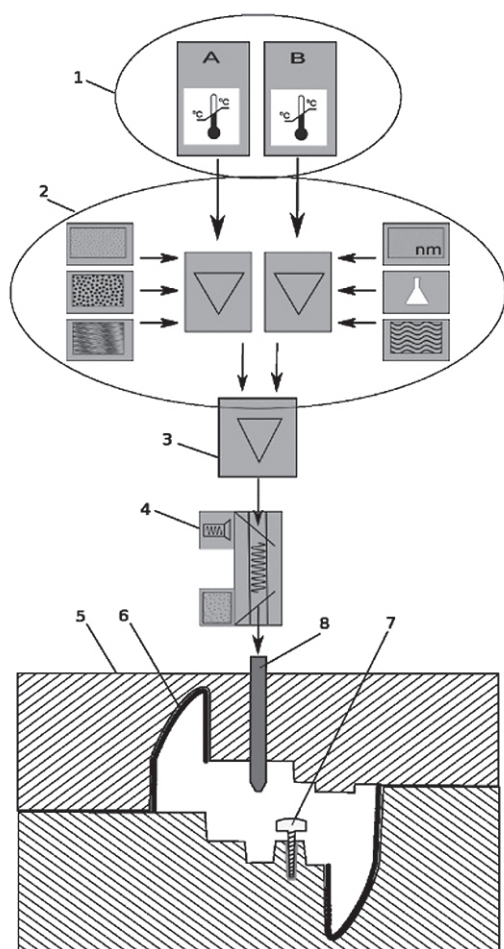


Fig. 1. The structure of the technological process of the method of manufacturing a profile product with a base of foamed polymers

Method for the synthesis of graphene-like layers in porous silicon structures (RU 2731278 C2)

The objective of the invention is to expand the scope of porous silicon structures with graphene-like layers located on the pore walls, by creating graphene-like layers on the outer and inner surfaces of both through and closed pores throughout the depth in a porous structure with an increased thickness of porous layers [3].

The problem is solved by the fact that in the known method for the synthesis of graphene-like layers in porous silicon structures, including the CVD process in ethanol vapor in an inert gas in a pressure drop mode in a quartz reactor, it is new that the temperature in the reactor is 800–1100°C, and To implement the differential pressure mode, the pressure is first raised from the operating value of $1 \cdot 10^3$ Pa to $5 \cdot 10^4$ Pa within a minute, then the pressure is released to the specified operating value within 5 seconds and the specified pressure drop mode is repeated after 9–11 minutes until graphene-like layers are obtained on the pore walls to a given depth.

If 11 minutes are exceeded, unwanted clogging of pore channels appears. At times less than 9 minutes, a discontinuity of the coating of the inner surface of the pore walls is observed. The most optimal process conditions are the temperature in the quartz reactor of 950°C and the repetition of the pressure drop mode after 10 minutes. The technical effect of the invention is the creation of graphene-like layers on the outer and inner surfaces of the pores, including closed, over the entire predetermined depth of the porous structure, reaching 148 microns in the prototypes.

The invention relates to the field of materials science and can be used to create molecular separation membranes, membranes for biological and medical applications, sensor and electronic devices, and also as electrodes for micro-fuel cells and other current sources.

Symmetrical four-pair cable with film-nanotube insulation of cores (RU 2731624 C1)

The invention relates to the field of electrical engineering and can be used in the construction of symmetrical communication cables for public networks and structured cable systems [4]. In a four-pair cable containing conductors in film-polymer insulation, twisted in pairs with different twisting steps into a common layer, with an outer polymer sheath, insulation of each core. The outer polymer shell of each core is made in the form of nanotubes of the same size over the entire cross section of each core, and some of the nanotubes are perforated. The outer film is in contact with the nanotube insulation of each core over the entire cross section; each core along the entire length of a balanced cable. The invention provides the creation of such a structure of a symmetri-

cal four-pair cable, which allows to reduce the relative dielectric constant of the insulation of the cable cores, to reduce the capacitance of pairs and, consequently, the dielectric losses and the capacitive component of the influence between pairs.

Fig. 2 shows the structure of a symmetrical four-pair cable with film-nanotube insulation of cores. The cable contains: symmetric pairs – 1, cores – 2, nanotube core insulation – 3, outer core insulation film – 4, in contact with nanotubular insulation, outer polymer cable sheath – 5. Thanks to the declared design, the relative dielectric constant of core insulation is significantly reduced due to nanotubes, inside which the relative dielectric constant is 1.0 (the relative dielectric constant of the air is 1). Depending on the number of nanotubes and perforated nanotubes, the relative dielectric constant can be changed over a fairly wide range, decreasing the insulation thickness and decreasing dielectric losses. The dielectric constant of the dielectric material is 2.3, taking into account the film-nanotube insulation when filling through holes of the nanotubes and contacting the veins in the volume of 100% of the entire volume of the conductor insulation, it is possible to obtain the relative dielectric constant of the entire conductor insulation equal to 1.9. As a result, the attenuation coefficient decreases due to a decrease in losses in the insulation of the conductors, the wave resistance and the capacitive component of the influence between the pairs, and due to the decrease in the thickness of the insulation and, therefore, the distance between the conductors in the pair, the inductance of the circuit also decreases.

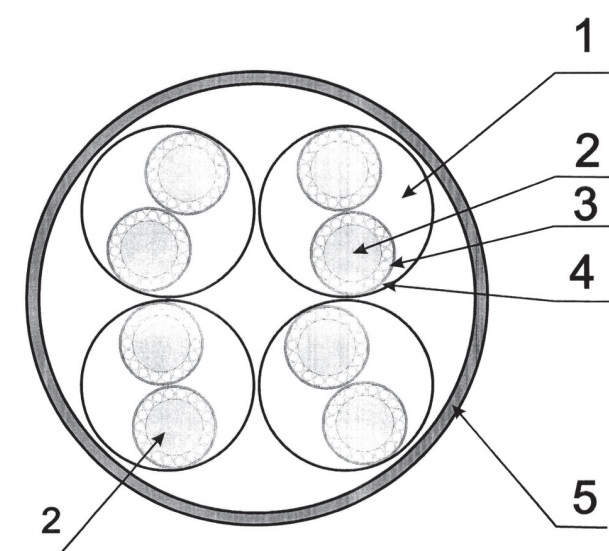


Fig. 2. Symmetrical four-pair cable with film-nanotube insulation of conductors

Method of alloying titanium dioxide of anatase allotropic modification with noble metal nanoparticles (RU 2731277 C1)

In connection with the constant development of the light industry, in particular, textile, food, paint production, as well as the emergence of new requirements for water quality, the problem of pollution of the water basin with organic dyes is acute. The proposed group of inventions relates to the field of chemistry, concerns the method of alloying powdered titanium dioxide nanoparticles of noble metals to create a highly efficient photocatalyst intended for photocatalytic reactions of oxidation of organic compounds under mild conditions, including azo dyes, phenol and its derivatives, which makes it possible to use photocatalysis reactions to purify water and air from trace organic pollutants by means of light irradiation (both ultraviolet and solar), and the creation of conditions for a safe and comfortable human habitation [5].

The technical result from the use of the proposed group of inventions is to simplify, reduce energy consumption when alloying the surface of titanium dioxide with nanoparticles of noble metals, increase the efficiency and uniformity of distribution of nanoparticles of noble metals on the surface of titanium dioxide.

The task is achieved by the fact that the method of doping titanium dioxide of anatase allotropic modification with noble metal nanoparticles includes preparing an aqueous solution of the salt form of chitosan, into which a precursor dopant of gold or silver nanoparticles is introduced, after which the system is intensively stirred and exposed to UV exposure to form noble metal nanoparticles at a temperature of 20–70°C, the formation of metal nanoparticles is monitored spectrophotometrically, and after reaching the maximum intensity of the plasmon resonance band of the nanoparticles, titanium dioxide of the anatase allotropic modification is introduced into the system with constant stirring, then an enzyme is introduced into the dispersion, the enzymatic decomposition of chitosan macromolecules is carried out at a temperature 35–40°C until complete degradation of chitosan; before the introduction of the enzyme into the system, an additional ultrasonic treatment of the dispersion is carried out with a frequency of up to 35 kHz; papain or pancreatin or amylase or glucoamylase or chitosan is used as an enzyme; the concentration of chitosan in the solution is 0.1–3% by weight, the concentration of titanium dioxide in the chitosan solution is 0.01–20% by weight of dry chitosan, precursors of noble metal nanoparticles – from 0.01 to 5% by weight of dry chitosan; after all the modified titanium dioxide has precipitated, the system is subjected to thermal treatment at a temperature of 70–100°C.

Method of manufacturing bulk micro-sized structures from nanoparticles (RU 2730008 C1)

The invention relates to an additive 3D technology for the production of predominantly volumetric micro-sized structures from nanoparticles, which are used in electronics, photonics and other fields. The method of manufacturing bulk micro-sized structures from nanoparticles includes (Fig. 3) sintering nanoparticles on a substrate 5, obtaining an aerosol stream with nanoparticles in a transport gas flow in block 1, heating by a laser-optical device 6 in a block 8 for optimizing an aerosol with nanoparticles in a transport gas stream with ensuring the production of spherical nanoparticles, transporting the resulting flow through the outlet 10 of the unit 8 for optimizing the aerosol with nanoparticles to the head 3 with the nozzle 4 to focus it on the substrate 5, supplying the specified nozzle with a stream of aerosol with nanoparticles and at the same time a protective gas to ensure that the aerosol flow of nanoparticles is focused on the substrate and deposited nanoparticles from a focused aerosol flow onto the substrate [6]. The deposition and sintering of nanoparticles on the substrate are carried out in a protective gas atmosphere 13, which is created under the nozzle. The invention improves the flexibility and efficiency of the process control, to simplify the device in the implementation of the method by using one laser to heat the aerosol with nanoparticles in a transport gas flow to ensure the production of spherical nanoparticles and sintering of nanoparticles on a substrate.

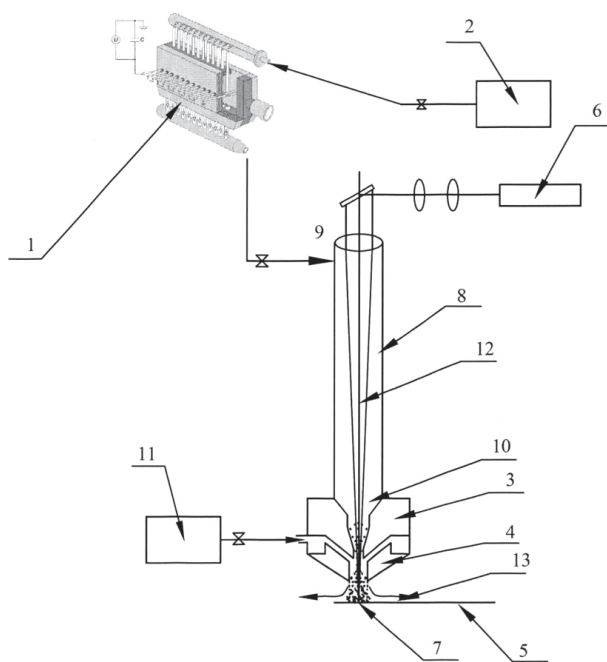


Fig. 3. A method of manufacturing bulk micro-sized structures from nanoparticles.

This technical solution makes it possible to produce bulk structures from nanoparticles. However, when using this technical solution, difficulties arise in changing the temperature when heating an aerosol with nanoparticles in a transport gas flow to ensure the production of spherical nanoparticles of the required size, since the heating elements used are inertial and a relatively long time is required, for example, to reduce the heating temperature. Also, two sources of heating are required – for sintering nanoparticles and for heating aerosol with nanoparticles in a transport gas flow.

The result, to achieve which this technical solution is directed, lies in the possibility of more flexible changes in the process parameters while reducing the amount of equipment used to implement the method.

Method for increasing the efficiency of metal hydride heat exchangers (RU 2729567 C1)

The invention relates to the field of heat power engineering and hydrogen energy, or rather, to heating or cooling devices (heat exchangers or heat pumps) based on reversible thermochemical cycles, which use the energy of low-potential heat sources of natural or man-made nature for operation [7]. In these devices, during thermochemical cycles, either the absorption of hydrogen by metals or alloys occurs with the formation of hydrides, which occurs with the release of heat, or the release of hydrogen during the decomposition of hydrides, accompanied by the absorption of heat. Hydrogen uptake occurs at a hydrogen pressure above the hydride formation pressure or at an external temperature below the dehydrogenation temperature, and hydrogen evolution occurs at a hydrogen pressure below the hydride decomposition pressure or at a temperature above the dehydrogenation temperature.

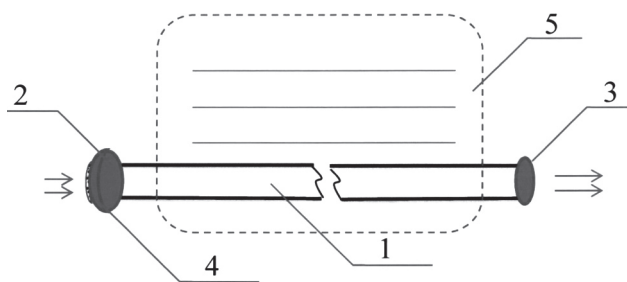
The novelty of the proposed method lies in the fact that dispersed elements, the material of which has a sufficiently low density and a sufficiently high coefficient of thermal diffusivity, are introduced into the composition of the metal hydride filling of the heat exchangers. This allows increasing the specific power of metal hydride heat exchangers and reduce the weight of devices, which is especially important for mobile applications of metal hydride technologies. Additionally, such additives can reduce the sintering capacity of the metal hydride backfill powders during hydrogen absorption-evolution cycles.

The proposed technical solution can also be used for other gas-phase applications of metal hydrides, such as hydrogen storage. The technical result is an increase in the specific power of metal hydride heat exchangers and a decrease in the weight of the device, as well as a decrease in the sintering capacity of the powders of the metal hydride backfill during hydrogen absorption-release cycles.

Fiber-optic substance sensor (RU 2731036 C1)

The fiber-optic substance sensor belongs to the field of materials technology, materials science and analytical research and allows you to expand the field of application, while simplifying the design and increasing the sensitivity of the sensor, which contains (Fig. 4) a piece of fiber-optic cable (1), at one end of which there is an object microlens (2), and at its opposite end of the microlens (3), on the surface of the object microlens (2), a film (4) with the addition of carbon nanotubes is applied, while the sensor is installed on a plastic tag (5) to carry out the sampling process. The technical result obtained is provided by creating a signal of secondary Raman scattering, its amplification in the structure of carbon nanotubes and transmission of the amplified signal to the spectrum analyzer [8].

The fiber-optic sensor works as follows: The sensor is fixed on a plastic tag 5, which contains information about the coordinates and time of sampling. Then the plastic tag 5 with the sensor is placed in the slot of the portable spectrum analyzer, where a laser beam is directed to the object microlens 2, causing secondary Raman (Riemann) radiation from the particles of the substance captured by the film 4. This radiation, its spectral composition, is determined by the structure and composition of the molecule of the investigated substance, which allows the substance to be identified by the spectrogram. The film 4 on the surface of the object lens 2, made with a filling of carbon nanotubes, amplifies electromagnetic oscillations of ultrahigh frequencies. This amplified radiation is collected by the microlens 2 and directed through the fiber-optic cable 1 to the optical receiver of the spectrum analyzer. The digital equivalent of the spectrogram is sent to the cloud database, where the search for the closest spectrogram samples is carried out and a list of substances that meet the selection criterion is returned, indicating the probability of coincidence.

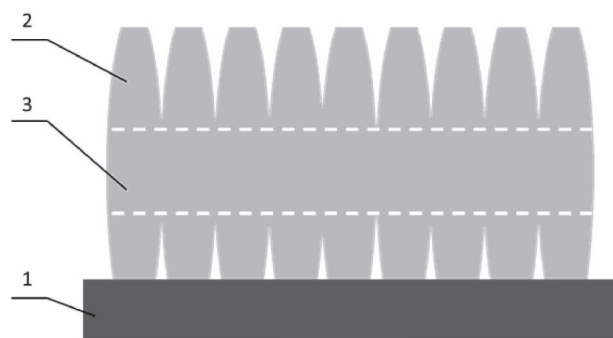
**Fig. 4. Fiber optic substance sensor**

The use of a fiber-optic substance sensor allows you to expand the scope of application, while simplifying the design and increasing the sensitivity of the sensor. A fiber-optic substance sensor containing a piece of fiber-optic cable, characterized in that it is equipped with a microlens

and an object microlens, which are located at opposite ends of the fiber segment, -optical cable, and a film with the addition of carbon nanotubes deposited on the surface of the object microlens.

A method for obtaining a functional three-dimensional component of an optoelectronic device and a functional three-dimensional component of an optoelectronic device (RU 2731498 C1)

The group of inventions relates to a technology for producing semiconductor devices, and more precisely to a method for producing unsubstituted arrays of filamentary nanocrystals, as well as to the structure of a functional three-dimensional component made according to the claimed method and intended for use in optoelectronic devices. The invention can find application, for example, in the industrial production of light-emitting devices and photosensitive elements [9].

**Fig. 5. A method for obtaining a functional three-dimensional component of an optoelectronic device**

The method of obtaining a functional three-dimensional component (FTC) of an optoelectronic device (Fig. 5) is characterized by the fact that an array of unidirectional whisker nanocrystals (NW's) of III-nitride materials is formed on the surface of a silicon substrate 1 heated to a temperature of 620–710°C by the method of molecular beam epitaxy. the formation of an array of nanocrystals 2 having a cross-section variable in height with thinning at both ends and partially intergrown in the mid-height zone 3, after which the obtained array is separated from the substrate by etching with an aqueous solution including hydrofluoric and nitric acid. The substrate-free NW's array obtained by separation from the substrate is intended for use as a functional three-dimensional component of an optoelectronic device. The functional three-dimensional component can be an array of nanocrystals of indium-gallium nitride, or indium nitride, or gallium nitride.

The technical result is to ensure the structural strength (integrity) of the FTC, formed in the form of an array of

NW's of III-nitride materials, sufficient for its functioning after separation from the substrate with a high optical quality of the NW material.

System for capturing gas containing volatile organic compounds and preparing carbon nanomaterials and method thereof (CN:201911384044:A)

The invention relates to a system for capturing gas containing volatile organic compounds and preparing carbon nanomaterials and a method thereof, the system comprises an absorption/desorption subsystem, an adsorption/desorption subsystem and a carbonization subsystem, and comprises or does not comprise a gas-liquid separation subsystem; the method for capturing the gas containing the volatile organic compounds and preparing the carbon nanomaterial by using the system comprises the following steps: firstly, removing most of the volatile organic compounds from the gas containing the volatile organic compounds through the absorption/desorption subsystem; then, through the adsorption/desorption subsystem, realizing up-to-standard emission; when absorption or adsorption is close to saturation, executing desorption or desorption operation; condensing organic matters obtained by desorption or desorption in the gas-liquid separation subsystem, and collecting liquid (recycling or retreating); enabling the separated gas to enter a carbonization subsystem, generating a carbon nanomaterial at high temperature, after the tail gas of the carbonization subsystem and the tail gas of the adsorption/desorption subsystem are combined, and then discharging after reaching the standard. The use period of an adsorbent is prolonged, and the energy consumption is reduced; the volatile organic compounds are changed into carbon nanomaterials, so that the cost of the adsorbent is reduced [10].

Nano-coating protection method for electrical connectors (US20200291524)

Introduced here is a plasma polymerization apparatus and process [11]. Example embodiments include a vacuum chamber in a substantially symmetrical shape to a central axis. A rotation rack may be operable to rotate about the central axis of the vacuum chamber. Additionally, reactive species discharge mechanisms positioned around a perimeter of the vacuum chamber in a substantially symmetrical manner from the outer perimeter of the vacuum chamber may be configured to disperse reactive species into the vacuum chamber. The reactive species may form a polymeric multi-layer coating on surfaces of the one or more devices. Each layer may have a different composition of atoms to enhance the water resistance, corrosion resistance, and fiction resistance of the polymeric multi-layer coating.

Preparation method of nanometric size metal oxide additives that reduce the temperature of sintering and/or increase productivity in the manufacture of ceramic parts, improving mechanical properties without affecting the vitrification properties of ceramic bodies, tiles or coatings (US20200115287)

The object of this invention is a process for manufacturing, conditioning and stabilization of a family of base additives sodium, potassium, boron, silicon, zinc, calcium oxides, among others, prepared by physicochemical and chemical synthesis methods that form nanometric structures, reformulated with deflocculant, sequestrants and dispersants additives that allow to obtain a dispersion or powder capable to decrease the sintering temperature of a ceramic body due to the high fluxing power, which is maximized by the use of nanotechnology in the structures obtained [12].

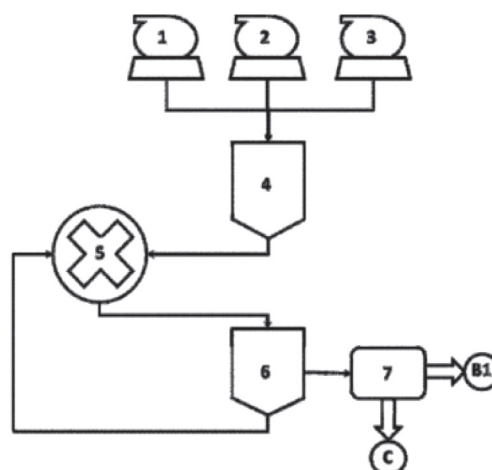


Fig. 6. Schematization of the process of preparation of nanostructures by means of a physicochemical process:

1. Raw material dosing system
2. Additive dosing system
3. Aqueous medium dosing system
4. Slurry preparation tank
5. High-energy mill
6. Dispersion tank
7. Storage of nanostructured additive in an aqueous medium

B1. Nanostructured additive in an aqueous medium goes to synthesis process by means of chemical route

C. Nanostructured additive in an aqueous medium goes to drying process

The process consists in the preparation of nucleation seeds of metal, silicates and carbonates oxides by means of a physicochemical process, and which allow nanometric structures to grow by means of a chemical pro-

cess in a chemical synthesis process wet basis of sodium, boron, silicon, zinc, potassium and calcium oxides. The combination of these oxides allows structuring elements of high fluxing power due to their high surface area and physicochemical composition. The additives prepared in this invention are chemically stabilized with deflocculating agents, which allow the additives to be incorporated into the aqueous medium grinding process of the ceramic body.

Applications made with the additives of this invention allow the sintering temperature of a red body to be reduced from 1150°C to 1000°C and in porcelain bodies from 1180°C to 1050°C, with the use of 0.2 to 5% of the additive, or increasing the speed of the heat treatment by up to 20%, and it can be used in the manufacture of bathroom fittings, molding parts, components for tooling, coatings, valances, enamels, vitrified pastes and other ceramic components. The present invention proposes several nanostructured additive formulations with high performance fluxing properties, which allow to optimize and standardize the sintering process and to improve the mechanical properties of the ceramic body. It also proposes different methods of application of the additive in ceramic formulations.

Tellurium nanorods, energy storage devices and preparation methods thereof, and method for preparing tellurium nanomaterials (CN:201910699049:A)

The invention discloses a tellurium nanorod, energy storage devices and a preparation method thereof, and a method for preparing tellurium nanomaterials, and relates to the field of preparation of the tellurium nanomaterials [13]. According to the method for preparing the tellurium nano materials, the preparation of the tellurium nano materials can be realized through a simple electrochemical stripping method only under normal temperature and normal pressure conditions, the preparation method is simple to operate, and the electrolysis equipment used is simple. The tellurium nanorods prepared by the preparation method are one-dimensional tellurium nanorods, can be widely applied to various energy storage devices, and have the advantage of high capacitance.

The specialists can also be interested in the following inventions related to nanotechnologies:

- Raw mixture for production of fine-grained polymer concrete modified by microsilica [14].

- Plant for synthesis of carbon-containing nanomaterials [15].
- Shear testing of composite materials at high temperatures [16].
- Method for producing silver nanoparticles [17].
- Emulsion system with nanoparticles for limiting water inflows into oil and gas wells [18].
- Method for producing nanocrystalline cubic tungsten carbide [19].
- Construction structural element [20].
- Study of deformation properties and fluidity of plastic lubricants with additives of various types of carbon nanostructures [21].
- Composition with carbon nanotubes to produce a carbon billet for high-density SiC/C/Si ceramics [22].
- Compositions containing nanometric copper [23].
- The preparation of ceramic composites by modification of carbon nanostructures [24].
- Composite membrane for drying natural and technological gas mixtures based on graphene oxide intercalated with hydroxylated fullerene derivatives [25].
- A method to produce modified carbon nanotubes [26].
- Functional element of a semiconductor device [27].
- Investigation of the effect of carbon nanotube functionalization on the conducting properties of a composite material [28].
- Charge based on aluminum oxide and a method for producing strong ceramics [29].
- Emulsion-suspension systems with nanoparticles for oil and gas wells maintenance [30].
- Solid-state supercapacitor with a dielectric layer made of dielectric nanopowder [31].
- Carbon ceramic fiber-reinforced composite material and method for its production [32].
- Investigation of impact rupture of polymer-tissue composites reinforced with carbon nanotubes [33].
- Method for producing nanoparticles of aluminum oxide [34].

CONCLUSION

One of the most challenging tasks the economy of every country face is to increase industrial competitiveness through technological upgrade. From the side of the state and companies the principal object to control in this process are the people and enterprises dealing with introduction of inventions and new technologies.

Therefore, we hope that the information published in this section will be in demand and useful for specialists.

REFERENCES

1. Menshutina N.V., Lebedev A.E., Beloglazov A.P., Nesterov D.G. *Thermal insulation material based on aerogel*. Russian Federation Patent 2731479. 03.09.2020.
2. Hristov D.A. *A method of manufacturing core products with a basis of foamed polymers*. Russian Federation Patent 2731930. 09.09.2020.
3. Starkov V.V., Sedlovets D.M., Redkin A.N., et al. *Method for the synthesis of graphene-like layers in porous silicon structures*. Russian Federation Patent 2731278. 01.09.2020.
4. Portnov E.L. *Symmetrical four-pair cable with film-tube insulation of cores*. Russian Federation Patent 2731624. 07.09.2020.
5. Volkov Y.C., Salomatina E.V., Smirnova L.A. *Method for alloying titanium dioxide with anatase allotropic modification of noble metal nanoparticles*. Russian Federation Patent 2731277. 01.09.2020.
6. Ivanov V.V., Efimov A.A., Khabarov K.M., et al. *A method for manufacturing bulk micro-sized structures from nanoparticles*. Russian Federation Patent 2730008. 14.08.2020.
7. Tarasov B.P., Fursikov P.V., Fokin V.N., et al. *Method for improving the efficiency of metal hydride heat exchangers*. Russian Federation Patent 2729567. 07.08.2020.
8. Afanasyev V.P., Bocharov G.S., Yeletsky A.V., et al. *Fiber-optic substance sensor*. Russian Federation Patent 2731036. 28.08.2020.
9. Kotlyar K.P., Reznik R.R., Strom I.V., et al. *Method for obtaining a functional three-dimensional component of an optoelectronic device and a functional three-dimensional component of an optoelectronic device*. Russian Federation Patent 2731498. 03.09.2020.
10. Available from: <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/insearch/showViewList.shtml>
11. Patentscope. US Patent 20200291524. Nano-coating protection method for electrical connectors. Available from: https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US306235211&tab=NATIONALBIBLIO&_cid=P21-KFMO8A-99256-1.
12. Patentscope. US Patent 20200115287. Preparation method of nanometric size metal oxide additives that reduce the temperature of sinterized and/or increase productivity in the manufacture of ceramic parts, improving mechanical properties without affecting the gresification properties of ceramic bodies, tiles or coatings. Available from: https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US293242458&_cid=P21-KFMONA-04945-2
13. Available from: <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/insearch/showViewList.shtml>.
14. Ivanov L.A., Demenev A.V., Pisarenko Zh.V., Wang Q. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part III. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(3): 140–146. Available from: [doi:10.15828/2075-8545-2020-12-3-140-146](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-3-140-146).
15. Vavilov E.U. *Installation for the synthesis of carbon-containing nanomaterials*. Russian Federation Patent 2732842. 23.09.2020.
16. Shagin K.V. Features of testing composition materials on shear at high temperatures. *Information Technology Bulletin*. 2020;1(23): 180–186.
17. Nikiforova T.E., Smirnova A.A., Afonina I.A. *A method for producing silver nanoparticles*. Russian Federation Patent 2730824. 26.08.2020
18. Sergeev V., Tanimoto K., Abe M. The Water-Blocking Agent with Improved Properties for IOR Implementation. *European Association of Geoscientists & Engineers*. Available from: [doi:10.3997/2214-4609.201900162](https://doi.org/10.3997/2214-4609.201900162).
19. Sivkov A.A., Shanenkov I.I., Shanenkova Yu.L. et al. *A method of obtaining nanocrystalline cubic tungsten carbide*. Russian Federation Patent 2730461. 24.08.2020.
20. Ivanov L.A., Prokopiev P.S. The inventions in nanotechnologies as practical solutions. Part III. *Nanotechnologies in Construction*. 2019;11(3): 292–303. Available from: [doi:10.15828/2075-8545-2019-11-3-292-303](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-3-292-303).
21. Shilov M.A., Smirnova A.I., Gvozdev A.A. Rheology of Plastic Lubricants Containing Carbon Nanostructures. *Journal of Friction and Wear*. 2019; 40(6): 720-730.
22. Shikunov S.L., Shikunova I.A., Kurlov V.N., Petkov I.S. *Composition with carbon nanotubes for obtaining a carbon blank for high-density sic / c / si ceramics and a method for producing products from sic / c / si ceramics*. Russian Federation Patent 2730092. 17.08.2020.
23. DE LA VEGA, Fernando; Melamed S. *Compositions containing nanometric copper*. Russian Federation Patent 2730285. 21.08.2020
24. Paramonova N.D., Vartanyan M.A. Modification of Carbon Nanostructures for Obtaining Ceramic Composites (Review). *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2019;33(4): 115-117.
25. Brotsman V.A., Chernova E.A., Petukhov D.I. et al. *Composite membrane for drying natural and technological gas mixtures based on graphene oxide intercalated with hydroxylated fullerene derivatives*. Russian Federation Patent 2730320. 21.08.2020.
26. Ivanov L.A., Bokova E.S., Muminova S.R., Katuhin L.F. Nanotechnologies: a review of inventions and utility models. Part I. *Nanotechnologies in Construction*. 2020;12(1): 27–33. Available from: [doi:10.15828/2075-8545-2020-12-1-27-33](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2020-12-1-27-33).
27. Kukushkin S.A., Osipov A.V., Svyatets G.V. *Functional element of a semiconductor device*. Russian Federation Patent 2730402. 21.08.2020.
28. Garipov R. R., Khantimerov M. M., Suleymanov N. M. Investigation of the Effect for Carbon Nanotube Functionalization on the Conducting Properties of a Composite Material. *Advanced Materials and Technologies*. 2020; 1(17): 64-67.
29. Nepochaev Yu.K., Bogaev A.A., Pletnev P.M., Malikova E.V. *A charge based on aluminum oxide and a method for producing durable ceramics*. Russian Federation Patent 2730229. 19.08.2020.

30. Sergeev V., Tanimoto K., Abe M. Innovative Emulsion-Suspension Systems Based on Nanoparticles for Drilling and Well Workover Operation. *Society of Petroleum Engineers*. Available from: [doi:10.2118/197510-MS](https://doi.org/10.2118/197510-MS).
31. Doroshkevich A.S., Shilo A.V., Zelenyak T.Yu. and others. *Solid-state capacitor-supercapacitor with a dielectric layer made of dielectric nanopowder*. Russian Federation Patent 2729880. 13.08.2020.
32. Ivanov L.A., Prokopiev P.S. The inventions in nanotechnologies as practical solutions. Part IV. *Nanotechnologies in Construction*. 2019; 11(4): 447–457. Available from: [doi:10.15828/2075-8545-2019-11-4-447-457](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-4-447-457).
33. Kobzev V.A., Chechenin N.G., Bakunov K.A. Investigation of Impact Rupture of Polymer-Tissue Composites Reinforced With Carbon Nanotubes. *Scientific Notes of The Faculty of Physics of Moscow University*. 2020;2: 202–106.
34. Kuzma-Kichta Yu.A., Ivanov N.S., Kiselev D.S., Lavrikov A.V. *A method for producing nanoparticles of aluminum oxide*. Russian Federation Patent 2730921. 26.08.2020.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Leonid A. Ivanov, Cand. Sci. (Eng.), Vice President of the Russian Academy of Engineering, Member of the International Journalist Federation; Moscow, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9513-8712>, e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

Aleksandr D. Ishkov, Cand. Sci. (Psychology), Associated Professor, Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Head of the Department of Social, Psychological and Legal Communications, Moscow, Russia, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1709-0175>, e-mail: aishkov@gmail.com

Zhanna V. Pisarenko, Doctor of Economics, Assistant Professor, Saint-Petersburg State University, Economic Faculty, Department of Risk Management and Insurance, Saint-Petersburg, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>, e-mail: z.pisarenko@spbu.ru

Qiang Wang, Doctor of Environmental Science, Professor, China University of Petroleum, Management Faculty, Department of Management Science, Qingdao, Shandong People's Republic of China, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8751-8093>, e-mail: wangqiang7@upc.edu.cn

Petr S. Prokopiev, Financial University Under the Government of the Russian Federation, Student International Economic Relations Faculty, Moscow, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6305-4135>, e-mail: prokopiev2012@gmail.com

All authors declare the absence of any competing interests.

Received: 11.09.2020.

Revised: 05.10.2020.

Accepted: 07.10.2020.



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

Л.А. Иванов^{1*}, А.Д. Ишков², Ж.В. Писаренко³, Ц. Ванг⁴, П.С. Прокопьев⁵

¹ Российская инженерная академия, г. Москва, Россия

² Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), г. Москва, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия

⁴ Китайский нефтяной университет, г. Циндао, Китай

⁵ Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, г. Москва, Россия

*Контакты: e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

РЕЗЮМЕ: В статье проводится в реферативной форме обзор изобретений. Результаты творческой деятельности ученых, инженеров и специалистов, в т.ч. и изобретения в области нанотехнологий и наноматериалов позволяют при их внедрении добиться значительного эффекта в строительстве, жилищно-коммунальном хозяйстве, смежных отраслях экономики. Например, изобретение «Теплоизоляционный материал на основе аэрогеля» может быть использовано для получения теплоизоляционных материалов широкого применения. Требуемый технический результат, заключающийся в улучшении теплоизоляционных свойств материала в широком диапазоне температур, повышении поглощающих свойств электромагнитного излучения в области ИК-спектра, повышении механической прочности и гибкости, а также снижении осыпаемости, достигается в материале на основе аэрогеля, содержащем волокнистую подложку плотностью 0,001–0,1 г/см³, состоящую из кремнеземных и/или стеклянных, и/или базальтовых волокон диаметром 0,1–5 мкм, которую пропитывают аэрогелем, полученным на основе диоксида кремния из алкоксисилана с внесением гелирующего агента и с проведением последующей сверхкритической сушки. Введение наноматериалов придает дополнительный армирующий эффект, что увеличивает механическую прочность конечного материала и значительно снижает осыпаемость аэрогеля. Конечный материал может быть снабжен дополнительным слоем волокнистой подложки для повышения его виброустойчивости. Это особенно актуально при использовании предлагаемого материала для гражданского и промышленного строительства в сейсмоактивных зонах, а также в авиа- и ракетостроении.

Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий: способ защиты для электрических соединителей с помощью нанопокртия, способ получения наноразмерных оксидных металлических добавок, сырьевая смесь для изготовления мелкозернистого полимербетона, модифицированного микрокремнеземом, установка для синтеза углеродсодержащих наноматериалов, способ получения наночастиц серебра, способ получения нанокристаллического кубического карбида вольфрама, композиция с углеродными нанотрубками для получения углеродной заготовки для высокоплотной SiC/Si керамики, композиционная мембрана для осушения природных и технологических газовых смесей на основе оксида графена, интеркалированного гидроксидированными производными фуллеренов, композиции, содержащие нанометрическую медь, углеродкерамический волокнисто-армированный композиционный материал и способ его получения, способ получения наночастиц оксида алюминия и др.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: нанотехнологии в строительстве, нанопокртия, наноматериалы, углеродные нанотрубки, наночастицы оксида алюминия, нанометрическая медь.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Иванов Л.А., Ишков А.Д., Писаренко Ж.В., Ванг Ц., Прокопьев П.С. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть IV // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 5. – С. 275–284. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-275-284.

ВВЕДЕНИЕ

Высокие технологии поражают воображение людей, демонстрируя все новые и новые достижения (материалы, способы, системы, технологии, устройства и др.), кардинально меняющие окружающий мир. Это, прежде всего, можно отнести к изобретениям ученых, инженеров и специалистов из разных стран в области нанотехнологий.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Теплоизоляционный материал на основе аэрогеля с возможностью введения в состав конечного продукта наноматериалов (RU 2731479 C1)

Изобретение относится к технологиям с применением аэрогеля и может быть использовано для получения теплоизоляционных материалов широкого применения [1]. Требуемый технический результат, заключающийся в улучшении теплоизоляционных свойств материала в широком диапазоне температур, повышении поглощающих свойств электромагнитного излучения в области ИК-спектра, повышении механической прочности и гибкости, а также снижении осыпаемости, достигается в материале на основе аэрогеля, содержащем волокнистую подложку плотностью $0,001–0,1 \text{ г/см}^3$, состоящую из кремнеземных и/или стеклянных, и/или базальтовых волокон диаметром $0,1–5 \text{ мкм}$, которую пропитывают аэрогелем, полученным на основе диоксида кремния из алкоксисилана с внесением гелирующего агента и с проведением последующей сверхкритической сушки.

Применение волокнистой подложки плотностью $0,001–0,1 \text{ г/см}^3$, которая состоит из кремнеземных и/или стеклянных и/или базальтовых волокон заданного диаметра $0,1–5 \text{ мкм}$ и отличается узким распределением волокон по диаметру. Волокнистая подложка имеет теплопроводность $0,020–0,025 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Применение указанной волокнистой подложки позволяет получать материал на основе аэрогеля с предельно малым коэффициентом теплопроводности $0,014–0,016 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$. Применение волокон диаметром $0,1–5 \text{ мкм}$ с узким распределением по диаметру позволяет, с одной стороны, снизить ее влияние на теплопроводность конечного материала, а с другой – повысить эффективность армирующего эффекта, значительно снизить осыпаемость аэрогеля.

Возможное введение в состав конечного продукта наноматериалов: углеродных азотированных наночешуек, углеродных нановолокон, углеродных нанотрубок, многослойных углеродных нанотрубок. Указанные наноматериалы обладают следующими свойствами: удельная поверхность $300–600 \text{ м}^2/\text{г}$, на-

сыпная плотность $0,05–0,25 \text{ г/см}^3$, характерный размер $10–100 \text{ нм}$. Их введение в состав осуществляется на стадии получения геля, для диспергирования наноматериалов могут быть использованы различные ПАВ.

Использование указанных материалов придает конечному материалу следующие преимущества:

- увеличивается поглощение электромагнитного излучения в ИК-диапазоне, за счет чего снижается теплопроводность конечного материала при высоких температурах;
- введение наноматериалов заданного размера позволяет корректировать распределение пор аэрогеля по размерам, за счет чего выгодно снижается теплопроводность аэрогеля до значений $0,012–0,014 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$;
- применение наноматериалов придает дополнительный армирующий эффект, что увеличивает механическую прочность конечного материала и значительно снижает осыпаемость аэрогеля.

Конечный материал может быть снабжен дополнительным слоем волокнистой подложки для повышения его виброустойчивости. Это особенно актуально при использовании предлагаемого материала для гражданского и промышленного строительства в сейсмоактивных зонах, а также в авиа- и ракетостроении.

Способ изготовления профильных изделий с основой из вспененных полимеров (RU 2731930 C1)

Предложен способ изготовления профильного изделия, применяемого в качестве несущей и самонесущей конструкций для дверных и оконных рам, фрамуг, прочих конструктивов, требующих сочетания достаточных прочностных качеств и низкой теплоемкости [2]. Профильное изделие изготавливается методом отливки в пресс-форме послойно, с применением более плотного вспениваемого или не вспениваемого слоя в качестве оболочки изделия и вспениваемой основы из не менее одного слоя или с сочетанием слоев с различной плотностью, что обеспечивает требуемое сочетание прочности и низкой теплоемкости. В качестве материала основы используются вспениваемые полимерные, композитные материалы, либо не вспениваемые полимерные и композитные материалы в сочетании с формирующими добавками – микросферами. Прочностные характеристики изделия обеспечиваются наличием вводимых в полимерные среды модифицирующих компонентов – нанодобавок, углеродных микродобавок, алюмосиликатных микродобавок, обеспечивающих усиленные связи с конгломератами макромолекул полимера, а также обработки полимерных компонентов высокочастотным электромагнитным полем непосредственно перед их введением в пресс-форму.

Обработка компонентов СВЧ полем повышает энергию связей мономеров полимерной композиции в процессе полимеризации как между собой, так и способствует значительно более качественному распределению микро- и нанодобавок в объеме среды, что значительно увеличивает прочность изделия, плотностное распределение в массе и значительно ускоряет процесс полимеризации, обеспечивая эффективность процесса и его промышленное применение. В качестве защитного слоя допустимо применение невспениваемого полимерного состава, нанесенного распылением на внутреннюю поверхность пресс-формы, любых материалов и декорирующих элементов, встраиваемых в пресс-форму до начала заливки полимерных сред, формирующих основу изделия или наносимых на поверхность изделия дополнительно. Изделие, получаемое из полимеров указанным способом, соответствует экологическим нормам, имеет длительный срок эксплуатации, стойко к атмосферным воздействиям, ультрафиолету.

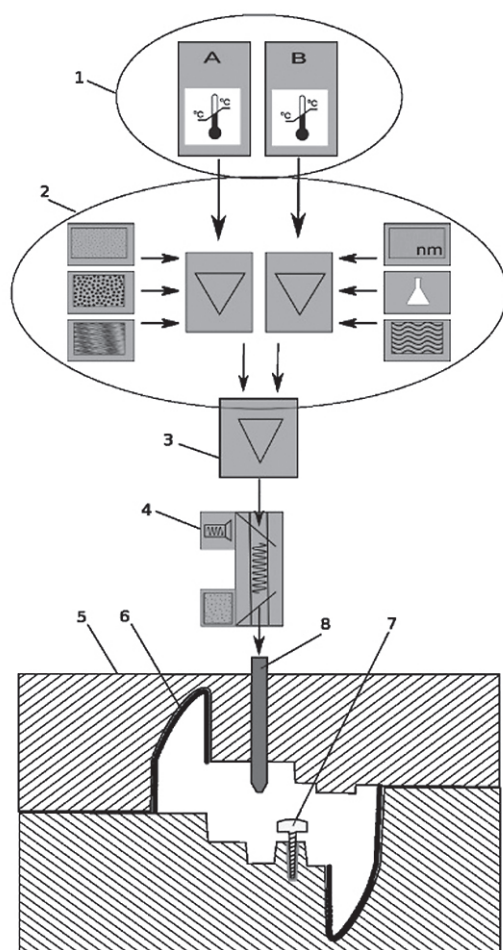


Рис. 1. Структура технологического процесса способа изготовления профильного изделия с основой из вспененных полимеров

Структура технологического процесса способа изготовления профильного изделия с основой из вспененных полимеров показана на рис. 1, где схематически изображено:

- 1 – подготовка реагентов – компонентов полимерной или полимерно-композитной смеси;
- 2 – добавление модифицирующих и немодифицирующих добавок в компоненты смеси;
- 3 – устройство смешивания компонентов;
- 4 – волновод и устройство прокачки смеси для регулировки времени обработки СВЧ электромагнитным полем;
- 5 – пресс-форма;
- 6 – внутренняя накладка в пресс-форму, формирующая внешнее декоративное покрытие изделия;
- 7 – интегрируемый в изделие внешний крепежный элемент, закрепленный в пресс-форме;
- 8 – распылитель полимерной композиции (среды).

Способ синтеза графеноподобных слоев в пористых кремниевых структурах (RU 2731278 C2)

Задачей изобретения является расширение области применения пористых кремниевых структур с расположенными на стенках пор графеноподобных слоев, за счет создания графеноподобных слоев на внешней и внутренней поверхностях как сквозных, так и замкнутых пор по всей глубине в пористой структуре с увеличенной толщиной пористых слоев [3].

Поставленная задача решается тем, что в известном способе синтеза графеноподобных слоев в пористых кремниевых структурах, включающем проведение процесса CVD в парах этанола в инертном газе в режиме перепада давления в кварцевом реакторе, новым является то, что температура в реакторе 800–1100°C, а для осуществления режима перепада давления сначала поднимают давление от рабочего значения $1 \cdot 10^3$ Па до $5 \cdot 10^4$ Па в течение минуты, затем сбрасывают давление до указанного рабочего значения в течение 5 секунд и повторяют указанный режим перепада давлений через 9–11 минут до получения графеноподобных слоев на стенках пор на заданную глубину.

При превышении 11 минут проявляется нежелательная закупорка каналов пор. При времени менее 9 минут наблюдается несплошность покрытия внутренней поверхности стенок пор. Наиболее оптимальными режимами процесса являются температура в кварцевом реакторе 950°C и повторение режима перепада давления через 10 минут. Техническим эффектом изобретения является создание графеноподобных слоев на внешней и внутренней поверхностях пор, включая замкнутые, по всей заданной глубине пористой структуры, достигающей в опытных образцах 148 мкм.

Изобретение относится к области материаловедения и может применяться при создании молекулярных сепарирующих мембран, мембран для биологических и медицинских применений, сенсорных и электронных устройств, а также в качестве электродов для микротопливных элементов и других источников тока.

Симметричный четырехпарный кабель с пленконанотрубчатой изоляцией жил (RU 2731624 C1)

Изобретение относится к области электротехники и может быть использовано в конструкциях симметричных кабелей связи на сети общего пользования и структурированных кабельных систем [4]. В четырехпарном кабеле, содержащем жилы в пленко-полимерной изоляции, скрученные в пары с разными шагами скрутки в общий повив, с внешней полимерной оболочкой изоляция каждой жилы. Внешняя полимерная оболочка каждой жилы выполнена в виде нанотрубок одинакового размера по всему сечению каждой жилы, причем часть нанотрубок перфорирована. Внешняя пленка соприкасается с нанотрубчатой изоляцией каждой жилы по всему сечению, по всей длине симметричного кабеля. Изобретение обеспечивает создание такой конструкции симметричного четырехпарного кабеля, которая позволяет уменьшить относительную диэлектрическую проницаемость изоляции жил кабеля, уменьшить емкость пар и, следовательно, диэлектрические потери и емкостную составляющую влияния между парами.

На рис. 2 представлена конструкция симметричного четырехпарного кабеля с пленконанотрубчатой изоляцией жил. Кабель содержит: симметричные пары – 1, жилы – 2, нанотрубчатую изоляцию жилы – 3, внешнюю пленку изоляции жилы – 4, соприкасающуюся с нанотрубчатой изоляцией, внешнюю полимерную оболочку кабеля – 5. Благодаря заявленной конструкции значительно уменьшается относительная диэлектрическая проницаемость изоляции жил за счет нанотрубок, внутри которых относительная диэлектрическая проницаемость равна 1,0 (относительная диэлектрическая проницаемость воздуха равна 1). В зависимости от количества нанотрубок и перфорированных нанотрубок можно изменять относительную диэлектрическую проницаемость в достаточно широком диапазоне, уменьшая толщину изоляции и уменьшая потери в диэлектрике. Диэлектрическая проницаемость диэлектрического материала равна 2,3, с учетом пленконанотрубчатой изоляции при заполнении сквозными отверстиями нанотрубок и соприкасающегося с жилами в объеме 100% от всего объема изоляции жилы можно получить относительную диэлектрическую

проницаемость всей изоляции жилы, равную 1,9. В результате уменьшается коэффициент затухания за счет уменьшения потерь в изоляции жил, волновое сопротивление и емкостная составляющая влияния между парами, а за счет уменьшения толщины изоляции и, следовательно, расстояния между жилами в паре уменьшается и индуктивность цепи.

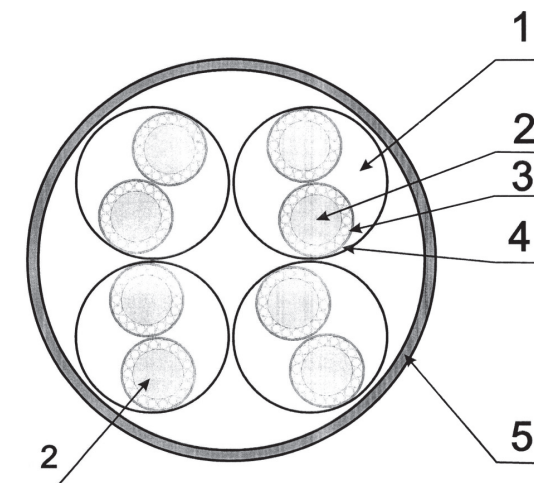


Рис. 2. Симметричный четырехпарный кабель с пленконанотрубчатой изоляцией жил

Способ легирования диоксида титана анатазной аллотропной модификации наночастицами благородных металлов (RU 2731277 C1)

В связи с постоянным развитием отрасли легкой промышленности, в частности текстильной, пищевой, производства красок, а также с появлением новых требований к качеству воды остро стоит проблема загрязнения водного бассейна органическими красителями. Предлагаемая группа изобретений относится к области химии, касается способа легирования порошкообразного диоксида титана наночастицами благородных металлов для создания высокоэффективного фотокатализатора, предназначенного для фотокаталитических реакций окисления органических соединений в мягких условиях, в том числе азо-красителей, фенола и его производных, что позволяет использовать реакции фотокатализа для очистки воды и воздуха от микропримесей, органически загрязняющих соединений путем светового облучения (как ультрафиолетового, так и солнечного), и создания условий безопасного и комфортного обитания человека [5].

Техническим результатом от использования предлагаемой группы изобретений является упрощение, снижение энергозатрат при легировании поверхности диоксида титана наночастицами благородных металлов, повышение эффективности и равномер-

ности распределения наночастиц благородных металлов на поверхности диоксида титана.

Поставленная задача достигается тем, что способ легирования диоксида титана анатазной аллотропной модификации наночастицами благородных металлов включает приготовление водного раствора солевой формы хитозана, в который вводят допант-прекурсор наночастиц золота или серебра, после чего систему интенсивно перемешивают и подвергают УФ-воздействию для формирования наночастиц благородных металлов при температуре 20–70°C, формирование наночастиц металлов контролируют спектрофотометрически и, после достижения максимальной интенсивности полосы плазмонного резонанса наночастиц, в систему при постоянном перемешивании вводят диоксид титана анатазной аллотропной модификации, затем в дисперсию вводят фермент, ферментативное разложение макромолекул хитозана проводят при температуре 35–40°C до полной деградации хитозана; перед введением в систему фермента проводят дополнительную ультразвуковую обработку дисперсии с частотой до 35 кГц; в качестве фермента используют папаин, или панкреатин, или амилазу, или глюкоамилазу, или хитозан; концентрация хитозана в растворе составляет 0,1–3 масс. %, концентрация диоксида титана в растворе хитозана составляет 0,01–20 масс. % от массы сухого хитозана, прекурсоры наночастиц благородных металлов – от 0,01 до 5 масс. % от массы сухого хитозана; после выпадения в осадок всего модифицированного диоксида титана систему подвергают термообработке при температуре 70–100°C.

Способ изготовления объемных микроразмерных структур из наночастиц (RU 2730008 C1)

Изобретение относится к аддитивной 3D-технологии для производства преимущественно объемных микроразмерных структур из наночастиц, которые применяются в электронике, фотонике и других областях. Способ изготовления объемных микроразмерных структур из наночастиц включает (рис. 3) спекание наночастиц на подложке 5, получение в блоке 1 потока аэрозоля с наночастицами в потоке транспортного газа, нагрев лазерно-оптическим устройством 6 в блоке 8 оптимизации аэрозоля с наночастицами в потоке транспортного газа с обеспечением получения наночастиц сферической формы, транспортировку полученного потока через выход 10 блока 8 оптимизации аэрозоля с наночастицами к головке 3 с соплом 4 для фокусировки его на подложке 5, подают в указанное сопло поток аэрозоля с наночастицами и одновременно защитный газ с обеспечением фокусировки потока аэрозоля наночастиц на подложке и осаждают наночастицы

из сфокусированного потока аэрозоля на подложку [6]. Осаждение и спекание наночастиц на подложке ведут в атмосфере 13 защитного газа, которую создают под соплом. Изобретение позволяет повысить гибкость и эффективность управления процессом, упростить устройство при осуществлении способа за счет применения одного лазера для нагрева аэрозоля с наночастицами в потоке транспортного газа для обеспечения получения наночастиц сферической формы и спекания наночастиц на подложке.

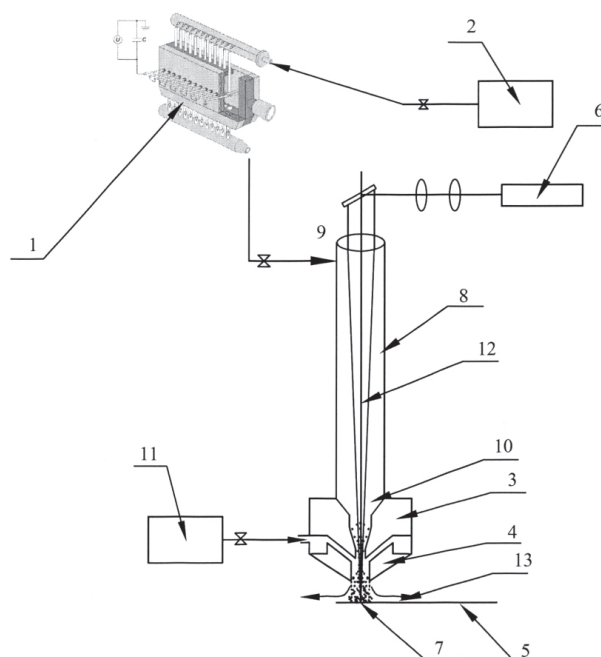


Рис. 3. Способ изготовления объемных микроразмерных структур из наночастиц

Данное техническое решение позволяет изготавливать объемные структуры из наночастиц. Однако при применении указанного технического решения возникают трудности в изменении температуры при нагреве аэрозоля с наночастицами в потоке транспортного газа для обеспечения получения наночастиц сферической формы требуемого размера, так как применяемые нагревательные элементы являются инерционными и требуется сравнительно большой промежуток времени, например, для уменьшения температуры нагрева. Также требуются два источника нагрева – для спекания наночастиц и для нагрева аэрозоля с наночастицами в потоке транспортного газа.

Результат, для достижения которого направлено данное техническое решение, заключается в возможности более гибкого изменения параметров процесса при одновременном уменьшении количества применяемого оборудования для осуществления способа.

Способ повышения эффективности металлгидридных теплообменников (RU 2729567 C1)

Изобретение относится к области теплоэнергетики и водородной энергетики, а точнее к устройствам нагрева либо охлаждения (теплообменники или тепловые насосы) на основе обратимых термохимических циклов, которые для работы используют энергию источников низкопотенциального тепла природного либо техногенного характера [7]. В данных устройствах в ходе термохимических циклов происходит либо поглощение водорода металлами или сплавами с образованием гидридов, которое идет с выделением тепла, либо выделение водорода при разложении гидридов, сопровождающееся поглощением тепла. Поглощение водорода происходит при давлении водорода выше давления образования гидроксида или при внешней температуре ниже температуры дегидрирования, а выделение водорода происходит при давлении водорода ниже давления разложения гидридов или при температуре выше температуры дегидрирования.

Новизна предлагаемого способа заключается в том, что в состав металлгидридной засыпки теплообменников вводятся не реагирующие с водородом и с металлгидридным материалом дисперсные элементы, материал которых имеет достаточно малую плотность и достаточно высокий коэффициент температуропроводности. Это позволяет увеличить удельную мощность металлгидридных теплообменников и снизить вес устройств, что в особенности важно для мобильных приложений металлгидридных технологий. Дополнительно такие добавки позволяют уменьшить спекаемость порошков металлгидридной засыпки в ходе циклов поглощения-выделения водорода.

Предлагаемое техническое решение может быть использовано и для других газофазных приложений металлгидридов, таких как аккумулирование водорода. Техническим результатом является увеличение удельной мощности металлгидридных теплообменников и снижение веса устройства, а также уменьшение спекаемости порошков металлгидридной засыпки в ходе циклов поглощения-выделения водорода.

Волоконно-оптический датчик вещества (RU 2731036 C1)

Волоконно-оптический сенсор вещества относится к области технологий материалов, материаловедческих и аналитических исследований и позволяет расширить область применения, при этом упростить конструкцию и повысить чувствительность датчика, который содержит (рис. 4) отрезок волоконно-оптического кабеля (1), на одном конце

которого расположена объектная микролинза (2), а на противоположном его конце микролинза (3), на поверхности объектной микролинзы (2) нанесена пленка (4) с добавкой углеродных нанотрубок, при этом для осуществления процесса взятия проб датчик устанавливают на пластиковой бирке (5). Полученный технический результат обеспечивается за счет создания сигнала вторичного комбинационного рассеивания, его усиления в структуре углеродных нанотрубок и передачи усиленного сигнала в спектроанализатор [8].

Волоконно-оптический датчик работает следующим образом. Датчик закрепляют на пластиковой бирке 5, на которой размещается информация о координатах и времени взятия пробы. Затем пластиковую бирку 5 с датчиком помещают в слот портативного спектроанализатора, где на объектную микролинзу 2 направляют луч лазера, вызывающий вторичное комбинационное (Римановское) излучение с частиц вещества, захваченных пленкой 4. Это излучение, его спектральный состав, определяется структурой и составом молекулы исследуемого вещества, что позволяет по спектрограмме идентифицировать вещество. Пленка 4 на поверхности объектной линзы 2, выполненная с наполнением из углеродистых нанотрубок, усиливает электромагнитные колебания сверхвысоких частот. Это усиленное излучение собирается микролинзой 2 и по волоконно-оптическому кабелю 1 направляют в оптический приемник спектроанализатора. Цифровой эквивалент спектрограммы отправляется в «облачную» базу данных, где осуществляется поиск наиболее близких образцов спектрограмм и возвращается перечень веществ, удовлетворяющих критерию отбора, с указанием вероятности совпадения.

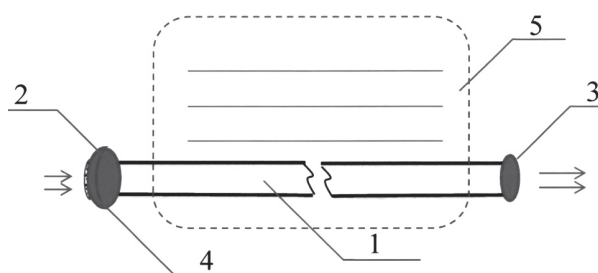


Рис. 4. Волоконно-оптический датчик вещества

Использование волоконно-оптического датчика вещества позволяет расширить область применения, при этом упростить конструкцию и повысить чувствительность датчика. Волоконно-оптический датчик вещества, содержащий отрезок волоконно-оптического кабеля, отличающийся тем, что снабжен микролинзой и объектной микролинзой, которые расположены на противоположных концах отрезка

волоконно-оптического кабеля, и пленкой с добавкой углеродных нанотрубок, нанесенной на поверхность объектной микролинзы.

Способ получения функционального трехмерного компонента оптоэлектронного прибора и функциональный трехмерный компонент оптоэлектронного прибора (RU 2731498 C1)

Группа изобретений относится к технологии получения полупроводниковых приборов, а точнее к способу получения бесподложечных массивов нитевидных нанокристаллов, а также к структуре функционального трехмерного компонента, изготовленного по заявляемому способу и предназначенного для использования в оптоэлектронных приборах. Изобретение может найти применение, например, в промышленном производстве светоизлучающих устройств и фоточувствительных элементов [9].

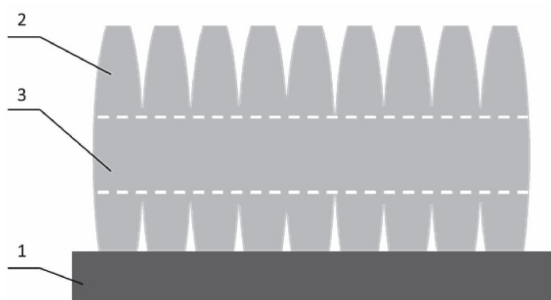


Рис. 5. Способ получения функционального трехмерного компонента оптоэлектронного прибора

Способ получения функционального трехмерного компонента (ФТК) оптоэлектронного прибора (рис. 5) характеризуется тем, что на поверхности, нагретой до температуры 620–710°C кремниевой подложки 1 методом молекулярно-пучковой эпитаксии, формируют массив однонаправленных нитевидных нанокристаллов (ННК) III-нитридных материалов с образованием массива нанокристаллов 2, имеющих переменное по высоте поперечное сечение с утончениями на обоих концах и частично сросшихся в срединной по высоте зоне 3, после чего осуществляют отделение полученного массива от подложки путем травления водным раствором, включающим плавиковую и азотную кислоту. Полученный отделением от подложки бесподложечный массив ННК предназначен для применения в качестве функционального трехмерного компонента оптоэлектронного прибора. Функциональный трехмерный компонент может являться массивом нитевидных нанокристаллов нитрида индия-галлия, или нитрида индия, или нитрида галлия.

Технический результат — обеспечение конструктивной прочности (целостности) ФТК, сформиро-

ванного в виде массива ННК III-нитридных материалов, достаточной для его функционирования после отделения от подложки при высоком оптическом качестве материала ННК.

Система улавливания газа, содержащего летучие органические соединения и получения углеродных наноматериалов, и способ ее получения (CN:201911384044:A)

Изобретение представляет собой систему для улавливания газа, содержащего летучие органические соединения, и получения углеродных наноматериалов, а также методик ее работы [10]. Система состоит из подсистемы абсорбции/десорбции, подсистемы адсорбции/десорбции и подсистемы карбонизации, а также может включать подсистему для разделения газа и жидкости. Способ улавливания газа, содержащего летучие органические соединения и получения углеродного наноматериала с использованием системы, включает следующие этапы: во-первых, удаление большей части летучих органических соединений из газа, содержащего летучие органические соединения, через подсистему абсорбции/десорбции; затем через подсистему адсорбции/десорбции, в соответствии с установленным стандартом эмиссии; когда абсорбция или адсорбция близки к насыщению, выполнение операции десорбции; конденсация органических веществ, полученных десорбцией в подсистеме разделения газ-жидкость, и сбор жидкости (рециркуляция или отступление); обеспечение возможности поступления отделенного газа в подсистему карбонизации, генерирование углеродного наноматериала при высокой температуре, после того, как хвостовой газ подсистемы карбонизации и хвостовой газ подсистемы адсорбции/десорбции объединяются, а затем выгрузка после достижения заданного стандарта. Срок использования адсорбента продлевается, а потребление энергии снижается; летучие органические соединения превращаются в углеродные наноматериалы, так что стоимость адсорбента снижается.

Способ защиты для электрических соединителей с помощью нанопокртия (US20200291524)

Предложено устройство плазменной полимеризации, и изучен процесс. Примером осуществления процесса может служить вакуумная камера, имеющая симметричную форму относительно центральной оси [11]. Вращающаяся стойка камеры может быть выполнена с возможностью поворота вокруг центральной оси вакуумной камеры. Кроме того, механизмы отвода химически активных веществ, расположенные по периметру вакуумной камеры,

по существу симметрично относительно внешнего периметра вакуумной камеры, могут быть выполнены с возможностью диспергирования химически активных веществ в вакуумной камере. Реагирующие вещества могут образовывать полимерное многослойное покрытие на поверхностях одного или нескольких устройств. Каждый слой может иметь различный состав атомов для повышения водостойкости, коррозионной стойкости и сопротивления истиранию полимерного многослойного покрытия.

Способ получения наноразмерных оксидных металлических добавок, снижающих температуру спекания и/или повышающих производительность при изготовлении керамических деталей, улучшающих механические свойства без влияния на свойства остекловывания керамической массы, плиток или покрытий (US20200115287)

Объектом настоящего изобретения является способ получения, кондиционирования и стабилизации семейства базовых добавок оксидов натрия, калия, бора, кремния, цинка, кальция и др., полученных физико-химическими и химическими методами синтеза, образующих нанометрические структуры, переформулированные дефлокулянтными, секвестрантными и диспергирующими добавками, которые позволяют получить дисперсию или порошок, способные снижать температуру спекания керамического тела за счет высокой флюсующей способности, которая максимизируется за счет использования нанотехнологий в полученных структурах [12].

Процесс заключается в образовании центров кристаллизации оксидов металлов, силикатов и карбонатов с помощью физико-химического процесса, которые позволяют нанометрическим структурам расти с помощью химического процесса в процессе химического синтеза влажной основы оксидов натрия, бора, кремния, цинка, калия и кальция (рис. 6). Сочетание этих оксидов позволяет структурировать элементы с высокой флюсующей способностью благодаря их большой площади поверхности и физико-химическому составу. Добавки, полученные в настоящем изобретении, химически стабилизированы дефлокулирующими агентами, которые позволяют вводить эти добавки в процесс измельчения керамической массы в водной среде.

Применение полученных в данном изобретении добавок позволяет снизить температуру спекания изделий из красной глины с 1150°C до 1000°C, в фарфоровых изделиях с 1180°C до 1050°C, с использованием 0,2–5% добавки или увеличением скорости термообработки до 20%, а также могут быть использованы при изготовлении сантехники, формовочных

деталей, деталей для оснастки, покрытий, бордюров, эмалей, стеклообразных паст и других керамических компонентов. В настоящем изобретении предлагается несколько наноструктурированных аддитивных составов с высокими эксплуатационными флюсующими свойствами, которые позволяют оптимизировать и стандартизировать процесс спекания и улучшить механические свойства керамического изделия. Также предложены различные способы применения добавки в керамических составах.

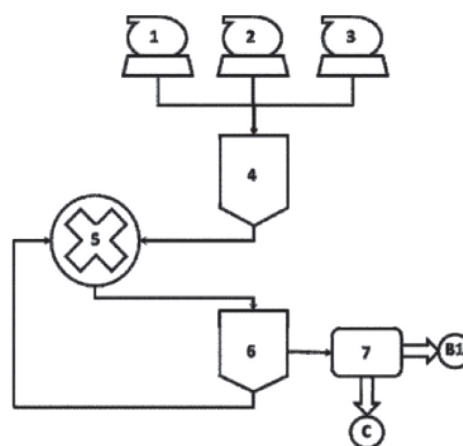


Рис. 6. Схематизация процесса получения наноструктур с помощью физико-химического процесса:

- 1 — система дозирования сырья;
- 2 — система дозирования присадок;
- 3 — система дозирования водной среды;
- 4 — бак для приготовления суспензии;
- 5 — высокоэнергетическая мельница;
- 6 — дисперсионный бак;
- 7 — хранение наноструктурированной добавки в водной среде;

В1 — наноструктурированная добавка в водной среде — идет в процесс синтеза химическим путем;

С — наноструктурированная добавка в водной среде — переход к процессу сушки.

Наностержни из теллура, устройства хранения энергии и способы их получения, а также способ получения наноматериалов из теллура (CN:201910699049:A)

Настоящее изобретение раскрывает метод подготовки материала для получения наностержней на основе теллура, используемых в качестве накопителей энергии, и способ их получения, и относится к области получения наноматериалов на основе теллура [13]. Согласно способу получения наноматериалов на основе теллура, приготовление к процессу получения материала может быть осуществлено с помощью простого метода электрохимического растворения при нормальной температуре и нормальном давлении.

Способ приготовления прост в применении, а используемое электролизное оборудование является широко применимым. Наностержни теллура, полученные предлагаемым методом, являются одномерными наностержнями из теллура, могут быть использованы для производства различных накопителей энергии и имеют преимущество высокой емкости.

Также представляют интерес для специалистов следующие изобретения в области нанотехнологий:

- Сырьевая смесь для изготовления мелкозернистого полимербетона, модифицированного микрокремнеземом [14].
- Установка для синтеза углеродсодержащих наноматериалов [15].
- Испытания композиционных материалов при высокой температуре на сдвиг [16].
- Способ получения наночастиц серебра [17].
- Эмульсионная система с наночастицами для ограничения водопитоков в нефтяных и газовых скважинах [18].
- Способ получения нанокристаллического кубического карбида вольфрама [19].
- Строительный конструкционный элемент [20].
- Изучение деформационных свойств и текучести пластичных смазочных материалов с присадками углеродных наноструктур различного типа [21].
- Композиция с углеродными нанотрубками для получения углеродной заготовки для высокоплотной SiC/Si керамики [22].
- Композиции, содержащие нанометрическую медь [23].
- Получение керамических композитов посредством модифицирования углеродных наноструктур [24].
- Композиционная мембрана для осушения природных и технологических газовых смесей на основе оксида графена, интеркалированного гидроксилированными производными фуллеренов [25].
- Способ получения модифицированных углеродных нанотрубок [26].
- Функциональный элемент полупроводникового прибора [27].
- Влияние функционализации углеродных нанотрубок на проводящие свойства композиционного материала [28].
- Шихта на основе оксида алюминия и способ получения прочной керамики [29].
- Эмульсионно-суспензионные системы с наночастицами для ремонта нефтяных и газовых скважин [30].
- Твердотельный конденсатор-ионистор с диэлектрическим слоем, выполненным из нанопорошка диэлектрика [31].
- Углеродкерамический волокнисто-армированный композиционный материал и способ его получения [32].
- Исследование ударного разрыва полимер-тканевых композитов, армированных углеродными нанотрубками [33].
- Способ получения наночастиц оксида алюминия [34].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одна из актуальных задач экономики любой страны – повышение конкурентоспособности промышленности за счет ее технологического переоснащения. И в этом направлении главным объектом внимания со стороны государства и компаний становятся люди или предприятия, чья основная работа связана с изобретением и внедрением новых технологий. Поэтому надеемся, что публикуемая в данной рубрике информация будет востребованной и полезной для специалистов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Меньшутин Н.В., Лебедев А.Е., Белоглазов А.П., Нестеров Д.Г. Патент 2731479 РФ МПК C1. Теплоизоляционный материал на основе аэрогеля / 2020. Бюл. № 25.
2. Христов Д.А. Патент 2731930 РФ МПК C1. Способ изготовления профильных изделий с основой из вспененных полимеров / 2020. Бюл. № 25.
3. Старков В.В., Седловец Д.М., Редькин А.Н. и др. Патент 2731278 РФ МПК C2. Способ синтеза графеноподобных слоев в пористых кремниевых структурах / 2020. Бюл. № 25.
4. Портнов Э.Л. Патент 2731624 РФ МПК C1. Симметричный четырехпарный кабель с пленконанотрубчатой изоляцией жил / 2020. Бюл. № 25.
5. Волкова Ю.С., Саломатина Е.В., Смирнова Л.А. Патент 2731277 РФ МПК C1. Способ легирования диоксида титана анатазной аллотропной модификации наночастицами благородных металлов / 2020. Бюл. № 25.
6. Иванов В.В., Ефимов А.А., Хабаров К.М. и др. Патент 2730008 РФ МПК C1. Способ изготовления объемных микроразмерных структур из наночастиц / 2020. Бюл. № 23.
7. Тарасов Б.П., Фурсиков П.В., Фокин В.Н. и др. Патент 2729567 РФ МПК C1. Способ повышения эффективности металлгидридных теплообменников / 2020. Бюл. № 22.
8. Афанасьев В.П., Бочаров Г.С., Елецкий А.В. и др. Патент 2731036 РФ МПК C1. Волоконно-оптический датчик вещества / 2020. Бюл. № 25.
9. Котляр К.П., Резник Р.Р., Штром И.В. и др. Патент 2731498 РФ МПК C1. Способ получения функционального трехмерного компонента оптоэлектронного прибора и функциональный трехмерный компонент оптоэлектронного прибора / 2020. Бюл. № 25.

10. <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/insearch/showViewList.shtml>.
11. https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US306235211&tab=NATIONALBIBLIO&_cid=P21-KFMO8A-99256-1.
12. https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=US293242458&_cid=P21-KFMONA-04945-2.
13. <http://pss-system.cnipa.gov.cn/sipopublicsearch/insearch/showViewList.shtml>.
14. Иванов Л.А., Деменив А.В., Писаренко Ж.В., Ванг Ц. Изобретения, основанные на использовании нанотехнологий, позволяют получить принципиально новые технические результаты. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 3. – С. 140–146. – DOI:10.15828/2075-8545-2020-12-3-140-146.
15. Вавилов Е.С. Патент 2732842РФ МПК С1. Установка для синтеза углеродсодержащих наноматериалов / 2020. Бюл. № 27.
16. Шаньгин К.В. Особенности проведения испытаний композиционных материалов на сдвиг при высоких температурах // Информационно-технологический вестник. – 2020. – № 1 (23). – С. 180–186.
17. Никифорова Т.Е., Смирнова А.А., Афонина И.А. Патент 2730824РФ МПК С1. Способ получения наночастиц серебра / 2020. Бюл. № 24.
18. Sergeev, V., Tanimoto, K. and Abe, M. TheWater-Blocking Agent with Improved Propertiesfor I OR Implementation. European Association of Geoscientists & Engineers. 08 April 2019. doi:10.3997/2214-4609.201900162.
19. Сивков А.А., Шаненков И.И., Шаненкова Ю.Л. и др. Патент 2730461РФ МПК С1. Способ получения нанокристаллического кубического карбида вольфрама / 2020. Бюл. № 24.
20. Иванов Л.А., Прокопьев П.С. Изобретения в области нанотехнологий, направленные на решение практических задач. Часть III // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 3. – С. 292–303. – DOI:10.15828/2075-8545-2019-11-3-292-303.
21. Шилов М.А., Смирнова А.И., Гвоздев А.А. Реология пластичных смазочных материалов с присадками углеродных наноструктур различного типа // Трение и износ. – 2019. – Т. 40, № 6. – С. 720–730.
22. Шикинов С.Л., Шикинова И.А., Курлов В.Н., Петьков И.С. Патент 2730092РФ МПК С1. Композиция с углеродными нанотрубками для получения углеродной заготовки для высокоплотной sic/c/si керамики и способ получения изделий из sic/c/si керамики / 2020. Бюл. № 23.
23. ДЕ ЛА ВЕГА, Фернандо; Меламед С. Патент 2730285 РФ МПК С2. Композиции, содержащие нанометрическую медь / 2020. Бюл. № 24.
24. Парамонова Н.Д., Вартанян М.А. Модифицирование углеродных наноструктур для получения керамических композитов (обзор) // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33, № 4. – С. 115–117.
25. Бродман В.А., Чернова Е.А., Петухов Д.И. и др. Патент 2730320 РФ МПК С1. Композиционная мембрана для осушения природных и технологических газовых смесей на основе оксида графена интеркалированного гидроксидированными производными фуллеренов / 2020. Бюл. № 24.
26. 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. 27–33. – DOI:10.15828/2075-8545-2020-12-1-27-33.
27. Кукушкин С.А., Осипов А.В., Святец Г.В. Патент 2730402РФ МПК С1. Функциональный элемент полупроводникового прибора / 2020. Бюл. № 24.
28. Гарипов Р.Р., Хантимеров М.М., Сулейманов Н.М. Исследование влияния функционализации углеродных нанотрубок на проводящие свойства композиционного материала // Advanced Materials And Technologies. – 2020. – № 1 (17). – С. 64–67.
29. Непочаев Ю.К., Богаев А.А., Плетнев П.М., Маликова Е.В. Патент 2730229РФ МПК С1. Шихта на основе оксида алюминия и способ получения прочной керамики / 2020. Бюл. № 23.
30. 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.
31. Дорошкевич А.С., Шилов А.В., Зеленяк Т.Ю. и др. Патент 2729880РФ МПК С1. Твердотельный конденсатор-ионистор с диэлектрическим слоем, выполненным из нанопорошка диэлектрика / 2020. Бюл. № 23.
32. Иванов Л.А., Прокопьев П.С. Изобретения в области нанотехнологий, направленные на решение практических задач. Часть IV // Нанотехнологии в строительстве. – 2019. – Том 11, № 4. – С. 447–457. – DOI:10.15828/2075-8545-2019-11-4-447-457.
33. Кобзев В.А., Чеченин Н.Г., Бакунов К.А. Исследование ударного разрыва полимер-тканевых композитов, армированных углеродными нанотрубками // Ученые записки физического факультета Московского университета. – 2020. – № 2. – С. 202–106.
34. Кузма-Кичта Ю.А., Иванов Н.С., Киселев Д.С., Лавриков А.В. Патент 2730921РФ МПК С1. Способ получения наночастиц оксида алюминия / 2020. Бюл. № 24.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Иванов Леонид Алексеевич, канд. техн. наук, вице-президент Российской инженерной академии, член Международной федерации журналистов; г. Москва, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9513-8712>, e-mail: L.a.ivanov@mail.ru

Ишков Александр Дмитриевич, канд. психол. наук, доцент, Московский государственный строительный университет (Национальный исследовательский университет), зав. кафедрой Социальных, психологических и правовых коммуникаций, г. Москва, Россия, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1709-0175>, e-mail: aishkov@gmail.com

Писаренко Жанна Викторовна, доктор экономических наук, доцент кафедры управления рисками и страхования экономического факультета Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9082-2897>, e-mail: z.pisarenko@spbu.ru

Ванг Цян, доктор естественных наук, профессор Китайский нефтяной университет, факультет менеджмента, Циндао, Шандун, Китайская народная республика, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8751-8093>, e-mail: wangqiang7@upc.edu.cn

Прокопьев Пётр Сергеевич, Финансовый университет при Правительстве Российской Федерации, студент факультета международных экономических отношений г. Москва, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6305-4135> e-mail: prokopiev2012@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 11.09.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 05.10.2020.

Статья принята к публикации: 07.10.2020.



Adsorption treatment of sewage sludge from heavy metals

A.M. Nazarov^{1*} , I.O. Tuktarova¹ , A.A. Kulagin² , L.Kh. Araslanova¹ , V.A. Archipenko³

¹ Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia

² Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia

³ LUKOIL-Uralnefteprodukt, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia

* Corresponding author: e-mail: nazarovam1501@gmail.com

ABSTRACT: Introduction. Because of urban development the volume of municipal and industrial wastewater are growing. Along with them the amount of sewage sludge (SS) also increases. Millions of tons of SS are currently accumulated on the territory of the Russian Federation and contain various pollutants, including heavy metals (HM). In this regard, the search for effective methods of SS treatment from HM is an urgent problem. The main methods of SS treatment are drying, dehydration, thermal methods, UV and microwave wave treatment. These kinds of disinfection eliminates many pathogenic microorganisms, but they are quite expensive and not effective against HM. Reagent methods include SS disinfection with quicklime (CaO). However, decontamination requires large doses (up to 30%) and it is also ineffective against HM. Humic-mineral reagent are more effective, they are based on crushed caustobiolites, their cleaning capacity from HM is 19–87%. **Methods and materials.** The authors have previously shown the effectiveness of wastewater treatment from HM using sorbents based on dolomite, quartzite, and waste from mining and processing plants. Therefore, a method for SS treatment from HM using sorbents based on dolomite, humates, and CS containing CaCO_3 and humic compounds was proposed. In this regard, a method was proposed for SS treatment from HM using three types of sorbents based on: 1) waste of thermal power plants (TPP) – conditioned sludge (CS) containing CaCO_3 up to 68% and humic compounds up to 12% – sorbent 1 (S1); 2) dolomite – Mg and Ca carbonate in a composition with sodium humate (25%) – sorbent 2 (S2); 3) modified dolomite with sodium humate (1%) – sorbent 3 (S3). **Results and discussion.** In laboratory experiments, the cleaning capacity of SS was studied using a dolomite-based sorbent modified with humate (1%). In field tests, a decrease in the concentration of HM in SS was studied with the use of sorbents based on CS and the complex sorbent dolomite-humate (75:25). The cleaning capacity of SS from HM increases in the series: sorbents based on waste from TPP – CS containing CaCO_3 and humates (cleaning capacity $E = 4.8\text{--}48.6\%$ for dried SS and $29.3\text{--}53.3\%$ for dehydrated SS) < sorbent based on a composition of dolomite with humate ($E = 65.1\text{--}92.1\%$ for dried and $56.6\text{--}89.4\%$ for dehydrated SS) < a dolomite-based sorbent modified with humate ($E = 90.8\text{--}99.9\%$). **Conclusions.** The maximum cleaning capacity is shown by a dolomite-based sorbent coated with a nano- and micro- sized layer of sodium humate.

KEYWORDS: sewage sludge treatment, sorbents, heavy metals, dolomite, humate, conditioned sludge.

FOR CITATION: Nazarov A.M., Tuktarova I.O., Kulagin A.A., Araslanova L.Kh., Archipenko V.A. Adsorption treatment of sewage sludge from heavy metals. *Nanotechnologies in Construction*. 2020; 12(5): 285–291. Available from: doi:10.15828/2075-8545-2020-12-5-285-291.

INTRODUCTION

Along with the development of cities and industrial centers, the volume of municipal and industrial wastewater is growing. Waste materials generated after wastewater treatment negatively affect the environment and the city's population.

Millions of tons of sewage sludge (SS) are currently accumulated on the territory of the Russian Federation. Most of its are located on the drying beds that are not equipped with waterproofing and the SS disposal mainly does not meet environmental requirements and standards accepted in the world. Accumulating near treatment facilities, SS pollute nearby territories, sur-

face water and groundwater. In this regard, the search for effective methods of SS treatment and disposal is an urgent problem.

SS contain significant amounts of heavy metals (HM), which are removed by various methods [1–8], including adsorption [9–14].

Primary treatment of SS is aimed at reducing weight, volume and disposal costs, as well as to reduce potential risks to human health during its disposal.

Sludge drying beds provide the simplest method of dewatering. Its humidity can be reduced to 75–80%. Vacuum filters are most widely used for mechanical dewatering.

The main methods of cleaning SS include thermal methods, UV and microwave wave treatment. These kinds of disinfection eliminates many or all pathogenic microorganisms, but they are quite expensive and not effective against HM.

Reagent methods include SS disinfection with quicklime (CaO). However, decontamination requires large doses (up to 30%) and it is ineffective against HM [15].

It is known that humates are good complexing agents of HM. It binds them into stable complexes and converting into fixed water-insoluble forms [16–17].

In the paper [16] to reduce the concentration of HM in polluted soils the authors used a humic-mineral reagent based on crushed caustobiolites obtained by mixing brown or oxidized coal with KOH or NaOH. This reagent contains a significant amount of humic acids and the authors [16] found that the humic reagent reduces the concentration of HM in doses of 1–5% by weight in relation to the

mass of soils contaminated with HM (Zn, Mn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cd), but not effectively enough (table 1).

It is known that wastes from thermal power plants (TPP) – conditioned sludge (CS) are used as sorbents, which mainly consist of CaCO_3 and contain up to 12% humates [18–19]. Such sorbents can be used for waste water treatment from petroleum products and HM.

In our works [9, 10, 17, 20–22], it was shown that sorbents based on dolomite, quartzite, and waste from mining and processing plants are highly effective in treating wastewater from HM.

Therefore, we have proposed a comprehensive method for cleaning SS from HM using sorbents based on dolomite, humates, and CS containing CaCO_3 and humic compounds.

METHODS AND MATERIALS

The research object is SS – a solid fraction, that is formed as a result of the wastewater treatment process and consists of organic and mineral substances, including HM in concentrations significantly exceeding the maximum permissible standards (MPS).

As materials for the preparation of sorbents were used:

- conditioned sludge, which mainly consist of CaCO_3 (up to 68%) – sorbent 1 (S1);
- composite sorbent based on dolomite and humate (25%) – sorbent 2 (S2);
- dolomite with nano- and micro-sized layers of humates deposited on its surface (modified dolomite) – sorbent 3 (S3).

Table 1

Effectiveness of soil sanitation with humic-mineral reagent

Heavy metal (HM)	Average concentration of HM in the soil before sanitation, mg/kg	Average concentration of HM in the soil after sanitation, mg/kg	Effectiveness of soil sanitation, %
Zink	25	10.1	60
Manganese	7.7	6.24	19
Strontium	45.6	5.78	87
Nickel	9.6	2.7	72
Cobalt	9.3	3.66	61
Chrome	23.7	5.38	77
Copper	4.3	2.46	43
Lead	34.8	9.32	73
Arsenic	12	1.76	85
Vanadium	8.4	6.18	26
Antimony	0.7	0.268	62
Tin	12.2	5.28	57
Cadmium	0.99	0.338	66

Table 2

Chemical composition of dolomite

№	Component	Component content, % by weight.	№	Component	Component content, % by weight.
1	CaO	29.2	10	As	<0.002
2	SiO ₂	2.97	11	Pb	<0.005
3	Fe ₂ O ₃	0.44	12	Mn	0.021
4	Al ₂ O ₃	0.45	13	Co	<0.005
5	MgO	21.1	14	Cu	<0.005
6	K ₂ O	0.27	15	Mo	0.0022
7	Na ₂ O	0.041	16	Cd	<0.001
8	S	<0.005	17	Cr	<0.005
9	F	<0.1	18	Hg	<0.00001

The studies were performed using x-ray fluorescence analysis (XRF) on a VRA-30 spectrometer and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) on an ICPE-9000 spectrophotometer with a spectral range of 167–800 nm and a detection limit of 1 mg/kg.

The chemical composition of S1 (%): SiO₂ – 0–4.9; Fe(OH)₃ – 5.8–7.1; CaSO₄ · 2H₂O – 3–9.5; CaCO₃ – 62.8–68.2; MgCO₃ – 3.9–6.6; organic matter – 5.2–8.9.

The concentration of HM cations (% of weight): Cu²⁺ – 0.04–0.014; Ni²⁺ – 0.008 ± 0.003; Zn²⁺ – 0.033–0.013; Mn²⁺ – 1.05–0.407; Cr³⁺ – 0.001 ± 0.0003; Pb²⁺ – 0.002 ± 0.0003; Cd²⁺ – 0.22 ± 0.08.

Dolomite is a sedimentary carbonate rock of white or dark gray color. It mainly consist of the Ca and Mg carbonates class mineral. The dolomite used in the work

in the form of dolomite chips (DC) – waste product of dolomite processing [23–24], the chemical composition of which is shown in table 2.

Laboratory experiments were carried out using S3, that containing 1% sodium humate deposited with a layer 200 nm – 50 microns thick [16]. 5 g of sorbent was added per 100 g of SS and actively mixed for 5 days at room temperature. As a result of this treatment, the concentrations of all the studied HM decreased to values below the MPS in the soil.

Samples of SS from the municipal unitary enterprise «Ufavodokanal» were used in the experiments. The SS previously were dewatered to a humidity of 27% at a temperature of ~150°C.

HM concentrations were determined using the ICP-AES method using an ICPE-9000 spectrophotometer.

Table 3

Results of laboratory experiments and calculation of the effectiveness of reducing the concentration of HM after SS treatment with S3

Heavy metal (HM)	HM concentration in SS before cleaning, mg/kg	The limit values for HM in the soil, mg/kg	HM concentration in SS after cleaning, mg/kg	Efficiency (E, %)
Lead	550	130.0	2.3 ± 0.7	90.1
Cadmium	4.32	2.0	0.11 ± 0.03	97.4
Zink	1000	220	0.96 ± 0.29	99.9
Copper	226	132.0	0.22 ± 0.07	99.9
Chrome	130	6	4.1 ± 1.2	96.8
Nickel	205	80.0	1.5 ± 0.4	99.3
Arsenic	2.7	2.0	0.032 ± 0.010	98.8

The effectiveness of reducing the concentration of HM in SS was calculated using the formula:

$$E = (C_0 - C_t) / C_0 \cdot 100\%,$$

where C_0 , C_t – are the values of HM concentrations in SS before and after SS purification, respectively.

RESULTS AND DISCUSSIONS

We have conducted studies of sorption treatment of SS from HM in laboratory and field conditions using various types of sorbents.

The results of laboratory experiments using S3 are shown in table 3.

According to table 3, a high efficiency of reducing the concentration of HM in the SS samples was achieved and

mainly amounted to 97–99.9%, only for Pb the efficiency was 90.8%.

In order to bring the experiment conditions as close as possible to the actual conditions for processing SS, field tests were conducted. The technological platform has a waterproofing base and is equipped with a drainage ditch.

Field tests were conducted in several stages:

- preparation temporary composting field for the receiving of SS;
- receiving SS;

Two types of SS samples from the municipal unitary enterprise «Ufavodokanal» were used: dried to a humidity of 36% at a temperature of 20–30°C (dried SS) and dehydrated to a humidity of 27% at a temperature of 150°C (dehydrated SS).

Table 4

Results of field tests and calculation of the effectiveness of reducing the concentration of HM after SS treatment with a S1

Heavy metal (HM)	HM concentration in SS, mg/kg					
	Sample № 6 of dried SS		Efficiency (E, %)	Samples № 2 of dehydrated SS		Efficiency (E, %)
	before cleaning	after cleaning		before cleaning	after cleaning	
Copper	226 ± 57	215 ± 54	4.8	158 ± 40	108 ± 23	31.6
Zink	1000 ± 250	630 ± 160	37.0	430 ± 110	304 ± 64	29.3
Iron	13900 ± 3500	18000 ± 5000	—	11985 ± 3020	—	—
Calcium	41000 ± 10000	34000 ± 9000	17.0	16000 ± 4000	41000 ± 10000	—
Manganese	560 ± 140	320 ± 80	42.8	300 ± 80	—	—
Nilel	79 ± 20	60 ± 15	24.0	60 ± 15	28 ± 8	53.3
Cadmium	14.0 ± 3.5	7.2 ± 2.3	48.6	16.0 ± 4.0	10.0	37.5
Lead	25.0 ± 6.2	14 ± 4.0	44.0	—	—	—

Table 5

Results of field tests and calculation of the effectiveness of reducing the concentration of HM after treatment of SS with a S2

Heavy metal (HM)	HM concentration in SS, mg/kg					
	Sample № 6 of dried SS		Efficiency (E, %)	Samples № 2 of dehydrated SS		Efficiency (E, %)
	before cleaning	after cleaning		before cleaning	after cleaning	
Copper	226 ± 57	79 ± 20	65.1	158 ± 40	38 ± 9.5	75.9
Zink	1000 ± 250	114 ± 28	88.6	430 ± 108	125 ± 32	70.9
Nikel	79 ± 20	23.3 ± 5.8	70.5	60 ± 15	26.1 ± 5.0	56.6
Cadmium	14 ± 4.2	1.1 ± 0.2	92.1	16 ± 4.0	1.7 ± 4.2	89.4
Lead	89 ± 22	67 ± 16	24.7	14 ± 3.5	6.2 ± 1.6	52.0
Arsenic	2.7 ± 0.7	1.5 ± 0.4	44.4	2.7 ± 6.7	1.7 ± 4.2	30.8

- treatment of S1 and S2: mixing SS with sorbents 3–4 times within 4–5 days;
- sampling of treated SS and determination of HM concentrations in them by the ICR-AES method (table 4).

According to table 4, the using of S1 reduces the content of Zn, Mn, and Ni, but increases the concentrations of Fe and Ca and generally does not show high efficiency (4.8–48.6% for dried SS and 29.3–53.3 % for dehydrated SS). The concentration of Fe and Ca increases due to their presence in the CS.

Table 5 shows the results of field tests using a S2.

The efficiency of SS treatment using a S2 sorbent from Zn, Cu, Ni, Cd at room temperature is 65.1–92.1% for dried sludge and 56.6–89.4% for dehydrated sludge, for Pb and As – 24.7–44.4% and 52.0–30.8%, respectively (table 5).

Thus, comparing the results of tables 4 and 5, sorbents based on the composition of dolomite and humate showed higher efficiency of SS treatment than sorbents based on CS.

It should be noted that the efficiency of SS treatment with S2 and S3 decreases in the field experiments that in laboratory experiments, despite the fact that the humate

concentration in the S3 was 1%, and in the S2 – 25% in relation to dolomite. This may be due to less efficient mixing of the S2 with SS in the field conditions. The relative efficiency of sorbents in the process of SS treatment from heavy metals increases in the series: S1<S2<S3.

CONCLUSIONS

Laboratory and field experiments were carried out to study the efficiency of SS treatment with sorbents based on waste from TPP and humic sorbents (based on dolomite and sodium humates) from heavy metals – Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, As, Cr.

It was found that the efficiency of treatment increases in the following series: sorbents based on waste from TPP – CS (containing CaCO₃ and humates – treatment efficiency E = 4.8–48.6% for dried SS and 29.3–53.3% for dehydrated SS) < sorbent based on a composition of dolomite with humate (25% sodium humate, E = 65.1–92.1% for dried SS and 56.6–89.4% for dehydrated SS) < sorbent based on modified dolomite (1%, layer 200 nm – 50 microns, E = 90.8–99.9%).

A method for treatment of SS at water utilities and industrial enterprises based on humic sorbents is proposed.

REFERENCES

1. Belyuchenko I.S. Sewage sludge, decontamination and use of. *The North Caucasus Ecological Herald*. 2016;12 (1): 82–95.
2. Dmitrieva T.V. Types of precipitation and modern methods of water purification. *Vector of Geosciences*. 2018;1(4): 42–47.
3. Novikova O.K. *Treatment of sewage sludge*. Gomel: Belgut; 2015.
4. Budykina T.A. *Processing of sewage sludge*. Moscow: Creative economy; 2012.
5. Volkov D.A., Chirikov A.Yu., Buravlev I.Yu., Yudakov A.A. Multicomponent inorganic wastewater purification from Cu²⁺, Zn²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Pb²⁺, Fe²⁺ cations, including sludge utilization. *Vestnik of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences*. 2019;6(208): 113–123. Available from: [doi: 10.25808/08697698.2019.208.6.012](https://doi.org/10.25808/08697698.2019.208.6.012).
6. Balakirev V.F., Aksenov V.I., Nichkova I.I., Krymsky V.V. *Treatment of aggressive industrial effluents*. Moscow: Russian Academy of Sciences; 2019.
7. Reshetov N.G., Oleynik A.S. *Problems of treatment and utilization of sewage sludge*. In: Proceedings of Voronezh State University. Series: Geography. Geoecology. 2001;1: 114–116.
8. Stepanov E.G., Tuktarova I.O., Malikova T.Sh. Problems of placement of industrial wastes in landfills in the industrial city. *Nanotechnologies in Construction*. 2017;9 (2): 103–118. Available from : [doi: 10.15828/2075-8545-2017-9-2-103-118](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-103-118). (In Russian).
9. Araslanova L.Kh., Kuznetsova E., Tuktarova I.O., Nazarov A.M. *Development of oil product contaminated wastewater treatment technology using sorbents based on mining waste*. In: International Conference on Efficient Production and Processing (ICEPP-2020), Prague, Czech Republic; E3S Web of Conferences, Volume 161. Available from: [doi: 10.1051/e3sconf/202016101030](https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016101030). (In English).

10. Araslanova L.Kh., Salmanova E.R., Solovyeva E.A., Larkina, A.A., Tuktarova I.O., Nazarov A.M. Research of effectiveness of natural and modified sorbents for wastewater treatment based on mica quartzite treatment waste. *Nanotechnologies in Construction*. 2019;11(1): 106–116. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2019-11-1-106-116](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-106-116). (In Russian).
11. Zhumamurat M.S., Ahmetova A.B. Choice of natural sorbents for sewage treatment. *Relevant scientific research in the modern world*. 2017;1-3(21): 116–125.
12. Kakhramanov N.T., Gadzhieva R.Sh.G., Guliev A.M., Agaguseinova M.M.G. Current state of problem of sorption water treatment from heavy metals. *Water: chemistry and ecology*. 2013; 6(60): 40–52.
13. Malkin P. Wastewater treatment from heavy metal ions using nanoactivated complexes of natural zeolite and diatomite. *Nanotechnologies in Construction*. 2018;10(2): 21–41. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41).
14. Hlynina N.G., Alekseyko I.S. Studying of sorption properties of sorbents in static conditions. *Bulletin of the Krasnoyarsk state agricultural university*. 2008;1: 92–99.
15. Scherbakov V.I., Pomogayeva V.V., Sukhov S.S. Lime application as way of disinfecting of the deposit of sewage. *Russian Engineer*. 2016; 2(5): 32–37.
16. Shul'gin A.L., Shul'gin A.A. *Humine-mineral reagent and method for its preparing, method for sanitation of polluted soil, method for detoxification of output waste and processing mineral resources and recultivation of mountain rock dam and tail-storing, method for treatment of sewage waters and method for utilization of deposits*. Russian Federation Patent 2233293. 27.07.2004.
17. Nazarov A.M., Latypova F.M., Araslanova L.Kh., Salmanova E.R., Tuktarova I.O. Research of efficiency of natural and modified sorbents for purification of industrial sewage from heavy metal ions. *Nanotechnologies in Construction*. 2018;10(5): 125–143. Available from: [doi: 10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143).
18. Nikolaeva L.A., Nedzvetskaya R.Ya. Purification of effluent waters from industrial enterprises using a biosorption technology. *Thermal Engineering*. 2012;59 (3): 258–260.
19. Nikolaeva L.A., Shigabutdinova A.F. Resource-saving technology of waste water purification from heavy metals ions by sludge of water treatment TPP. *Energy saving and water treatment*. 2013;4: 13–15. (In Russian).
20. Araslanova L.Kh., Kuznetsova E., Tuktarova I.O., Nazarov A.M. Development of oil product contaminated waste water treatment technology using sorbents based on mining waste. International Conference on Efficient Production and Processing (ICEPP-2020). Prague, 2020; Vol. 161. Available from: <https://doi.org/10.1051/e3s-conf/202016101030>.
21. Bikulova V.Zh., Latypova F.M., Mukhametdinova L.Kh. Adsorption cleaning of industrial waste water from zinc ion. *Water: chemistry and ecology*. 2013;3: 37–39.
22. Salmanova E.R., Nazarov A.M., Tuktarova I.O. Receiving Composite Sorbents for Sewage Treatment on the Basis of Waste of Production and Processing of Micaceous Quartzite. In: Materials Engineering and Technologies for Production and Processing V. 5th International Conference on Industrial Engineering (5th ICIE 2019). Solid State Phenomena, 2020;299: 49–54. Available from: [doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.299.49](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.49).
23. Kalyukova E.N., Buzaeva M.V., Klimov E.S. Sorption properties of natural sorbents – silica clay and magnesite in relation to sulphatic ions. *Bashkir chemical journal*. 2010;2: 139–141.
24. Nefedyeva T.A., Blagoveshchenskaya N.V. Comparison of the sorption properties of native and thermally the modified dolomite in relation to the iron cations. *Sorption chromatographic processes*. 2017;3: 429–435.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Alexey M. Nazarov, Doctor of Chemistry, Professor of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1164-2573>, e-mail: nazarovam1501@gmail.com

Iren O. Tuktarova, Ph.D. in Engineering, Professor, Head of Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4731-1394>, e-mail: umrko@mail.ru

Andrey A. Kulagin, Doctor of Biological Sciences, Head of the Department of Ecology, Geography and Nature Management, Bashkir State Pedagogical University named after M. Akmulla, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3107-1904>, e-mail: kulagin-aa@mail.ru

Lyaisan Kh. Araslanova, Assistant of the Department «Environmental Protection and Prudent Exploitation of Natural Resources», Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1273-0927>, e-mail: lyaysan-86@yandex.ru

Vasily A. Archipenko, 1st category specialist, LUKOIL-Uralnefteprodukt, Ufa, Bashkortostan Republic, Russia, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6354-5559>, e-mail: bacek-2308@ya.ru.

Authors declare the absence of any competing interests.

Received: 07.09.2020.

Revised: 02.10.2020.

Accepted: 03.10.2020.



Сорбционная очистка осадков сточных вод от тяжелых металлов

А.М. Назаров^{1*}, И.О. Туктарова¹, А.А. Кулагин², Л.Х. Арасланова¹, В.А. Архипенко³

¹ ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,

г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия

² ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М.Акумлы»,

г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия

³ ООО «ЛУКОЙЛ-Уралнефтепродукт» г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия

* Контакты: e-mail: nazarovam1501@gmail.com

РЕЗЮМЕ: Введение. Рост городов и развитие промышленных центров приводит к увеличению образования сточных вод (СВ) и, как следствие, осадков сточных вод (ОСВ), образующихся в результате очистки СВ. В настоящее время на территории России накоплены миллионы тонн ОСВ, содержащие различные загрязнители, в том числе тяжелые металлы (ТМ). Поэтому разработка методов очистки ОСВ от ТМ является актуальной задачей. Основными методами обработки, очистки и обеззараживания ОСВ являются высушивание, обезвоживание (с помощью вакуумных и термических методов). УФ- и СВЧ-облучение – эти способы достаточно дороги, эффективны в отношении патогенных микроорганизмов и практически не влияют на концентрацию ТМ. Известны реагентные методы очистки ОСВ с использованием СаО – негашеной извести, данный метод не особенно эффективен в отношении ТМ. Более эффективны гуминово-минеральные реагенты, полученные на основе измельченных каустобиолитов, при которых степень очистки от ТМ составляет 19–87%. **Методы и материалы.** Авторами ранее была показана эффективность очистки СВ от ТМ с помощью сорбентов на основе отходов доломита, кварцита, горно-обогатительных комбинатов (ГОК), в том числе модифицированных гуматами. В связи с этим был предложен метод очистки ОСВ от ТМ с применением трех типов сорбентов на основе: 1) отходов ТЭЦ – шлама водоподготовки (ШВП), содержащего СаСО₃ до 68% и гуминовые соединения до 12% – сорбент 1 (С1); 2) доломита – карбонаты Mg и Са в композиции с гуматом натрия (25%) – сорбент 2 (С2); 3) доломита с поверхностью, модифицированной гуматом (1%) слоем 200 нм – 50 мкм – сорбент 3 (С3). **Результаты и обсуждение.** В лабораторных экспериментах была исследована эффективность очистки ОСВ с помощью сорбента на основе доломита, модифицированного гуматом (1%). В полевых испытаниях изучено снижение концентрации ТМ в ОСВ при применении сорбентов на основе ШВП и комплексного сорбента доломит-гумат (75:25). Показано, что эффективность очистки ОСВ от ТМ возрастает в ряду: сорбенты на основе отходов ТЭЦ – шламов водоподготовки, содержащие СаСО₃ и гуматы (эффективность очистки E = 4,8–48,6% для высушенных и 29,3–53,3% для обезвоженных ОСВ) < сорбент на основе композиции доломита с гуматом (E = 65,1–92,1% для высушенных и 56,6–89,4% для обезвоженных ОСВ) < сорбент на основе доломита, модифицированный гуматом (E = 90,8–99,9%). **Выводы.** Максимальную эффективность очистки проявляет сорбент на основе доломита, покрытый нано- и микроразмерным слоем гумата натрия.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: очистка осадков сточных вод, сорбенты, тяжелые металлы, доломит, гуматы, шлам водоподготовки.

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Назаров А.М., Туктарова И.О., Кулагин А.А., Арасланова Л.Х., Архипенко В.А. Сорбционная очистка осадков сточных вод от тяжелых металлов // Нанотехнологии в строительстве. – 2020. – Том 12, № 5. – С. 285–291. – DOI: 10.15828/2075-8545-2020-12-5-285-291.

ВВЕДЕНИЕ

С развитием городов и индустриальных центров растёт объем хозяйственно-бытовых, промышленных и поверхностных сточных вод (СВ). Отходы, которые образуются после очистки стоков, пред-

ставляют собой негативный фактор антропогенного воздействия на окружающую среду, на население города.

На территории РФ в настоящее время накоплены миллионы тонн осадков сточных вод (ОСВ), большая часть которых размещается на иловых площадках

очистных сооружений, не оборудованных гидроизолирующей. Размещение ОСВ во многих случаях не соответствует экологическим требованиям и принятым в мире стандартам. Накапливаясь возле очистных сооружений на иловых площадках, осадки являются загрязнителями близлежащих территорий, поверхностных и подземных вод. В связи с этим поиск эффективных способов очистки и последующей утилизации ОСВ на предприятиях водоканала и очистных сооружениях промышленных предприятий является актуальной проблемой.

ОСВ содержат значительные количества тяжелых металлов (ТМ), для удаления которых используются различные методы [1–8], в том числе адсорбционные [9–14].

Первичная обработка ОСВ направлена на уменьшение веса и объема, чтобы снизить затраты на утилизацию, а также на снижение потенциальных рисков для здоровья при утилизации.

Наиболее простым способом обезвоживания является подсушивание осадка на иловых площадках, где его влажность может быть уменьшена до 75–80%. Для механического обезвоживания осадков наиболее широкое применение нашли вакуум-фильтры.

К основным методам очистки ОСВ относятся термические методы, обработка УФ- и СВЧ-волнами, но они достаточно дороги и сложны в аппаратном оформлении, эффективны для обеззараживания патогенных микроорганизмов и не эффективны в отношении ТМ.

К реагентным методам относится обеззараживание осадка, основанное на обработке ила негашеной известью (СаО). Однако для обеззараживания требуются большие дозы (до 30%) и, кроме того, оно не эффективно в отношении ТМ [15].

Известно, что гуматы являются хорошими комплексообразователями ТМ, связывающими их в прочные устойчивые комплексы и переводя в неподвижные водонерастворимые формы [16–17].

Было показано [16], что для снижения концентрации ТМ в техногенно загрязненных почвах используют гуминово-минеральный реагент измельченных каустобиолитов, полученных путем перемешивания бурого или окисленного каменного угля с КОН или NaOH. Данный реагент содержит значительное количество гуминовых кислот, неочищенных от балластных примесей, содержащихся в природных каустобиолитах. Авторами [16] установлено, что в дозах 1–5% масс. по отношению к массе загрязненных ТМ почв (Zn, Mn, Sr, Ni, Co, Cu, Pb, Cd) гуминовый реагент снижает концентрацию ТМ, но недостаточно эффективно (табл. 1).

Известно, что на основе отходов ТЭЦ – шламов водоподготовки (ШВП) получают сорбенты, основным компонентом которых является CaCO_3 . Такие сорбенты могут быть использованы для очистки СВ от нефтепродуктов и ТМ и, кроме того, в ШВП содержатся до 12% гуматов [18–19].

В наших работах [9, 10, 17, 20–22] было показано, что сорбенты на основе доломита, кварцита, отхо-

Таблица 1

Эффективность санации почв гуминово-минеральным реагентом

Наименование ТМ	Средняя концентрация ТМ в почве до санации, мг/кг	Средняя концентрация ТМ в почве после санации, мг/кг	Эффективность санации, %
Цинк	25	10,1	60
Марганец	7,7	6,24	19
Стронций	45,6	5,78	87
Никель	9,6	2,7	72
Кобальт	9,3	3,66	61
Хром	23,7	5,38	77
Медь	4,3	2,46	43
Свинец	34,8	9,32	73
Мышьяк	12	1,76	85
Ванадий	8,4	6,18	26
Сурьма	0,7	0,268	62
Олово	12,2	5,28	57
Кадмий	0,99	0,338	66

дов горно-обогатительных комбинатов (ГОК), в том числе с нанесенными на их поверхность гуматами нано- и микрогабаритным слоем, проявляют высокую эффективность при очистке сточных вод от ТМ.

Поэтому нами был предложен комплексный метод очистки ОСВ от ТМ с использованием сорбентов на основе доломита, гуматов, а также сорбентов на основе ШВП, содержащих CaCO_3 и гуминовые соединения.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Объектом исследования являются ОСВ, представляющие собой твердую фракцию, образующуюся в результате процесса очистки сточных вод и состоящую из органических и минеральных веществ, в том числе ТМ в концентрациях, существенно превышающих предельно допустимые нормы.

В качестве материалов для приготовления сорбентов были использованы:

- ШВП, содержащий в основном CaCO_3 (до 68%) – сорбент 1 (С1);
- композиционный сорбент на основе доломита и гумата (25%) – сорбент 2 (С2);
- доломит с нанесенными на его поверхность гуматами нано- и микрогабаритным слоем (далее – модифицированный доломит) – сорбент 3 (С3).

Исследования химического состава сорбентов проводились рентгено-флуоресцентным методом анализа (РФА) на спектрометре VRA-30 и методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре ICPE-9000 со спектральным диапазоном 167–800 нм и пределом обнаружения 1 мг/кг.

Сорбент С1 имеет следующий химический состав (%): SiO_2 – 0–4,9; $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – 5,8–7,1; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 3–9,5; CaCO_3 – 62,8–68,2; MgCO_3 – 3,9–6,6; органические вещества – 5,2–8,9.

Концентрация катионов ТМ составила (% масс.): Cu^{2+} – 0,04–0,014; Ni^{2+} – 0,008 ± 0,003; Zn^{2+} – 0,033–0,013; Mn^{2+} – 1,05–0,407; Cr^{3+} – 0,001 ± 0,0003; Pb^{2+} – 0,002 ± 0,0003; Cd^{2+} – 0,22 ± 0,08.

Доломит – осадочная карбонатная горная порода от белого до темно-серого цвета, преимущественно состоящая из породообразующего минерала класса карбонатов Са и Mg. Использованный в работе доломит в виде доломитовой крошки (далее – ДК) являлся отходом производства предприятия, перерабатывающего природный доломит [23–24], химический состав которого представлен в табл. 2.

Лабораторные эксперименты проводились с использованием в качестве сорбента С3, который содержал 1% гумата натрия, нанесенного слоем толщиной 200 нм – 50 мкм [17]. На 100 г ОСВ добавляли 5 г сорбента, затем периодически активно перемешивали в течение 5 дней при комнатной температуре. В результате такой обработки концентрации всех исследуемых ТМ снизились до значений ниже ПДК в почве.

В качестве ОСВ использовались образцы осадков сточных вод МУП «Уфаводоканал», предварительно обезвоженные до влажности 27% при температуре ~150°C.

Определение концентраций ТМ осуществляли методом АЭС с индуктивно-связанной плазмой на спектрофотометре ICPE-9000.

Эффективность снижения концентрации ТМ в ОСВ рассчитывали по формуле:

Таблица 2

Химический состав доломита

№ п/п	Наименование компонента	Содержание компонента, % масс.	№ п/п	Наименование компонента	Содержание компонента, % масс.
1	CaO	29,2	10	As	<0,002
2	SiO_2	2,97	11	Pb	<0,005
3	Fe_2O_3	0,44	12	Mn	0,021
4	Al_2O_3	0,45	13	Co	<0,005
5	MgO	21,1	14	Cu	<0,005
6	K_2O	0,27	15	Mo	0,0022
7	Na_2O	0,041	16	Cd	<0,001
8	S	<0,005	17	Cr	<0,005
9	F	<0,1	18	Hg	<0,00001

$$E = (C_0 - C_1) / C_0 \cdot 100\%,$$

где C_0 и C_1 – значения концентраций ТМ в ОСВ до и после очистки ОСВ, соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Нами проведены исследования сорбционной очистки ОСВ от ТМ в лабораторных и полевых условиях с использованием различных видов сорбентов.

Результаты лабораторных экспериментов с использованием в качестве сорбента ОСВ сорбента С3 приведены в табл. 3.

Анализируя данные табл. 3, следует отметить высокую эффективность снижения концентрации ТМ в образцах ОСВ (существенно ниже ПДК для некоторых металлов более, чем в 200–600 раз), которая в основном составила 97–99,9%, лишь по Pb эффективность составила 90,8%.

С целью масштабирования эксперимента и максимального приближения условий его проведения к реальным условиям обработки ОСВ были проведены полевые испытания по снижению концентрации ТМ в ОСВ. Технологическая площадка имеет гидроизоляционное основание и по периметру обустроена дренажной канавой для улавливания стоков.

Полевые испытания проводились в несколько этапов:

- подготовка иловых и временных полевых площадок компостирования к принятию ОСВ;
- прием ОСВ (в качестве ОСВ использовались образцы осадков сточных вод МУП «Уфаводоканал» 2 типов: предварительно высушенные до влажности 36% при температуре 20–30°C (высушенные ОСВ) и предварительно обезвоженные до влаж-

ности 27% при температуре 150°C (обезвоженные ОСВ);

- буртование ОСВ;
- обработка ОСВ сорбентами С1 и С2 (в соотношении 5% к массе ОСВ): для перемешивания ОСВ с сорбентами применялись технические средства 3–4 раза в течение 4–5 дней на площадке 10×20 м²;
- отбор проб обработанных ОСВ и последующее определение в них концентраций ТМ методом АЭС (табл. 4).

Как видно из данных табл. 4, использование для очистки ОСВ сорбентов С1 снижает содержание Zn, Mn и Ni, однако повышает концентрации Fe и Ca и в целом не показывает высокую эффективность (4,8–48,6% для высушенных ОСВ и 29,3–53,3% для обезвоженных ОСВ). Повышение концентрации Fe и Ca происходит за счет их присутствия в шламе водоподготовки.

В табл. 5 приведены результаты полевых испытаний с использованием сорбента С2 соответственно.

Как следует из результатов табл. 5, эффективность очистки ОСВ с помощью сорбента С2 от Zn, Cu, Ni, Cd при комнатной температуре составляет 65,1–92,1% для высушенного осадка и 56,6–89,4% для обезвоженного осадка, для Pb и As – 24,7–44,4% и 52,0–30,8%, соответственно.

Таким образом, сравнивая результаты табл. 4 и 5, можно сделать вывод, что сорбенты на основе композиции доломита и гумата показывают более высокую эффективность по отношению к ОСВ, чем сорбенты на основе ШВП.

Анализируя сравнительную эффективность композиционного сорбента С2 и модифицированного сорбента С3, необходимо отметить, что при переходе от лабораторных экспериментов к полевым испытаниям происходит снижение эффективности

Таблица 3

Результаты лабораторных экспериментов и расчета эффективности снижения концентрации ТМ после обработки ОСВ сорбентом С3

Наименование ТМ	Концентрация ТМ в ОСВ до очистки, мг/кг	ПДК для ТМ в почве, мг/кг	Концентрация ТМ в ОСВ после очистки, мг/кг	Эффективность очистки (Е, %)
Свинец	550	130,0	2,3 ± 0,7	90,1
Кадмий	4,32	2,0	0,11 ± 0,03	97,4
Цинк	1000	220	0,96 ± 0,29	99,9
Медь	226	132,0	0,22 ± 0,07	99,9
Хром	130	6	4,1 ± 1,2	96,8
Никель	205	80,0	1,5 ± 0,4	99,3
Мышьяк	2,7	2,0	0,032 ± 0,010	98,8

Таблица 4

Результаты полевых испытаний и расчета эффективности снижения концентрации ТМ после обработки ОСВ сорбентом С1

Наименование ТМ	Концентрация ТМ в ОСВ, мг/кг					
	Карта № 6 высушенных ОСВ		Эффективность (Е, %)	Карта №2 обезвоженных ОСВ		Эффективность (Е, %)
	до очистки	после очистки		до очистки	после очистки	
Медь	226 ± 57	215 ± 54	4,8	158 ± 40	108 ± 23	31,6
Цинк	1000 ± 250	630 ± 160	37,0	430 ± 110	304 ± 64	29,3
Железо	13900 ± 3500	18000 ± 5000	—	11985 ± 3020	—	—
Кальций	41000 ± 10000	34000 ± 9000	17,0	16000 ± 4000	41000 ± 10000	—
Марганец	560 ± 140	320 ± 80	42,8	300 ± 80	—	—
Никель	79 ± 20	60 ± 15	24,0	60 ± 15	28 ± 8	53,3
Кадмий	14,0 ± 3,5	7,2 ± 2,3	48,6	16,0 ± 4,0	10,0	37,5
Свинец	25,0 ± 6,2	14 ± 4,0	44,0	—	—	—

Таблица 5

Результаты полевых испытаний и расчета эффективности снижения концентрации ТМ после обработки ОСВ сорбентом С2

Наименование ТМ	Концентрация ТМ в ОСВ, мг/кг					
	Карта № 6 высушенных ОСВ		Эффективность (Е, %)	Карта №2 обезвоженных ОСВ		Эффективность (Е, %)
	до очистки	после очистки		до очистки	после очистки	
Медь	226 ± 57	79 ± 20	65,1	158 ± 40	38 ± 9,5	75,9
Цинк	1000 ± 250	114 ± 28	88,6	430 ± 108	125 ± 32	70,9
Никель	79 ± 20	23,3 ± 5,8	70,5	60 ± 15	26,1 ± 5,0	56,6
Кадмий	14 ± 4,2	1,1 ± 0,2	92,1	16 ± 4,0	1,7 ± 4,2	89,4
Свинец	89 ± 22	67 ± 16	24,7	14 ± 3,5	6,2 ± 1,6	52,0
Мышьяк	2,7 ± 0,7	1,5 ± 0,4	44,4	2,7 ± 6,7	1,7 ± 4,2	30,8

очистки ОСВ гуминовыми сорбентами, несмотря на то, что концентрация гумата в модифицированном сорбенте составила 1%, а в композиционном – 25% по отношению к доломиту. Возможно, это связано с менее эффективным перемешиванием сорбента С2 с ОСВ в полевых условиях. Относительная эффективность сорбентов в процессе очистки ОСВ от тяжелых металлов, таким образом, увеличивается в ряду: С1 < С2 < С3.

ВЫВОДЫ

Проведены лабораторные и полевые эксперименты по исследованию эффективности очистки ОСВ сорбентами на основе отходов ТЭЦ и гуминовыми сорбентами (на основе доломита и гуматов

натрия) от ряда тяжелых металлов – Cu, Zn, Ni, Cd, Pb, As, Cr.

Обнаружено, что эффективность очистки возрастает в ряду: сорбенты на основе отходов ТЭЦ – шлаков водоподготовки (содержащие CaCO₃ и гуматы – эффективность очистки Е = 4,8–48,6% для высушенных и 29,3–53,3% для обезвоженных ОСВ) < сорбент на основе композиции доломита с гуматом (25% гумата натрия, Е = 65,1–92,1% для высушенных и 56,6–89,4% для обезвоженных ОСВ) < сорбент на основе доломита, модифицированный гуматом (1%, слой 200 нм – 50 мкм, Е = 90,8–99,9%).

Таким образом, предложен метод очистки осадков сточных вод на предприятиях Водоканала, промышленных предприятиях, основанный на обработке гуминовыми сорбентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белюченко И.С. Осадки сточных вод, их очистка и использование // Экологический вестник Северного Кавказа. — 2016. — 12 (1): 82–95.
2. Дмитриева Т.В. Виды осадков и современные способы очистки воды // Вектор геонаук. — 2018. — 1 (4): 42–47.
3. Новикова О.К. Обработка осадков сточных вод. — Гомель: БелГУТ, 2015. — 96 с.
4. Будыкина Т.А. Переработка осадков сточных вод. — М.: Креативная экономика, 2012. — 188 с.
5. Волков Д.А., Чириков А.Ю., Буравлев И.Ю., Юдаков А.А. Очистка многокомпонентных неорганических сточных вод от катионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} и Fe^{2+} , включающая утилизацию осадка // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. — 2019. — 6 (208): 113–123. — DOI: [10.25808/08697698.2019.208.6.012](https://doi.org/10.25808/08697698.2019.208.6.012).
6. Балакирев В.Ф., Аксенов В.И., Ничкова И.И., Крымский В.В. Обработка агрессивных промышленных стоков. — Москва: РАН, 2019. — 115 с.
7. Решетов Н.Г., Олейник А.С. Проблемы очистки и утилизации осадков сточных вод // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: География. Геоэкология. — 2001. — 1: 114–116.
8. Степанов Е.Г., Туктарова И.О., Маликова Т.Ш. Проблемы размещения промышленных отходов на полигонах в индустриальном городе // Нанотехнологии в строительстве. — 2017. — Том 9, № 2. — С. 103–118. — DOI: [10.15828/2075-8545-2017-9-2-103-118](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2017-9-2-103-118).
9. Araslanova L., Kuznetsova E., Tuktartova I. and Nazarov A. Development of oil product contaminated wastewater treatment technology using sorbents based on mining waste. International Conference on Efficient Production and Processing (ICEPP-2020), Prague, Czech Republic, Edited by Smyatskaya, J.; E3S Web of Conferences, Volume 161, id.01030 (2020). DOI: [10.1051/e3sconf/202016101030](https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016101030).
10. Арасланова Л.Х., Сальманова Э.Р., Соловьева Е.А., Ларькина А.А., Туктарова И.О., Назаров А.М. Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки сточных вод на основе отходов обработки слюдяных кварцитов // Нанотехнологии в строительстве. — 2019. — 11 (1): 106–116. — DOI: [10.15828/2075-8545-2019-11-1-106-116](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2019-11-1-106-116).
11. Жумамурат М.С., Ахметова А.Б. Выбор природных сорбентов для очистки сточных вод // Актуальные научные исследования в современном мире. — 2017. — 1-3 (21): 116–125.
12. Кахраманов Н.Т., Гаджиева Р.Ш.Г., Гулиев А.М., Агагусейнова М.М.Г. Состояние проблемы сорбционной очистки воды от тяжелых металлов // Вода: химия и экология. — 2013. — 6 (60): 40–52.
13. Малкин П. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с помощью наноактивированных комплексов природного цеолита и диатомита // Нанотехнологии в строительстве. — 2018. — 10 (2): 21–41. — DOI: [10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-2-21-41).
14. Хлынина Н.Г., Алексейко И.С. Изучение сорбционных свойств сорбентов в статических условиях // Вестник Красноярского государственного аграрного университета. — 2008. — 1: 92–99.
15. Щербаков В.И., Помогаева В.В., Сухов С.С. Известкование как способ обеззараживания осадка сточных вод // Российский инженер. — 2016. — 2 (5): 32–37.
16. Шульгин А.И., Шульгин А.А. Гуминово-минеральный реагент и способ его получения, способ санации загрязненных почв, способ детоксикации отходов добычи и переработки полезных ископаемых и рекультивации отвалов горных пород и хвостхранилищ, способ очистки сточных вод и способ утилизации осадков // Патент РФ 2233293. — 2004.
17. Назаров А.М., Латыпова Ф.М., Арасланова Л.Х., Сальманова Э.Р., Туктарова И.О. Исследование эффективности природных и модифицированных сорбентов для очистки промышленных сточных вод от ионов тяжелых металлов // Нанотехнологии в строительстве. — 2018. — 10 (5): 125–143. — DOI: [10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143](https://doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-5-125-143).
18. Николаева Л.А., Исакова (Недзвецкая) Р.Я. Очистка сточных вод промышленных предприятий на основе биосорбционной технологии // Теплоэнергетика. — 2012. — 3: 78–80.
19. Николаева Л.А., Шигабутдинова А.Ф. Ресурсосберегающая технология очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов шламом химводоочистки ТЭС // Энергосбережение и водоподготовка. — 2013. — 4: 13–15.
20. Арасланова Л.Х., Кузнецова Е., Туктарова И.О., Назаров А.М. Разработка технологии очистки загрязненных нефтепродуктами сточных вод с использованием сорбентов на основе отходов горного производства // Сборник материалов международной конференции по эффективному производству и переработке (ICEPP-2020). — Прага, 2020. — Т. 161. — <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202016101030>.

21. Бикулова В.Ж., Латыпова Ф.М., Мухаметдинова Л.Х. Адсорбционная очистка промышленных сточных вод от ионов цинка // Вода: химия и экология. – 2013. – 3: 37–39.
22. Salmanova E.R., Nazarov A.M., Tuktarova I.O. Receiving Composite Sorbents for Sewage Treatment on the Basis of Waste of Production and Processing of Micaceous Quartzite // Materials Engineering and Technologies for Production and Processing V. – 5th International Conference on Industrial Engineering (5th ICIE 2019). – Solid State Phenomena, 2020. – 299: 49–54. DOI: [10.4028/www.scientific.net/SSP.299.49](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.299.49).
23. Калюкова Е.Н., Бузаева М.В., Климов Е.С. Сорбционные свойства природного сорбента доломита по отношению к катионам цинка // Башкирский химический журнал. – 2010. – 2: 139–141.
24. Нефедьева Т.А., Калюкова Е.Н., Благовещенская Н.В. Сравнение сорбционных свойств нативного и термически модифицированного доломита по отношению к катионам железа // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2017. – 3: 429–435.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Назаров Алексей Михайлович, доктор химических наук, профессор кафедры «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1164-2573>, e-mail: nazarovam1501@gmail.com

Туктарова Ирэн Ольвертовна, кандидат технических наук, доцент, зав. кафедрой «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4731-1394>, e-mail: umrko@mail.ru

Кулагин Андрей Алексеевич, доктор биологических наук, профессор, зав. кафедрой «Экология, география и природопользование», ФГБОУ ВО «Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3107-1904>, e-mail: kulagin-aa@mail.ru

Арасланова Ляйсан Хадисовна, ассистент кафедры «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1273-0927>, e-mail: lyaysan-86@yandex.ru

Архипенко Василий Александрович, специалист 1-ой категории, ООО «ЛУКОЙЛ-Уралнефтепродукт», г. Уфа, Республика Башкортостан, Россия, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6354-5559>, e-mail: bacek-2308@ya.ru

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию: 07.09.2020.

Статья поступила в редакцию после рецензирования: 02.10.2020.

Статья принята к публикации: 03.10.2020.

PUBLICATION ETHICS AND PREVENTION OF MALPRACTICE PUBLICATION

Compliance requirements of publication ethics in the preparation and publication of the journal Science Editor and Publisher apply to all members of the publishing process, i.e., authors, editors, reviewers, and the publisher of the journal. The editorial board monitors compliance with the ethics requirements based on the manuals prepared by international specialized organizations, associations and publishers, as well as the Association of Science Editors and Publishers. The main standards relied on by the journal «Nanotechnologies in construction» are those developed by the Committee on Publication Ethics ([Committee on Publication Ethics](#)) in the United Kingdom, by the [publisher Elsevier](#) (Netherlands), and other non-Russian editorial associations and information systems, as well as the [declaration of «Ethical Principles of Scientific Publications»](#), adopted by the Association of Science Editors and Publishers (Russia).

The responsibility of the authors of material for the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The author submits materials for review, which have not been previously published. If the article is based on previously published material which are not academic articles or based on materials presented on the Internet, the author should notify the editorial staff of the journal.
2. The author does not submit the same article to different journals for review.
3. All co-authors consent to the submission of their articles to the journal.
4. The author should inform the editorial staff about a potential conflict of interest. In the case of the absence of any competing interests the author should claim that by writing «Author declare the absence of any competing interests» in the paper.
5. The author takes the necessary steps to ensure the correctness of citations in the submitted article.
6. The list of authors included only individuals who have made significant contributions to the research.
7. The author correctly cites his or her previous work as to avoid self-plagerism in the manuscript and the artificial increase of volume of publications (salami-slicing).
8. The author, who is acting as the contact with journal, informs all other co-authors of all changes and suggestions from the editorial staff, and does not make decisions regarding the article alone without the written consent of all co-authors.
9. The author properly corresponds with the reviewer through contact with the editor and responds to comments and observations if they arise.
10. If necessary, the authors either adjust the data presented in the article, or refute them.

Responsibility of the editors of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editors are personally and independently responsible for the content of the materials published and recognize that responsibility. The reliability of the work in question and its scientific significance should always be the basis in the decision to publish.
2. The editors of the journal can check the materials with anti-plagiarism system «Antiplagiat» detecting borrowed fragments to provide copyright protection.
3. The editors make fair and objective decisions, regardless of any commercial considerations and provide a fair and efficient process for the independent review.
4. The editors evaluate manuscripts' intellectual content without regard to race, gender, sexual orientation, religion, origin, nationality, and/or the political preferences of the authors.
5. The editors do not work with articles for which they have a conflict of interest.
6. The editors resolve conflict situations arising during the editorial process, as well as use all available means to resolve these situations.
7. The editors of the journal publish information concerning corrections, rebuttals, and review articles in case the need arises.
8. The editors of the journal do not publish the final version of the article without the consent of the authors.

The responsibility of the reviewers of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The reviewer evaluates his or her own availability before the examination of the manuscript and accepts materials for review only if the reviewer is able to allow for sufficient time as to ensure the quality his or her work.
2. The reviewer must use the form created by the editors and delivered with paper. The reviewer may give extended review.
3. The reviewer notifies the editorial staff of any conflict of interest (if one exists) before the start of the review of the paper.
In the case of the absence of any competing interests the reviewer should claim that by writing «The reviewer declares the absence of any competing interests» in the review.
4. The reviewer does not send information about the article and or any of the data contained within the article to any third party.
5. The reviewer does not use the information obtained from the article for any personal and or commercial purposes.
6. The reviewer does not make conclusions about the quality of the article on the basis of subjective data, e.g. the personal relationship to the author, gender, age, religion, etc.
7. The reviewer uses only proper and appropriate language and explanations in respect to the articles, avoiding any personal remarks.

The responsibility of the publisher of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The publisher not only supports scientific communication and invests in the process, but is also responsible for complying with all current guidelines and standards for publishing scientific work.
2. The publisher does not affect the editorial policy of the journal.
3. The publisher provides legal support to the journal if necessary.
4. The publisher provides for the timely release of futures issues of the journal.
5. The publisher publishes changes, explanations, and recalls articles that have been identified to contain scientific misconduct and or critical errors.

The responsibility of the editor-in-chief of the journal «Nanotechnologies in construction»

1. The editor-in-chief 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 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 board, reviewers.
2. 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.
3. The editor-in-chief, editorial staff, members of the editorial board must not disclose information on the submitted manuscript to the third person except for the author, reviewers, potential reviewers, and the publisher.
4. The information contained in the submitted paper cannot be used in the paper of the editor-in-chief, members of the 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.
5. The editor-in-chief should not review the paper if there is a conflict of the interests evolving from competition, co-operation or other relations with someone from the authors, companies and organizations which are related to the paper.
6. 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.
7. 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.

Complaints and appeals handling

In the case of incoming complaints and appeals a commission is formed. The commission can consist of the publisher, the editor-in-chief, deputy editor-in-chief, members of editorial council, authors and specialists which are competent in the considering subjects.

An investigation is held and the results of it are reported to all interested parties. According to laws, if it is necessary, the materials are delivered to competent state bodies.

Policy of disclosure and conflicts of interest /competing interests

Unpublished data from manuscripts submitted for consideration can not be used for personal research without the expressed written consent of the author.

Information or ideas obtained through peer review and related activities, which potentially can be beneficial to any party other than the author, must be kept confidential and not be used for personal gain.

The editors and reviewers should not participate in the examination of manuscripts in the event of a conflict of interest that is a result of any competitive, cooperative, and or other interactions and relationships with any of the authors, companies, and or other organizations involved in the creation or presentation of the works.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility

The journal papers (metadata of papers) are available for free access at the journal's website and at the websites of different citation systems (data bases).

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.

The politics of the journal concerning data exchange and reproducibility are aimed at providing «transparent» science and transparency is a guarantee of high-quality research and innovations.

Ethical oversight of the published materials

The publisher and the editor-in-chief should deal with protection of reputation of the published materials by studying and evaluating claimed or potential delinquency (research, publications, reviews and editorial activities) jointly with scientific community.

That means interaction with the author of the manuscript and detailed consideration of the complaints or declared reclamations. To detect such delinquencies as plagiarism, the editor must use proper license software or systems.

If the editor-in-chief obtains proved evidence of delinquency, he must inform the publisher and the members of editorial council about this, as well as immediately notify the author about necessity to correct the paper or paper retraction (in dependence on the situation).

Derivation and plagiarism

During the consideration of an article, the editorial staff of the journal «Nanotechnologies in construction» may conduct a verification of the submitted materials with the help the Anti-plagiarism system. In the case of the discovery of multiple incidents of content matching, the editorial staff acts in accordance with the rules of COPE.

Intellectual property

The editors should carefully deal with the issues concerning intellectual property and interact with the publisher when settling the cases of probable delinquencies and agreements on intellectual property protection.

The editors aside from using plagiarism detecting tools can also:

- support the authors whose copyright was infringed or those who suffered from plagiarism;
- cooperate with the publisher to protect copyright and to pursue infringer (for example, by applying for paper retraction or removing materials from websites).

Discussion of the papers published in the journal. Corrections made after publication

The editors must be open for the researches that oppose the papers published earlier in the journal; to encourage and to be ready to consider valid criticism of the papers published in the journal.

The authors of the criticized works should have an opportunity to respond the criticism. The papers describing only negative results can also be published.

Preprint and postprint policy

During the submission process, the author must confirm that the article has not been published and or accepted for publication in any other journal. When citing articles published in the journal «Nanotechnologies in construction», the publisher requests the authors to provide a link (the full URL of the material) to the official website of the journal.

Articles, which have been previously posted by the author on personal and or public websites that have no relationship to any other publishers, are allowed to be submitted to the journal.

On the procedure in case of abusive practice (infringement)

Publisher, editor-in-chief, each member of editorial staff member of editorial board, author, reviewer or reader must comply journal's Publication Ethics and are obliged to report any known facts concerning committed or potential infringement.

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.

ЭТИКА НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ НЕДОБРОСОВЕСТНОЙ ПРАКТИКИ ПУБЛИКАЦИЙ

Требования соблюдения публикационной этики при подготовке и издании журнала «Нанотехнологии в строительстве» касаются всех участников редакционно-издательского процесса – авторов, редакторов, рецензентов и издателя, создающих этот журнал. Редакция журнала следит за выполнением требований этики, опираясь на руководства, подготовленные зарубежными профильными организациями, ассоциациями и издательствами, а также Ассоциацией научных редакторов и издателей. Основными документами, на которые опирается редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве», являются разработки Комитета по публикационной этике ([Committee on Publication Ethics](#)), Великобритании, [издательства Elsevier](#) (Нидерланды) и других зарубежных редакторских ассоциаций и информационных систем, а также [Декларация «Этические принципы научных публикаций»](#), принятая Ассоциацией научных редакторов и издателей (Россия).

Ответственность авторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Автор отправляет на рассмотрение статью, материалы которой ранее не были опубликованы. Если статья основана на ранее опубликованных материалах не статейного характера или материалы представлены в Интернете, следует уведомить об этом редакцию журнала.
2. Автор не отправляет на рассмотрение одну статью в разные журналы.
3. Все соавторы согласны на представление статьи в журнал.
4. Автор уведомляет редакцию о потенциальном конфликте интересов. Об отсутствии конфликта интересов автор указывает в статье – «Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».
5. Автор предпринимает необходимые меры, чтобы убедиться в корректности представленных в статье цитирований.
6. В список авторов включаются только лица, внесшие значительный вклад в проведение исследования.
7. Автор корректно цитирует свои предыдущие работы и избегает самоплагиата в рукописи и искусственно-го увеличения объема публикаций (salami-slicing).
8. Контактный автор уведомляет своих соавторов обо всех изменениях и предложениях со стороны редакции журнала и не принимает решений относительно статьи единолично, без письменного согласия всех соавторов.
9. Автор корректно ведет переписку с рецензентом через редактора и отвечает на комментарии и замечания, если они возникают.
10. При необходимости авторы корректируют представленные в статье данные или опровергают их.

Ответственность редакторов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Редакторы журнала самостоятельно и независимо несут ответственность за содержание публикуемых материалов и признают эту ответственность. Достоверность рассматриваемой работы и ее научная значимость всегда должны лежать в основе решения о публикации.
2. Редакторы журнала могут проверить полученные материалы в системе [Антиплагиат](#) по обнаружению заимствований, способствуя защите авторского права.
3. Редакторы принимают честные и объективные решения независимо от коммерческих соображений и обеспечивают честный и эффективный процесс независимого рецензирования.
4. Редакторы оценивают интеллектуальное содержание рукописей вне зависимости от расы, пола, сексуальной ориентации, религиозных взглядов, происхождения, гражданства или политических предпочтений Авторы.
5. Редакторы не работают со статьями, в отношении которых у них есть конфликт интересов.
6. Редакторы журнала разрешают конфликтные ситуации, возникающие в процессе работы, и используют для их разрешения все доступные средства.
7. Редакторы журнала публикуют информацию об исправлениях, опровержениях и отзывах статей в случае возникновения такой необходимости.
8. Редакторы журнала не публикуют конечный вариант статьи без его согласования с авторами.

Ответственность рецензентов журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Рецензент оценивает свою занятость перед согласием на экспертизу рукописи и соглашается на рецензирование только при наличии достаточного времени на качественную работу.
2. Рецензент использует разработанную редакцией журнала форму, которую он получает вместе со статьей. Рецензент вправе дать более расширенную рецензию.
3. Рецензент предупреждает редакцию о наличии конфликта интересов (если он возник) до начала работы со статьей.
Об отсутствии конфликта интересов рецензент указывает в рецензии – «Рецензент заявляет об отсутствии конфликта интересов».
4. Рецензент не передает сведения о статье и данные, которые в ней содержатся, третьим лицам.
5. Рецензент не использует информацию, полученную из статьи, в личных и коммерческих целях.
6. Рецензент не делает выводов о качестве статьи на основе субъективных данных: личного отношения к автору, его пола, возраста, вероисповедания.
7. Рецензент использует только корректные выражения и объяснения в отношении статьи, не переходит на личности.

Ответственность издателя журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Издатель не только поддерживает научные коммуникации и инвестирует в данный процесс, но также несет ответственность за соблюдение всех современных рекомендаций в публикуемой работе.
2. Издатель не влияет на редакционную политику журнала.
3. Издатель оказывает юридическую поддержку редакции журнала при необходимости.
4. Издатель обеспечивает своевременность выхода очередных выпусков журнала.
5. Издатель публикует правки, пояснения и отзывает статьи, в которых были выявлены нарушения научной этики или критические ошибки.

Ответственность главного редактора журнала «Нанотехнологии в строительстве»

1. Главный редактор 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 редколлекцией журнала, и такими юридическими требованиями как недопущение клеветы, нарушения авторского права и плагиата. Также при принятии решения по публикации главный редактор может советоваться с членами редсовета, редколлекции, рецензентами.
2. Главный редактор оценивает представленные работы по их интеллектуальному содержанию, невзирая на расу, пол, сексуальную ориентацию, религию, этническое происхождение, гражданство или политические взгляды автора.
3. Главный редактор, сотрудники редакции, члены редколлекции не должны раскрывать информацию о представленной рукописи кому-либо другому, за исключением автора, рецензентов, потенциальных рецензентов, а также издателя.
4. Сведения, содержащиеся в представленной статье, не должны использоваться в какой-либо собственной работе главного редактора и членов редсовета и редколлекции без письменного разрешения автора. Конфиденциальная информация или идеи, полученные при рецензировании, должны храниться в секрете и не использоваться для получения личной выгоды.
5. 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.
6. 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.
7. Главному редактору следует принимать разумно быстрые меры при поступлении жалоб этического характера в отношении представленной рукописи или опубликованной статьи, имея контакт с редакцией, издателем.

Обработка жалоб и апелляций

В случае поступления жалоб и апелляций назначается комиссия, в состав которой могут входить: издатель, главный редактор, заместитель главного редактора, члены редакционной коллегии, авторы и специалисты, компетентные в рассматриваемых вопросах. Проводится расследование, результаты которого доводятся всем заинтересованным лицам. При необходимости и в соответствии с законодательством материалы передаются в соответствующие государственные органы.

Политика раскрытия и конфликты интересов/конкурирующих интересов

Неопубликованные данные, полученные из представленных к рассмотрению рукописей, нельзя использовать в личных исследованиях без письменного согласия Автора.

Информация или идеи, полученные в ходе рецензирования и связанные с возможными преимуществами, должны сохраняться конфиденциальными и не использоваться с целью получения личной выгоды.

Редакторы и рецензенты не должны участвовать в рассмотрении рукописей в случае наличия конфликтов интересов вследствие конкурентных, совместных и других взаимодействий и отношений с любым из авторов, компаниями или другими организациями, связанными с представленной работой.

Политики журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости

Статьи из журнала (метаданные статей) размещаются в открытом доступе на сайте журнала и на сайтах различных систем цитирования (баз данных). 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.

Политика журнала в отношении обмена данными и воспроизводимости в конечном итоге способствует более «открытой» науке, а открытость научной информации есть гарант исследований и инноваций высокого качества.

Этический надзор за опубликованными материалами

Издатель и главный редактор должны работать над защитой репутации опубликованных материалов путем изучения и оценки заявленных или предполагаемых нарушений (исследований, публикаций, рецензий и редакторской деятельности) совместно с научным сообществом.

Это включает в себя взаимодействие с автором рукописи или тщательное рассмотрение соответствующей жалобы или высказанных претензий. Для выявления таких нарушений, как плагиат, редактор должен пользоваться соответствующими лицензионными системами.

Главный редактор, получивший убедительное свидетельство нарушения, должен сообщить об этом издателю, членам редколлегии, организовав немедленное уведомление автора о необходимости внесения поправок или отзыва публикации, в зависимости от ситуации.

Заемствования и плагиат

Редакция журнала «Нанотехнологии в строительстве» при рассмотрении статьи может произвести проверку материала с помощью системы [Антиплагиат](#). В случае обнаружения многочисленных заимствований редакция действует в соответствии с правилами [COPE](#).

Интеллектуальная собственность

Редакторы должны внимательно относиться к вопросам, касающимся интеллектуальной собственности, и взаимодействовать с издателем при урегулировании случаев возможных нарушений законов и соглашений об охране интеллектуальной собственности.

Редакторы, кроме применения инструментов обнаружения плагиата, могут также:

- поддерживать авторов, чье авторское право было нарушено, или тех, кто стал жертвой плагиата;
- быть готовыми к совместной работе с издателем по защите авторских прав и к преследованию нарушителей (например, путём подачи запросов для отзыва статей или удаления материалов с веб-сайтов).

Обсуждение работ, опубликованных в журнале. Исправления после публикаций

Редакторы должны быть открытыми для исследований, которые оспаривают предыдущие работы, опубликованные в журнале; поощрять и с готовностью рассматривать обоснованную критику работ, публикуемых в их журнале.

Авторы критикуемых материалов должны иметь возможность ответить на критику. Работы, сообщающие только об отрицательных результатах, также могут публиковаться.

Политика размещения препринтов и постпринтов

В процессе подачи статьи автору необходимо подтвердить, что статья не была опубликована или не была принята к публикации в другом научном журнале. При ссылке на опубликованную в журнале «Нанотехнологии в строительстве» статью издательство просит размещать ссылку (полный URL материала) на официальный сайт журнала.

К рассмотрению допускаются статьи, размещенные ранее авторами на личных или публичных сайтах, не относящихся к другим издательствам.

О процедурах в случае злоупотреблений (нарушений)

Издатель, главный редактор, каждый сотрудник редакции, член редакционной коллегии, автор, рецензент и читатель обязаны соблюдать этику научных публикаций в журнале действующих законов, правил или положений и обязуются сообщать о любых известных случаях уже совершенного или потенциального злоупотребления (нарушения).

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.

AUTHOR GUIDELINES

Admission of articles

The authors submit to the editors:

- electronic manuscript by e-mail: info@nanobuild.ru;
- 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 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), citation systems (data bases). All that authors indicate in the cover letter. More details about the license Creative Commons CC-BY are available here <http://creativecommons.ru/>.

When submitting articles to the journal, it is presumed that:

- the work has not been previously published in any other journal;
- the article is not under consideration in any other journal;
- all co-authors consent to the publication of the article;
- there is implicit or explicit consent of the organization in which the study was conducted.

Information about the conflict of interest

The article should include any actual or potential conflict of interest. If there is no conflict of interest, you should write that «the author declares no conflict of interest.»

When submitting a manuscript to the journal, authors should ensure that the content of the paper corresponds the topic of the journal; the structure and the format of the paper meet the editorial requirements; all citations are properly formatted and the source of tables and figures are shown (unless otherwise indicated, it is assumed that the tables and figures created by the author).

Basic the sections of the journal:

- construction material science;
- the study of the properties of nanomaterials;
- the results of the specialists' and scientists' researches;
- manufacturing technology for building materials and products;
- international scientific and technical cooperation;
- overview of inventions in the field of nanotechnology;
- development of new materials;
- rational use of natural sources;
- efficient use of recycled resources;
- the application of nanotechnology and nanomaterials;
- system solutions for technological problems;
- in related sectors;
- forums, exhibitions, conferences and events in the area of construction and nanoindustry.

These are the topics of the papers published in the journal: creation of new functional materials; nanostructured systems strength and penetrability formation theory development; the problems of nanomaterials and nanotechnologies implementation in construction and building materials; cement and other binders with mineral and organic additives; diagnostics of building systems nanostructures and nanomaterials; modification of building materials with nanofibers; disperse composite materials with nanocoating; formation of nanostructure coatings by means of laser sputtering; technologies aimed at studying nanomaterial properties; the systems of teaching the fundamentals of nanotechnologies; technological principles of nanostructures creation (liquid melts, sol and gel synthesis). The topics may be different, directly or indirectly related to the areas mentioned above.

The journal can also publish: original papers; reviews; discussing materials, comments, other information materials.

The structure of the paper

Article type (In English)

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:

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, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In English)

KEYWORDS: (In English)

ACKNOWLEDGMENTS: (if available) (In English)

FOR CITATION: (In English)

Text of the paper: (In English, number of words 3000–6000)

- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSIONS**

REFERENCES (In English)

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR(S) (In English)

Name, patronymic name (if available), last name, academic degree, academic status, position, employment, city, country, e-mail

All authors declare the absence of any competing interests.

Article type (In Russian)

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:

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, novelty, contain main results of research, structured according to IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), compact – 200–250 words) (In Russian)

KEYWORDS: (In Russian)

ACKNOWLEDGMENTS: (if available) (In Russian)

FOR CITATION: (In Russian)

Text of the paper: (In Russian, number of words 3000–6000)

- **INTRODUCTION**
- **METHODS AND MATERIALS**
- **RESULTS**
- **DISCUSSION**
- **CONCLUSIONS**

REFERENCES (In Russian)

INFORMATION ABOUT THE AUTHOR(S) (In Russian)

Name, patronymic name (if available), last name, academic degree, academic status, position, employment, city, country, e-mail

All authors declare the absence of any competing interests.

Manuscript text

File format

The editors accept texts saved using Microsoft Word in either the .doc or .docx format. If you are using Word 2007, save the file only in the .doc format.

Text layout

- Use the font Times New Roman, font size – 14 pt., and 1.5 line spacing;
- Do not use an underscore in the text (for subtitles – use bold, to highlight text – use italics);
- Non-Russian languages titles (journals, organizations, etc.) should be left in the original, enclosed in quotes.

Abbreviations

All abbreviations should be defined when first used. If the article contains a large number of abbreviations, a list deciphering each of them can be included before the text of the article

Tables and Figures

All tables and figures must be numbered and identified, they should be a reference in the text. The tables should not contain empty columns. Figures should be of good quality, suitable for printing. Figures should be submitted together with the article, with each figure submitted as an individual file.

One way to check the quality of the image, is to increase its size using any image manipulation software. A high quality image is not burred or distorted when enlarged.

Footnotes

If necessary, use footnotes with continuous numbering (Arabic numerals) throughout the document. Footnotes can be quotes from the works mentioned in the text, for more information.

Citations and bibliography

The journal requires the use of the Vancouver citation style (a reference in the text in square brackets, full bibliographic description of the source in the bibliography in the order mentioned in the text of the article).

References

The list of references includes sources used in the text.

References accepted for publication but not yet published articles must be labeled with the words “in press”; authors should obtain written permission to refer to these documents and evidence that they are accepted for publication. Information from unpublished sources must be marked with the words “unpublished data / documents,” the authors must also receive written confirmation of the use of such materials.

References to non-Russian language articles:

Surname Intials, Surname Intials Article title. Name of journal. Year, Volume (Number): 00-00. DOI: 10.13655/1.6.1234567.

Example: Bokova E.S., Kovalenko G.M. Electrospinning of Fibres Using Mixed Compositions Based on Polyetherurethane and Hydrophilic Polymers for the Production of Membrane Materials. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. 2020; 4(142): 49-51. DOI: 10.5604/01.3001.0014.0933

References to non-Russian language monographs:

With 1–3 authors:

Surname initials, Surname initials. Book title. Number of reprinting. City: Publisher; The year of publishing.

Indication to the editor or compiler:

Surname initials. Surname initials. Surname initials, editors. Title. Number of reprinting. City: Publisher; Year of publishing.

Example: Mehta P.K., Monteiro P.J.M. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. New York: McGraw-Hill; 2006.

Harris B. Fatigue in composites. England: Woodhead Publish Lmt.; 2003.

Journal title and the title of monographs and collections are written in italics. After the initials a period (.) is used. Between the author's name and initials no comma is used.

Reference to Russian language sources:

Example: Lindorf L.S., Mamikonians L.G. Operation of turbine-generator with direct cooling. Moscow: Energia; 1972. (In Russ.)

References to internet sources:

The name of the material on the site [site]. Name of the site; year [updated: date of update; date of citation]. Available: link to the site.

Note: preferably indicate a link to the material from the site, which is mentioned in the article. A link to your homepage is not informative and does not allow for verification of the information.

Copyright Notice

Authors who publish in journal agree to the following:

1. Authors retain copyright of the work and provide the journal right of first publication of the work.
2. The authors retain the right to enter into certain contractual agreements relating to the non-exclusive distribution in the published version of the work here form (eg, post it to an institutional repository, the publication of the book), with reference to its original publication in this journal.
3. The authors have the right to post their work on the Internet (eg in the institute store or personal website) prior to and during the review process of its data log, as this may lead to a productive discussion and a large number of references to this work.

Privacy Statement

Specified when registering the names and addresses will be used solely for technical purposes of a contact with the Author or reviewers (editors) when preparing the article for publication. Private data will not be shared with other individuals and organizations.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

Прием статей

Авторы представляют в редакцию:

- рукописи в электронном виде по e-mail: info@nanobuild.ru;
- сопроводительное письмо (редакция высылает 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 размещением в открытом доступе полных текстов статей (их составных частей или метаданных) в Интернете на сайте издания (www.nanobuild.ru), в системах цитирования (базах данных). Об этом авторы указывают в сопроводительном письме. Подробно о лицензии Creative Commons CC-BY смотрите здесь <http://creativecommons.ru/>.

Представление статьи в журнал подразумевает, что:

- работа не была опубликована ранее в другом журнале;
- не находится на рассмотрении в другом журнале;
- все соавторы согласны с публикацией статьи;
- получено согласие – неявное или явное – организации, в которой исследование было проведено.

Информация о конфликте интересов

В статье следует указать на реальный или потенциальный конфликт интересов. Если конфликта интересов нет, то следует написать, что «автор заявляет об отсутствии конфликта интересов».

При представлении рукописи в журнал авторы должны убедиться, что содержание статьи соответствует тематике журнала; структура статьи и оформление соответствуют требованиям редакции; все цитирования оформлены корректно, указаны источники для таблиц и рисунков (если не указано иное, предполагается, что таблицы и рисунки созданы автором).

Основные разделы журнала:

- строительное материаловедение;
- исследование свойств наноматериалов;
- результаты исследований ученых и специалистов;
- технологии производства строительных материалов и изделий;
- международное научно-техническое сотрудничество;
- обзор изобретений в области nanoиндустрии
- разработка новых материалов;
- рациональное использование природных ресурсов;
- эффективное использование вторичного сырья;
- применение нанотехнологий и наноматериалов;
- системные решения технологических проблем;
- в смежных отраслях;
- форумы, выставки, конференции, мероприятия строительной отрасли и nanoиндустрии.

В журнале публикуются работы по следующим темам: создание новых функциональных материалов; разработка теории формирования прочности и непроницаемости наноструктурированных систем; проблемы применения наноматериалов и нанотехнологий в строительстве и строительных материалах; цементные и другие вяжущие с минеральными и органическими добавками; диагностика наноструктур и наноматериалов строительных систем; технологии исследования свойств наноматериалов; модифицирование строительных материалов нановолокнами; дисперсные композиционные материалы с нанопокрывом; формирование наноструктурных покрытий лазерным напылением; системы преподавания основ нанотехнологий; технологические принципы создания наноструктур (расплавы, золь-гелевый синтез и др.). Тематика статей может быть иной, прямо или косвенно связанной с перечисленными направлениями.

Журнал принимает к публикации: оригинальные статьи; обзоры; дискуссионные материалы, комментарии, другие информационные материалы.

Структура статьи

Тип статьи (на английском языке)

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)

***Контакты:** e-mail:

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 новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (Introduction, Methods and Materials, Results and Discussion), компактными – укладываться в 200–250 слов) (на английском языке)

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: (на английском языке)

БЛАГОДАРНОСТИ: (при наличии) (на английском языке)

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: (на английском языке)

Статья (на английском языке, объем – 3–6 тыс. слов):

- **ВВЕДЕНИЕ**
- **МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ**
- **РЕЗУЛЬТАТЫ**
- **ОБСУЖДЕНИЕ**
- **ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)**

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ: (на английском языке)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ(АХ): (на английском языке)

Имя, отчество (при наличии), фамилия, ученая степень, ученое звание, должность, место работы, город, страна, e-mail

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

УДК

Тип статьи (на русском языке)

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:

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 новизну, основные результаты исследований, структурированными по IMRAD (введение, методы и материалы, результаты, обсуждение, заключение (выводы)), 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)

Статья (на русском языке, объем – 3–6 тыс. слов)

- **ВВЕДЕНИЕ**
- **МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ**

- РЕЗУЛЬТАТЫ
- ОБСУЖДЕНИЕ
- ЗАКЛЮЧЕНИЕ (ВЫВОДЫ)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ: (на русском языке)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРЕ(АХ): (на русском языке)

Фамилия, имя, отчество (при наличии), ученая степень, ученое звание, должность, место работы, город, страна, e-mail

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Оформление текста рукописи

Формат

Редакция принимает тексты, сохраненные в программе Microsoft Word в формате .doc или .docx. Если вы работаете с Word 2007, сохраняйте файл только в формате .doc.

Оформление

- используйте шрифт 14 Times New Roman и интервал 1,5 строки;
- не используйте подчеркивание внутри текста (для подзаголовков используйте полужирное начертание, для выделения в тексте – курсив);
- иностранные названия (журналов, организаций и т.д.) следует оставлять в оригинале, заключать в кавычки.

Аббревиатуры

Все аббревиатуры должны быть расшифрованы при первом употреблении. Если аббревиатур много, можно сделать список с расшифровкой каждой из них перед текстом статьи.

Таблицы и рисунки

Все таблицы и рисунки должны быть пронумерованы и названы, на них должна быть отсылка в тексте статьи. В таблицах не должно быть пустых граф. Рисунки должны быть хорошего качества, пригодные для печати. Прикладываются к статье отдельными файлами.

Чтобы проверить качество изображения, можно увеличить его. Хорошее изображение не размывается при увеличении.

Сноски

При необходимости используются сноски со сквозной нумерацией (арабские цифры) по всему документу. В сносках могут быть цитаты из работ, которые упоминаются в тексте, дополнительная информация.

Оформление цитат и списка литературы

В журнале принят Ванкуверский стиль цитирования (отсылка в тексте в квадратных скобках, полное библиографическое описание источника в списке литературы в порядке упоминания в тексте статьи).

Список литературы

В список литературы включаются источники, используемые в тексте статьи. Ссылки на принятые к публикации, но еще не опубликованные статьи, должны быть помечены словами «в печати»; авторы должны получить письменное разрешение для ссылки на такие документы и подтверждение того, что они приняты к печати. Информация из неопубликованных источников должна быть отмечена словами «неопубликованные данные/документы», авторы также должны получить письменное подтверждение на использование таких материалов.

Ссылки на статьи из иностранных источников:

¹Фамилия И.О., ²Фамилия И.О. Название статьи. Название журнала. Год; Том (Номер): 00-00. DOI: 10.13655/1.6.1234567.

Пример: Bokova E.S., Kovalenko G.M. Electrospinning of Fibres Using Mixed Compositions Based on Polyetherurethane and Hydrophilic Polymers for the Production of Membrane Materials. FIBRES & TEXTILES in Eastern Europe. 2020; 4(142): 49-51. DOI: 10.5604/01.3001.0014.0933

Ссылки на монографии на иностранном языке:

С 1–3 авторами:

¹Фамилия И.О., ²Фамилия И.О. Название книги. Номер переиздания. Город: Издательство; Год издания.

Указание на редактора или составителя:

¹Фамилия И.О., ²Фамилия И.О., ³Фамилия И.О., редакторы. Название. Номер переиздания. Город: Издательство; Год издания.

Пример: Mehta P.K., Monteiro P.J.M. Concrete: Microstructure, Properties, and Materials. New York: McGraw-Hill; 2006.

Harris B. Fatigue in composites. England: Woodhead Publish Lmt.; 2003.

Глава из монографии или сборника:

¹Фамилия И.О. ¹Название. В: ²Фамилия И.О., редактор. ²Название. Номер переиздания. Город: Издательство; Год издания.

Название журнала и название монографий и сборников выделяется курсивом, после инициалов ставятся точки. Между фамилией автора и инициалами запятая не ставится.

Ссылки на статьи на русском языке

¹Фамилия И.О., ²Фамилия И.О. Название статьи // Название журнала. – Год. – Том (Номер):00-00. [¹Familia I.O., ²Familia I.O. Перевод названия статьи. Транслит названия журнала/Официальное название на английском языке. Год; Том (Номер):00-00. (In Russ.)]]

Пример: Иванов Л.А., Муминова С.Р. Нанотехнологии и наноматериалы: обзор новых изобретений. Часть 1 // Нанотехнологии в строительстве. – 2017. – 9 (1): 88–106. – DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-1-88-106.

[Ivanov L.A., Muminova S.R. Nanotechnologies and nanomaterials: review of inventions. Part 1. Nanotechnologies in Construction. 2017; 9 (1): 88–106. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-1-88-106. (In Russian)]

Ссылки на монографии на русском языке:

¹Фамилия И.О. Название монографии. – Город: Издательство, год. – 000 с. [¹Familia I.O. Перевод названия монографии. Gorod: Izdatelstvo; god. (In Russ.)]

Пример: Линдорф Л.С., Мамикониантс Л.Г. Эксплуатация турбогенераторов с непосредственным охлаждением. – М.: Энергия, 1972. – 352с.

Ссылки на интернет-ресурсы:

Название сайта [Электронный ресурс] – URL. – (дата обращения).

Примечание: предпочтительно указывать ссылку на материал с сайта, который упоминается в статье. Ссылка на главную страницу не информативна и не дает возможность проверить информацию.

Авторские права

Авторы, публикующие в журнале, соглашаются со следующим:

1. Авторы сохраняют за собой авторские права на работу и предоставляют журналу право первой публикации работы.

2. Авторы сохраняют право заключать отдельные контрактные договорённости, касающиеся неэксклюзивного распространения версии работы в опубликованном здесь виде (например, размещение ее в институтском хранилище, публикацию в книге), со ссылкой на ее оригинальную публикацию в этом журнале.

3. Авторы имеют право размещать их работу в сети Интернет (например, в институтском хранилище или на персональном сайте) до и во время процесса рассмотрения ее данным журналом, так как это может привести к продуктивному обсуждению и большому количеству ссылок на данную работу.

Приватность

Имена и адреса электронной почты, введенные на сайте этого журнала, будут использованы исключительно для целей, обозначенных этим журналом, и не будут использованы для каких-либо других целей или предоставлены другим лицам и организациям.